

Silylalkene und -diene über (Silylalkyriden)phosphorane¹⁾

Leonhard Birkofer* und Jürgen Kittler

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 17. März 1982

Die Reaktion der (Silylalkyriden)phosphorane **3** und **4** mit den Ketonen **5–7** und **16** führt zu den silylierten Olefinen **8–10** und **17, 18**. Mit Fluorenon (**11**) ergibt **3** die Spiroverbindung **14**, wobei als Zwischenprodukt (Silylpropyliden)fluoren **13** entsteht, das auch durch Dehydratisierung von 9-[3-(Trimethylsilyl)propyl]-9-fluorenol (**12**) erhalten wird. Triphenyl[*trans*-3-(trimethylsilyl)-2-propenyliden]phosphoran (**20**) bildet mit den Ketonen **5–7** und **11** die silylierten Diene **21–24**. Aus [*trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propenyliden]cyclohexan (**22**) und Tetracyanethen (**25**) wird durch [4 + 2]-Cycloaddition das Spiran **26** erhalten.

Silylalkenes and -dienes via (Silylalkyridene)phosphoranes¹⁾

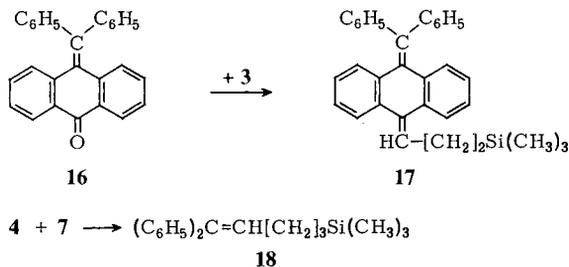
The reaction of the (silylalkyridene)phosphoranes **3** and **4** with the ketones **5–7** and **16** leads to the silylated olefins **8–10** and **17, 18**. With fluorenone (**11**), **3** affords the spiro compound **14**, via (silylpropylidene)fluorene **13**, which is also obtained by dehydration of 9-[3-(trimethylsilyl)propyl]-9-fluorenol (**12**). With the ketones **5–7** and **11**, triphenyl[*trans*-3-(trimethylsilyl)-2-propenylidene]phosphorane (**20**) yields the silylated dienes **21–24**. From [*trans*-3-(trimethylsilyl)-2-propenylidene]cyclohexane (**22**) and tetracyanoethene (**25**) the spiran **26** is formed by [4 + 2] cycloaddition.

Nach Untersuchungen von Schmidbaur und Tronich²⁾ führt die Umsetzung von (Trimethylsilylmethylen)triphenylphosphoran mit Benzaldehyd zu β -(Trimethylsilyl)styrol, während nach Gilman und Tomasi³⁾ mit Ketonen wie z. B. Benzophenon kein Silylolefin, sondern Tetraphenylallen und Hexamethyldisiloxan entstehen. Seyferth, Wursthorn und Mammarella⁴⁾ konnten jedoch zeigen, daß [2-(Trimethylsilyl)ethyliden]triphenylphosphoran, bei dem Phosphor und Silicium nicht, wie bei dem (Silylmethylen)triphenylphosphoran, am gleichen C-Atom gebunden sind, sowohl mit Aldehyden als auch mit Ketonen silylierte Olefine liefert.

Silylalkene

In Fortführung unserer Arbeiten über Silylolefine¹⁾ untersuchten wir, ob allgemein (Silylalkyriden)phosphorane wie [3-(Trimethylsilyl)propyliden]- (**3**) und [4-(Trimethylsilyl)butyliden]triphenylphosphoran (**4**) für Carbonyl-Olefinierungen brauchbar sind. Die Phosphorane **3** und **4** erhielten wir aus [3-(Trimethylsilyl)propyl]- (**1**) und [4-(Trimethylsilyl)butyl]triphenylphosphoniumbromid (**2**) mittels Butyllithium. Wir setzten zunächst **3** mit Aceton (**5**), Cyclohexanon (**6**) und Benzophenon (**7**) um und gelangten zu 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)-2-penten (**8**), [3-(Trimethylsilyl)propyliden]cyclohexan (**9**) und 1,1-Diphenyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten (**10**). Im Gegensatz hierzu entstand aus **3** und Fluorenon (**11**) nicht das erwartete 9-[3-(Trimethylsilyl)propyliden]fluoren (**13**),

