

DIHALOGENCARBEN-CYCLOADDITIONEN AN 1-SILACYCLOHEXA-2.4-DIENE
 4(5)-SILA-BICYCLO[4.1.0]-HEPT-2-ENE

Von G. Märkl, P. Hofmeister u. R. Schießl
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

Abstracts: 4R-1-silacyclohexa-2.4-dienes react with dichlorocarbene and dibromocarbene - prepared by phase-transfer catalysis - to give the cycloadducts at the 2.3- or 4.5- double bond, depending on the nature of R.

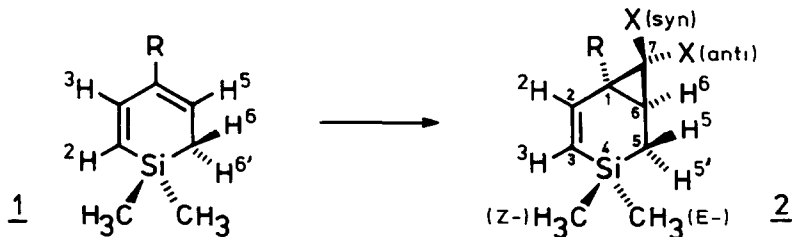
Über Cycloadditionen von Carbenen an ungesättigte Sila- und Germa-heterocyclen liegen bislang nur wenige Untersuchungen vor.

Nach D. Seyferth u. Mitarb. [1] werden bei der Reaktion von 1.1.3.4-Tetramethyl-1-silacyclopenten-3 mit Dichlorcarben (thermolytisch aus $C_6H_5HgCCl_2Br$) offenkettige Produkte erhalten, die allerdings auf eine vorangegangene Cycloaddition von CCl_2 schließen lassen.

Bei der analogen Umsetzung von 1-Germacyclopenten-3 [1] erhält man als Folgeprodukte der primär gebildeten Cyclopropanaddukte sowohl Germacyclohexadiene-2.4 - als Ergebnis einer Ringerweiterung - als auch Ringöffnungsprodukte. Die Cyclopropanderivate konnten von D. Seyferth u. Mitarb. [2] erst bei Einhaltung sehr milder Reaktionsbedingungen isoliert werden.

Wir berichten erstmals über bi- und tricyclische Silaheterocyclen durch Cycloaddition von Dichlor- und Dibromcarben an 1-Silacyclohexa-2.4-diene.

Die Umsetzung von 1.1-Dimethyl-4-phenyl-1-silacyclohexadien-2.4 1a mit phasentransfer-katalytisch erzeugtem Dichlorcarben (P.T.-Katalysator $[(C_2H_5)_3NCH_2C_6H_5]^+Cl^-$, TEBA) liefert ein farbloses Öl, bei dem es sich nach MS und Elementaranalyse um ein Monocarbenaddukt handelt, die spektroskopischen Daten sprechen für eine regiospezifische Addition in 4.5-Stellung von 1a zu 1-Phenyl-4-sila-4.4-dimethyl-7.7-dichlor-bicyclo-[4.1.0]-hept-2-en 2a:



a, R = C_6H_5 ; b, R = cyclo- C_6H_{11} ; c, R = $C(CH_3)_3$.

In 2a sind die Brückenkopf-C-Atome C₁ und C₆ chiral, die Verbindung liegt als Enantiomeregemisch vor, das Heteroatom und C₅ sind prochiral und diastereotop.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 2a tritt das zum syn-Halogen des Cyclopropanes Z-ständige CH₃ durch den Anisotropieeffekt des Halogens bei deutlich tieferem Feld (0.20 ppm) auf als E-CH₃ (0.17 ppm).

Die magnetisch nicht äquivalenten Protonen H⁵ und H^{5'} der CH₂-Gruppe treten als AB-System auf, das durch Kopplung mit H⁶ zum ABX-System aufgespalten wird; das AB-System der Vinylprotonen H², H³ koppelt mit H⁶ zu einem CDX-Spektrum.

2a, Sdp. 120-125 °C (Luftbadtemp., Kugelrohrdestille)/10⁻² Torr, Schmp. 40-41 °C, Ausb. 63 %.

¹H-NMR (CDCl₃); E-CH₃: 0.17 (s); Z-CH₃: 0.20 (s); H²: 6.59; H³: 5.87; J_{H²,H³} = 14 Hz, J_{H²,H⁶} = 2 Hz; H⁵: 1.03; H^{5'}: 1.33; J_{H⁵,H^{5'}} = 15 Hz, J_{H⁵,H⁶} (trans) = 9 Hz, J_{H^{5'},H⁶} (cis) = 6 Hz; H_G = 2.40 (ddd);

MS (70 eV); M⁺, m/e 282 (5 %); [M⁺·Cl]⁺, 247 (5 %), [M-(CH₃)₂SiCl₂]⁺, 154 (100 %);

IR (Film); δ_{sym.} (Si-CH₃) 1250 (m); γ(Si-CH₃) 805 (s), 845 (s), γ(cis-CH=CH-) 710 (w).

