Zur Reaktivität des Germaethens Me₂Ge=C(SiMe₃)₂: Mechanistische Aspekte der Diels-Alder- und En-Reaktionen [1]

On the Reactivity of Germaethene Me₂Ge=C(SiMe₃)₂: Mechanistic Aspects of Diels Alder and Ene Reactions [1]

Nils Wiberg*, Susanne Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München

Z. Naturforsch. **51b**, 838–850 (1996); eingegangen am 30. November 1995 Silaethene, Germaethene, Diels Alder Reactions, Ene Reactions

Diels-Alder and ene reactions of germaethene $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$ (2) with butadienes >C=C-C=C< and propenes >C=C-CH<, respectively, take place regioselectively, as well as stereoselectively. They are accelerated by an increasing tendency of substituents in butadiene or propene to donate electrons (e.g. 2-methylbutadiene > butadiene; 2-methylpropene > propene), and retarded by an increasing bulkyness of substituents in 1,4- or 1,3-positions (e.g. 1-methylbutadiene > 2-methylbutadiene; 1-vinylpropene > propene). It is concluded from these studies that Diels-Alder and ene reactions of 2 occur - like those of $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (1) or of ethenes >C=C< - in a concerted way and are $HOMO_{diene}$ -LUMO_{dienophile} and $HOMO_{ene}$ -LUMO_{enophile} controlled. Thus 2 and 1 behave as carbon analogues. With regard to a specific diene or ene (e.g. anthracene; toluene), 2 is the better dienophile or enophile than 1 or ethenes. With a fixed diene/ene mixture (e.g. butadiene/propene), 2 acts as the better dienophile, while 1 is the better enophile. These results can be explained by the π/π^* -energy difference and the double bond polarity decreasing in the direction π 2. Only *cis*-piperylene gives a [2+2] cycloadduct with 2, besides two [4+2] cycloadducts, and an ene reaction product.

Einleitung

Gemäß eingehender Studien zur Dieno- sowie Enophilie von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ (1) [2–8] erfolgen Diels-Alder- sowie En-Reaktionen dieses Silaethens mit organischen Dienen sowie Enen ähnlich wie entsprechende Reaktionen vieler Ethene [9, 10] gemäß Gl. (1) und (2) (E jeweils C, Si) einstufig (konzertiert): 1 verhält sich als Dienobzw. Enophil "kohlenstoffanalog".

>E=C
$$<$$
 Diels-Alder-Reakt.
 $E = C$, Si, Ge, ...

En-Reaktion $E = C$, Si, Ge, ...

 $C = C$
 $C = C$

So beobachtet man einen regio- und stereoselektiven Reaktionsablauf der Diels-Alder- und En-Reaktionen von 1 mit den erwarteten konformativen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit [4–8]; auch wirken *elektronenliefernde* Substituenten im Dien sowie En reaktionsbeschleunigend. was die betreffenden Umsetzungen im Sinne des Grenzorbitalmodells [11] als HOMO_{Dien}-LUMO-Dienophil- bzw. HOMO_{En}-LUMO_{Enophil}-kontrollierte Synchronreaktionen mit "normalem Elektronenbedarf" klassifiziert [9, 10]. 1 stellt mit anderen Worten die elektrophile, das Dien bzw. En die nucleophile Reaktionskomponente dar. Des weiteren sprechen unsere bisherigen Untersuchungen dafür, daß die Knüpfung der SiC-Bindungen im aktivierten Komplex der orbitalsymmetrieerlaubten [12] Reaktionen (1) und (2) (E jeweils Si) fortgeschrittener als die der CC- bzw. CH-Bindungen ist. Damit zeichnet sich der Übergangszustand letzterer Umsetzungen durch eine stärkere Asymmetrie aus als der normaler organischer Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen (E = C in Gl. (1) und (2)).

0932-0776/96/0600-0838 \$06.00 © 1996 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Wiberg.

$$\begin{array}{c} C(SiMe_3)_2\\ EMe_2\\ \hline + Anthracen \end{array} \begin{array}{c} Me\\ Me\\ \hline \end{array} E=C \begin{array}{c} SiMe_3\\ SiMe_3 \end{array} \hspace{0.5cm} (3)$$

$$\begin{array}{c} 1 \ (E=Si)\\ 2 \ (E=Ge) \end{array}$$

Im Zusammenhang mit dem Besprochenen stellte sich naturgemäß auch die Frage nach den "Kohlenstoffanalogien" bzw. "-diskrepanzen" der Diels-Alder- und En-Reaktionen (1) und (2) des Dieno- bzw. Enophils $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$ (2) (E = Ge in (1) und (2); systematische Untersuchungen zur Reaktivität von Germaethenen fehlen bislang [13, 14]). Zur Beantwortung der Frage haben wir das Germaethen 2 gemäß Gleichung (3) aus dem [4+2]-Cycloaddukt (2-Quelle) von 2 und Anthracen in Anwesenheit von Propen, Butadien und deren organischen Derivaten oder von Paaren dieser "Ene" und "Diene" bei 130°C in Benzol als reaktive Zwischenstufe erzeugt [14] und die Art sowie - bei Konkurrenzabfangversuchen - die relativen Ausbeuten der Reaktionsprodukte bestimmt. Die folgenden Unterkapitel geben unsere hierbei erzielten Ergebnisse wieder, die abschließend zusammen mit Ergebnissen unserer Studien zur Reaktion von 1 mit Propen, Butadien und deren Methylderivaten [2–8] diskutiert werden [15].

Ergebnisse und Diskussion

Produkte der Reaktionen von 2 mit organischen "Enen" und "Dienen"

Wie aus der Tab. I hervorgeht, führt die Reaktion von 2 mit Butadien und Propen sowie Methylund auch Phenylderivaten dieser Verbindungen zu [4+2]-Cycloaddukten ("Diels-Alder-Produkten" 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 14, 15) und/oder En-Reaktionsprodukten (5, 8, 12, 16-21). Nur in einem Falle (Reaktion mit cis-Pentadien) beobachtet man zusätzlich die Bildung eines [2+2]-Cycloadduktes (13).

Überraschenderweise setzt sich 2 selbst mit Toluol um, wobei die Bildung des aufgefundenen Produkts 22 wohl über ein – sich in 22 umlagerndes – En-Reaktionsprodukt 22a führt. Offensichtlich kommt hiernach dem Germaethen 2 eine höhere Enophilie zu als dem Silaethen 1, das nach unseren bisherigen Studien nicht mit Toluol reagiert. Auch hinsichtlich Anthracen verhält sich 2

reaktiver als **1** und setzt sich als besseres Dienophil bereits bei milden Bedingungen (60°C, Benzol; erzeugt aus dem Ph₂CO-Addukt von **2** [14]) gemäß Gl. (3) zu einem Diels-Alder-Produkt (**2**-Quelle) um, wogegen **1** unter ähnlich milden Bedingungen (85°C, Et₂O; erzeugt aus Me₂SiX-CLi(-SiMe₃)₂ mit $X = Ph_2PO_2$ [16]) kein entsprechendes [4+2]-Cycloaddukt bildet.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die [4+2]-Cycloreversion der 2-Quelle in Anthracen und abfangbares 2 (Umkehrung der Reaktion (3)) bereits bei tieferer Temperatur einsetzt als die der 1-Quelle in Anthracen und abfangbares 1 [17]. Somit verringert sich beim Übergang von 1 nach 2 nicht nur die Aktivierungsenergie E_a der Quellenbildung, sondern auch E_{a}' des Quellenzerfalls, d.h. die Produktstabilität sinkt in Richtung 1-Abfangprodukt > 2-Abfangprodukt. Nun läßt sich E_a' als Summe von E_a und der absoluten Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\rm r}$ der Produktbildung darstellen ($E_{\rm a}'$ = $E_a + |\Delta H_r|$), so daß also möglicherweise der Reaktionsenergiegewinn in Richtung 1-Quelle > 2-Quelle abnimmt. Da sich der Trend offensichtlich in Richtung Stannaethenabfangprodukt fortsetzt, zerfällt das Diels-Alder-Produkt aus Me₂Sn= C(SiMe₃)₂ und Anthracen bereits im Zuge seiner Bildung in Anthracen und das Stannaethendimere [15].