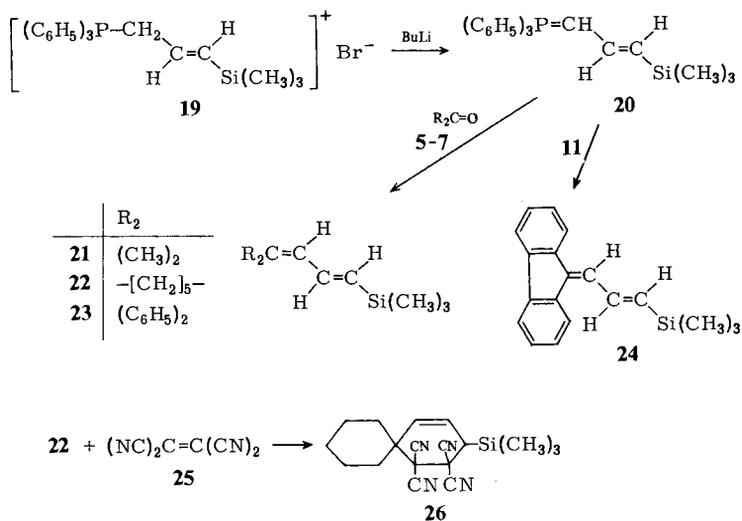
phenylmethylen)-10-anthron (**16**) mit **3** um, wobei, wie erwartet, 9-(Diphenylmethylen)-9,10-dihydro-10-[3-(trimethylsilyl)propyliden]anthracen (**17**) isoliert werden konnte.



Auch das Phosphoran **4** reagierte z. B. mit Benzophenon (**7**) im Sinne einer Wittig-Reaktion, und wir erhielten 1,1-Diphenyl-5-(trimethylsilyl)-1-penten (**18**). Hiermit ist gezeigt, daß die Phosphorane **3** und **4** im Gegensatz zu dem Silylmethylen-triphenylphosphoran mit Carbonylverbindungen generell ohne Verlust der Trimethylsilyl-Gruppe reagieren.

Silyldiene

Ein weiteres Ziel war die Gewinnung von trimethylsilyl-substituierten Dienen. Als Ausgangsprodukt diente Triphenyl[*trans*-3-(trimethylsilyl)-2-propenyliden]phosphoran (**20**), das aus Triphenyl[*trans*-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]phosphoniumbromid (**19**) erhalten werden konnte. Zu dessen Synthese hydrierte man 3-Hydroxy-1-(trimethylsilyl)-1-propin⁷⁾ zu *trans*-3-Hydroxy-1-(trimethylsilyl)-1-propen⁸⁾, führte dieses in *trans*-3-Brom-1-(trimethylsilyl)-1-propen über und erhielt schließlich durch Einwirkung von Triphenylphosphan **19**.



Das aus **19** mit Butyllithium zugängliche Phosphoran **20** bildet eine tief dunkelrote Lösung. Die Umsetzung mit den Ketonen **5**, **6**, **7** und **11** führte zu den Dienen **21**–**24**. Besonders beachtenswert ist die Bildung von **24**, da **3** mit Fluorenon (**11**) die Spiro-Verbindung **14** ergibt. Auch bei Anwendung von 2 mol **20** konnte nur **24** isoliert werden. Dies steht im Einklang mit den Befunden von *Bestmann* und *Seng*⁹⁾, daß bei der Umsetzung von Yliden mit aktivierten Doppelbindungen, worunter auch die Fulven-Doppelbindungen fallen, in Abhängigkeit von den elektronischen Effekten der Alkylidensubstituenten unterschiedliche Produkte erhalten werden.

