Journal of Organometallic Chemistry, 423 (1992) 13–21
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22218

Zur Chemie der Silylene: Cycloadditionen von Methoxymethylsilylen mit Heterodienen

Joachim Heinicke *,[a] und Barbara Gehrhus [b]

[a] *Fachbereich Chemie, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Soldtmannstr. 16, O-2200 Greifswald (Deutschland)*
[b] *Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle, Weinbergweg, O-4050 Halle (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Mai 1991)

Abstract

Methoxymethylsilylene, generated thermally from 1,2-dimethyltetramethoxydisilane, was reacted with benzil, some benzil monoimines and 1,4-diazabutadienes to furnish in medium to good yields 1,3-dioxa-, 1,3-oxaza- and 1,3-diaza-2-sila-4-cyclopentenes via formal 1,4-cycloadditions. With unsaturated ketones and 1-azabutadienes, respectively, analogously 1-oxa- and 1-aza-2-sila-4-cyclopentenes are obtained. These are, however, accompanied by the 3-en isomers. The heterocycles are thermally very stable but sensitive to hydrolysis and oxidation. They are characterized by NMR data.

Zusammenfassung

Thermisch aus 1,2-Dimethyl-tetramethoxydisilan erzeugtes Methoxymethylsilylen liefert mit Benzil, Benzilmoniminen und 1,4-Diazabutadienen über formale 1,4-Cycloadditionen 1,3-Dioxa-, 1,3-Oxaza- bzw. 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentene. Analog werden aus ungesättigten Ketonen bzw. 1-Azabutadienen (Zimtaldehydanil) 1-Oxa- und 1-Aza-2-sila-4-cyclopenten-derivate erhalten. Letztere werden jedoch durch 3-En-Isomere begleitet. Die thermisch stabilen, aber hydrolyseempfindlichen Heterocyclen werden durch NMR-Daten charakterisiert.

Einleitung

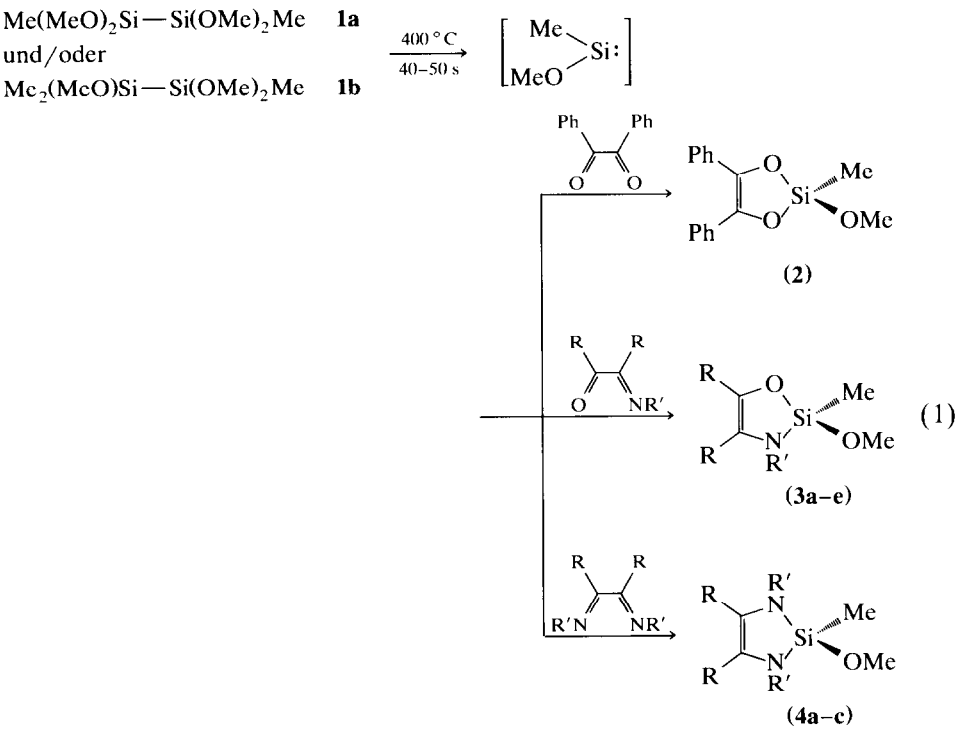
Silylene haben als niederkoordinierte Siliciumspezies in den letzten Jahren großes Interesse sowohl bezüglich mechanistischer Untersuchungen zu Bildung und Folgereaktionen [1–5] als auch präparativer Anwendungen [1, 5–7] gefunden. Während Cycloadditionen mit 1,3-Dienen zu den am häufigsten angewandten Umsetzungen bzw. Nachweisreaktionen der Silylene zählen, ist das Verhalten gegenüber Heterodienen noch sehr wenig bekannt und Gegenstand aktueller Arbeiten. In diesen wurden u.W. bislang nur photolytisch generierte Silylene untersucht [8–11]. Ähnlich beziehen sich die ebenfalls in jüngster Zeit beschriebenen Cycloadditionen von Germylenen mit Heterodienen auf die photolytisch erzeugten schwereren Carbenhomologen [12].

