Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 2, 1993
Printed in the Republic of Korea

실라에텐 $Cl_2Si=CHCH_2{}^tBu$의 생성과 반응성

金庸均* · 朴恩美 · 具美英 · 朴慶來† · 孫炳燁‡
동아대학교 자연과학대학 화학과
†충남대학교 약학대학 약학과
‡단국대학교 문리과대학 화학과
(1992. 8. 24 접수)

Generation and Reactivities of Silaethene $Cl_2Si=CHCH_2{}^tBu$ — Unsaturated Compounds of 14 group Elements(IX)[1] —

Chung-Kyun Kim*, Eunmi Park, Mi-Young Ku, Kyunglae Park†, and Byung-Yun Son‡
Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
†*College of Pharmacy, Chumgnam National University, Daejon 305-764, Korea*
‡*Department of Chemistry, Dankuk University, Seoul 140-714, Korea*
(Received August 24, 1992)

요 약. Lithiated 화합물인 $Cl_3SiCHLiCH_2{}^tBu$로부터 LiCl의 제거반응에 의해 생성된 준안정 반응중간체인 silaethene, $Cl_2Si=CHCH_2{}^tBu$은 propene, 2-methylpropene, 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, anthracene과 반응하여 엔반응 생성물, 2+2-, 2+4-고리화부가생성물을 생성한다. 이들을 분별진공증류법에 의해 분리하였고 분광학적으로 확인하였다.

ABSTRACT. Silaethene $Cl_2Si=CHCH_2{}^tBu$, generated as a metastable reaction intermediate by the thermal eliminatio of LiCl from lithiated compound $Cl_3SiCHLiCH_2{}^tBu$, react with propene, 2-methylpropene, 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, and anthracene to give ene-reaction product, 2+2-, and 2+4- cycloadducts. They are isolated by vacuum fractional distillation method and spectroscopically identified.

서 론

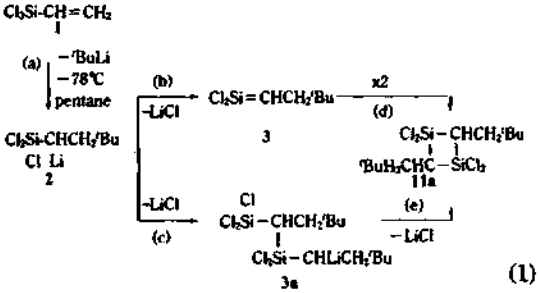
실라에텐(silaethene, silene)은 π-결합성을 가진 중간체로서 준안정(metastable)분자 상태로 존재하며[2,3a~c] 그 확인은 대부분 화학적 방법에 의존하고 있다[4a~c]. 실라에텐 3의 형성에 관한 보고는 Auner에 의해 $Cl_3SiCHCH_2$ 1과 ^{t}BuLi의 반응을 통해 얻어진 3의 이합체(dimer)를 GC/MS로 확인함으로서 시작되었으며[5a,b], 그 π-결합성에 관한 단서는 1과 ^{t}BuLi의 반응과정에 naphthalene, cyclopentadiene 유도체와의 반응으로부터 2+4-고리화첨가화합물[6a], 그리고 RC≡CR'와의 반응으로부터 2+2-고리화첨가화합물을 확인함으로서 시작되었다[7a,b].

본 연구에서는 실라에텐 3의 안정화반응에 따른 이합체 **11a**의 형성이 용매에 따라 크게 변하고 있음을 확인하였고 1과 반응물(trapping agent ; propene, 2-methylpropene, 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, anthracene)이 용해되어 있는 pentane용액에 ^{t}BuLi을 첨가하여 각 과정에서 얻어지는 반응생성물들이 2+2-, 2+4- 고리화첨가생성물과 엔반응 생성물로 확인됨으로서 3은 π-결합성을 가진 반응중간체로 존재하고 있음을 확인하였다. 3의 이합체 **11a**의 형성은 반응용매의 polarity가 증가할수록 증가했으며 pentane용액 중에서는 **11a**의 형성이 ^{1}H-NMR에 의해서는 확인되지 않았다. 3의 반응성 중 엔반응이 2+2-고리화첨가반응과 Diels-Alder 반응보다 탁월했으며, 3은 그와 유사한 모델인 $Me_2Si=CHCH_2{}^tBu$, **3b**[8]에 비해 높은 2+2-고리화첨가반응 생성물(예 : **3b**와 1,3-butadiene의 반응(40

%의 2+2-고리화첨가반응)[8], 3과 1,3-butadiene의 반응(68%의 2+2-고리화첨가반응))을 형성했고 2+4-고리화첨가반응은 3b에 비해 낮은 것으로 확인되었다. 이러한 경향성은 규소원자상에 치환된 염소원자에 의해 실라에텐의 frontier orbital의 orbital coefficient가 크게 영향을 받아 일어나는 현상으로 밝혀졌다[7a,b].