Regioselektivität der Diels-Alder- und En-Reaktionen mit organischen "Enen" und "Dienen"

Im Zuge der Reaktionen von 2 mit 2-Methylbutadien (Isopren) oder mit trans-1-Methylbutadien (trans-Piperylen) bildet sich bevorzugt das Diels-Alder-Produkt mit einer zum Ringsilicium "meta"ständigen Methylgruppe (vgl. Tab. I: 6 bzw. 10); das isomere "para"- bzw. "ortho"-Produkt (7 bzw. 11) entsteht nur in untergeordneter Menge (im Falle der Umsetzung mit Isopren, aber nicht mit trans-Piperylen, erhält man zusätzlich ein En-Reaktionsprodukt). Hiernach erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Germaethenen ähnlich wie jene mit Ethenen [9] und Silaethenen [4, 8] in hohem Maße regioselektiv. Unerwarteterweise setzt sich 2 mit cis-Piperylen unselektiv zum "meta"- und "ortho"-Cycloaddukt 10 und 11 um. Bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit dieses Ergebnisses siehe weiter unten (eine Umlagerung des "meta"-Addukts in das sterisch günstigere "ortho"-Ad-

Dien, En	Produkte (Ausbeuten)			
	-Ge-C-		-Ge-C-	+
	3 (100%)		4 (85%)	5 (15%)
>-/	-Ge-C-	-Ge-C-	-Ge-C-H	-Ge-C-
	6 (78%)	7 (9%)	8 (13%)	+ 2 → 9 (100%)
bzw. (cis)	-Ge-C- +	-Ge-C-	-Ge-C-	-Ge-C-
	10 trans: (96%) cis: (21%)	11 (4%) (23%)	12 (-) (39%)	13 (-) (17%)
bzw. (cis)	-Ge-C- +	-Ge-C-	-Ge-C-	-Ge-C- + H
	14 trans: (83%) cis: (-?)	15 (-) (3%)	16 (17%) (13%)	17 (-) (84%)
~ ~	-Ge-C- H		-Ge-C- H	-Ge-C- H
	18 (100%)		19 (100%)	+ 2 20 (100%)
Ph	-Ge-C- H		$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
	21 (100%)	22	a 	22 (100%)

Tab. I. Produkte und Produktausbeuten der Reaktionen von 2 (aus der 2-Quelle, 130 °C, Benzol) mit 2,3-Dimethylbutadien Butadien, (DMB), 2-Methylbutadien (Isopren), germyliertem Isopren, transund cis-1-Methylbutadien (Piperylen, 1,3-Pentadien), trans, trans- und cis, trans-1,4-Dimethylbutadien (2,4-Hexadien), Propen, Isobuten, germyliertem Isobuten, 3-Phenylpropen (Allylbenzol), Toluol. Der Übersichtlichkeit halber sind in den Produkten die Ge-gebundenen Me- und C-gebundenen SiMe₃-Gruppen weggelassen; ge = $GeMe_2CH(SiMe_3)_2$.

dukt ist auszuschließen, da das gefundene Verhältnis beider Produkte unabhängig von der Reaktionsdauer ist).

Die Reaktion von 2 mit Propen führt wie die von 1 mit Propen [8] regiospezifisch zu einem En-Produkt (18), in welchem der allylische Wasserstoff der eingesetzten En-Komponente am ungesättigten Kohlenstoffatom und nicht am ungesättigten Germaniumatom des zwischenzeitlich erzeugten Germaethens gebunden vorliegt. Analoges gilt für organische Derivate des Propens wie DMB, Isopren, Piperylen, Hexadien, Isobuten oder Allylbenzol (Bildung von 5, 8, 12, 16-21).

Enthält die En-Komponente zwei unterschiedliche Sorten allylischen Wasserstoffs, so reagiert der am niedriger substituierten bzw. der am *trans*-ständigen Kohlenstoff gebundene Wasserstoff bevorzugt vor dem am höher substituierten bzw. dem am *cis*-ständigen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff mit 2 (Analoges gilt für 1; vgl. hierzu das in Lit. [8] Besprochene). Demgemäß führt die Reaktion von 2 mit dem germylierten Isobuten 19 regiospezifisch zum Produkt 20. Auch erfolgt die En-Reaktion von 2 mit *cis,trans*-1,4-Dimethylbutadien auf der Seite *cis*-CH₃-CH=CH- (Bildung von 16) *ca*. 7mal langsamer als auf der Seite *trans*-CH₃-CH=

CH- (Bildung von 17), d.h. regioselektiv, weil der Übergangszustand im ersteren Falle sterisch ungünstiger ist als im letzteren [8].

Stereoselektivität der Diels-Alder- und En-Reaktionen mit organischen "Enen" und "Dienen"

Im Zuge der Reaktionen von 2 mit trans,trans-bzw. cis,trans-1,4-Dimethylbutadien (Hexadien) bilden sich (neben En-Reaktionsprodukten) als Diels-Alder-Produkte Germahexene, in welchen die beiden kohlenstoffgebundenen Methylgruppen auf der gleichen Ringseite (Reaktion mit trans,trans-Hexadien) bzw. auf entgegengesetzten Seiten (Reaktion mit cis,trans-Hexadien) gebunden sind (vgl. Tab. I: 14 bzw. 15; im Falle der Umsetzung mit cis,trans-Hexadien läßt sich die Bildung einer Spur von 14 neben 15 nicht ausschließen). Hiernach erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Germaethenen ähnlich wie jene mit Ethenen [9] und Silaethenen [6] stereospezifisch.

Einen stereospezifischen Verlauf nimmt auch die En-Reaktion von 2 mit 3-Phenylpropen (Allylbenzol). Sie führt als Folge *konformativer* Einflüsse (s. unten) ausschließlich zum *trans*-Penten 21; die Bildung eines entsprechenden *cis*-Pentens läßt sich nicht nachweisen.

Relative Geschwindigkeiten der Diels-Alder- und En-Reaktionen mit **2**

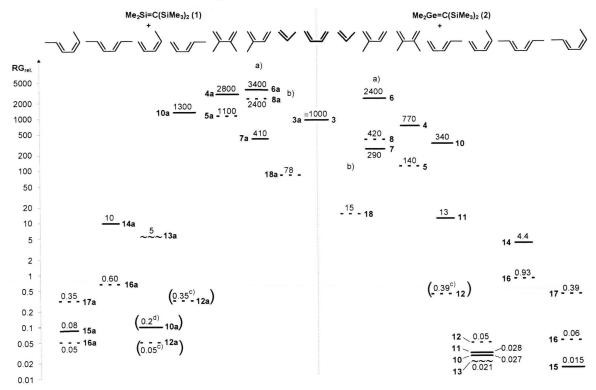
Die Tab. II gibt relative Geschwindigkeiten $RG_{rel.}$ der [4+2]-Cycloadditionen, En-Reaktionen sowie [2+2]-Cycloadditionen von **2** und – zum Vergleich – von **1** mit Butadien, Propen sowie deren Methylderivaten in Benzol bei 130°C (**2**) bzw. bei 105°C (**1**) wieder [18]. Aus den aufgeführten Werten lassen sich in einfacher Weise relative Reaktivitäten $RG_{korr.}$ errechnen, und zwar durch Division der relativen Geschwindigkeiten mit dem statistischen Faktor z, welcher der Zahl der Diels-Alder-Additionsrichtungen (1, 2 im Falle von Isopren, Butadien) bzw. der Zahl der zur Verfügung stehenden Allylwasserstoffatome (3, 6 im Falle von Propen, Isobuten) entspricht: $RG_{korr.} = RG_{rel.}/z$.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen von Butadien, Propen und deren Methylderivaten mit dem Germaethen 2 (Analoges gilt für das Silaethen 1 [2–8]) werden durch elektronische, sterische und konformative Effekte der Substituenten des

"Diens" bzw. "Ens" beeinflußt, wie nachfolgend zunächst anhand der Diels-Alder-, dann der En-Reaktionen demonstriert sei.