0022-328X/92/$05.00 © 1992 – Elsevier Sequoia S.A. All rights reserved

Ergebnisse

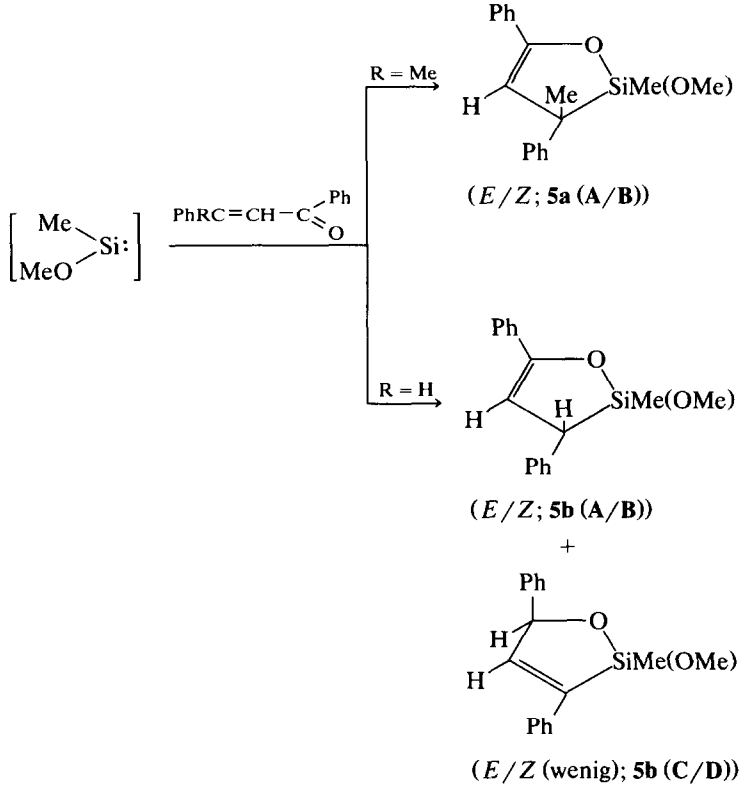
Wir untersuchten Gasphasen-Strömungsreaktionen von 1,2-Dimethyltetramethoxydisilan (**1a**) und 1,1,2-Trimethyl-trimethoxydisilan (**1b**) [13*] mit einigen α-Diketonen, α-Ketiminen und α-Diiminen (1,4-Diazabutadienen) sowie orientierend auch mit α,β-ungesättigten Keto- und Iminoverbindungen. Die Verbindungen **1a/1b** stellen günstige Vorstufen für Methoxymethylsilylen dar, da sie (im Gemisch) leicht aus den bei der technischen Rochow–Müller-Synthese von Methylchlorsilanen als Nebenprodukte anfallenden Methylchlordisilanen zugänglich sind und darüberhinaus bei noch relativ niedrigen Temperaturen (statisch 225–280 °C, 40 h [1], dynamisch s.u.) α-Eliminierung eingehen. Die Reaktionen erfolgten in präparativem Maßstab bei Normaldruck in einem absteigenden Quarzrohrreaktor. Dazu wurden die Komponenten in benzolischer Lösung gemeinsam in die Verdampferzone im oberen Teil des Reaktors getropft und bei 400 °C und ca. 40–50 s Verweilzeit miteinander umgesetzt.