결과 및 고찰

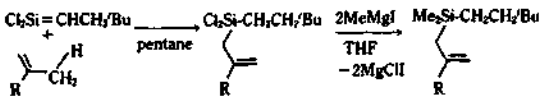
실라에텐 3의 형성. 실라에텐 $Cl_2Si=CHCH_2{}^tBu$ 3은 −78℃로 냉각된 용액상태에서 $Cl_3SiCH=CH_2$ ^tBuLi을 첨가시켜 형성된 2를 열분해(약 5℃에서 LiCl의 침전형성이 관찰됨)시켜 얻어진다. 실라에텐은 주로 이합체 형성반응(σ-결합형성)으로 알려져[2,3b~c] 있으나 실라에텐 3은 이합체 형성 뿐 아니라 수많은 1과 3의 oligomer들의 형성으로[5a,b] 진행되고 있음을 ^{1}H-NMR 및 HPLC에 의해 확인되었다(실험 참조). 이러한 경향을 밝히기 위해 반응식 (1a) 과정에 ^tBuLi을 첨가한 후 −78℃를 유지시키면서 건조되지 않은 소량의 Et_2O을 첨가시켰을 경우 $Cl_3SiCH_2CH_2{}^tBu$ 12가 얻어졌으며 또 이 과정에 1.5당량배의 ^tBuLi이 첨가되었을 경우 $^tBuCl_2SiCH_2CH_2{}^tBu$ 13이 얻어졌다. 반응식 (1) 과정을 비극성 용매인 *n*-pentane 용액에서 진행시켰을 경우 **11a**의 형성은 ^{1}H-NMR에 의해서 관찰하지 못했으며 THF/pentane(2 : 1) 용액에서의 반응에서 34%의 **11a**를 분리하였다. 그러나 1이 존재하는 pentane용액 속에 2-methylpropene 기체를 용해시켜 ^tBuLi을 −78℃에서 첨가했을 경우 **4a**의 형성만이 ^{1}H-NMR에 의해 확인되었다.



(1)

이러한 결과는 3의 형성이 비극성용매 속에서도 쉽게 이루어지고 있으나 3의 형성과정에 반응과정 (1a), (b) 그리고 (c)의 각 과정에서 형성된 불안정한 중간체인 2, 3 그리고 **3a**가 **11a**의 형성을 저해하는 인자들로 작용하여 수많은 oligomer들의 형성에 관여하게 됨을 알 수 있다. 따라서 반응식 (1)이 극성용매에서 이루어질 경우 용매분자는 donor로 작용하여 $3 \leftarrow D \rightleftarrows 3+D(D=THF)$의 평형이 용매분자에 의해서 이루어지게 되며 3의 농도가 증가하게 되어 3+3의 충돌이 증가함으로서 **11a**의 수율은 증가하게 된다(Ref. 2, 9*a*, *c* 참조). 그러나 비극성용매의 경우 3에 작용할 수 있는 donor로 1과 2가 있으며 2와 3은 반응식 (1c)의 과정을 유발하게 되고 이 과정은 이합체 혹은 oligomer의 여러 종류를 형성하게 된다. 이와 유사한 결과들은 Wiberg 등에 의해 $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ 및 $Me_2Si=C(SiMe_3)SiMe^tBu_2$ 등의 실라에텐과 $Me_2Ge=C(SiMe_3)_2$와 $Me_2Ge=NR$ 등에서도 증명되었다[9a~e]. 반응식 (1)에 의해 형성된 **11a**의 경우 *cis/trans* isomer가 존재하며[8b] 본 연구에서 isolation한 **11a**(34%)는 MeMgI에 의해 methylation하여 문헌 8(b)의 결과와 비교해보니 trans isomer만이 isolation되었음을 밝혀둔다(*Table* 1 참조).

실라에텐 3의 엔반응. 엔반응[10,9b]은 orbital conservation 반응으로서 Diels-Alder반응[11]과 매우 유사한 반응경로를 경유한다. 실라에텐 3과 propene, 2-methylpropene, 그리고 2,3-dimethyl-1,3-butadiene(DMB)와의 엔반응 생성물 **4a**, **9a**, **14a**의 수율로부터 propene이 가장 반응성이 낮은 것으로 밝혀졌다.



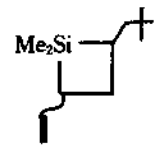
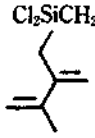
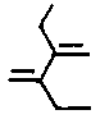
R = H(14a, 30%), Me(4a, 95%), C(Me)CH2(9a, 64%) (2)

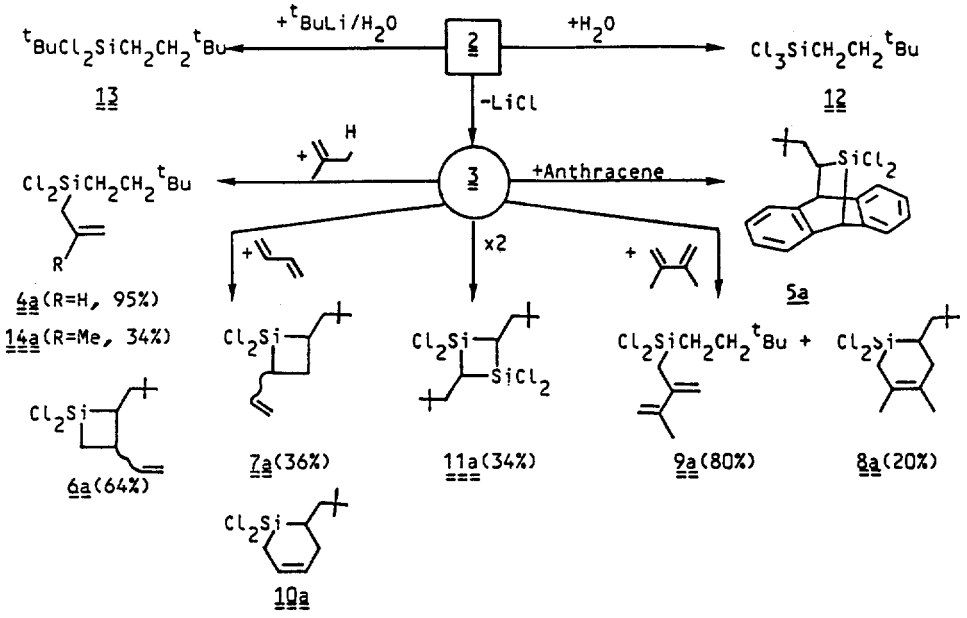
DMB의 경우 2+4-고리화첨가화합물의 형성이 엔반응 생성물의 형성보다 적은 것은 실라에텐 3의 polarity가 엔반응 형성에 크게 기여하고 있음을 증명하고 있다(Ref. 2, 9(b)~(d) 참조). 이것은 DMB와의 반응에서 실라에텐 $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$의 경우 4 : 1의 비율로 Diels-Alder 반응생성물이 엔반응 생성물에 비해 탁월하나 실라이민 $Me_2Si=NSiMe^tBu$의 경우 100%의 엔생성물을 형성하는 경우와 잘 비교된다[3e,9e]. 반응식 (2)의 과정은 비극성용매 속에서 진행하는 경우가 극성용매 속에서의 경우보다