RG_{rel} der Diels-Alder-Reaktionen: Wie der Tab. II (ausgezogene Linien) entnommen werden kann, bewirken elektronenliefernde Butadiensubstituenten eine Geschwindigkeitserhöhung der Diels-Alder-Reaktionen mit 2. So reagiert 2 mit Isopren 2.7 mal rascher (Bildung von 6 + 7), germyliertes Isopren 8 (Tab. I) 4 mal rascher (Bildung von 9) als Butadien (Bildung von 3), entsprechend der Substitution eines Butadienwasserstoffs in 2-Stellung durch eine stärker elektronenliefernde Methylgruppe bzw. eine noch stärker elektronenliefernde germylierte Methylgruppe. Diese elektronischen Einflüsse erhöhen allerdings die Dienreaktivität hinsichtlich 2 weniger deutlich als hinsichtlich 1 (Bildung von 3a, 6a+7a, 9a), so daß die von den Substituenten aufgrund ihrer sterischen Einflüsse bewirkte Geschwindigkeitserniedrigung der Diels-Alder-Reaktionen bei 2 stärker als bei 1 ins Gewicht fällt. Letzterer Effekt bedingt insbesondere die Abnahme der Dienreaktivität in Richtung Isopren, DMB, trans-1,3-Pentadien, trans,trans-2,4-Hexadien, und zwar sowohl hinsichtlich 2 (Bildung von 6+7, 4, 10, 14) als auch – weniger eingreifend – hinsichtlich 1 (Bildung von 6a+7a, 4a, 10a, 14a).

Auffallenderweise bildet trans-Piperylen mit 2 neben einem "meta"- auch ein "ortho"-Diels-Alder-Produkt (Geschwindigkeitsverhältnis der Bildung von 10 und 11 gleich 26:1), während sich 1 nur zu einem "meta"-Produkt (10a) umsetzt. Somit bewirken Butadiensubstituenten in 1-Stellung eine weit größere Geschwindigkeitsabnahme der "Sila"-Diels-Alder-Reaktionen als der "Germa"-Diels-Alder-Reaktionen. Aus gleichem Grunde cycloaddiert sich trans, trans-Hexadien an das Silaethen 1 130mal langsamer, an das Germaethen 2 aber nur 80mal langsamer als trans-Pentadien (Bildung von 14a und 10a bzw. von 14 und 10+11). Der Sachverhalt läßt sich damit erklären, daß die EC-Bindungsknüpfung im aktivierten Komplex der "Sila"-Diels-Alder-Reaktionen (E = Si) ausgeprägter ist als im aktivierten Komplex der "Germa"-Diels-Alder-Reaktionen (E = Ge), daß also - mit anderen Worten - der Cycloadditions-Übergangszustand der "Germa"-Diels-Alder-Reaktionen (24) hinsichtlich seiner Asymmetrie zwischen dem der organischen Diels-Alder-ReaktioTab. II. Produkte und experimentelle relative Produktbildungsgeschwindigkeiten $RG_{rel.}$ (bezogen auf $RG_{Butadien} \equiv 1000$) der Umsetzungen von $\mathbf{2}$ – und zum Vergleich von $\mathbf{1}$ [8] – mit Butadien, Propen sowie deren Methylderivaten bei 130 °C (2) bzw. 105 °C (1) in Benzol zu Diels-Alder-Produkten (——), En-Produkten (- - -) sowie [2+2]-Cyclo-addukten (~~~). Bezüglich der Strukturen der Ge-haltigen Produkte vgl. Tab. I (bei entsprechenden Si-haltigen Produkten ist den Verbindungsnummern ein a nachgestellt). Die relativen Reaktivitäten $RG_{korr.}$ ergeben sich aus $RG_{rel.}$ durch Division mit dem statistischen Faktor z: $RG_{korr.} = RG_{rel.}/z$ [z = Zahl der zum betreffenden Diels-Alder-Produkt führenden Additionsrichtungen der Diene (z.B. 2, 1 im Falle von Butadien, Isopren) bzw. Zahl der Allylwasserstoffatome, deren Verschiebung vom En auf das Enophil zum betreffenden En-Produkt führen kann (z.B. 3, 6 im Falle von Propen, Isobuten)].



a) Für die Umsetzung von 1 bzw. 2 mit substituiertem Isopren CH₂=C(CH₂R)-CH=CH₂ zu Diels-Alder-Produkten 9a bzw. 9 beträgt RG_{rel.} 28000 (1; R = SiMe₂CH(SiMe₃)₂) bzw. 4000 (2; R = GeMe₂CH(SiMe₃)₂); b) für Isobuten beträgt RG_{rel.} der En-Reaktion mit 1 (C₆D₆, 105 °C) 3000, mit 2 (C₆D₆, 60 °C) ca. 135 [14]; c) Werte unter der Annahme abgeleitet, daß die En-Reaktivität von cis-Pentadien bzw. trans-Pentadien der Gruppierung cis-CH₃-CH=CH- bzw. trans-CH₃-CH=CH- von cis, trans-Hexadien gleicht; d) Wert unter der Annahme abgeleitet, daß das Geschwindigkeitsverhältnis der Bildung des Diels-Alder-Produkts 10a durch Reaktion von 3 mit trans- und cis-Pentadien gleich dem der Bildung von 10 durch Reaktion von 2 mit beiden Pentadienen ist.

nen (23) und dem der "Sila"-Diels-Alder-Reaktionen (25) liegt [19] (besonders asymmetrische Übergangszustände lassen sich in gewissem Sinne als " π -Komplexe" der Dienophile beschreiben [6]). Die sterischen Einflüsse der 1-Substituenten des Diens wirken sich damit im Falle der Diels-Alder-Reaktionen mit $\mathbf{1}$ stärker als mit $\mathbf{2}$ aus. Für die 4-Substituenten muß dann das Umgekehrte gelten.

Aus Tab. II geht weiterhin hervor, daß das Germaethen **2** *cis*-1,3-Pentadien bzw. *cis,trans*-2,4-Hexadien wesentlich langsamer cycloaddiert als

trans-1,3-Pentadien bzw. *trans*-2,4-Hexadien (jeweils Bildung von **10**+**11** bzw. von **14** und/oder **15**). Hiernach unterliegen Diels-Alder-Reaktionen mit Germaethenen ähnlich wie jene mit Silaethe-

nen (Bildung von 10a bzw. von 14a und/oder 15a aus 1 und Penta- bzw. Hexadien) oder mit Ethenen [9] konformativen Einflüssen: eine Verringerung der Konzentration an cisoid-konformiertem Dien (26c) im Gleichgewicht mit transoid-konformiertem Dien (26a) aufgrund sterischer Wechselwirkungen in 26c bedingt eine starke Abnahme der [4+2]-Cycloadditionstendenz des Diens. Bei starker sterischer Behinderung der Isomerisierung 26a ≠ 26c erscheint es zudem denkbar, daß Diene bereits aus der energetisch leichter erreichbaren gauche-Konformation 26b heraus mit dem Dienophil reagieren [9] und dafür eine etwas höhere Cvcloadditionsaktivierungsenergie in Kauf nehmen [19]. Es ließe sich so der weiter oben angedeutete Sachverhalt erklären, daß die "meta"- und "ortho"-Produkte 10 und 11 in unterschiedlichem Mengenverhältnis entstehen, je nachdem ob man 2 mit trans- oder mit cis-Piperylen umsetzt. Der aktivierte Komplex enthielte dann trans-Piperylen in der cisoiden, cis-Piperylen in der gauche Konformation, was eine unterschiedliche Regioselektivität von 2 hinsichtlich des Diens zur Folge haben muß (s. weiter unten). Es sei des weiteren darauf hingewiesen, daß die Abnahme der Diels-Alder-Reaktionsgeschwindigkeit im Falle des Übergangs trans-Pentadien → cis-Pentadien wesentlich größer ist (ca. 6000fach) als im Falle des Übergangs trans,trans-Hexadien \rightarrow cis,trans-Hexadien (ca. 300fach). Dieser bisher unverstandene Sachverhalt läßt sich naturgemäß nicht über konformative Effekte erklären.