Das aus dem Zerfall von **1a** und **1b** [13] resultierende Me(MeO)Si: reagiert mit Benzil in mäßiger, mit Benzilmonoiminen bzw. 1,4-Diazabutadienen in meist guten Ausbeuten zu 4,5-Diphenyl-2-methoxy-2-methyl-1,3-dioxa-2-sila-4-cyclopenten (**2**), 1,3-Oxaza-2-sila-4-cyclopenten- (**3a–e**) bzw. 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopenten-derivaten (**4a–c**) (Gl. 1). Die thermisch empfindlichen Diketonverbindungen Glyoxal bzw. Phenylglyoxal gehen dagegen unter den angewandten Bedingungen vorwiegend Zersetzungsreaktionen ein.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Thermisch stabile α,β-ungesättigte Ketone reagieren mit Methoxymethylsilylen ebenfalls im Sinne einer formalen 1,4-Cycloaddition zu *E/Z*-Gemischen entsprechender 1-Oxa-2-sila-4-cyclopentene (Gl. 2). Jedoch werden **5b(A/B)**, die ein zum Si-Atom α-ständiges H-Atom enthalten, durch die hierzu doppelbindungsisomeren *E/Z*-1-Oxa-2-sila-3-cyclopenten-derivate **5b(C/D)** begleitet. Die im Falle von **5a** in geringerer Menge beobachteten Nebenprodukte konnten noch nicht identifiziert werden. Isomerisierungsprodukte sind auch hier nicht auszuschließen, sie sind jedoch zumindest weniger signifikant.

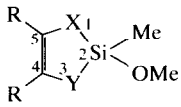


(2)

Die Umsetzung von Zimtaldehydanil mit Methoxymethylsilylen (Gl. 3) führt ebenfalls zu einem Isomerengemisch, in dem allerdings die diastereomeren 1-Aza-2-sila-3-cyclopenten-derivat **6(C/D)** gegenüber den diastereomeren 4-Enen **6(A/B)**, den formalen 1,4-Cycloaddukten, überwiegen. Das zu **6(C/D)** isomere, nur ein asymmetrisches Si-Atom aufweisende 1-Aza-2-sila-3-cyclopenten-derivat **6(E)**, dessen Entstehen durch 1,3-*H*-Verschiebung aus **6(A/B)** bzw. dessen Vorstufe denkbar wäre (Gl. 4), konnte nicht in signifikanter Menge nachgewiesen werden. Diese Befunde sprechen gegen eine konzertierte 1,4-Cycloaddition und für eine stufenweise Bildung der Heterocyclen (s.u.).

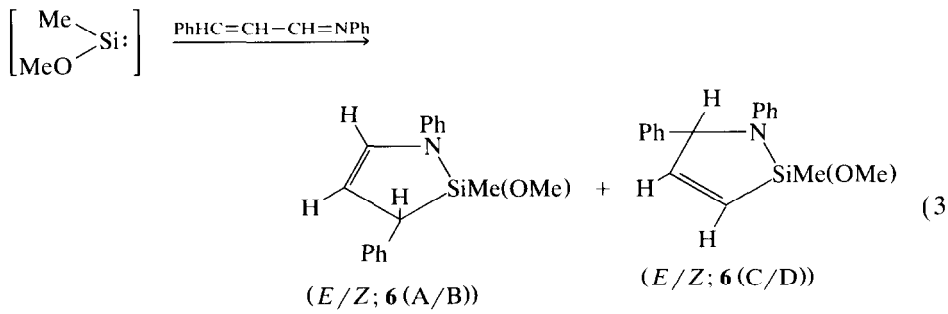
Tabelle 1

Experimentelle Daten der Hetero-2-silacyclopentene **2–6** [a]



