

1, 1-Dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl- 1-silacyclopenta-2, 4-diene의 합성

孔永健[†] · 朱完結^{*}

경기대학교 이과대학 화학과

^{*}성균관대학교 이과대학 화학과

(1986. 5. 26 접수)

Synthesis of 1, 1-Dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)- 3, 4-diphenyl-1-silacyclopenta-2, 4-diene

Young Kun Kong[†] and Wan-Chul, Joo^{*}

Department of Chemistry, Kyung Gi University, Suwon 170, Korea

^{*}Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Seoul 110, Korea

(Received May 26, 1986)

요 약. Phenyltrimethylsilylacetylene 과 리튬의 반응으로 부터 1, 4-bis(trimethylsilyl)-2, 3-diphenyl-1, 4-butadiene dianion 이 형성되었다. 이 반응생성물과 dichlorodimethylsilane 을 반응시키면 1, 1-dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl-1-silacyclopenta-2, 4-diene 이 얻어졌다. 이와함께 분리된 1, 4-bis(trimethylsilyl)-2, 3-diphenyl-1, 3-butadiene 은 알칼리 매질에서 가수분해되어 생성된 화합물로 보인다.

ABSTRACT. From the reaction of phenyltrimethylsilylacetylene with lithium, 1, 4-bis(trimethylsilyl)-2, 3-diphenyl-1, 4-butadiene dianion was formed. The reaction of dianion with dichlorodimethylsilane affords 1, 1-dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl-1-silacyclopenta-2, 4-diene. In addition 1, 4-bis(trimethylsilyl)-2, 3-diphenyl-1, 3-butadiene was isolated. It seems to be hydrolyzed product in alkali medium.

1. 서 론

최근에 1-silacyclopentadiene 계열이 silylene 생성의 출발물질로서¹⁻⁴, silabenzene 합성의 반응물질로서⁵, 또는 전이금속 카르보닐 화합물과의 π -착물 생성반응물질로서^{6,7} 흥미를 끌고 있다. 따라서 1-silacyclopentadiene 계열 합성방법이⁸⁻¹¹ 다양하게 시도되었지만 어느 방법이든 일반화 될 수 없는 제한성이 있다고 할 수 있다.

Diphenylacetylene 을 출발물질로 하여 알칼리 금속과 반응시켜 butadiene dianion 을 생성시킨 후 dichlorosilane 으로 고리화 반응시키는 방

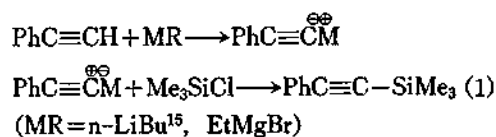
법^{1,14}이 있지만 이 방법도 역시 disubstituted acetylene 에 국한되어 있다.

Kumada 등은 polysilane 과 disubstituted acetylene 을 광분해시켜 얻은 1-silacyclopentadiene 을 다시 disubstituted acetylene 과 광분해시켜서 1-silacyclopentadiene 을 합성하는 방법을¹¹⁻¹⁴ 보고하고 있다. 따라서 이와같은 광분해 방법에 의존하지 않고 phenyltrimethylsilylacetylene 을 출발 물질로하여 기존의 잘 알려진 방법으로 2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl-1-silacyclopenta-2, 4-diene 이 얻어질 수 있는지를 시도하였으며 이 물질은 유소의 빈 d 궤도와 고리에 있는

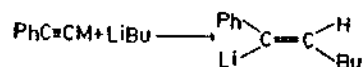
π -전자들과의 상호관계를 연구하는 좋은 모델이 될 것이다.

2. 결과 및 고찰

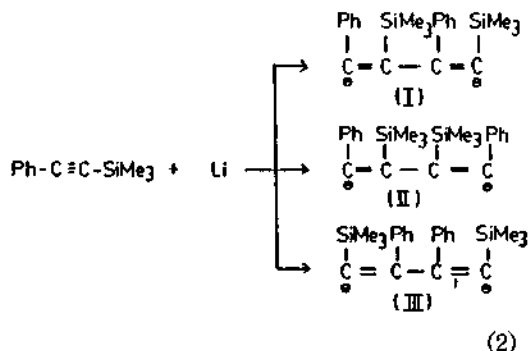
2,5-Bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene 을 얻기 위하여 우선 phenyltrimethylsilylacetylene 을 합성하였다.



