

Preliminary communication

Siliciumorganische Verbindungen

LIV*. 1,1-Diorgano-2-vinyl-1-sila-3-cyclopentene aus 1,3,5-Hexatrien und Diorganodichlorsilanen

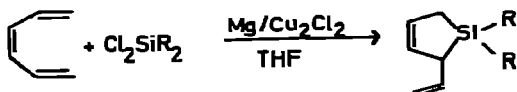
LEONHARD BIRKOFER und DIRK PRÜSTEL

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf (Deutschland)

(Eingegangen den 13. August 1973)

Konjugierte Diene² sowie Aromaten³ wurden bereits der reduzierenden Silylierung unterworfen; an den aliphatischen Systemen wird eine 1,4-, an den aromatischen Systemen eine 1,2- wie auch eine 1,4-Addition beobachtet.

Wir übertrugen dieses Syntheseprinzip erstmals auf ein konjugiertes, nicht-aromatisches Trien. So erhielten wir bei der Umsetzung von 1,3,5-Hexatrien (I) mit Dimethyl- bzw. Diphenyldichlorsilan in Gegenwart von Magnesium und katalytischen Mengen Kupfer(I)-chlorid in Tetrahydrofuran (THF) die bisher unseres Wissens noch nicht beschriebenen 1,1-Dimethyl-2-vinyl-1-sila-3-cyclopenten (II) und 1,1-Diphenyl-2-vinyl-1-sila-3-cyclopenten (III) nach folgendem Schema:



(I)

(II) R = CH₃

(III) R = C₆H₅

Auf Grund der Struktur der Hauptprodukte II und III müssen wir den *cis*-orientierenden Radikal-Anion-Mechanismus für die Silylierung des Triens in 1,4-Stellung verantwortlich machen⁴.

Die (trotz der denkbaren 1,6-Addition und der Polymerisation des Triens selbst) grosse Selektivität dieser Umsetzung führen wir auf die relativ milden Reaktionsbedingungen (Erhitzen unter Rückfluss in THF) zurück; die oben erwähnte reduzierende Silylierung

* LIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

von Dienen wird unter ungleich drastischeren Bedingungen (Erhitzen unter Rückfluss in Hexamethylphosphorsäuretriamid) durchgeführt.

Die Reinigung der Verbindungen II und III erfolgte destillativ, wobei II bei $51^{\circ}/34$ mm in 45-proz. Ausbeute und III bei $110^{\circ}/0.04$ mm in 61-proz. Ausbeute gaschromatographisch rein anfielen.

Die Strukturbeweise wurden NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch (m/e 138 und m/e 262) sowie elementaranalytisch erbracht. (Für II Gef.: C, 69.38; H, 10.09; Si, 20.34%. $C_8H_{14}Si$ ber.: C, 69.48; H, 10.20; Si, 20.31%. Für III Gef.: C, 82.22; H, 6.82; Si, 10.55%. $C_{18}H_{18}Si$ ber.: C, 82.38; H, 6.91; Si, 10.70%.)

LITERATUR

- 1 L. Birkofer und W. Weniger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 J. Dunoguès, R. Calas, J. Dedier und F. Pesciotti, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 51.
- 3 D.R. Weyenberg und L.H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 4 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer und L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.