Verbindung	X	Y	R(4)	R(5)	Ansatz (g (mmol))		Kp. (°C/Pa) (Fp. (°C)) [b]	Ausbeute (g (%))
					1a [13];	RC(X)C(Y)R		
2 [c]	O	O	Ph	Ph	15.7 (75);	10.5 (50)	112–113/2	3.4 (24)
3a	O	NMe	Ph	Ph	13.2 (63);	9.4 (42)	124–126/1	6.3 (50)
3b	O	N^{i}Pr	Ph	Ph	9.4 (45);	7.5 (30)	126–127/5	6.6 (68)
3c	O	N^{n}Bu	Ph	Ph	9.4 (45);	7.9 (30)	126–128/1	5.7 (56)
3d	O	N^{c}Hex	Ph	Ph	9.4 (45);	8.7 (30)	158–160/2	5.8 (53)
3e	O	NPh	Ph	Ph	11.0 (52);	10.0 (35)	150–153/1	8.0 (64)
4a	N^{t}Bu	N^{t}Bu	H	H	5.6 (27);	3.0 (18)	63/130	2.3 (53)
4b	N^{c}Hex	N^{c}Hex	H	H	9.4 (45);	6.6 (30)	155/270 (ca. 40)	3.4 (38)
4c	NPh	NPh	Me	Me	5.2 (25);	4.0 (17)	133–135/20 (ca. 40)	2.1 (40)
5a [d]	O	CMePh	H	Ph	12.6 (60);	8.8 (40)	126–128/1	6.0 (51)
5b [e]	O	CHPh	H	Ph	12.6 (60);	8.3 (40)	124–126/1	6.0 (53)
6 [f]	NPh	CHPh	H	H	9.4 (45);	6.2 (30)	133–135/4 (70–88)	4.6 (55)

[a] Die CH(N)-Analysenwerte entsprechen in guter bis befriedigender Übereinstimmung den ber. Werten. [b] Schmelzpunkt bzw. -bereich nach Destillation. [c] Korr. Ausbeute; Produkt enthält nach Destillation noch Benzil. [d] Die *E/Z*-Isomeren von **5a** sind in geringer Menge durch noch nicht identifizierte Nebenprodukte verunreinigt. [e] Neben den *E/Z*-Isomeren des 1-Oxa-2-sila-4-cyclopentens **5b** (**A/B**) sind die isomeren 1-Oxa-2-sila-3-cyclopentene **5b** (**C/D**) und in geringer Menge zwei weitere Komponenten enthalten. [f] Isomerengemisch von *E/Z* 1-Aza-2-sila-4-cyclopenten **6** (**A/B**) und 1-Aza-2-sila-3-cyclopenten **6** (**C/D**); daneben in geringer Menge zwei noch nicht identifizierte Produkte.



(3)

Die Verbindungen **2–6** sind sehr hydrolyse- und z.T. auch luftempfindlich. Diese Eigenschaften und produktähnliche Siedepunkte der nicht umgesetzten Heterodiene erschweren deren restlose Abtrennung von den Heterocyclen. Durch einen Überschuß der Silylenvorstufe (ca. 50%) bei der Kopyrolyse kann man dieses Problem jedoch weitgehend zurückdrängen. Die Strukturen der Verbindungen **2–6** (exp. Daten s. Tab. 1) werden durch die ^{13}C- (Tab. 2) sowie ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Daten (Tab. 3) eindeutig belegt.