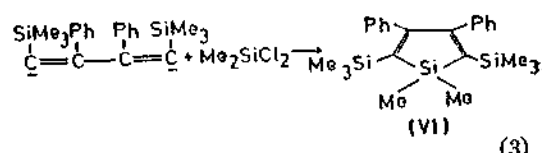
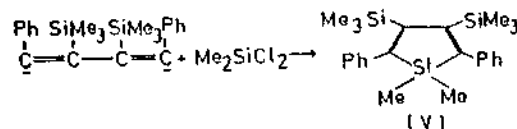
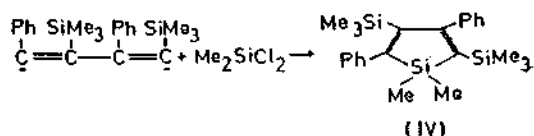
반응 (1)에서 MR 이 EtMgBr 의 경우 75% 정도의 가장 좋은 수율을 보였으며 n-LiBu 경우 수율이 60%로 낮아지는 것은 다음과 같은 부반응이 원인이 되고 있는 것 같다.



Phenyltrimethylsilylacetylene 은 disubstituted acetylene 이므로 Gilman 등이 보고한 1,4-butadienyl dianion 형성이 가능할 것이지만 diphenylacetylene 처럼 대칭되지 않으므로 이합체화 반응을 할때 머리-머리, 머리-꼬리 및 꼬리-꼬리에 의한 (2)와 같은 반응물 이성체가 생성될 것이 예상되며 더 나아가서 이 반응물에 대한 트란스-, 시스-구조에 대한것을 감안하면 최소한 6가지 이성체가 예상된다.



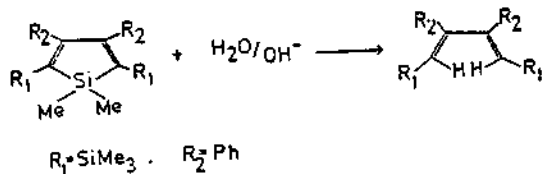
1,4-Butadiene dianion 중에서 시스형으로 존재하는 것만이 dimethyldichlorosilane 과 반응하여 1-silacyclopenta-2,4-diene 을 형성하게 될 것이다.



반응 (3)에서 얻어진 짙은 갈색 고체의 반응물 짙은 $M^+ = 406$ 및 IR 에서 $\nu_{\text{Si-CH}_3} = 1250\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1580\text{cm}^{-1}$ 이고 $^1\text{H-NMR}$ 에서 $\delta_{\text{Si-CH}_3} = -0.3\text{ppm}$, $\delta_{\text{Si-CH}_3}(\text{ring}) = 0.25\text{ppm}$ 에서 각각 단일선이므로 대칭적이라고 판단되므로 V 또는 VI 의 화합물일 것으로 예상되며 또한 1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene 의 $\lambda_{\text{max}} = 260\text{nm}$ 인데 이 물질의 $\lambda_{\text{max}} = 262\text{nm}$ 이므로 이를 뒷받침하여 준다. 다만 V 또는 VI 이 성체중 어느것이냐에 관해서는 단결정의 X-선 구조결정에 의존할 수 밖에 없지만 trimethylsilyl 기가 굉장히 크므로 입체장애를 고려할 때 2,5-위치에 trimethylsilyl 기가 치환된 VI 의 구조가 타당성이 있다고 생각된다.

이 반응에서 얻어진 무색침상 결정물질은 $M^+ = 350$, IR 에서 $\nu_{\text{Si-CH}_3} = 1242\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1550\text{cm}^{-1}$, $^1\text{H-NMR}$ 경우 $\delta_{\text{Si-CH}_3} = -0.3\text{ppm}$, $\delta_{\text{C}=\text{CH}} = 5.47\text{ppm}$ 에서 각각 단일선이며, 적분값은 $\delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{C}=\text{CH}} : \delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 9 : 1 : 5$ (계산치 9 : 1 : 5) 이고 원소분석도 C=75.0%, H=8.6% (이론치 C=75.4%, H=8.6%)를 얻었다. 따라서 이 물질은 VI 이 다음과 같이 알칼리성하에서 가수분해한 생성물로 판단된다. 이는 1,1-dimethyl 및 1-methyl 1-chloro-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene 을 염기성 매질에서 가수분해하면 1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadiene 이 얻어지는 것은 알려져 있다¹⁶.

또한 U.V. 결과 일반적으로 trans-butadiene 의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이는 217nm 에서 cis-butadiene 의 $\pi \rightarrow$



π^* 전이는 253nm에서¹⁷ 흡수띠가 나타나는데 이 물질은 $\lambda_{\text{max}} = 259\text{nm}$ 이었으므로 *cis*-butadiene 계로 존재함을 알 수 있다.

분리한 상당량의 황갈색 점성이 큰 고분자로 판단되는 물질로서 분리되었다. 이는 고리화 할 수 없는 *cis*-, *trans*- 또는 *trans-trans* 형의 1, 4-butadiene dianion에 의한 생성물로 추측된다.