Table 1. Spectroscopic data of **4a~9b**

a b $Cl_2SiCH_2CH^tBu$ c **4a**	**^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.91(s, 9H, ^{t}Bu), 1.12(t, 2H, a), 1.41(t, 2H, b), 1.86(s, 3H, CH_3), 2.13(s, 2H, c), 4.74, 4.84(d, 2H, CH_2=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)**; δ=14.88(a), 25.11(c), 28.89(^{t}Bu), 48.90(C_{quart}), 31.45(b), 36.20(CH_3), 48.90(C_{quart}), 112.93(CH_2=), 138.70(C=) **MASS(70 eV)**; m/z=238(M^+, 30%), 197((M-CH_2CH_3)$^+$, 5%), 183((M-CH_2CCH_2Me)$^+$, 12%), 167((M-$CH_2{}^t$Bu)$^+$, 29%), 127(($Cl_2SiHCH_2CH_2$)$^+$, 11%), 113((Cl_2SiHCH_2)$^+$, 29%), 99((Cl_2SiH)$^+$, 8%), 57((^{t}Bu)$^+$, 100%)
a b $Me_2SiCH_2CH_2{}^t$Bu c **4b**	**^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.02(s, 6H, Me_3Si), 0.47(t, 2H, a), 0.87(s, 9H, ^{t}Bu), 1.19(t, 2H, b), 1.55(s, 2H, c), 1.73(s, 3H, CH_3), 4.48, 4.59(d, 2H, CH_2=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)**; δ=−3.03(Me_2Si), 9.62(a), 25.11(c), 31.90(b), 29.04(^{t}Bu), 38.01(CH_3), 30.00(C_{quart}), 108.33(CH_2=), 144.00(C=) **MASS(70 eV)**; m/z=198(M^+, 10%), 183((M-Me)$^+$, 3%), 143((M-CH_2CH_3)$^+$, 84%), 113((M-$CH_2CCH_2CH_3$, Me_2)$^+$, 60%), 99(($Me_2SiCH_2CHCH_2$)$^+$, 32%), 85(($^tBuCH_2CH_2$)$^+$, 63%), 73((Me_3Si)$^+$, 100%), 59((Me_2Si)$^+$, 99%) **CH Analysis in %(Found/calculation)**; C%(72.42/72.62), H%(13.26/13.23)
$SiCl_2$ **5a**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.95(s, 9H, ^{t}Bu), 1.30(m, 3H, CH-CH_2), 4.20, 4.22(s, d, 2H, Benzylic,C-H), 7.18~7.44(m, 8H, Aromatic-H) (*see ref. 6(a)) **^{13}C-NMR(22.5 MHz, B_Zd_6)**; δ=27.50(CH), 30.01(^{t}Bu), 31.00(CH), 44.20(CH_2), 54.00(CH), 124.84, 126.22, 126.42, 126.53, 126.78, 127.06(Aromatics)
$SiMe_2$ **5b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.15(s, 6H, Me_2Si), 0.92(s, 9H, ^{t}Bu), 1.12~1.59(m, 3H, $CHCH_2$), 4.12(d, 2H, Benzylic C-H), 7.20(m, 8H, Aromatic H) **^{13}C-NMR(22.5 MHz, B_Zd_6)**; δ=−0.01(Me_2Si), 25.00(CH), 29.90(^{t}Bu), 31.00(CH), 43.90(CH_2), 54.00(CH), 123.80~125.70(Aromatics) **MASS(70 eV)**; m/z=320(M^+, 11%), 249((M-^{t}BuCH_2)$^+$, 4%), 191(M-^{t}BuCH_2, Me_2Si)$^+$, 4%), 178((anthracene)$^+$, 100%), 142((M-anthracene)$^+$, 9%), 85(($^tBuCH_2CH_2$)$^+$, 53%)
Cl_2Si **6a**	**^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.93(s, 9H, ^{t}Bu), 1.72, 1.73, 1.75, 1.76(dd, 2H, CH_2), 2.14, 2.16, 2.17, 2.19(q, 2H, CH_2), 1.27, 1.28, 1.29, 1.30(dd, 2H, CH_2-ring), 2.36~2.45(m, 1H, CH-ring), 5.06~5.87(m, 1H, CH=), 4.99~5.06(m, 2H, CH_2=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)**; δ=29.86(^{t}Bu), 30.66(CH_2), 38.38(CH), 42.66(CH_2), 40.83(CH), 115.40(CH_2=), 139.28(CH=)
Me_2Si **6b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.25(s, 6H, Me_2Si), 0.86(s, 9H, ^{t}Bu), 1.10~1.41(m, CH-CH_2), 4.77~5.03(m, CH_2=), 5.65~6.05(m, CH=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)**; δ=−0.75, (Me_2Si), 29.80(CH), 30.84(CH_2), 30.70(^{t}Bu), 17.97(CH_2), 41.70(CH), 112.80(CH_2=)
Cl_2Si **7a**	**^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$)**; δ=0.92(s, 9H, ^{t}Bu), 1.39, 1.40, 1.41, 1.42(dd, 2H, CH_2), 2.36~2.45(m, 1H, CH), 1.64(t, 2H, CH_2), 3.243, 3.246, 3.263, 3.266, 3.283, 3.286, 3.303, 3.036(q, d, 1H, CH), 4.90~5.06(m, 2H, CH_2), 5.78~5.85(m, 1H, CH=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)**; δ=29.73(^{t}Bu), 30.57(CH_2), 39.49(CH_2), 42.72(CH), 47.56(CH), 113.45(CH_2=), 141.40(CH=) **MASS*(70 eV)**; m/z=236(M^+, 2%), 221((M-Me^+), 10%), 182((M-$CH_2CHCHCH_2$)$^+$, 13%), 179((M-^{t}Bu)$^+$, 14%), 165((M-$CH_2{}^t$Bu)$^+$, 8%), 125(($Cl_2SiCHCH_2$)$^+$, 19%), 99((Cl_2SiH)$^+$, 10%), 57((^{t}Bu)$^+$, 100%), 54(($CH_2CHCHCH_2$)$^+$, 10%) ***mixture of 6a and 7a**