Der synthetische Wert der hier vorgestellten Cycloadditionen besteht darin, daß sie einen einfachen und alternativen Zugang zu einer Reihe noch wenig bekannter

Verbindung	SiMe	SiOMe	C(4)	C(5)	R(4)/R(5) [a]		NR bzw. C(3)(Ph)R	
2	−6.86	50.23	137.93	137.93	*i*	133.04		–
					o	126.44		
					m	129.13		
					p	128.74		
3a	−6.58	50.0	131.22	134.06	*i*	133.11/132.9	Me:	28.94
					o	124.03/130.46		
					m	127.5/128.7		
					p	128.04/124.44		
3b	−2.83	49.8	130.34	134.08	*i*	133.55/132.53	^{i}Pr:	43.89
					o	123.93/130.71		24.35/24.45
					m	127.38/128.66		
					p	124.24/127.99		
3c	−5.35	49.95	130.9	134.09	*i*	133.27/132.66	^{n}Bu:	42.39
					o	123.9/130.66		33.8
					m	128.66/127.43		19.9
					p	124.28/128.03		13.5
3d	−2.68	50.05	130.59	134.28	*i*	133.7/132.37	^{c}Hex:	52.3
					o	123.9/130.85		35.08/35.69
					m	128.72/127.5		25.46/25.63
					p	124.25/128.08		25.88
3e	−6.36	50.53	131.6 (unsicher)	134.2	Ph:	120.4–134.2	Ph: *i*	141.48 (120.4–134.2)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung		SiMe	SiOMe	C(4)	C(5)	R(4)/R(5) [a]	NR bzw. C(3)(Ph)R
a		2.37	49.6	111.47	111.47	–	^{t}Bu: 50.88 30.79
4b		−1.34	48.67	113.32	113.32	–	^{c}-Hex:55.83 35.04 25.85 26.02
4c		−7.14	49.9	119.1	119.1	Me: 12.52	Ph: *i* 142.95 *o* 123.08 *m* 128.8 *p* 121.9
5a [c]	**A**	−6.36	51.00	110.10	154.69	Ph(5): [b]	C(3): 36.75 Me(3): 21.48
	B	−6.09	51.66	111.08	154.97		35.85 25.21
5b [d]	**A**	−6.59	51.06	103.20	157.08	Ph(5): [b]	C(3): 33.87 Ph(3): [b]
	B	−3.52	51.32	103.20	155.97		35.42
	C	−2.82	50.6	147.69	81.05		[b]
	D	−3.17	50.6	147.31	82.37		
6 [e]	**A**	[e]	[e]	106.03	136.57	Ph(5): [b]	C(3): 35.81 Ph(3): [b]
	B			106.69	137.65		34.14
	C			155.06	67.24		C(3):118.08
	D			155.00	65.57		118.58

[a] C(4/5)- und *o*/*p*-C(Ph)-Zuordnung nach Substituenteneffekten und rel. Int. sowie Literaturdaten ([15,16], vgl. Sila-2-cyclopentene [18]); relative Zuordnung für *E*/*Z*-Isomere (**A**/**B**; **C**/**D**) nach Intensitätsverhältnissen. [b] Keine Zuordnung der Signale im Aryl- und Doppelbindungsbereich. [c] Int. (**A**/**B**) ca. 60/40%; daneben schwache Signale für Verunreinigungen oder (4) weitere Isomere, die nicht zugeordnet werden konnten. [d] Isomerengemisch von *E*/*Z*-3,5-Diphenyl-2-methoxy-2-methyl-1-oxa-2-sila-4-cyclopenten (**A**/**B**) und -3-cyclopenten (**C**/**D**). [e] Gemisch von 2 Diastereomerenpaaren und geringen Mengen zweier weiterer Komponenten (Isomerer?); charakteristische ^{13}C-NMR Verschiebungen (zugeordnet zu C(3)–C(5)) lassen auf *E*/*Z*-1,3-Diphenyl-2-methoxy-2-methyl-1-aza-2-sila-4-cyclopenten und 1,5-Diphenyl-2-methoxy-2-methyl-1-aza-2-sila-3-cyclopenten schließen; SiMe- (−6.59/−3.67/−3.22/−1.75 ppm; *I* = 18/26/24/32) und SiOMe-Signale (50.14/50.49/50.69/50.99 ppm; *I* = 34/10/20/36) nicht zugeordnet.