3. 실험

3.1. Phenyltrimethylsilylacetylene의 합성

(i) Phenylacetylene과 *n*-butyl lithium 및 chlorotrimethylsilane과의 반응

질소로 치환된 100ml 플라스크에 무수에테르 35ml, phenylacetylene 2.2ml(20mmol)와 15% *n*-butyl lithium 20ml(25.2mmol)을 첨가하고 교반을 시키면 서서히 용액의 색깔은 노란색에서 붉은 갈색으로 변하며 부탄기체가 발생한다. 기체발생이 끝난후 1시간 정도 교반을 계속한 후

질소 분위기에서 Me_3SiCl 2.56ml(20mmol)을 THF 5ml에 희석시킨 용액을 서서히 떨어뜨리면서 2~3시간 교반시킨다. 이 반응용액은 짙은 붉은 갈색 액체인데, 흰색 침전물 LiCl과 여과액으로 분리된다. 여과액에서 용매를 제거한 후 20mmHg에서 감압증류하면 106~108°에서 무색투명한 액체를 얻을 수 있다. 이 무색투명한 액체를 IR, ¹H-NMR 스펙트럼으로 $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ 임¹⁸이 확인되었다.

수율 2.10g (60% 이론치), 스펙트럼은 Table 1, 2, 3 참조.

(ii) Phenylacetylene과 Grignard reagent 및 chlorotrimethylsilane과의 반응

질소분위기에서 무수에테르 80ml 속에 3.89g(160mmol)을 넣고, ethylbromide 7.47ml(100mmol)을 무수에테르 20ml에 희석하여 교반하면서 서서히 떨어뜨려 Grignard 용액을 만든 다음 여기에 phenylacetylene 11ml(100mmol)을 서서히 떨어뜨리면 발열반응에 의하여 용매인 에테르가 환류하게 된다. 첨가가 끝나고 환류현상이 멈춘 후에도 약 1시간 실온에서 교반하면 연한 황색 용액이 얻어진다. 이 용액에 chlorotrimethylsilane 14.1ml(110mmol)를 질소분위기에서 서서히 떨어뜨리면 흰 침전이 생기면서 에테르

Table 1. Data from ¹H-NMR spectra and physical properties

Compound	Formula	H ⁺	M.P./D.P.	δ ppm	Solvent	Ref.
Phenyltrimethylsilylacetylene	$\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$		106-108°C, 20 mmHg (D.P.)	$\delta_{\text{Si-CH}_3} = 0.25$ (s) $\delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 7.2-7.5$ (m) Integration: $\delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 9:5$	CDCl_3	18
1, 1-dimethyl-2, 3, 4, 5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene		4:4	181-182°C (M.P.)	$\delta_{\text{Si-CH}_3} = 0.45$ (s) $\delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 6.8-7.2$ (m) Integration: $\delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 3:10$	CD_2COCD_2	1
1, 4-trimethylsilyl-2, 3-diphenyl-1, 3-butadiene		3:50	128-130°C (M.P.)	$\delta_{\text{Si-(CH}_3)} = -0.3\text{ppm}$ (s) $\delta_{\text{C=CH}} = 5.47\text{ppm}$ (s) $\delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 7.2-7.4\text{ppm}$ (m) Integration: $\delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{C=CH}} : \delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 9:1:5$	CDCl_3	
1, 1-dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl-1-silacyclopentadiene		406	173-177°C (M.P.)	$\delta_{\text{Si-CH}_3} = -0.3\text{ppm}$ (s) $\delta_{\text{Si-CH}_3} = 0.25\text{ppm}$ (s) $\delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 7.1-7.5\text{ppm}$ (m) Integration: $\delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{Si-CH}_3} : \delta_{\text{C-C}_6\text{H}_5} = 9:3:5$	CDCl_3	

Table 2. Data from I. R. spectra

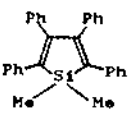
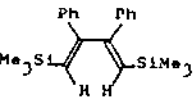
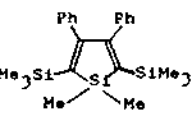
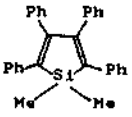
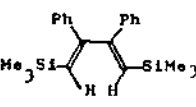
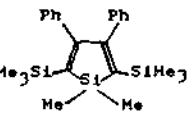
Compound	Formula	Wave number (cm ⁻¹)					Ref.
		ν_{C-H}	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C=C}$	ν_{Si-CH_3}	δ_{Si-CH_3}	
Phenyltrimethylsilyl acetylene	<chem>PhC#CSiMe3</chem>	3050(-Ph) (w) 2950(-CH ₃) (s)	2150(m)		1250(s)		18
1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene		3050(s) (-Ph) 2950(w) (-CH ₃)		1580(m)	1240(m)	830(s)	1
1,4-trimethylsilyl-2,3-diphenyl-1,3-butadiene		3060(m) (-Ph) 2950(s) (-CH ₃)		1550(s)	1242(s)	830(s)	
1,1-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-1-silacyclopentadiene		3050(m) (-Ph) 2940(w) (-CH ₃)		1610(s)	1242(s)	835(s)	