Um die Brauchbarkeit der silylierten Diene für Diels-Alder-Reaktionen festzustellen, setzten wir [*trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propenyliden]cyclohexan (**22**) mit Tetracyanethen (**25**) um. Da *trans*-1,3-Diene⁹⁾ im Gegensatz zu den *cis*-Isomeren¹⁰⁾ fast keine sterische Hinderung zeigen, war eine [4 + 2]-Cycloaddition zu erwarten. In der Tat erhielten wir aus **22** und **25** das Spiro[5.5]undec-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril **26**.

Die Massenspektren wurden lebenswürdigerweise von den Herren Dr. *G. Schmidtberg* und Dr. *N. Lichtenstein* und die NMR-Spektren von den Herren Dr. *H. Haddad* und Dr. *A. Steigel* aufgenommen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521, der Firma Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer A-60 A und XL-100 der Firma Varian und WP-80-CW der Firma Bruker, Karlsruhe. Innerer Standard Tetramethylsilan. – Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH 5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard Gaschromatographen, Modell 5750. 2.50-m-Stahlsäulen, 2 mm innerer Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) jeweils auf Chromosorb W (AWDMCS) 80–100 mesh.

[3-(Trimethylsilyl)propyl]- (**1**) und [4-(Trimethylsilyl)butyl]triphenylphosphoniumbromid (**2**): Zu einer Lösung von 29.3 g (150 mmol) 1-Brom-3-(trimethylsilyl)propan^{11,12)} bzw. 31.4 g (150 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)butan^{11,12)} gibt man 42.0 g (160 mmol) Triphenylphosphan, gelöst in 500 ml absol. Toluol, und erhitzt 40 h unter Rückfluß und Rühren, filtriert anschließend die jeweils entstehenden Phosphoniumbromide **1** bzw. **2** ab und wäscht mit 500 ml heißem Toluol.

1: Ausb. 62.1 g (91%), Schmp. 234–236°C. – IR (KBr): 3040 (CH, arom.), 1245 (SiMe₃), 1100 cm⁻¹ (Ph₃P). – ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = –0.15 (s; 9H, SiMe₃), 0.5–1.0 (m; 2H, CH₂Si), 1.35–2.0 (m; 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.5–4.1 (m; 2H, CH₂P), 7.65–8.15 (m; 15H, Ph). – MS (70 eV): *m/e* = 376 (4%, M⁺ – HBr), 262 (100, Ph₃P⁺), 73 (37, SiMe₃⁺).

C₂₄H₃₀BrPSi (457.5) Ber. C 63.01 H 6.61 Gef. C 63.05 H 6.38

2: Ausb. 62.4 g (88%), Schmp. 164–165°C. – IR (KBr): 3030 (CH, arom.), 1250 (SiMe₃), 1100 cm⁻¹ (Ph₃P). – ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = –0.10 (s; 9H, SiMe₃), 0.35–0.80 (m; 2H, CH₂Si), 1.40–1.90 (m; 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂), 3.5–4.1 (m; 2H, CH₂P), 7.6–8.5 (m; 15H, Ph). – MS (70 eV): *m/e* = 390 (6%, M⁺ – HBr), 262 (100%, Ph₃P⁺), 73 (33, SiMe₃⁺).

C₂₅H₃₂BrPSi (471.5) Ber. C 63.69 H 6.84 Gef. C 63.55 H 6.64

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silylalkene 8–10, 17, 18 und der Spiroverbindung 14: Zu einer Suspension von 45.8 g (100 mmol) **1** in 250 ml absol. Ether fügt man unter trockenem Reinststickstoff 61 ml (100 mmol) Butyllithiumlösung (15proz. in Hexan; 0.70 g/ml) und rührt 1 h. Anschließend läßt man zu dem entstandenen [3-(Trimethylsilyl)propyliden]triphenylphos-

phoran (**3**) innerhalb 30 min 100 mmol des jeweiligen Ketons (5.8 g **5**, 9.8 g **6**, 18.2 g **7**, 18.0 g **11**), gelöst in 250 ml Ether, zutropfen. Nach 12 h Rühren wird nochmals 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit 250 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 12 Torr versetzt man den Rückstand mit 250 ml *n*-Pentan. Das bei -20°C ausfallende $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ wird abfiltriert, das *n*-Pentan abgezogen und die öligen Rückstände von **8**–**10** und **14** fraktioniert. Zur Gewinnung von **18** werden 47.2 g (100 mmol) **2** mit 61 ml BuLi-Lösung versetzt, mit 18.2 g (100 mmol) **7**, wie bei **1** beschrieben, umgesetzt und wie oben aufgearbeitet.