RG_{rel.} der En-Reaktionen: Wie Tab. II (unterbrochene Linien) entnommen werden kann, bewirken elektronenliefernde Propensubstituenten eine Geschwindigkeitserhöhung der En-Reaktionen mit 2. So reagiert 2-Vinylpropen (Isopren) 28mal rascher (Bildung von 8), 2-(1'-Methylvinyl)propen (DMB) und Isobuten ca. 9mal rascher (Bildung von 5, 19) mit 2 als Propen (Bildung von 18). Analog verhält sich 1 (30mal bzw. 14mal bzw. 38mal raschere Bildung von 8a bzw. 5a bzw. 19a aus 1 und Isopren bzw. DMB bzw. Isobuten; ger-

myliertes Isobuten 19 reagiert rascher mit 2 als Isobuten [14]). Der durch *elektronische* Substituenteneinflüsse bedingten En-Reaktivitätssteigerung steht allerdings eine durch *sterische* Substituenteneinflüsse bedingte En-Reaktivitätsminderung entgegen. Dementsprechend setzt sich 2 wie auch 1 mit dem En CH_2 =CVi- CH_3 (Vi = CH= CH_2) deutlich rascher um als mit dem En CH_2 =CVi- CH_3 , das den zwar stärker elektronenliefernden, aber sperrigeren Substituenten Vi' = CMe= CH_2 enthält.

Eine besonders auffällige, sterisch bedingte und aufgrund der Asymmetrie des Übergangszustandes (27) erwartete Reaktivitätsminderung bewirken Propensubstituenten in 1-Stellung; und zwar ist die Minderung stärker bei cis- als bei trans-Substituentenanordnung [8, 19]. So reagiert trans-1-Vinylpropen ($\equiv trans$ -Piperylen) ca. 40mal, cis-1-Vinylpropen (≡ cis-Piperylen) 300mal langsamer als Propen (Bildung von 12 im Falle von transoder cis-Piperylen, von 18 im Falle von Propen); auch beträgt die Reaktivität von trans-1-(2'-Methylvinyl)propen (trans,trans- sowie eine Seite von cis,trans-Hexadien) 1/40, die von cis-1-(2'-Methylvinyl)propen (die andere Seite von cis,trans-Hexadien) 1/300 der des Propens (Bildung von 16/17 bzw. von 16 bzw. von 18). Analog verhält sich 1 (vgl. Bildung von 16a, 17a, 18a).

Wie weiter oben bereits erwähnt wurde, erfolgt die En-Reaktion von 3-Phenylpropen (Allylbenzol) mit 2 stereospezifisch zum *trans*-konfigurierten En-Produkt 21 (Tab. I). Analoges gilt für die Umsetzung mit 1. Hiernach unterliegen En-Reaktionen mit Germaethenen, ähnlich wie jene mit Silaethenen [8] oder mit Ethenen [10] *konformativen* Einflüssen: aufgrund sterischer Wechselwirkungen liegt 3-Phenylpropen bevorzugt in der *transoiden* Konformation vor. Als Folge hiervon ist dann die Bildung des aktivierten Komplexes 27a vor der des aktivierten Komplexes 27b begünstigt (R = Ph).

Abschließende Bemerkungen

In Beantwortung der eingangs gestellten Frage läßt sich als Ergebnis der oben geschilderten Studien folgendes sagen: 2 verhält sich als Dieno- und Enophil hinsichtlich Butadien, Propen und deren organischen Derivaten ähnlich 1 [8] kohlenstoffanalog, d.h. die "Germa"-Diels-Alder- bzw. -En-Reaktionen verlaufen wie die "Sila"-Diels-Alderbzw. -En-Reaktionen konzertiert und HOMO_{Dien}-LUMO_{Dienophil}- bzw. HOMO_{En}-LUMO_{Enophil}-kontrolliert ("normaler Elektronenbedarf"). Als Folge hiervon beobachtet man wie im Falle der organischen Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen [9, 10] einen regio- und stereoselektiven Reaktionsablauf; auch wirken nicht zu sperrige elektronenliefernde Substituenten in 2- sowie 3-Stellung des Diens bzw. 2-Stellung des Ens reaktionsfördernd, sperrige Substituenten in 1- sowie 4-Stellung des Diens bzw. 1- (wohl auch 3-) Stellung des Ens reaktionshemmend.

Nachfolgend sei noch kurz auf die Tendenz von 1 sowie 2 zu [4+2]-Cycloadditionen bzw. zu En-Reaktionen, auf das Tendenzverhältnis von 1 sowie 2 zu Diels-Alder- und En-Reaktionen sowie auf die Tendenz von 2 zur [2+2]-Cycloaddition eingegangen.

Dieno- bzw. Enophilie von 1 und 2: Nach bisherigen Erkenntnissen ist die Dienophilie und Enophilie von 2 etwas größer als die von 1 (vgl. Reaktionen mit Anthracen, Toluol); 1 verhält sich seinerseits deutlich dieno- und enophiler als entsprechende organische Reaktionspartner (Umsetzung der Ethene erst bei stark erhöhter Temperatur [9, 10], der Silaethene bereits bei niedriger Temperatur [17]). Dieser Sachverhalt läßt sich im Sinne des Grenzorbitalmodells [9, 11] deuten, wonach nur die Wechselwirkungen zwischen dem HOMO eines Synchronreaktionspartners (hier Dien, En) und dem LUMO des anderen Partners (hier Ethene, Silaethene, Germaethene) betrachtet werden müssen, wobei das für die Geschwindigkeit der Synchronreaktionen wesentliche Ausmaß der HOMO-LUMO-Wechselwirkung der Energiedifferenz $\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ beider Zustände umgekehrt proportional ist: $\log k \approx 1/\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ mit k =Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alderbzw. En-Reaktionen. Gemäß Abb. 1 sinkt in Richtung Ethen, Silaethen, Germaethen die Energie des π^* -Molekülorbitals (LUMO), so daß sich in

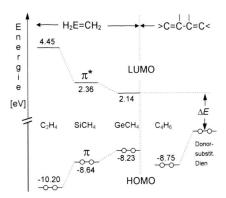
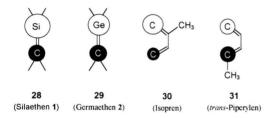


Abb. 1. Energielagen [eV] (nicht maßstabsgerecht) der π - und π^* -Molekülorbitale von Ethen C_2H_4 , Silaethen SiCH $_4$ und Germaethen GeCH $_4$ (ab initio-Berechnungen [20]) sowie des obersten π -Molekülorbitals von Butadien (Ionisierungsenergie der *cisoiden* Konformation) und von donorsubstituierten Butadienen.

gleicher Richtung der Energieabstand $\Delta E_{\rm HOMO/LUMO}$ zum obersten π -Molekülorbital (HOMO) eines bestimmten Diens verringert, die Cycloadditionsgeschwindigkeit demgemäß erhöht [20, 21]. Eine weitere Steigerung der Geschwindigkeit erbringen ersichtlicherweise elektronenliefernde Butadiensubstituenten, welche das π -Molekülorbital von Butadien anheben und damit $\Delta E_{\rm HOMO/LUMO}$ weiter verringern (Abb. 1).

Nach dem Grenzorbitalmodell von Houk [9, 11] interferieren bei Synchronreaktionen wie der hier zur Diskussion stehenden Diels-Alder-Reaktion bevorzugt jene Eduktatome miteinander, welche im LUMO des elektronenaufnehmenden Reaktionspartners (hier Sila-, Germaethene) und im HOMO des elektronenliefernden Partners (hier organische Diene) die größten bzw. kleinsten Eigenvektorkoeffizienten aufweisen, womit sich bei Kenntnis dieser Koeffizienten dann auch die bevorzugte Orientierung der Diels-Alder-Komponenten qualitativ voraussagen läßt. So folgt einerseits aus den Formeln 28 - 31, welche Grenzorbitalstrukturen (nicht maßstabsgerecht) der Dienophile 1 und 2 sowie der Diene Isopren und trans-Piperylen (cisoide Konformation) wiedergeben [9. 23], daß in Übereinstimmung mit dem Experiment die Reaktionen von 1 sowie 2 mit Isopren bevorzugt zu "meta"-Cycloaddukten (6a, 6) und weniger bevorzugt zu "para"-Cycloaddukten (7a, 7) führen und daß die Umsetzung von Isopren mit 1 regioselektiver als mit 2 verlaufen sollte (vgl. Tab. I und II). Andererseits ergibt sich für cisoid-konformiertes trans-Piperylen nach dem Grenzorbitalmodell keine Vorzugsrichtung der Addition an 1 sowie 2. Die aufgefundene hohe Regioselektivität letzterer Reaktionen (vgl. Tab. I) hat dementsprechend sterische Ursachen: als Folge der sehr hohen bzw. hohen Asymmetrie der aktivierten Komplexe 25 und 24 und der damit verbundenen sehr starken bzw. starken räumlichen Behinderung der Bildung der "ortho"-Cycloaddukte (11a, 11) entstehen ausschließlich bzw. fast ausschließlich "meta"-Cycloaddukte (10a, 10; vgl. oben und Tab. I). In gauche-konformiertem cis-Pipervlen weist das methylsubstituierte C-Atom einen höheren Koeffizienten als das C-Atom der Methylengruppe auf [23b]. Somit erwartet man hier als Folge der elektronischen Einflüsse die Bildung von "ortho"-Cycloaddukten, und als Folge der sterischen Einflüsse die Bildung von "meta"-Cycloaddukten. Tatsächlich entstehen aus 2 und cis-Piperylen beide Produkte (10, 11) in etwa gleicher Ausbeute (Tab. I).