Table 3. Data from U. V. spectra

Compounds	Formula	λ_{max}	Solvent	Ref.
Phenyltrimethylsilyl acetylene	<chem>PhC#CSiMe3</chem>	266 nm	CCl ₄	18
1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene		260 nm	CCl ₄	1
1,4-trimethylsilyl-2,3-diphenyl-1,3-butadiene		259 nm	CCl ₄	
1,1-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-1-silacyclopentadiene		262 nm	CCl ₄	

가 환류하게 되며 Me_3SiCl 첨가가 끝난후 약 1 시간 더 교반시켜 준다.

이 반응 용액에 물 100ml 을 서서히 가하여 에

테르 층만을 분리한 후 $MgSO_4$ 에서 건조후 용매를 제거하고 남은 노란액체를 20mmHg 에서 감압증류하면 106~108°C 에서 반응 3.1 i)에서

와 동일한 무색 투명한 $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 액체를 얻었다.

수율 13g (75% 이론치).

3.2 Butadiene dianion과 dichlorodimethylsilane의 반응

질소로 치환된 반응용기에 무수에테르 45ml와 Li 0.21g(30mmol)을 넣고난 후 phenyltrimethylsilylacetylene 4.1ml(20mmol)을 넣고 실온에서 교반시킨다. 용액은 서서히 검은 갈색으로 변하며 2.5시간 경과되면 갈색 고체입자가 기력에 생성되기 시작하면서 점차 상당량의 침전물이 생성되며 이것은 용매에 용해성이 굉장히 적은 butadiene dianion이다. 여기에 질소분위기 하에서 dichlorodimethylsilane 1.58ml(12mmol)을 첨가하고 48시간 교반시킨 후 용매를 벤젠으로 치환하여 불용성인 염화리튬을 제거하고 남은 용액의 용매벤젠을 제거하고 벤젠:에테르=1:3 혼합용액으로 대치하여 상온에서 24시간 방치하면 무색의 침상모양의 결정이 얻어진다. 이 과정을 2~3번 반복하면 더 이상 무색침상 결정이 생기지 않는다. 이 때 무색결정을 제거한 모액에서 용매를 제거하면 갈색 고체가 얻어진다.

갈색 고체의 녹는점, IR, $^1\text{H-NMR}$, U.V, 질량 스펙트럼 자료로서 1, 1-dimethyl-2, 5-bis(trimethylsilyl)-3, 4-diphenyl-1-silacyclopenta-2, 4-diene(VI)이라고 판단된다.

수율 1.5g(32.6% 이론치), 각 스펙트럼은 Table 1, 2, 3 참조.

무색침상 결정은 IR, U.V, $^1\text{H-NMR}$, 질량 스펙트럼과 원소 분석결과 1, 4-trimethylsilyl-2, 3-diphenyl-1, 3-butadiene 임이 확인되었다.

수율 1.62g(46%이론치), 각 스펙트럼은 Table 1, 2, 3 참조. 원소분석 C=75.0%, H=8.6% (C=75.4%, H=8.6% 이론치).

본 연구는 1984~1985년 한국과학재단과 주식회사 피어리스 지원에 의하여 수행된 것이며

이에 감사의 뜻을 표합니다.

인용문헌

1. H. Gilman et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1596(1964), *ibid.*, **86**, 5584(1964).
2. S.E. Cremer et al., *J. Org. Chem.*, **47**, 1626(1982).
3. W. Ando et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3613(1978).
4. T.J. Barton et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2773(1979).
5. R.J. Hwang et al., *J. Organometal. Chem.*, **94**, C38(1975).
6. E.W. Abel et al., *J. Chem. Soc., Dalton*, 2484(1976).
7. W. Fink, *Helv. Chim. Acta.*, **57**, 167(1974).
8. D. Seyferth et al., *J. Organometal. Chem.*, **125**, C5(1977).
9. H. Sakurai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3879(1979).
10. E.E. Siefert et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2285(1980).
11. M. Ishikawa et al., *J. Organometal. Chem.*, **217**, 43(1981).
12. D. Seyferth et al., *J. Organometal. Chem.*, **135**, C37(1977).
13. Okinoshima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9263(1972).
14. W.H. Atwell and D.R. Weyenlerg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 469(1969).
15. G. Zueifel and W. Lewis, *J. Org. Chem.*, **43**, 2739(1973).
16. M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6011(1969).
17. E. Pretsch et al., "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds," P. U30, F.L. Boschke et al. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1983.
18. A.D. Petrov et al., *Chem. Zentr.*, 3841, 10723(1955).