Table 1. Continued

 **7b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.30(s, 6H, Me_2Si), 0.86(s, 9H, ^{t}Bu), 1.10~1.41(m, $CHCH_2$), 4.77~5.03(m, CH_2=), 5.65~6.05(m, CH=) **^{13}C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = −4.53, 1.29(Me_2Si), 18.99(CH), 32.63(CH_2), 29.93(^{t}Bu), 42.94(CH_2), 44.08(CH), 110.43(CH_2=), 145.17(CH=) **MASS*(70 eV)** ; m/z = 196(M^+, 6%), 142((M-$CH_2CHCHCH_2$)$^+$, 64%), 139((M-^{t}Bu)$^+$, 76%), 111((M-^{t}Bu, CH_2CH_2)$^+$, 33%), 97((M-^{t}BuCH_2, CH_2CH_2)$^+$, 36%), 85($Me_2SiCHCH_2^+$, 100%), 73(Me_3Si^+, 56%), 59(Me_2Si^+, 85%) ***mixture of 6b and 7b**
$Cl_2SiCH_2CH_2{}^tBu$  **9a**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.98(s, 9H, ^{t}Bu), 1.29(m, 2H, CH_2), 1.48(m, 2H, CH_2), 1.76 (s, 3H, CH_3), 1.92(s, 2H, CH_2-Si), 4.78(m, 2H, CH_2=), 4.88(m, 2H, CH_2=)
$Ph_2SiCH_2CH_2{}^tBu$  **9b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, B_2-d_6)** ; δ = 0.82(s, 9H, ^{t}Bu), 1.42(m, 4H, CH_2CH_2), 1.76(q, 3H, Me), 4.68 (m, 2H, CH_2=), 4.86(m, 2H, CH_2=), 7.15(m, 5H, Ph), 7.62(m, 5H, Ph) **MASS(70 eV)** ; m/z = 348(M^+, 8%), 291((M-^{t}Bu)$^+$, 12%), 277(M-^{t}BuCH_2)$^+$, 8%), 270((M-PhH)$^+$, 13%), 249((M-CH_2CCH_3, ^{t}Bu, H)$^+$, 4%), 235((M-CH_2CCH_3, CH_2-^{t}Bu, H)$^+$, 4%), 221 ((M-CH_2CCH_3, $CH_2CH_2{}^t$Bu, H)$^+$, 3%), 209((Ph_2SiCH_2CH)$^+$, 100%), 195((Ph_2SiCH)$^+$, 8%), 183((Ph_2SiH)$^+$, 54%), 105((PhSi)$^+$, 30%), 57((^{t}Bu)$^+$, 6%)
$(Cl_2SiCHCH_2{}^tBu)_2$ **11a**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.91(s, 18H, ^{t}Bu), 1.69~1.93(m, 6H, CH_2CH_2) **^{13}C-NMR(22.5 Hz, $CDCl_3$)** ; δ = 28.90(^{t}Bu), 31.00(C_{quart}), 35.70(CH), 38.20(CH_2)
$(Me_2SiCHCH_2{}^tBu)_2$ (*trans*) **11b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; 0.05(s, 2H, CH), 0.17(s, 12H, Me_2Si), 0.78(s, 19H, ^{t}Bu), 1.33~1.41(d, 4H, CH_2) **^{13}C-NMR(22.5 Hz, $CDCl_3$)** ; δ = −9.10(Me_2Si), 12.10(CH), 209.39(^{t}Bu), 31.50(C_{quart}), 40.00 (CH_2), (see ref. 8(b)) **MASS(70 eV)** ; m/z = 284(M-H)$^+$, 8%), 247((M-2Me)$^+$, 25%), 227((M-^{t}BuH)$^+$, 85%), 157 ((M-^{t}Bu, $CH_2C(CH_3)_2$, CH_3), 141((M-2^{t}Bu, 2Me)$^+$, 100%), 99(($Me_3SiCHCH_2$)$^+$, 56%), 85(($Me_2SiCHCH_2$)$^+$, 64%), 73(Me_3Si)$^+$, 74%), 59((Me_2SiH)$^+$, 56%)