Dieno- versus Enophilie von 1 und 2: Während die Energien von π - und π *-MO gemäß Abb. 1 in Richtung Ethen, Silaethen, Germaethen einsinnig zu- bzw. abnehmen [21] und auch die Doppelbindungsabstände einsinnig wachsen [22], durchläuft die Bindungspolarität beim Silaethen ein Maximum [20]:

$$H_2C = CH_2$$
 $H_2Si = CH_2$
 $H_2Si = CH_2$
 $H_2Ge = CH_2$
 $H_2Ge = CH_2$

Demgemäß nimmt – wie besprochen – die Asymmetrie des Übergangszustands der Diels-Alder- und En-Reaktionen von 2 eine Mittelstellung zwischen dem der Diels-Alder- und En-Reaktionen von Ethenen und von 1 mit den weiter oben diskutierten Folgen ein. Das Germaethen verhält sich hiernach "kohlenstoffanaloger" als das Silaethen.

Als weitere Folge des Polaritätsgangs wächst die Enophilie der ungesättigten Verbindungen in

Richtung Ethen < Germaethen < Silaethen auf Kosten der Dienophilie (vgl. hierzu Lit. [8]). So beträgt $RG_{Butadien}/RG_{Propen} = R_{Butadien/Propen}$ der korrigierten relativen Geschwindigkeiten RGkorr von Butadien und Propen (einfachste Dien- und En-Komponenten) im Falle des Silaethens 1 (1000/ 2):(78/3) = 19 und im Falle des Germaethens 2 (1000/2):(15/3) = 100, während die unpolaren Ethene bei Wahlmöglichkeit zwischen Diels-Alder- und En-Reaktion in der Regel nur den [4+2]-Cycloadditionsweg wählen [9, 10]. Somit führt die Umsetzung von 1 oder 2 mit einem Gemisch von Butadien und Propen im Molverhältnis 3:2 zu 95% Diels-Alder- und 5% En-Reaktionsprodukt im ersten Falle bzw. zu 99% Diels-Alder- und 1% En-Reaktionsprodukt im zweiten Falle, d.h. die Enophilie von 2 ist deutlich geringer als die von 1, entsprechend einem fünfmal höherem R_{Butadien/Pro-} pen-Wert für 2 als für 1.

Methylierte Butadiene, die sowohl als Dien- wie En-Komponenten wirken (Tab. I, II), weisen in der Regel andere R_{Dien/En}-Werte auf. So verhält sich 2 hinsichtlich Butadienen, in welchen C-Atome Organylreste tragen, vielfach enophiler als hinsichtlich eines 3/2-Gemischs von Butadien/Propen, d.h. die R_{Dien/En}-Werte liegen dann unter 100 (z.B. $\mathbf{2}$ + Isopren: (2400/1 + 290/1):(420/3) = 19; $\mathbf{2}$ + DMB: (770/2):(140/6) = 17; **2** + trans,trans-Hexadien: (4.4/2):(0.93/6) = 14; **2** + *cis,trans*-Hexadien: (0.015/2):(0.39/3 + 0.06/3) = 0.05). Analoges beobachtet man im Falle von 1 [8] (der R_{Dien/En}-Wert für Isopren ist im Falle von 2 (19) viermal höher als im Falle von 1 (ca. 4.8)). Andererseits setzt sich 2 (wie 1) mit trans-1,3-Pentadien ausschließlich zu Diels-Alder-Produkten um (vgl. Tab. II sowie [8]).

[2+2]-Cycloadditionstendenz von 1 und 2: Einen Sonderfall stellt die Reaktion von 2 mit cis-1,3-Pentadien dar, die zusätzlich zu Diels-Alder- und En-Reaktionsprodukten auch zum [2+2]-Cycloaddukt 13 (Tab. I) führt. Offensichtlich ist hier die Diels-Alder-Reaktion aufgrund konformativer Effekte, die En-Reaktion aufgrund sterischer Effekte so stark gehemmt, daß die [2+2]-Cycloaddition, deren Ablauf im vorliegenden Falle elektronisch durch eine Vinylgruppe begünstigt wird, mit der [4+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion konkurrieren kann. In der Tatsache, daß 1 mit cis-1,3-Pentadien ausschließlich zum [2+2]-Cycloaddukt abreagiert [8], kommt die – verglichen mit der GeC-Doppelbindung – höhere Polarität der

SiC-Doppelbindung zum Ausdruck, die eine [2+2]-Cycloaddition – falls diese nach einem Ionenstufenmechanismus abläuft [5] – begünstigt. Ganz allgemein weisen offensichtlich Germaethene eine kleinere [2+2]-Cycloadditionstendenz auf als Silaethene. So cycloaddiert sich etwa Methylvinylether CH₂=CHOMe leichter an 1 als an 2 [14]. In entsprechender Weise sollte die Dimerisierung von 1 rascher als die von 2 erfolgen, was zu überprüfen ist.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Die Darstellung der Quelle von 2 [14] wurde wie folgt abgeändert. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.507 g (1.17 mmol) Me₂Ge(OPh)-CBr(SiMe₃)₂ [14] in 27 ml Ether wurden im Laufe von einer halben Stunde 1.17 mmol nBuLi in 5 ml Ether getropft. Man kondensiert Et₂O und gebildetes BuBr bei -78°C im Hochvakuum ab, löst verbliebenes Me₂Ge(OPh)-CLi(SiMe₃)₂ in -50°C kaltem tBuC₆H₅ und tropft die gekühlte Lösung zu einer auf 100°C erhitzten Lösung von 0.456 g (2.56 mmol) Anthracen in 20 ml tBuC₆H₅. Laut ¹H-NMR-Spektrum der abgekühlten Lösung kommt es zur Bildung von 50% 2-Quelle, 43% 2-Dimerem, 5% Me₂Ge(Bu)-CH(SiMe₃)₂, 2% Me₂-Ge(OPh)-CH(SiMe₃)₂ (Identifizierung letzterer Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben). Man tropft 0.3 ml Me₃SiCl zur Lösung, rührt 1 h, kondensiert tBuC₆H₅, Me₃SiCl und Me₃-SiOPh bei 30°C im Ölpumpenvakuum ab, nimmt in 8 ml Benzol auf, frittet LiBr ab, gibt zur auf 4 ml eingeengten Lösung 1.5 ml MeOH/2.5 ml tBuOMe und frittet das nach einigen Stunden ausgefallene Anthracen und 2-Dimere ab. Die Trennung des Reaktionsgemischs erfolgte durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase. Retentionszeiten 7.0 min (Anthracen), 11.4 min (2-Quelle), 41.6 min (2-Dimer).