Tabelle 3

^{1}H- und ^{29}Si-NMR-Daten der Heterosilacyclopenten-Derivate (δ in ppm, (J in Hz)) [a]

Verbindung	^{1}H					^{29}Si (rel. Int.) [b]
	SiMe	SiOMe	NR		=CH	
3b	0.58	3.55	CH_3	1.07(d 6.5)/ 1.16(d 6.5)	–	−19.2
			CH	3.2 (m)		
3e	0.48	3.65			–	
4a	0.43	3.35	^{t}Bu	1.26	5.74	
4b	0.36	3.28	CH(1)	2.8–3.2	5.62	
			CH_2(2–4)	1.1–1.9		
5a(A)	0.50	2.96	Me(3)	1.54	5.68	11.06 (121)
5a(B)	−0.40	3.65		1.65	5.82	9.21 (96)
5b(A/B)						13.32/6.46 (42/30)
5b(C/D)						4.03/2.99 (12/9)
6(A/B)						9.11/14.61 (44/26)
6(C/D)						1.86/1.21 (121/97)

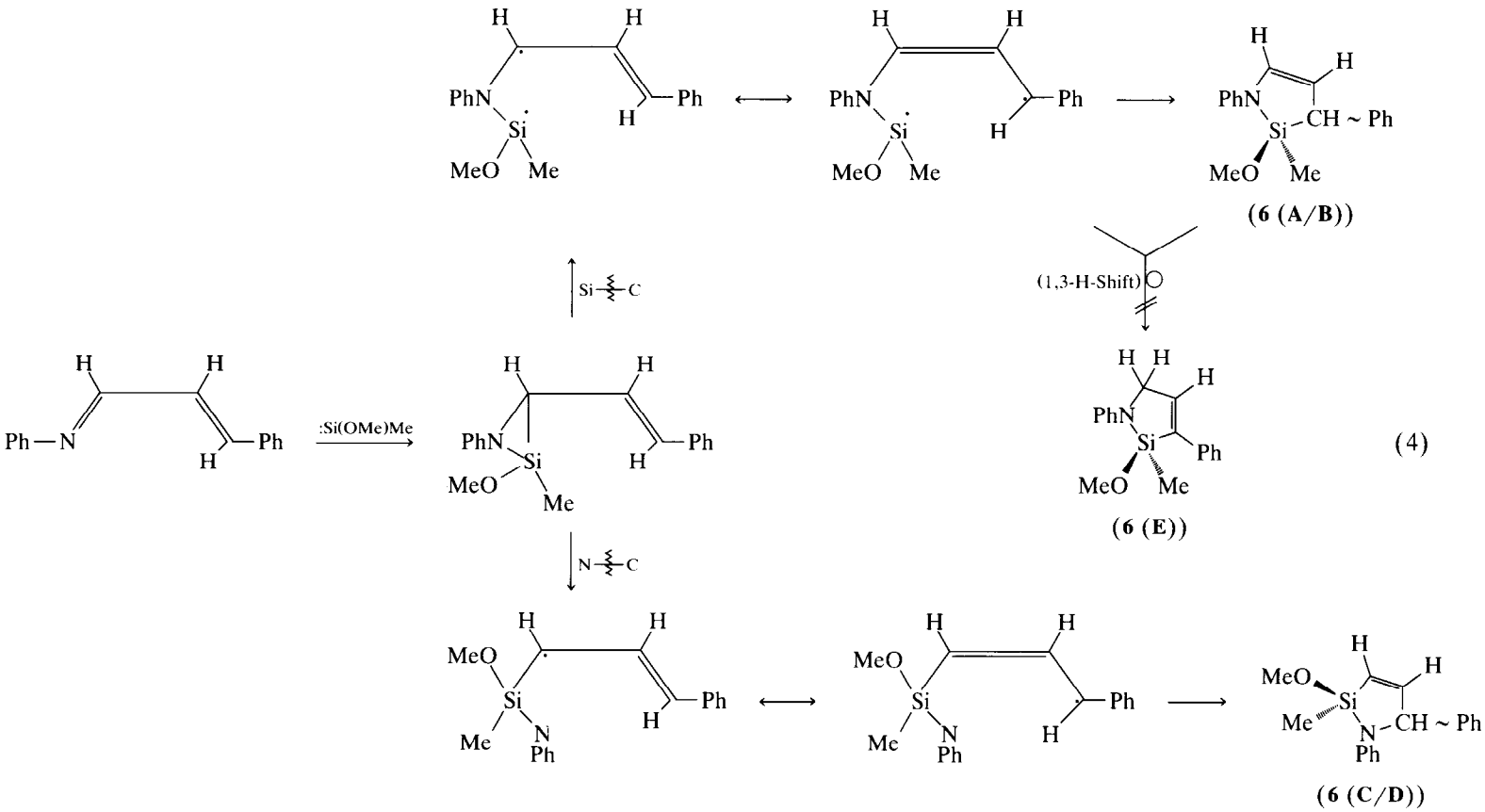
[a] ^{1}H-NMR in $CDCl_3$, TMS_{int}; ^{29}Si-NMR in Benzol/Cr(acac)$_3$, D_2O kap. [b] Versuchsweise Zuordnung der ^{29}Si-NMR-Signale zu Isomeren nach Intensitätsvergleich mit ^{13}C-NMR-Signalen. Verunreinigungen (weitere Isomere?): **5a** −12.2; −23.8; 0.5; −1.1 (wenig); **5b** 39.11 (7); **6** 1.99 (54).