$Cl_3SiCH_2CH_2{}^tBu$ **12**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.98(s, 9H, ^{t}Bu), 1.39~1.50(m, 4H, CH_2CH_2) **^{13}C-NMR(22.5 Hz, $CDCl_3$)** ; δ = 19.60(CH_2Si), 29.52(^{t}Bu), 30.51(C_{quart}), 35.50(CH_2-C)
^{t}Bu$Cl_2SiCH_2CH_2{}^t$Bu **13**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.82(s, 9H, ^{t}Bu-Si), 1.00(s, 9H, ^{t}Bu-C), 1.44~1.78(m, 4H, CH_2CH_2) **^{13}C-NMR(22.5 Hz, $CDCl_3$)** ; δ = 10.19(CH_2Si), 23.00(C_{quart}-Si), 25.00(^{t}Bu-Si), 28.90(^{t}Bu-C), 30.80(C_{quart}-C), 37.00(CH_2-C)
$Cl_2SiCH_2CH_2{}^tBu$ **14a**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.90(s, 9H, ^{t}Bu), 4.95~5.21(m, 3H, vinyl), CH_2-CH_2 및 CH_2-Si signal은 0~2 ppm 사이의 미세구조로 나타나고 있으나 미량의 불순물 peak와 구분해 내지 못했음
$Me_2SiCH_2CH_2{}^tBu$ **14b**	**^{1}H-NMR(90 MHz, $CDCl_3$)** ; δ = 0.08(s, 6H, Me_2Si), 0.47~0.62(m, 4H, CH_2CH_2), 0.81(s, 9H, ^{t}Bu), 0.95~1.05(m, 2H, CH_2−), 4.76~5.92(m, 3H, vinylic) **^{13}C-NMR(22.5 Hz, $CDCl_3$)** ; δ = −3.00(Me_2Si), 9.45(Si-CH_2), 25.20(CH_2-vinyl), 30.05(C_{quart}), 30.00(^{t}Bu), 34.50(CH_2-^{t}Bu), 112.00(CH=), 135.00(CH_2=) **MASS(70 eV)** ; m/z = 184((M)$^+$, 8%), 169((M-Me)$^+$, 8%), 142((M-CH_2CHCH_3)$^+$, 58%), 127 ((M-^{t}Bu)$^+$, 47%), 99(($Me_2SiCH_2CHCH_2$)$^+$, 70%), 85((^{t}BuCH_2CH_2)$^+$, 100%), 73(Me_3Si)$^+$, 69 %), 59((Me_2SiH)$^+$, 87%)



Scheme 1. Reactivity of silaethene 3.

높은 수율을 얻을 수 있었으며 반응식 (2) 과정에서 R=Me, C(Me)CH_2의 경우 **11a** 및 oligomer들의 형성은 관찰되지 않았으나 R=H의 경우 낮은 수율과 **11a**의 oligomer들의 형성이 관찰되었다.

실라에텐 3의 2+4-고리화첨가반응. 실라에텐 3과 anthracene의 반응에서 반응생성물로 2+4-고리화첨가화합물 **5**의 구조는 ^{1}H-NMR에 의해 anthracene의 9, 10 위치에 존재하는 ^{1}H이 3.89~4.12 ppm에서 그리고 방향성을 가지는 탄소들은 7.20 ppm으로 확인되었다. **5a**의 형성은 문헌 6(a)의 ^{1}H-NMR spectrum과 동일한 결과로 확인되었으며 ^{13}C-NMR spectrum에서 재확인되었다(*Table* 1 참조). 2,3-dimethyl-1,3-butadiene과 3의 반응에서는 주생성물로서 **9a**를 확인하였고(80%) 부반응으로서 2+4-고리화첨가생성물인 **8a**의 (20%) 형성을 확인하였다. 실라에텐 3의 Diels-Alder 반응은 Me_2Si=$CHCH_2$'Bu[3b,8,12]에 비해 낮은 반응성을 가진 반면 ene-반응과 2+2-고리화첨가반응은 상대적으로 높은 반응성을 가지고 있음이 본 실험에서 확인되었다.

실라에텐 3의 2+2-고리화 첨가반응. 3과 1,3-butadiene의 반응에서는 2+2-고리화 첨가반응 생성물이 주생성물로서 **6a**와 **7a**가 형성 (65%의 수율로 **6a**와 **7a**의 혼합물을 분리)되었으며 2+4-고리화첨가반응 생성물 **10a**는 확인하지 못했다. 반응 생성물 **6a**와 **7a**의 확인은 ^{1}H-NMR에 의해 (64%의 **7a**와 36%의 **6a**형성) 이루어졌으며 또 이 혼합물(**6a**와 **7a**)을 methylation하였을 경우도 **6b**와 **7b**의 Me_2Si기의 위치가 0.301 ppm(**7b**)과 0.240 ppm(**6b**)에서 64 : 36의 비율로 나타나고 있다. 이 혼합물의 질량분석(MASS)은 분자이온(M^+)의 peak가 m/z=196에서 확인되었으며 이 혼합물은 분리하지 않았다.