9,10-Dihydro-9,10-[11,11-dimethyl-12,12-bis-(trimethylsilyl)-11-germaethano]anthracen (2-Quelle), farbloser Festkörper, Schmp. 136°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆, iTMS): δ = -0.102 (s; 2 SiMe₃), 0.232 (s; GeMe₂), 3.66 (s; GeCH), 4.69 (s; CCH), 6.9–7.1 (m; =CH-); (CDCl₃, iTMS): δ = -0.212 (s; 2 SiMe₃), 0.240 (s; GeMe₂), 3.93 (s; GeCH), 4.71 (s; CCH), 6.9–7.2 (m; =CH-). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 2.19 (GeMe₂), 3.96 (2 SiMe₃), 13.57 (Si₂C), 42.38 (GeCH), 50.19 (CCH), 124.0/124.5/125.6/126.5 (8 =CH-), 142.1/143.2 (4 =C<). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl₃, eTMS): δ = 3.487 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 440 (M⁺).

Zur Verfügung standen Propen, Isobuten, Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, *cis*- und *trans*-Pentadien, *cis*, trans- und trans,trans-Hexadien, Allylbenzol. Bezüglich der Umsetzung von 2 mit Butadien, DMB, Propen, Isobuten vgl. Lit. [14].

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 aufgenommen. Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 mm x 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml/min; Detektion UV bei 230 nm, Refraktometrie). – Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M⁺- sowie der Bruchstückpeaks massenspektrometrisch (Varian CH7) überprüft.

Umsetzung der 2-Quelle mit Toluol

Verwendet man Toluol anstelle von tBuC₆H₅ als Lösungsmittel für die Bildung der 2-Quelle (Me₂-Ge(OPh)-CBr(SiMe₃)₂/nBuLi/Anthracen bei 100 °C; vgl. Einleitung des Exp. Teils), so entstehen laut ¹H-NMR-Spektrum 36% (22), 34% 2-Quelle, 18% **2**-Dimeres, 6% Me₂Ge(OPh)-CH(SiMe₃)₂ und 6% Me₂Ge(Bu)-CH(SiMe₃)₂ (Identifizierung letzterer Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben). Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgte durch HPLC mit MeOH und/ oder tBuOMe als mobiler Phase (0-5 min: 95% MeOH/5% tBuOMe, 5-15 min mit Gradient auf 70% MeOH/30% tBuOMe, 15-25 min. mit Gradient auf 95% MeOH/5% tBuOMe): Retentionszeit 8 min. (2-Quelle und 22). Nachtrennung durch HPLC mit Acetonitril als mobiler Phase: Retentionszeit 12.8 min (2-Quelle), 14.8 min (22). – Anmerkung: Da die in Toluol gelöste 2-Quelle bei 100°C nicht in meßbaren Zeiten unter Bildung von 22 zerfällt, entstehen 22 und die 2-Quelle offensichtlich gleichzeitig durch Einwirkung des aus Me₂Ge(OPh)-CLi(SiMe₃)₂ erzeugten ethens 2 auf Toluol bzw. Anthracen.

Benzyldimethylgermyl-bis(trimethylsilyl)methan (22), farblose Flüssigkeit. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.659 (s; Si₂CH), 0.137 (s; 2 SiMe₃), 0.185 (s; GeMe₂), 2.30 (s; CH₂), 6.99–7.03 (m; o-/p-CH von Ph), ? (m-CH von Ph); (CDCl₃, iTMS): δ = -0.615 (s; Si₂CH), 0.095 (s; 2 SiMe₃), 0.122 (s; GeMe₂), 2.29 (s; CH₂), 6.95/6.97/7.19 (m/m/m; o-/p-/m-CH von Ph).- 13 C{ 1 H}-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 0.24 (GeMe₂), 2.80 (Si₂C), 3.15 (2 SiMe₃). 28.52 (GeCH₂), 123.9/127.9/128.1/141.0 (p-/o-/m-/i-C von Ph). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.525 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 339 (M⁺ - CH₃).

Umsetzung der 2-Quelle mit 2-Methyl-1,3-butadien

Eine Lösung von 0.066 g (0.15 mmol) 2-Quelle und 0.132 ml (1.32 mmol) Isopren in 0.5 ml C₆D₆ wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 3 d auf 130°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum tritt vollständige Umsetzung zu 6 (78%), **7** (9%), **8** (8%) und **9** (5%) ein. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Versetzen des Rests mit 0.5 ml C₆H₆, 1.5 ml tBuOMe und 0.5 ml MeOH, erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH und/oder tBuOMe als mobiler Phase (0-11 min: 100% MeOH; 11-30 min mit Gradient auf 77% MeOH/ 23% tBuOMe; 30-35 min mit Gradient auf 100% MeOH): Retentionszeiten 9.0 min (8), 12.2 min (6, 7), 30.2 min (9). Nachtrennung des Gemischs aus 6 und 7 durch HPLC mit 98% MeOH/2% H₂O als mobiler Phase: Retentionszeiten 17 min (7), 18 min (6).

1,1,3-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (6), farbloser Festkörper, Sdp. 60°C/HV. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.114 (s; 2 SiMe₃), 0.291 (s; GeMe₂), 1.16 (s; GeCH₂), 1.70 (s; CH₃), 2.23 (m; CCH₂), 5.48 (m; =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.95 (GeMe₂), 1.57 (2 SiMe₃), 4.02 (GeSi₂C), 21.03 (GeCH₂), 27.40 (CCH₂), 28.01 (CH₃), 123.4 (=CH-), 136.9 (= CCH₃). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 3.056 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

C₁₄H₃₂Si₂Ge (329.2) Ber. C 51.1 H 9.8% Gef. C 49.8 H 9.5%.

1,1,4-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (7), farbloser Festkörper, Sdp. 60°C/HV. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.138 (s; 2 SiMe₃), 0.291 (s; GeMe₂), 1.29 (m; GeCH₂), 1.70 (s; CH₃), 2.29 (s; CCH₂), 5.61 (m; =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.31 (GeMe₂), 1.77 (2 SiMe₃), 4.57 (GeSi₂C), 16.57 (GeCH₂), 26.73 (CH₃), 32.40 (CCH₂), 123.6 (=CH-), 135.6 (=CCH₃). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 3.317 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

2,2-Dimethyl-4-methylen-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-germa-5-hexen (8), farblose Flüssigkeit. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.637 (s; GeSi₂CH), 0.138 (s; 2 SiMe₃), 0.301 (s; GeMe₂), 1.99 (s; GeCH₂); 4.83/4.91 (s/s; =CH₂), 4.99/5.15 (d/d; 3 *J* = 10.5/16.9 Hz; =CH₂), 6.35 (m; =CH-). – 13 C { 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.36 (GeMe₂), 3.25 (GeSi₂C), 3.32 (2 SiMe₃), 23.71 (GeCH₂), 113.8/114.6 (2 =CH₂), 140.4 (=CH-), 145.1 (=C<). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.533 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

3-[2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-germa-propyl]-1,1-dimethyl-6,6-bis(trimethyl-silyl)-1-germa-3-cyclohexen (9), farblose Flüssigkeit, Sdp.130°C. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.606 (s; Si₂CH), 0.142/0.172 (s/s; 2 SiMe₃/2 SiMe₃), 0.349/0.387 (s/s; GeMe₂/GeMe₂), 1.34 (s; GeCH₂; Ring), 1.84 (s; GeCH₂), 2.31 (d, 3J = 5.9 Hz; CCH₂), 5.45 (m; =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.20 (GeMe₂; Ring), 1.69 (2 SiMe₃; Ring), 1.81 (GeMe₂), 3.23/3.75 (Si₂C/Si₂C), 3.37 (2 SiMe₃), 22.65 (GeCH₂; Ring), 27.58 (CCH₂; Ring), 34.73 (GeCH₂), 121.6 (=CH-), 139.1 (=C<). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 3.193 (2 SiMe₃; Ring), 0.560 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 590 (M⁺).

C₂₃H₅₆Si₄Ge₂ (590.2) Ber. C 46.8 H 9.6%, Gef. C 48.3 H 9.8%.

Umsetzung der **2-**Quelle mit trans-1,3-Pentadien

Eine Lösung von 0.039 g (0.09 mmol) **2**-Quelle und 0.095 ml (0.95 mmol) *trans*-1,3-Pentadien in 0.5 ml C₆D₆ wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 3 d auf 130°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum tritt vollständige Umsetzung zu **10** (96%) und **11** (4%; Identifizierung s.unten) ein. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Versetzen des Rests mit 0.5 ml C₆H₆, 0.4 ml *t*BuOMe und 0.2 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit 12.1 min (**10**).