Bei der Synthese von **17** setzt man 9.16 g (20 mmol) **1** in 50 ml Ether mit 12.2 ml (20 mmol) BuLi-Lösung um und fügt 7.16 g (20 mmol) 9-(Diphenylmethyl)-10-anthron¹³ (**16**), gelöst in 50 ml Ether, hinzu. Nach Aufarbeiten wie oben und Abtrennen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ wird das Pentan abgezogen, der Rückstand in Benzol/Hexan (7:3) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (50 cm \times 4 cm, Kieselgel 60, E. Merck, 35–70 mesh, ASTM) chromatographiert, wobei nach Abdampfen des Lösungsmittels festes analysenreines Produkt **17** zurückbleibt. Näheres s. Tab. 1 und 2.

9-[3-(Trimethylsilyl)propyl]-9-fluorenol (**12**): Zu der Grignard-Verbindung aus 12.2 g (500 mmol) Magnesium und 97.6 g (500 mmol) 1-Brom-3-(trimethylsilyl)propan^{11,12} in 400 ml Ether wird innerhalb 2 h eine Lösung von 90.1 g (500 mmol) Fluorenol (**11**) in 500 ml Ether getropft. Nach 2 h Sieden unter Rückfluß wird mit 250 ml 4 *N* H_2SO_4 neutralisiert, die etherische Phase mit einer NaHCO_3 -Lösung gewaschen und nach Trocknen über Na_2SO_4 der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand versetzt man mit einer heißen Mischung von 100 ml Benzol und 1 l *n*-Hexan, worauf nach 2 d Stehenlassen bei -20°C das als Nebenprodukt entstehende 9-Fluorenol ausfällt. Nach dessen Abtrennen zieht man das Lösungsmittel ab, gibt 400 ml heißes *n*-Hexan zu und läßt 2 d bei -20°C stehen. Das ausgefallene **12** wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 57.3 g (39%); Schmp. $79-80^{\circ}\text{C}$ (Methanol). – IR (KBr): 3300 (b; OH), 3055, 3035, 3015 (CH, arom.), 1600 (C=C), 1235 cm^{-1} (SiMe_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.15$ (s; 9H, SiMe_3), 0.15–0.45 (m; 2H, CH_2Si), 0.70–1.20 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.90–2.20 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$), 2.5 (s; 1H, OH), 7.25–7.70 (m; 8 arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (11%, M^+), 181 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_3$), 152 (11, Biphenylen⁺), 73 (23, SiMe_3^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (296.5) Ber. C 76.97 H 8.16 Gef. C 76.85 H 8.00

9-[3-(Trimethylsilyl)propyliden]fluoren (**13**): 29.6 g (100 mmol) **12** werden mit 15.0 g (60 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ vermischt und 30 min auf $160-180^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend wird i. Vak. destilliert. Ausb. 17.2 g (62%); Sdp. $147-150^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr; Schmp. $51-52^{\circ}\text{C}$ (Methanol). – IR (KBr): 3035 (CH, arom.), 1620 (C=C), 1250 cm^{-1} (SiMe_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.1$ (s; 9H, SiMe_3), 0.75–1.05 (m; 2H, CH_2Si), 2.65–3.10 (m; 2H, Allyl-H), 6.75 (t, $J = 7.5$ Hz; 1H, Vinyl-H), 7.25–8.00 (m; 8 arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 278$ (10%, M^+), 263 (1, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 204 (7), 191 (4, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), 73 (100, SiMe_3^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Si}$ (278.5) Ber. C 81.95 H 7.96 Si 10.09 Gef. C 81.76 H 7.78 Si 10.05