생성물 **6a**와 **7a**는 두단계 반응과정을 거쳐 형성되는 반응생성물이며 그 결과는 Me_2Si=$CHCH_2$'Bu과 1,3-butadiene의 반응[12]에서 40%의 2+2-고리화첨가반응생성물과 7%의 2+4-고리화첨가화합물의 형성과 잘 비교되고 있다. 본인 등에 의해 확인된 실라에텐 3의 반응성은 위와 같다.

실 험

본 실험에 사용한 용매는 모두 용매건조장치에서 금속 Na로 건조시켜(극성용매인 THF와 Et_2O는 Ph_2C=O에 의해 건조상태를 확인) 사용직전 증류하여 사용하였다. 모든 유리기구들은 진공장치에 연결하여 가열 건조시켜 사용하였다. 수율의 계산은 90 MHz FT NMR spectrometer (Jeol JNM-EX90A)에

의한 ^{1}H-NMR spectrum에 의해 이루어졌으며 수율 계산용 시료는 반응이 끝난 반응조에서 반응 용매를 일부 채취하여 건조된 5 mm NMR tube에 넣고 용매와 미반응 반응물을 진공상태에서 증발시킨 후 molecular sieve에 의해 건조된 $CDCl_3$를 용매로 첨가시켜 dry ice/acetone Dewar에서 진공으로 만든 다음 용접시켜 사용하였다. 반응생성물의 정제는 진공 증류 및 감압 증류법에 의해 이루어졌으며 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectrum은 90 MHz와 500 MHz(Brucker AM 500 spectrometer) FT-NMR에 의해 미세구조들을 확인하였고, 질량분석과 원소분석을 위해서는 규소원자상의 2개의 염소원자를 모두 Grignard반응에 의해 methylation 및 phenylation 시켜 (분석과정에서 발생될 수 있는 가수분해 현상을 방지하기 위해) 사용하였다. 원소분석과 MS분석은 기초과학연구지원센터의 단순지원 의뢰에 의해서 이루어졌다(원소분석 (Carlo Erba 1108) MS(VG 70-SEQ)). Isomer들의 분리를 위해 HPLC(Varian 5020 Liquid Chromatograpy)를 사용하였고 사용된 detector는 UV detector(220 nm 및 254 nm)와 Refractive Index Detector(Varian RI-4)을 사용하였다. 사용 Column은 Varian제(C-18-5, Micrpak 4 mm I. D., 15 cm long)를 사용하였다.

3과 2-Methylpropene의 반응. 3.81 g(23.6 mmole)의 **1**을 100 m*l*의 *n*-pentane 용액에 용해시켜 −78 ℃로 냉각시킨 후 진공(10^{-1} torr)에서 50 mmole의 2-methylpropene기체를 반응용매에 용해시켜 25 m*l*의 *n*-pentane 용액에 용해된 23.6 mmole의 ^{t}BuLi을 −78℃로 유지된 반응용기에 천천히 적가시킨다. 약 1시간 정도 그 온도를 유지시킨 다음 상온으로 방치시키면 5℃ 정도에서 LiCl의 백색침전이 유리되는 것이 관찰된다. 상온에서 1시간 정도 더 교반시킨 후 반응과정에서 형성된 LiCl를 감압여과시켜 수율계산을 위한 sample을 채취하여 ^{1}H-NMR spectrum에 의해 확인해 본 결과 ^{t}Bu 영역에서 1개의 peak(0.91 ppm) 만이 관찰되었다(>95%). 감압증류하여 용매와 미반응 **1**을 제거시킨 다음 40 ℃/10^{-1} torr로 증류하였다.

수 율. 3.67 g(65%)의 4,4-dichloro-2,7,7-trimethyl-4-silaoct-1-ene **4a**이며 ^{1}H-과 ^{13}C-NMR의 분광학적 data는 *Table* 1에 수록하였다. 1.91 g(4.97 mmole)의 **4a**를 10 m*l*의 THF 용액에 용해시켜 12.30 mmole의 MeMgI(in THF)을 상온에서 서서히 적가시킨 후 2시간동안 환류시켜 감압증류법에 의해 용매를 제거시킨 다음 50 m*l*의 pentane으로 반응과정에서 형성된 MgClI를 제거시키고 감압증류법에 의해 용매를 제거시킨 다음 40℃/10^{-1} torr에서 증류하였다.

수 율. 0.59 g(60%)의 2,4,4,7,7-pentamethyl-4-silaoct-1-ene **4c** : ^{1}H-, ^{13}C-NMR, MASS 및 원소분석 data는 *Table* 1에 수록하였다.