1,1,5-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (10), farbloser Festkörper, Sdp. 60°C/HV. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.188/0.209 (s/s; 2 SiMe₃), 0.253/0.354 (s/s; GeMe₂), 1.21 (m; GeCH₂), 1.22 (d, 3J = 7.3 Hz; CH₃), 2.62 (m; CCH), 5.45/5.80 (m/m; 2 =CH-). Crosspeaks im 1 H- 1 H-korrelierten 2D-NOESY: CCH bzw. CH₃ mit Me₃Si; CH₃ mit =CH- (δ = 5.45). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.56/2.19 (GeMe₂), 3.33/5.12 (2 SiMe₃), 12.71 (GeSi₂C), 17.49 (GeCH₂), 23.71 (CH₃), 33.80 (CCH), 129.7/137.6 (2 =CH-). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.121/1.712 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

C₁₄H₃₂GeSi₂ (329.2) Ber. C 51.1 H 9.8%, Gef. C 52.7 H 9.9%.

Umsetzung der 2-Quelle mit cis-1,3-Pentadien

Eine Lösung von 0.066 g (0.15 mmol) **2**-Quelle und 0.093 ml (1.01 mmol) *cis*-1,3-Pentadien [5] in 0.5 ml C₆D₆ wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 10 d auf 130°C erhitzt.

Laut ¹H-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung zu **10** (21%), **11** (23%), **12** (39%) und **13** (17%). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Versetzen des Rests mit 0.5 ml C₆H₆, 0.8 ml *t*BuOMe und 0.4 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 7.9 min (**12**), 9.9 min (**13**) und 12.3 min [**10** (Identifizierung s.oben) und **11**].

1,1,2-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (11), farbloser Festkörper (Identifizierung im Gemisch mit 10). -¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.096/0.132 (s/s; 2 SiMe₃), 0.229/0.294 (s/s; GeMe₂), 1.48 (m; GeCH), 1.05 (d, ${}^{3}J$ = 7.6 Hz; CH₃), 2.10/2.26 (m/m; CH₂), 5.65 (m; 2 =CH-). - 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -2.33/0.00 (GeMe₂), 1.64/2.07 (2 SiMe₃), 5.47 (GeSi₂C), 21.56 (GeCH), 16.02 (CH₃), 27.31 (CCH₂), 128.2/137.4 (2 =CH-). - 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 2.097/3.413 (2 SiMe₃).

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-germa-4-penten (12), farblose Flüssigkeit. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.306 (s; GeSi₂CH), 0.126 (s; 2 SiMe₃), 0.275 (s; GeMe₂), 2.91 (m; GeCH), 4.91 (m; 2 =CH₂), 5.83 (m; 2 =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -1.37 (GeMe₂), -0.12 (GeSi₂C), 3.28 (2 SiMe₃), 44.17 (GeCH), 111.3 (2 =CH₂), 138.0 (2 =CH-). - 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.643 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-(cis-propenyl)-1-germacyclobutan (13), farb-loser Fest-körper. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.174/0.281 (s/s; 2 SiMe₃), 0.437/0.461 (s/s; GeMe₂), 1.57 (d/d′, J = 6.9/1.7 Hz; CH₃), 1.65/1.77 (m/m; GeCH₂), 3.89 (m; CCH), 5.22/5.83 (m/m; 2 =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.20/4.08 (GeMe₂), 2.56/4.62 (2 SiMe₃), 13.22 (CH₃), 29.07 (GeCH₂), 30.35 (GeSi₂C), 37.79 (CCH), 120.0 (=CH-), 138.5 (= CH-). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -1.578/1.438 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 330 (M⁺).

Umsetzung der **2-**Quelle mit trans,trans-2,4-Hexadien

Eine Lösung von 0.033 g (0.075 mmol) **2**-Quelle und 0.086 ml (0.75 mmol) *trans,trans*-2,4-Hexadien in 0.5 ml C_6D_6 wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 3.5 d auf 130° C erhitzt. Laut 1 H-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung zu **14** (83%) und **16** (17%). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Versetzen des Rests mit 0.5 ml C_6H_6 , 0.8 ml tBuOMe und 0.4 ml MeOH, erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Reten-

tionszeiten 8.5 min (**16**) und 14.0 min (**14**; Vorlage mit 0.2 ml einer 0.01%igen Lösung des Antioxidans 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol in MeOH versetzt).

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-germa-trans-4-hexen (**16**), farblose Flüssigkeit. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.324 (s; Si₂CH), 0.143 (s; 2 SiMe₃), 0.293/0.296 (s/s; GeMe₂), 1.63 (m; CH₃), 2.87 (m; GeCH), 4.94 (m; =CH₂), 5.30/5.52/5.85 (m/m/m; 3 =CH-). – 13 C[1 H]-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -1.21 (GeMe₂), 0.15 (GeSi₂C), 3.30/3.32 (2 SiMe₃), 18.14 (CH₃), 42.65 (GeCH), 110.9 (=CH₂), 122.4/130.5/138.8 (3 =CH). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.627 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 343 (M⁺ - H).

1,1-cis-2,5-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (14), farbloser Festkörper. – 1 H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.191/0.202 (s/s; 2 SiMe₃), 0.288/0.290 (s/s; GeMe₂), 1.13 (d, 3J = 7.6 Hz; GeCCH₃), 1.26 (d, 3J = 7.1 Hz; CCCH₃), 1.50 (m; GeCH), 2.47 (m; CCH), 5.42/5.57 (m; 2 = CH-) – 13 C{ 1 H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -1.25/1.09 (GeMe₂), 3.27/5.57 (2 SiMe₃), 13.31 (GeSi₂C), 15.43/23.09 (2 CH₃), 22.42 (GeCH), 34.30 (CCH); 135.3/137.0 (2 = CH-). – 29 Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.204/1.932 (2 SiMe₃) – MS: m/z = 344 (M⁺).

Umsetzung der **2-**Quelle mit cis,trans-2,4-Hexadien

Eine Lösung von 0.066 g (0.15 mmol) **2**-Quelle und 0.174 ml (1.53 mmol) cis,trans-2,4-Hexadien (mit TCNE vom trans,trans-Isomeren befreit [24]) in 0.5 ml C_6D_6 wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 3.5 d auf 130° C erhitzt. Laut 1 H-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung zu **17** (84%), **16** (13%; Identifizierung s.oben), **15** (3%) und **14** (<0.4%; Identifizierung s.oben). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Versetzen des Rests mit 0.5 ml C_6H_6 , 1.0 ml tBuOMe und 0.5 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 8.7 min [**17**, **16** (Identifizierung s. oben)] und 14.1 min (**15**).

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-germa-cis-4-hexen (17; Identifizierung im Gemisch mit 16). – 1 H-NMR (C ₆D₆, iTMS): δ = -0.313 (s: Si₂CH), 0.144/0.157 (s/s; 2 SiMe₃), 0.294/0.296 (s/s: GeMe₂), 1.56 (m; CH₃), 3.24 (m; GeCH), 4.92 (m; =CH₂), 5.41/5.51/5.82 (m/m/m; 3 =CH-). – 13 C{ 1 H}-NMR (C ₆D₆, iTMS): δ = -1.30/-1.24 (GeMe₂), -0.02 (GeSi₂C), 3.26/3.28 (2 SiMe₃). 13.78 (CH₃), 37.85 (GeCH), 110.7 (=CH₂), 120.9/129.8/138.9 (3 =CH-). – 29 Si-NMR (C ₆D₆, eTMS): δ = 0.559 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 329 (M+ - CH₃).

1,1-trans-2,5-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-germa-3-cyclohexen (15), farbloser Festkör-

Tab. III. Bestimmung relativer Geschwindigkeiten der Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen von **2** mit Propen, Butadien und Butadienderivaten (But = Butadien, DMB = 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopr. = 2-Methyl-1,3-butadien, *t*Pen = *trans*-1,3-Pentadien, *c*Pen = *cis*-1,3-Pentadien, *tt*Hex = *trans*-2,4-Hexadien, *ct*Hex = *cis*, *trans*-2,4-Hexadien). Bezüglich der Produkte vgl. Tab. I.