2,3-Bis[2-(trimethylsilyl)ethyl]spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren] (**14**) aus **13**: Unter trockenem Stickstoff werden in 100 ml absol. Ether 9.5 g (20 mmol) **1** und 12 ml (20 mmol) BuLi-Lösung bei Raumtemp. 1 h gerührt und nach Zugabe von 5.6 g (20 mmol) **13**, gelöst in 50 ml Ether, 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend hydrolysiert man mit 100 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird mit 150 ml *n*-Pentan versetzt und 12 h bei -20°C stehengelassen. Nach Filtrieren und erneutem Einengen der Lösung werden die vereinigten festen Produkte zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 4.8 g (61%); Schmp. 106°C . Der Misch.-Schmp. mit dem aus **11** und **3** erhaltenen **14** war nicht erniedrigt.

Tab. 1. Silylalkene 8 – 10, 17, 18; Spiroverbindung 14 und Silyldiene 21 – 24

Nr. d. Verb.	Name	g Ausb (%)	Sdp. [°C]/Torr Schmp. [°C]	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	Si
8	2-Methyl-5-(trimethylsilyl)-2-penten	9.6 (61)	156 – 157/760	1.4302	C ₉ H ₂₀ Si (156.4)	Ber. 69.14 Gef. 69.09	12.89 12.82	17.96 17.79
9	[3-(Trimethylsilyl)propyliden]-cyclohexan	13.5 (69)	103 – 104/11	1.4676	C ₁₂ H ₂₄ Si (196.4)	Ber. 73.38 Gef. 73.22	12.32 12.26	
10	1,1-Diphenyl-4-(trimethylsilyl)-1-buten	20.7 (74)	121/0.05	1.5878	C ₁₉ H ₂₄ Si (280.5)	Ber. 81.36 Gef. 81.40	8.62 8.43	10.01 9.85
14	2,3-Bis[2-(trimethylsilyl)ethyl]-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren]	15.0 (76)	142 – 144/0.03 (106, Ethanol)		C ₂₂ H ₃₈ Si ₂ (392.7)	Ber. 76.46 Gef. 76.55	9.24 9.05	14.30 14.14
17	9-(Diphenylmethyl)-9,10-dihydro-10-[3-(trimethylsilyl)propyliden]anthracen	6.3 (69)	(129)		C ₃₃ H ₃₈ Si (456.7)	Ber. 87.75 Gef. 87.42	6.55 6.59	5.70 6.03
18	1,1-Diphenyl-5-(trimethylsilyl)-1-penten	19.2 (65)	128/0.06	1.5569	C ₂₀ H ₃₀ Si (294.5)	Ber. 81.57 Gef. 81.66	8.90 8.83	9.54 9.68
21	<i>trans</i> -4-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,3-pentadien	9.7 (63)	99/95	1.4617	C ₉ H ₁₈ Si (154.3)	Ber. 70.04 Gef. 69.86	11.76 11.63	18.20 18.04
22	[<i>trans</i> -3-(Trimethylsilyl)-2-propenyliden]cyclohexan	13.2 (68)	117 – 118/11	1.4943	C ₁₃ H ₂₂ Si (194.4)	Ber. 74.14 Gef. 74.17	11.41 11.46	14.45 14.31
23	<i>trans</i> -1,1-Diphenyl-4-(trimethylsilyl)-1,3-butadien	20.8 (74)	125/0.06	1.6021	C ₁₉ H ₂₂ Si (278.4)	Ber. 81.95 Gef. 81.89	7.96 8.03	10.09 10.18
24	9-[<i>trans</i> -3-(Trimethylsilyl)-2-propenyliden]fluoren	18.2 (66)	155 – 157/0.05		C ₁₉ H ₂₀ Si (276.5)	Ber. 82.55 Gef. 82.43	7.29 7.20	10.16 9.98

Tab. 2. IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren der Verbindungen 8–10, 14, 17, 18 und 21–24