ungesättigter Si-Heterocyclen wie den 1,3-Oxaza- [14] und 1,3-Diaza-2-sila-4-cyclopentenen [15] sowie den 1-Oxa- [16] und 1-Aza-2-sila-cyclopentenen [17] eröffnen. Darüberhinaus sind die α-H-substituierten 2-Methoxy-hetero-2-sila-4-cyclopenten-derivate **5(A/B)** und **6(A/B)** nach Einführung geeigneter Si-Abgangsgruppen potentielle Vorstufen zur Erzeugung (kurzlebiger) cyclisch konjugierter Heterosilole. Thermisch sind diese Verbindungen wegen der hohen Si–O-Bindungsenergie stabil, es wurden keine Hinweise auf MeOH-Eliminierung gefunden.

Diskussion

Bezüglich des Ablaufes der Reaktion sehen wir es als wahrscheinlich an, daß die Umsetzungen mehrstufig ablaufen und von einem Primärangriff der freien Elektronenpaare der Heterodiene an die Elektronenlücke des Silylens (LUMO) und nachfolgendem Ringschluß zu 1,2-Cycloaddukten eingeleitet werden. Dafür sprechen die Polaritätsverhältnisse der Reaktionszentren, die wahrscheinlich den Primärangriff kontrollieren, und das Auftreten der Doppelbindungsisomeren bei **5** und **6**. Ähnlich wie für die Silacyclopentenanaloga diskutiert [2–5], gehen die wenig stabilen Dreiring-Intermediate unter Ringöffnung Isomerisierungsreaktionen zu den fünfgliedrigen Heterocyclen ein.

Während die Bildung von **2–4** und von **5(A/B)** bzw. **6(A/B)** noch mit einer 1,4-Cycloaddition vereinbar ist, würde das Entstehen von **5(C/D)** und **6(C/D)** über 1,4-Addukte eine nachfolgende 1,3-Substituentenwanderung erfordern. Wie das Fehlen signifikanter Mengen von **5a(C/D)**-Isomeren und von **6(E)** zeigt, sind hier solche 1,3-Verschiebungen nicht von Bedeutung und damit 1,2-Cycloaddukt-Intermediate wahrscheinlich.


PhN
Si
MeO
Me
Ph
H
CH ~ Ph
(6 (A/B))
(1,3-H-Shift)
(6 (E))
Ph—N
:Si(OMe)Me
Si—C
N—C
MeO
Me
N
Ph
(6 (C/D))

(4)

Experimentelles

Die Arbeiten werden unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. NMR-Messungen erfolgten an Bruker-Spektrometern WP200 und AC80 in $CDCl_3$ (TMS int.) bzw. im Falle der ^{29}Si-NMR in Benzol (D_2O kap.).