3과 1,3-Butadiene의 반응. 3.94 g(24.4 mmole)의 **1**을 100 m*l*의 pentane용액에 용해시켜 −78℃로 냉각시킨 후 진공(10^{-1} torr)에서 48.8 mmole의 buta-1,3-diene기체를 반응용매에 용해시켜 25 m*l*의 *n*-pentane용액에 용해된 24.4 mmole의 ^{t}BuLi을 −78 ℃로 유지된 반응용기에 천천히 적가시킨다. 약 1시간 정도 그 온도를 유지시킨 다음 상온으로 방치시키면 5℃ 정도부터 LiCl의 백색침전이 유리되는 것이 관찰된다. 반응 용매를 상온에서 약 1시간 정도 더 교반시킨 후 반응과정에서 형성된 LiCl을 감압여과시켜 감압증류법을 이용하여 용매와 미반응 **1**을 제거시킨 다음 42℃/10^{-1} torr로 증류하여 3.60 g (62.3%)의 **6a**와 **7a**의 isomer를 얻었다(isomer **6a**와 **7a**의 형성비율은 36 : 64). **6a**와 **7a**의 spectroscopic data는 *Table* 1에 수록하였다. 2.24 g(11.43 mmole)의 **6a**와 **7a**와 혼합물을 10 m*l*의 THF에 녹여 25.43 mmole (2.2배 당량)의 MeMgI(in THF)을 상온에서 서서히 적가시킨 후 2시간동안 환류시켜 감압증류법에 의해 용매를 제거시킨 다음 50 m*l*의 pentane 용액으로 반응과정에서 형성된 MgClI를 제거시키고 감압 증류법에 의해 용매를 제거시킨 다음 42℃/10^{-1} torr에서 증류하여 isomer **6b**와 **7b**을 얻었다.

수 율. 1,1-Dimethyl-2-neopentyl-3-vinyl-1-silacyclobutane(**6b**)와 1,1-dimethyl-2-n eopentyl-4-vinyl-1-silacyclobutane(**7b**)의 혼합물 1.53 g(68.3%) ^{1}H-, ^{13}C-NMR 및 MS data는 *Table* 1에 수록하였다.

3과 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene(DMB)의 반응. 4.25 g(26.30 mmole)의 **1**과 6.00 g(73.04 mmole)의 DMB을 100 m*l*의 *n*-pentane 용액에 용해시키고 −78℃로 냉각된 반응조에 25 m*l*의 pentane 용액에 용해된 26.30 mmole의 ^{t}BuLi을 천천히 적가시킨 다

음 약 1시간 정도 그 온도를 유지시킨 후 상온으로 방치시키면 5℃ 정도부터 LiCl의 백색 침전이 유리된다. 반응 용매를 상온에서 약 1시간 정도 더 교반시킨 후 반응 과정에서 형성된 LiCl을 감압여과시키고 감압증류법을 이용하여 용매와 미반응물들을 제거시킨다. 60℃/10^{-1} torr에서 증류하여 5.60 g(21.2 mmole)의 **8a**와 **9a** isomer mixture(수율 80%)를 얻었다(**8a**와 **9a**의 형성비율은 1 : 4). ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR은 *Table* 1에 수록하였다.

5.53 g(20.9 mmole)의 **8a**와 **9a**의 혼합물을 20 m*l*의 THF용액에 녹여 42.0 mmole의 PhMgBr(in THF)를 상온에서 서서히 적가시킨 후 약 2시간동안 환류시킨 다음 용매를 감압증류하여 제거시키고 50 m*l*의 *n*-pentane 용액으로 감압여과한다. 140℃/10^{-1} torr에서 증류하여 pentane 용액에서 재결정하여 **9b**(무색 결정)를 얻었다. ^{1}H-, ^{13}C-NMR 및 MS data는 *Table* 1에 수록하였다.

3과 Anthracene의 반응. 1.35 g (8.33 mmole)의 **1**과 1.50 g (8.40 mmole)의 anthracene을 50 m*l*의 benzene용액에 용해시킨 다음 상온에서 25 m*l*의 pentane에 용해된 8.33 mmole의 'BuLi을 상온에서 천천히 적가시키면 약 30분 후 LiCl의 백색침전이 생성되는 것이 관찰된다. 상온에서 24시간 교반시킨 후 반응 과정에서 형성된 LiCl을 감압 여과시켜 용매와 미반응물 **1**을 감압증류하여 제거하고 pentane용액에서 무색 결정 0.36 g(35.4%) **5a**를 얻었다. Spectroscopic data는 *Table* 1에 수록하였다.

1과 'BuLi의 반응. 3.85 g(23.86 mmole)의 **1**을 THF/pentane(2 : 1) 50 m*l*에 용해시키고 −78℃로 냉각시킨 후 'BuLi 23.86 mmole을 천천히 적가시킨 다음 약 1시간동안 반응온도에서 교반시킨다. 반응 용액을 상온으로 방치시키면 5℃ 정도부터 LiCl의 백색침전이 형성된다. 반응용매를 상온에서 한 시간 정도 다시 교반시킨 후 LiCl을 감압여과시키고 감압증류법에 의해 용매와 미반응물을 제거시킨다. 140℃/10^{-1} torr에서 sublimation시켜 pentane에서 재결정하였다.

수 율. 2.737g(7.45 mmole 34%) 1,1,3,3,-tetrachloro-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutane(**11a**) ^{1}H-, ^{13}C-NMR spectrum은 *Table* 1 참조.

0.29 g(0.76 mmole)의 **11a**을 THF용액 10 m*l*에 용해시킨 다음 3.00 mmole MeMgI의 Et_2O용액을 적가시켜 1시간동안 reflux하여 감압여과시킨 후 용매를 감압증류한 후 130℃/10^{-1} torr에서 sublimation시켜 pentane 용액에서 재결정하였다. 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-dineopenthyl-1,3-disilacyclobutane(**11b**) ^{1}H-, ^{13}C-NMR spectrum과 MS spectrum은 *Table* 1 참조.