Nr.	IR (cm ⁻¹) a) Film, b) KBr	¹ H-NMR-Spektren (δ-Werte)		MS (70 eV) m/e
		c) in CDCl ₃	d) in CCl ₄	
8	a) 2955 (CH), 1250 (SiMe ₃)	c) 0.0 (s; 9H, SiMe ₃), 0.45–0.75 (m; 2H, CH ₂ Si), 1.7–1.8 (m; 6H, 2 CH ₃), 1.85–2.30 (m; 2H, Allyl-CH ₂), 5.0–5.4 (m; 1H, Vinyl-H)		156 (2%, M ⁺), 141 (1, M ⁺ – CH ₃), 82 (17), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
9	a) 2940 (CH), 1250 (SiMe ₃)	c) 0.05 (s; 9H, SiMe ₃), 0.40–0.70 (m; 2H, CH ₂ Si), 1.40–1.75 (m; 6H, Cyclohexan-H), 1.9–2.3 (m; 6H, alle Allyl-H), 5.15–5.40 (m; 1H, Vinyl-H)		196 (4%, M ⁺), 181 (1, M ⁺ – CH ₃), 122 (11), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
10	a) 3070, 3040 (CH, arom.), 1665, 1600 (C=C), 1250 (SiMe ₃)	c) –0.1 (s; 9H, SiMe ₃), 0.5–0.9 (m; 2H, CH ₂ Si), 2.05–2.50 (m; 2H, Allyl-H), 6.2 (t, J = 7.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.1–7.6 (m; 10H, arom. H)		280 (11%, M ⁺), 265 (1, M ⁺ – CH ₃), 206 (8), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
14	b) 3050 (CH, arom.), 2945 (CH), 1625 (C=C), 1240 (SiMe ₃)	d) 0.0 (s; 18H, 2 SiMe ₃), 0.3–0.8 (m; 4H, 2 CH ₂ Si), 1.70–2.15 (m; 6H, Cyclopropan-H und CH ₂), 7.20–8.05 (m; 8H, arom. H)		392 (3%, M ⁺), 377 (1, M ⁺ – CH ₃), 278 (20, M ⁺ – C ₂ H ₄ SiMe ₃), 204 (8), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
17	b) 3070, 3050, 3015 (CH, arom.), 1590, 1480 (C=O), 1240 (SiMe ₃)	c) 0.03 (s; 9H, SiMe ₃), 0.8–1.1 (m; 2H, CH ₂ Si), 2.5–2.9 (m; 2H, Allyl-H), 6.0–6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 6.7–7.7 (m; 18H, arom. H)		456 (64%, M ⁺), 382 (25), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
18	a) 3075, 3050, 3015 (CH, arom.), 1655, 1590 (C=C), 1240 (SiMe ₃)	d) –0.05 (s; 9H, SiMe ₃), 0.3–0.6 (m; 2H, CH ₂ Si), 1.25–1.65 (m; 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.0–2.3 (m; 2H, Allyl-H), 6.2 (t, J = 7.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.2–7.6 (m; 10H, arom. H)		294 (21%, M ⁺), 279 (4, M ⁺ – CH ₃), 193 (13, (C ₆ H ₅) ₂ C=CHCH ₂ ⁺), 101 (27, CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ ⁺), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	IR (cm ⁻¹) a) Film, b) KBr	¹ H-NMR-Spektren (δ-Werte) c) in CDCl ₃ , d) in CCl ₄	MS (70 eV) m/e
21	a) 2950 (CH), 1690, 1640 (C=C), 1245 (SiMe ₃)	c) 0.05 (s; 9H, SiMe ₃), 1.75–1.85 (m; 6H, 2 CH ₃), 5.7 (d, J = 18.5 Hz, 1H, =CHSi), 5.75–6.05 (m; 1H, CH=C-CH ₃), 6.55–7.05 (dd, J = 18.5 und 10.5 Hz; 1H, =CHCH=CH)	154 (34%, M ⁺), 139 (M ⁺ - CH ₃), 99 (30, C ₂ H ₂ SiMe ₃ ⁺), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
22	a) 3000 (CH), 1640 (C=C), 1245 (SiMe ₃)	c) 0.05 (s; 9H, SiMe ₃), 1.45–1.75 (m; 6H, nicht allylische Cyclohexanprotonen), 2.05–2.55 (m; 4H, Allyl-H), 5.9 (d, J = 18.5 Hz; 1H, =CHSi), 5.9–6.2 (m; 1H, CHCH=CH), 6.85–7.30 (dd, J = 18.5 und 11.0 Hz; CHCH=CH)	194 (10%, M ⁺), 179 (5, M ⁺ - CH ₃), 120 (22), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
23	a) 3050, 3015 (CH, aromat.), 1600 (C=C), 1245 (SiMe ₃)	c) 0.0 (s; 9H, SiMe ₃), 6.0–6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 6.55–6.90 (m; 2H, Vinyl-H), 7.15–7.50 (m; 10H, aromat. H)	278 (10%, M ⁺), 204 (67), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
24	a) 3040 (CH, aromat.), 1625, 1600 (C=C), 1245 (SiMe ₃)	c) 0.2 (s; 9H, SiMe ₃), 6.3 (d, J = 17.5 Hz; 1H, =CHSi), 6.9–8.0 (bm; 10H, 2 Vinyl- und 8 aromat. H)	276 (46%, M ⁺), 261 (17, M ⁺ - CH ₃), 202 (72), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)