Olefine Dien I/Dien II	2: Dien I:Dien II 23 °C	Stöchiometrie Dien I:Dien II 80 °C	Molverhältnis von gebildeten Produkten aus Dien I zu Produkten aus Dien II
DMB/tPen	1:5.06:3.11	1:0.31	7.31(4):1.31(5) zu 1.00(10):0.037(11)
But/tPen	1:5.68:11.73	1:2.07	1.43(3) zu $1.00(10):0.037(11)$
Isopr./tPen	1:1.91:19.61	1:12.00	0.59(6):0.07(7):0.10(8) zu $1.00(10):0.037(11)$
DMB/ttHex	1:6.40:84.61	1:15.73	11.05(4):1.98(5) zu $1.00(14):0.21(16)$
ttHex/ctHex	1:7.66:60.56	1:8.72	34.79(14):7.33(16) zu 1.00(15):4.16(16):26.97(17)
ctHex/cPen	1:2.93:25.46	1:7.65	0.089(15):0.37(16):2.41(17) zu
			1.26(10):1.34(11):2.32(12):1.00(13)
DMB/Propen	1:2.36:28.24	1:12.82	4.07(4):0.73(5) zu 1.00(18)

per. – ¹H-NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = 0.186/0.239 (s/s; 2 SiMe₃), 0.247/0.329 (s/s; GeMe₂), 1.02 (d, ³*J* = 7.6 Hz; GeCCH₃), 1.17 (d, ³*J* = 7.3 Hz; CCCH₃), 1.51 (m; GeCH), 2.74 (m; CCH), 5.40/5.66 (m/m; 2 =CH-). – ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6 , iTMS): δ = -3.51/1.19 (GeMe₂), 3.42/5.22 (2 SiMe₃), 15.31 (GeSi₂C), 17.23/24.18 (2 CH₃), 22.73 (GeCH), 33.45 (CCH), 136.6/136.8 (2 =CH-). – ²⁹Si-NMR (C_6D_6 , eTMS): δ = 5.954/7.380 (2 SiMe₃). – MS: m/z = 344 (M⁺).

Umsetzung der 2-Quelle mit 3-Phenylpropen

Eine Lösung von 0.022 g (0.05 mmol) **2**-Quelle und 0.062 ml (0.50 mmol) 3-Phenylpropen \equiv Allylbenzol in 0.5 ml C_6D_6 wird in einem abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 3 d auf 130°C erhitzt. Laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ vollständige Umsetzung zu **22** (100%). Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile.

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-5-phenyl-2-germa-trans-4-penten (21). – 1 H-NMR (6 D₆, iTMS): δ = -0.630 (s; Si₂CH), 0.134 (s; 2 SiMe₃), 0.288 (s; GeMe₂), 1.89 (d, 3 *J* = 7.3 Hz; GeCH₂), 6.25 (m; =CHCH₂), 6.31 (d, 3 *J* = 15.9 Hz; =CHPh), ? (p/m-CH von Ph), 7.30 (m; o-CH von Ph). – 13 C[1 H}-NMR (6 D₆, iTMS): δ = 0.68 (GeMe₂), 2.35 (GeSi₂C), 3.12 (2 SiMe₃), 26.16 (GeCH₂),

126.7/128.9 (-CH=CH-), 126.0/128.4/128.8/138.8 (o-/p-/m-/i-C von Ph). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 0.605$ (2 SiMe₃). - MS: m/z = 365 (M⁺ - CH₃).

Thermolyse der **2-**Quelle in Anwesenheit zweier Fänger

Lösungen von 17.5 mg (0.04 mmol) **2**-Quelle/ Dien I/Dien II (bzw. Propen) in je $0.6 \text{ ml } C_6D_6$ werden in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren 3 bis 5 d auf 130°C erhitzt, wobei die Bestimmung der gelösten Anteile der Diene (des Propens) bei 80°C (Werte jeweils bezogen auf Dien I \equiv 1), die der Produkte P I aus Dien I bzw. P II aus Dien II (bzw. Propen) bei Raumtemperatur durch Integration geeigneter ¹H-NMR-Signale erfolgte (vgl. Tab. III). Hieraus errechnet sich die relative Geschwindigkeit RG_{rel} der Bildung eines Produkts P I des Diens I hinsichtlich eines Produkts P II des Diens II gemäß: RG_{rel.} (Dien I): $RG_{rel.}$ (Dien II) = (P I) : (P II/ Dien II bei 80°C) (z.B. RG_{rel.} für Reaktion von 2 mit DMB und trans-Pentadien zu 4 und 10: 7.31:(1/0.31) =2.27:1).

Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

- [1] 106. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Zugleich 48. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 105. (47.) Mitteilung: N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, J. Organomet. Chem. (1996), im Druck.
- [2] N. Wiberg, in (Herausg. N. Auner, J. Weis): Organosilicon Chemistry II, S. 367, VCH, Weinheim (1995).
- [3] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, Z. Naturforsch. 42b, 1055, 1062 (1987).
- [4] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, Chem. Ber. 119, 3498 (1986).
- [5] N. Wiberg, G. Fischer, K. Schurz, Chem. Ber. 120, 1605 (1987).
- [6] N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, Chem. Ber. 124, 769 (1991).
- [7] N. Wiberg, S. Wagner, G. Fischer, Chem. Ber. 124, 1981 (1991).
- [8] N. Wiberg, S. Wagner, Z. Naturforsch. 515b, 629 (1996).
- [9] J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 779 (1980).
- [10] H.M.R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 556 (1969); W. Oppolzer, V. Snieckus, Angew. Chem. 90, 506 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 476 (1978); G.V. Boyd in Hrsg. S. Patai: The Chemistry of Double Bonded Functional Groups, S. 477, John Wiley, London, (1989).
- [11] K.N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975) und dort zit. Lit.
- [12] R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [13] Vgl. J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, Chem. Rev. 90, 283 (1990) und dort zit. Lit.
- [14] N. Wiberg, Ch.-K. Kim, Chem. Ber. **119**, 2966, 2980 (1986).

- [15] Die Ergebnisse unserer Untersuchungen im Zusammenhang mit der Reaktion von Stannaethenen >Sn=C< mit Propen, Butadien und deren Methylderivaten werden in einer eigenen Veröffentlichung (N. Wiberg, S. Wagner, in Vorbereitung) mitgeteilt.</p>
- [16] G. Preiner, Doktorarbeit, S. 173, Univ. München (1979).
- [17] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, Chem. Ber. 114, 3505, 3518 (1981).
- [18] Das Verzweigungsverhältnis Diels-Alder-/En-Reaktion ist temperaturabhängig und wächst im Falle der Umsetzung von 2 mit DMB (Bildung von 4 und 5) erwartungsgemäß so, daß der Anteil des En-Produkts (Minderprodukt) steigt, und zwar von ca. 11:1 bei -40°C auf ca. 6:1 bei 130°C.
- [19] K.N. Houk, Y. Li, J.D. Evanseck, Angew. Chem. 104, 711 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 682 (1992).
- [20] G. Trinquier, J.C. Barthelat, J. Satgé, J. Am. Chem. Soc. 104, 5931 (1982).
- [21] In Richtung Ethen, Silaethen, Germaethen wächst gemäß Abb. 1 die Energie des π-Molekülorbitals, entsprechend einer Abnahme der Dissoziationsenergie des π-Anteils der CC-, SiC-, GeC-Doppelbindungen von 270 über 160 nach 130 kJ/mol [22].
- [22] R.S. Grev, Adv. Organomet. Chem. **33**, 125 (1991).
- [23] a) S.D. Kahn, C.F. Pau, L.E. Overman, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 108, 7381 (1986); P.V. Alston, R.M. Ottenbrite, J. Org. Chem. 40, 1111 (1975); O. Eisenstein, J.M. Lefour, N.T. Ahn, Tetrahedron 33, 523 (1977);
 - b) H.U. Wagner, Institut für Organische Chemie der Universität München, unveröffentlicht (AM1 Rechnung mit dem Programm Interchem, P. Bladon, Quantum Chemistry Program Exchange Nr. 626, Version 1994).
- [24] C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, A. Friege, R. Sustmann, Chem. Ber. 113, 1663 (1980).