Die Umsetzung von 1a mit Dibromcarben (Bromoform/50-proz. NaOH/TEBA als P.T.-Katalysator) verläuft ebenfalls regiospezifisch zu 3a.

3a, Sdp. 140 °C/10⁻² Torr, Ausb. 40 %.

Das ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) ist praktisch identisch mit dem von 2a, die nachstehend angegebenen δ- und J-Werte wurden nach LAOCOON-Lame [3] gerechnet.

¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz); E-CH₃: 0.13 (s); Z-CH₃: 0.20 (s); CDX-System (H⁵, H^{5'}, H⁶); H^{5'}: 1.01; H⁵: 1.50; J_{H⁵,H^{5'}} = -15.31 Hz; J_{H⁵,H⁶} = 4.39 Hz (cis-Kopplung); J_{H⁵,H⁶} = 10.97 Hz (trans-Kopplung); H⁶: 2.48 (8 Linien); J_{H⁶,H²} = 1.64 Hz; ABX-System (H², H³, H⁶), H³: 5.92; H²: 6.66; J_{H²,H³} = 13.64 Hz; J_{H³,H⁵} = 1.64 Hz.

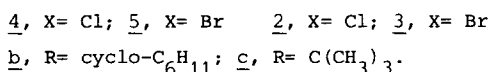
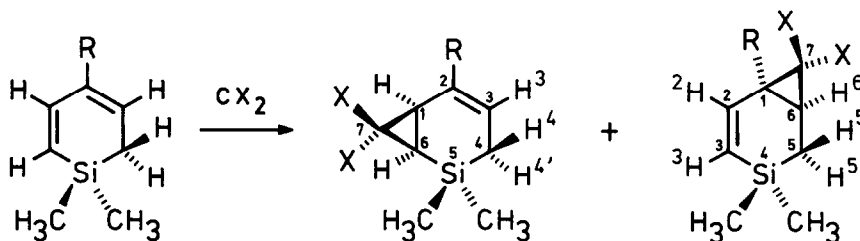
MS (70 eV, ⁷⁹Br); M⁺, m/e = 370 (2 %); [M⁺·Br]⁺, 291 (91 %); [291-HBr]⁺, 211 (100 %); [(CH₃)₂SiBr]⁺, 137 (88 %).

Die Regiospezifität der Cyclopropanierung von 1a zu 2a bzw. 3a ist verständlich; die CC-Doppelbindung in 4-Stellung ist elektronenreicher und damit nucleophiler als die dem Silizium benachbarte Doppelbindung.

D. Seyferth [4] konnte z.B. zeigen, daß Vinylsilane sowohl mit dem System CHCl₃/tert.-BuOK als auch mit C₆H₅HgCCl₂Br im Vergleich zu monoalkyl-substituierten Alkenen nur sehr langsam cyclopropaniert werden. Diese

Regiospezifität hängt allerdings sehr deutlich von den Substituenten R in 4-Stellung ab; mit zunehmendem Raumbedarf wird die Carbencycloaddition zur weniger reaktiven Vinylsilan-Doppelbindung abgedrängt.

1.1-Dimethyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2.4-dien 1b reagiert mit Dichlorcarben noch regiospezifisch zu 2b, während das sterisch anspruchsvollere Dibromcarben Gemische des 4.5-Cycloaddukts 3b und des 2.3-Cycloaddukts, dem 2-Cyclohexyl-5.5-dimethyl-5-sila-7.7-dibrom-bicyclo[4.1.0]hept-2-en 5b liefert:



Gemisch 3b, 5b, Sdp. 130 °C/10⁻² Torr, Gesamtausbeute 55 %.

¹H-NMR (CDCl₃), 5b; E-CH₃: 0.13; Z-CH₃: 0.33; H³: 5.70 (t), J_{H³,H⁴} = 5 Hz; 3b, E-CH₃: 0.07; Z-CH₃: 0.11; H³: 6.03 (d), H²: 6.57 (dd), J_{H²,H³} = 14 Hz; J_{H²,H⁶} = 2 Hz; MS (Gemisch, 70 eV, ⁷⁹Br); M⁺, m/e = 376 (1 %); [M-⁷⁹Br]⁺, 297 (13 %); [297-HBr]⁺, 217 (11 %); HBr₂⁺, 159 (37 %); [(CH₃)₂SiBr]⁺, 137 (100 %).