1-[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-2,3-fluoranthendicarbonsäureanhydrid (15): 7.0 g (25 mmol) **13** und 2.5 g (25 mmol) frisch sublimiertes Maleinsäureanhydrid in 100 ml Nitrobenzol werden 3 h bei 120°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 0.1 Torr abgezogen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetanhydrid erhält man 2.9 g (31%) goldfarbene schuppenartige Kristalle vom Schmp. 260°C. – IR (KBr): 3080, 3050 (CH, arom.), 1825, 1768 (Carbonsäureanhydrid), 1245 cm⁻¹ (SiMe₃). – MS (70 eV): *m/e* = 372 (33%, M⁺), 357 (92, M⁺ – CH₃), 73 (100, SiMe₃⁺). C₂₃H₂₀O₃Si (372.5) Ber. C 74.16 H 5.41 Gef. C 73.99 H 5.50

trans-3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol: Zu 10 g (260 mmol) LiAlH₄ in 1 l absol. THF tropft man unter Eiskühlung im Verlauf von 1 h 67.0 g (520 mmol) *trans*-3-Hydroxy-1-(trimethylsilyl)-1-propin⁷⁾ in 150 ml absol. THF. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 250 ml 4 N H₂SO₄ wird die organische Phase abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand wird über eine 50-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 52.4 g (77%); Sdp. 59–60°C/6 Torr (Lit.⁸⁾ 74–76°C/5 Torr), *n*_D²⁰ = 1.4443 (Lit.⁸⁾ 1.4440).

Triphenyl[trans-3-(trimethylsilyl)-2-propenyl]phosphoniumbromid (19): 18 g (66 mmol) Phosphortribromid, 10 ml Benzol und 1 ml Pyridin werden auf –5°C gekühlt und tropfenweise mit einer Mischung von 26 g (200 mmol) *trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol und 3 ml Pyridin versetzt, 1 h bei –5°C und anschließend noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölig anfallende Rückstand destilliert und das bei 55°C/12 Torr siedende *trans*-3-Brom-1-(trimethylsilyl)-1-propen (28.1 g), das nach massenspektroskopischer Untersuchung eine kleine nicht abzutrennende Verunreinigung enthält, sofort zu einer Lösung von 42 g (160 mmol) Triphenylphosphan in 400 ml Toluol gegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wird **19** abfiltriert und mit heißem Toluol gewaschen. Ausb. 58.6 g (64%); Schmp. 176–177°C. – IR (KBr): 3040, 3000 (CH, arom.), 1605, 1585 (C=C), 1245 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹H-NMR ([D₇]DMF): δ = –0.05 (s; 9H, SiMe₃), 2.7–3.2 (m; 2H, CH₂), 5.05–5.25 (m; 1H, Vinyl-H), 6.1–6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 7.8–8.3 (m; 15H, Ph). – MS (70 eV): *m/e* = 374 (32%, M⁺ – HBr), 359 (5, 374 – CH₃), 301 (10, 374 – SiMe₃), 262 (30, Ph₃P⁺), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₂₄H₂₈BrPSi (455.5) Ber. C 63.29 H 6.20 Gef. C 63.38 H 6.08