Durchführung: Unter schwachem Argonstrom (20–25 ml/min) tropft man langsam ein in Benzol (10–15 ml) gelöstes Gemisch von Disilan (**1**) und Heterodien in ein auf 400 °C geheiztes leeres und nahezu vertikal angebrachtes Pyrolyserohr (*l* 40 cm, *d* 2 cm; leichte Schrägung zum Verdampfen der Substanz am oberen Rohrende beachten) und kondensiert das Pyrolysat am unteren Ende in einer Kühlfalle. Die Zutropfzeit wird entsprechend der Molmenge aller eingeführten Komponenten und einer Verweilzeit t_v in der heißen Zone von ca. 40–50 s nach t = Molzahl $\times 22.4/V \times T/273 \times t_v$ (V = Volumen in der heißen Zone: T = abs. Temp.) vorberechnet und eingestellt. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Rohr mit Argon gespült und das Kondensat im Vakuum fraktioniert (exp. Daten s. Tab. 1).

Dank

Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Kleinpeter und dessen Mitarbeitern (Halle) für die NMR-Messungen.

Literatur und Bemerkungen

1 W.H. Atwell und D. Weyenberg, Angew. Chem., 81 (1969) 485.
2 P.P. Gaspar, Reactive Intermediates, 3 (1985) 333.
3 I.M.T. Davidson, J. Organomet. Chem., 341 (1988) 255; idem, ibid., 271 (1984) 249; Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C82 (1985) 47.
4 R. Walsh, Pure Appl. Chem., 59 (1987) 69.
5 H. Appler und W.P. Neumann, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 247, 261.
6 E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova und S.A. Bashkirova, Usp. Khim., 45 (1976) 1782; idem, J. Organomet. Chem., 271 (1984) 129.
7 E.A. Chernyshev und N.G. Komalenkova, Usp. Khim., 58 (1989) 951; Sov. Sci. Rev. B Chem., 12 (1988) 107.
8 W. Ando und M. Ikeno, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 655.
9 M. Weidenbruch, A. Schäfer und H. Marsmann, J. Organomet. Chem., 354 (1988) C12.
10 M. Weidenbruch, A. Lesch und H. Marsmann, J. Organomet. Chem., 385 (1990) C47.
11 M. Weidenbruch und A. Lesch, J. Organomet. Chem., 407 (1991) 31.
12 G. Billeb, K. Bootz, W.P. Neumann und G. Steinhoff, J. Organomet. Chem., 406 (1991) 303.
13 Die Experimente wurden mit einem Gemisch von **1a** und **1b** (ca. 80/20%) durchgeführt. In Vorversuchen mit Butadien unter analogen Bedingungen konnte gezeigt werden (^{29}Si-NMR des Rohproduktgemisches), daß sich **1a** und **1b** stark vorrangig zu MeO(Me)Si: und $MeSi(OMe)_3$ (−39.7 ppm) bzw. zu MeO(Me)Si: und $Me_2Si(OMe)_2$ (−1.4 ppm) zersetzen und sich die Ergebnisse bezüglich der Silylenumsetzung (1-Methoxy-1-methyl-sila-3-cyclopenten 32.6 ppm, -2-cyclopenten 17.0 ppm; keine Dimethylderivate) praktisch nicht voneinander unterscheiden.
14 Ju.V. Balitskij, A.L. Kovalenko und Ju.G. Gololobov, Zh. Obshch. Khim., 60 (1990) 1431.
15 H. tom Dieck, B. Bruder und K.-D. Franz, Chem. Ber., 116 (1983) 136.
16 R. Brückmann und G. Maas, Chem. Ber., 120 (1987) 635.
17 St.A. Burns, R.J.P. Corriu, V. Huynh und J.J.E. Moreau, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 281.
18 E.A. Chernyshev, S.A. Baskkirova, N.G. Komalenkova, M.Ja. Kel'man, E.V. Loc', V.M. Nosova, M.A. Shchelkunova und G.I. Rechitskaja, Zh. Obshch. Khim., 55 (1985) 1650.