Die tert.-Butylgruppe in 4-Stellung schließlich erzwingt die Carbenaddition praktisch ausschließlich in 2.3-Stellung. 1.1-Dimethyl-4-tert.butyl-1-silacyclohexadien-2.4 (1c) reagiert mit Dichlor- wie mit Dibromcarben zu etwa 70-90 % zu 4c bzw. 5c und nur zu etwa 10-30 % zu 2c bzw. 3c.

Das 2-tert.-Butyl-5.5-dimethyl-5-sila-7.7-dibrom-bicyclo[4.1.0]bicyclohepten-2 5c kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch aus und erlaubt die spektroskopische Charakterisierung der Bicyclen 4 und 5.

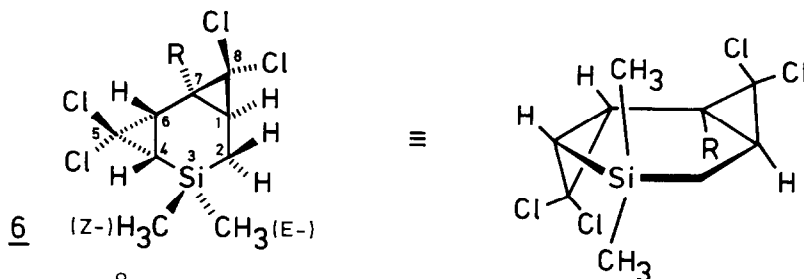
5c, Schmp. 53-54 °C (aus n-Pentan); Ausb. 62 %.

¹H-NMR (CDCl₃); E-CH₃: 0.07; Z-CH₃: 0.30; C(CH₃)₃: 1.20 (s); H¹,H⁶: AB-Spektrum; H¹: 1.26 (d); H⁶: 2.46 (d), J_{H¹,H⁶} = 13 Hz; H³: 7.56 (t), J_{H³,H⁴} = 5 Hz; die H⁴-Protonen liegen unter dem Signal der tert.-Butyl-Protonen.

MS (70 eV, ⁷⁹Br), M⁺, m/e = 350 (1 %); [M-⁷⁹CH₃]⁺, 335 (10 %); [M-2HBr], 190 (100 %).

Die Cycloaddition von P.T.-katalytisch erzeugtem Dichlorcarben bleibt offensichtlich nicht gänzlich auf der Stufe der Monoaddukte stehen. Aus

dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von 1.1-Dimethyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexadien-2.4 1b mit CCl_2 kristallisiert nach längerem Stehenlassen in der Kälte eine farblose Verbindung 6b, bei der es sich um das Dichlorcarben-Bisaddukt 3.3-Dimethyl-3-sila-5.5.8.8-tetra-chlor-7-cyclohexyl-tricyclo[5.1.0.0^{4.6}]-octan handelt:



6b, Schmp. 77-78 °C (aus n-Pentan).

MS (70 eV), M^+ , $m/e = 370$ (9 %); $[M \cdot \text{Cl}]^+$, 335 (5 %); $[335\text{-HCl}]^+$, 299 (5 %); $[M \cdot \text{CHCl}_2]^+$, 287 (100 %); $[287\text{-C}_6\text{H}_{10}]^+$, 205 (28 %).

Wegen der gegenseitigen sterischen Hinderung muß 6b die angegebene anti-Konfiguration besitzen; im Silacyclohexanring sind die Atome C_1, C_7, C_6 und C_4 chiral, C_2 und Si sind diastereotop, 6b liegt also als Enantiomerengemisch vor.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6b sind beide Si- CH_3 -Gruppen wegen der Nachbarschaft zum Halogen zu tiefem Feld verschoben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); Z- CH_3 : 0.33 (s), E- CH_3 : 0.26 (s); der bei tiefem Feld liegende Teil (H^6) des AB-Spektrums von H^4, H^6 wird bei 2.33 (d), $J_{\text{H}^4, \text{H}^6} = 14$ Hz beobachtet, das AB-Spektrum von $\text{H}^2, \text{H}^{2'}$ fällt ebenso wie H^1 und H^4 in den Cyclohexyl-Bandenbereich.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seyferth, T.F. Jula, P. Mazerolles, G. Manuel, F. Thoumas, J.Amer.Chem.Soc. 92, 657 (1970);
- [2] D. Seyferth, J.Y.-P. Mui u. J.M. Burlitch, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4953 (1967);
- [3] C.W. Haigh, Ann.Report on NMR-Spectroscopy, Vol. 4, 311; Academic Press, London 1971;
- [4] D. Seyferth u. H. Dertouzos, J.Organometal.Chem., 11, 263 (1968).

(Received in Germany 25 June 1979)