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silyldiene 21–24: Unter Stickstoff tropft man zu 45.5 g (100 mmol) fein gemörsertem **19**, das in 250 ml Ether suspendiert ist, im Verlauf von 30 min 61 ml (100 mmol) BuLi-Lösung und rührt 1 h. Zu dem entstandenen Triphenyl[3-(trimethylsilyl)-2-propenyliden]phosphoran (**20**) fügt man unter Rühren 100 ml der Ketone **5–7** und **11**, die jeweils in 50 ml Ether gelöst sind, hinzu und rührt weitere 12 h bei Raumtemp. Die weitere Aufarbeitung erfolgt, wie bei der Synthese von **8–10** beschrieben. Näheres s. Tab. 1 und 2.

3-(Trimethylsilyl)spiro[5.5]undec-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril (26): 3.9 g (20 mmol) **22** und 2.6 g (20 mmol) Tetracyanethen (**25**) werden in 50 ml Benzol 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen wird über Kieselgel chromatographiert (Säule 30 cm × 4 cm, Kieselgel 60, E. Merck, 35–70 mesh ASTM, Laufmittel Benzol). Ausb. 4.3 g (67%); Schmp. 127°C. – IR (KBr): 2255 (CN), 1660 (C=C), 1260 cm⁻¹ (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (s; 9H, SiMe₃), 1.25–1.60 (m; 6H, Cyclohexan-H), 1.85–2.20 (m; 4H, Cyclohexan-H), 2.4 (d, *J* = 13 Hz; 1H, Allyl-H), 3.65–4.00 (dd, *J* = 9 und 13 Hz; 1H, 4-H), 5.0 (d, *J* = 9 Hz, 1H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (1%, M⁺), 307 (3, M⁺ – CH₃), 181 (54), 138 (26), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₈H₂₂N₄Si (322.5) Ber. C 67.04 H 6.88 Gef. C 67.24 H 6.90

- 1) LXXIX. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXXVIII. Mitteil.: *L. Birkofer, M. Bockhorst, A. Steigel und D. Eichstädt*, *J. Organomet. Chem.* **233**, 291 (1982).
- 2) *H. Schmidbaur und W. Tronich*, *Chem. Ber.* **100**, 1032 (1967).
- 3) *H. Gilman und R. A. Tomasi*, *J. Org. Chem.* **27**, 3647 (1962).
- 4) *D. Seyferth, K. R. Wursthorn und R. E. Mammarella*, *J. Org. Chem.* **42**, 3104 (1977).
- 5) *H. J. Bestmann und F. Seng*, *Angew. Chem.* **74**, 154 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 116 (1962).
- 6) *O. Bayer* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VII/3c, S. 275, Thieme, Stuttgart 1979.
- 7) *V. Jäger* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 392, Thieme, Stuttgart 1977.
- 8) *N. J. Nesterov, N. N. Belyaev, M. D. Stadnichuk und A. A. Petrov*, *J. Gen. Chem. USSR* **47**, 1254 (1977).
- 9) *H. Wollweber* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 1016, Thieme, Stuttgart 1970.
- 10) *K. Alder und M. Schumacher*, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, Bd. 10, S. 15, Springer Verlag, Wien 1953.
- 11) *J. L. Speier*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1003 (1952).
- 12) *L. H. Sommer, R. E. van Strien und F. C. Whitmore*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3056 (1949).
- 13) *E. Clar und W. Müller*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 871 (1930).

[75/82]