3과 Propene의 반응. 3.03 g(18.78 mmole) **1**을 pentane 100 m*l*에 용해시켜 −78℃로 냉각시킨 후 진공(10^{-1} torr)에서 40 mmole의 propene기체를 반응용매에 용해시키고 18.78 mmole의 'BuLi을 천천히 적가시킨다. 약 1시간 후 상온으로 방치시키고 1시간 더 교반시킨 다음 반응과정에서 형성된 LiCl을 감압여과시킨 다음, 용매를 감압증류하여 제거시키고 60℃/3 torr에서 증류하였다.

수 율. 1.40 g(6.24 mmole 33.8%)의 4,4-dichloro-7,7-dimethyl-4-silaoct-1-ene **14a**을 얻었다. ^{1}H-spectroscopic data는 *Table* 1 참조.

1.40 g(6.24 mmole) **14a**를 THF 10 m*l*에 용해시키고 12.48 mmole의 MeMgI(in THF)을 상온에서 서서히 적가시킨 다음 2시간 동안 환류시킨다. 감압증류법에 의해 용매를 제거시키고 25 m*l*의 pentane용액에서 MgClI를 제거시킨 다음 감압증류법에 의해 용매를 제거시키고 63℃/10 torr에서 증류하였다.

수 율. 0.63 g(3.42 mmole 55%)의 4,4,7,7-tetramethyl-4-silaoct-1-ene **14b**을 얻었다. ^{1}H-spectroscopic data는 *Table* 1 참조.

2의 Hydrolysis 반응. 1.89 g(11.25 mmole)의 **1**을 Et_2O/pentane(1 : 1) 50 m*l*에 용해시켜 −78℃로 냉각시킨 후 'BuLi 11.75 mmole을 천천히 적가시킨 다음 약 10분 후 건조시키지 않은 Et_2O 1 m*l*을 적가시킨다. 상온으로 방치시켜 LiCl를 제거시킨 후 용매를 감압증류하고 25℃/10^{-1} torr로 증류하여 0.30 g(1.37 mmole 11.7%)의 1,1,1-trichloro-4,4-dimethyl-1-silapentane **12a**를 얻었다. **12a**의 ^{1}H-, ^{13}C-NMR spectroscopic data는 *Table* 1 참조.

1과 'BuLi의 반응. **12a**의 제조와 같은 방법으로 하였으며 'BuLi만 **1**에 비해 과량으로 첨가하였다. 40℃/10^{-1} torr에서 sublimation하여 pentane에서 재결정하였다. 3,3-Dichloro-2,2,6,6-tetramethyl-3-si-

laheptane **13a**의 ^1H-, ^{13}C-NMR spectroscopic data는 *Table* 1 참조.

이 논문은 1990년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

1. 제 8 보, 대학원논문집, 동아대학교, in press (1992).
2. N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, **273**, 141 (1984).
3. (a) N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, V. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zavlyalov, and V. D. Opengaim, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **171**, 630 (1966) (*Chem. Abstr.*, **66**, 46452q (1967)); (b) L. E. Gusel'nikov and N. S. Nametkin, *Chem. Rev.*, **79**, 529 (1979); (c) G. Raabe and J. Michl, *Chem. Rev.*, **85**, 419 (1989).
4. (a) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, and G. Fischer, *Chem. Ber.*, **114**, 3505 (1981); (b) N. Wiberg, G. Preiner, and O. Schieda, *Idid.* **114**, 2087 (1981); (c) **114**, 3518 (1981).
5. (a) N. Auner and Z. Anorg, *Allg. Chem.*, **558**, 87 (1988); (b) N. Auner and Z. Anorg, *Allg. Chem.*, **558**, 55 (1988).
6. (a) N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, **353**, 275 (1988); (b) **377**, 175 (1989); (c) **366**, 59 (1987).
7. (a) N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Hertweck, and N. Sewald, *Angew. Chem. Int. Ed, Engl.*, **30**, 444 (1991); (b) N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Hertweck, and N. Sewald, *Angew. Chem. Int. Ed, Engl.*, **30**, 1151 (1991).
8. (a) P. R. Jones, T. F. A. Lim, and R. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4970 (1980); (b) P. R. Jones, A. H. B. Cheng, and T. E. Albanesi, *Organometallics*, **3**, 78 (1984); (c) P. R. Jones, R. A. Pierce, and A. H. B. Cheng, *Organometallics*, **2**, 12 (1983).
9. (a) N. Wiberg and G. Wagner, *Angew. Int. Ed, Engl.*, **22**, 1005 (1983); (b) N. Wiberg and Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.*, **119**, 2966 (1986), **119**, 2980 (1986); (c) Ch.-K. Kim, *Dissertation. Univ. München* (1985); (d) H. Köpf, *Dissertation. Univ. München* (1985); (e) P. Karampatses, *Dissertation. Univ. München* (1985).
10. H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **81**, 597 (1969).
11. (a) O. Diels and K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **460**, 98 (1928); (b) J. Sauer, *Angew. Chem.*, **79**, 76 (1967); (c) J. Sauer and R. Sustman, *Angew. Chem.*, **92**, 773 (1980).
12. P. R. Jones and T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2013 (1977).