

## EINE NEUE ASYMMETRISCHE SYNTHESE VON OPTISCH AKTIVEN SILANEN

W.J. RICHTER

*Max Planck Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. September 1978)

### Summary

Homochirally substituted prochiral siloxanes give optically active alkoxy-silanes via asymmetric synthesis. The reaction is characterized by high induction rate (up to 69% e.e.) and wide variability.

### Zusammenfassung

Homochiral substituierte, prochirale Siloxane ergeben optisch aktive Alkoxy-silane durch asymmetrische Synthese. Die Reaktion zeichnet sich durch hohe Induktion (bis 69% e.e.) und grosse Variabilität aus.

### Einleitung

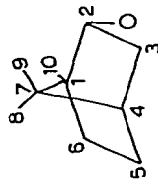
Optisch aktive Silane sind insbesondere zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen nach wie vor von grossem Interesse. Eine weite Anwendung wird durch die Beschränkung auf bestimmte Substituenten — meist Naphthyl und Phenyl — sowie durch den z.T. mühsamen Zugang zu dieser Verbindungsklasse eingeschränkt. Nach der nunmehr klassischen Synthese von 1-Naphthylphenylmethylsilan durch Sommer et al. [1] folgten zahlreiche andere Synthesen [2,3], die jedoch ebenfalls alle auf einer Racemattrennung basieren. Das erste Beispiel einer asymmetrischen Synthese stammt von Klebe und Finkbeiner [4], die *N*-Phenylaminosäuren und  $\text{PhMeSiX}_2$  ( $\text{X} = \text{NMeAc}$  oder  $\text{Cl}$ ) verwenden; die diastereomeren Siloxazolidone werden in sehr unterschiedlichem Verhältnis gebildet. In neueren Arbeiten beschreiben Corriu et al. [5–8] die asymmetrische, Metall-katalysierte Addition von Silandihydriden sowohl an Ketone als auch an optisch aktive Alkohole. Die höchste optische Reinheit beträgt 46 bzw. 54% e.e.

Asymmetrische Synthesen am Silicium gehen notwendigerweise von einer prochiralen Siliciumverbindung ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}_2$ ) aus; die Möglichkeit, für X einen chiralen Liganden einzuführen, war bisher noch nicht untersucht und ist von

TABELLE 1

DIASTEREOTOPIEAUFSPALTUNG DER PROCHIRALEN VERBINDUNGEN I-X (in  $\delta$ , ppm)<sup>a</sup>

Verbindungen I-IX; X =

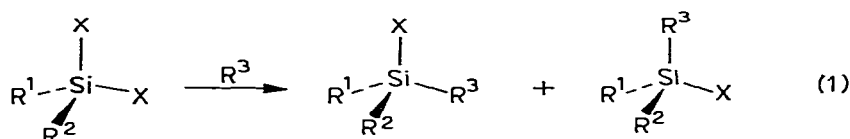


Verbindung X; X =

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	1,1'	2,2'	3,3'	4,4'	5,5'	6,6'	7,7'	8,8'	9,9'	10,10'	Bemerkungen
I	Me	1-Naphthyl	0.13	0.13	0.11	0.09	0.07		0.05		0.17	0.11	XL-100, 80%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
II	Me	Phenyl	0.09	0.04	0.03	0.01			0.01	0.07	0.13	0.02	XL-100, 50%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
III	Me	<i>p</i> -Fluorphenyl	0.09	0.05	0.02	0.01	0.02		0.03	0.03	0.13	0.03	XL-100, 40%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
IV	Me	<i>p</i> -Methoxyphenyl	0.07	0.08	0.04					0.07	0.07		WF-80, 30%, CDCl <sub>3</sub>
V	Me	<i>o</i> -Methoxyphenyl	0.07	0.10	0.17				0.02	0.06	0.11		XL-100, 20%, CDCl <sub>3</sub>
VI	Me	<i>m</i> -Methoxyphenyl	0.07	0.05	0.03	0.04				0.04	0.08		XL-100, 30%, CDCl <sub>3</sub>
VII	Me	Vinyl			0.12		0.02			0.04	0.07		XL-100, 50%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
VIII	Me	Allyl			0.10					0.05	0.07		WF-80, 30%, CDCl <sub>3</sub>
IX	Ph	<i>o</i> -Methoxyphenyl	0.07	0.05	0.03	0.04				0.04	0.07		WF-80, 20%, CDCl <sub>3</sub>
X	Me	Phenyl	0.03	0.15	0.03	0.02	0.07	0.02	0.05	0.07	0.05	0.11	XL-100, 20%, CDCl <sub>3</sub> O-Bornyl

Neuffer für die Synthese chiraler Phosphane ausgehend von  $\text{RPX}_2$  erfolgreich angewandt worden [9].

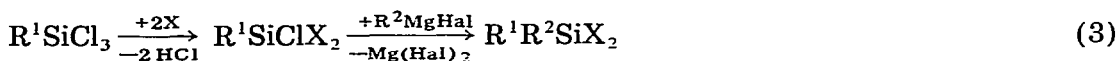
Das verallgemeinerte Reaktionsschema lautet (Gl. 1):



Dabei sind  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  verschiedene organische Reste, X liegt ein Terpenalkohol, meist Menthol zugrunde. Die Versuchsbedingungen sind so gewählt, dass sie einen qualitativ abschätzenden Vergleich gestatten (Konzentration, Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit).

### Ergebnisse

Als Ausgangsmaterialien dienten entweder käufliche Verbindungen des Typs  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}_2$ , die mit Terpenalkoholen zu  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}_2$  umgesetzt wurden (Gl. 2), oder aber Verbindungen  $\text{R}^1\text{SiClX}_2$  — ausgehend von  $\text{R}^1\text{SiCl}_3$  — die ebenfalls zu  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}_2$  alkyliert wurden (Gl. 3). Diese Verbindungen wurden u.a. durch  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren charakterisiert, wobei die Diastereotopieaufspaltung \* aufgrund des prochiralen Zentrums von besonderem Interesse war.



In der Tabelle 1 sind die Aufspaltungen (in  $\delta$ , ppm) der entsprechenden C-Atome des Terpengerüsts aufgeführt.

Eine quantitative Interpretation der beobachteten Diastereotopieaufspaltung scheint nur in Verbindung mit einer Populationsanalyse möglich, die hier nicht geleistet werden kann; verständlich ist nur, dass an den C-Atomen, die am weitesten vom prochiralen Zentrum entfernt sind, in der Regel keine Aufspaltung beobachtet wird, so an den Atomen 5, 6 und 10 des Menthols. Die Grösse der Aufspaltung lässt keine Rückschlüsse auf die Diastereoselektivität am prochiralen Zentrum bei einer Reaktion zu (s.u.).

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Umsetzung der Verbindungen des Typs  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}_2$  mit Ethyllithium in Ether bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt; aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der gebildeten diastereomeren Produkte vom Typ  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiX}$  wurde der Enantiomerenüberschuss (% e.e.) ermittelt. Hierzu wurde das Verhältnis der Integrale solcher Signale bestimmt, bei denen der Unterschied der Signale diastereomerer Atome mehr als 2 Hz betrug. Die  $\text{Si}-\text{CH}_3$  Gruppe erwies sich als besonders geeignet, wie in Tabelle 3 aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass stets dasjenige Diastereomer bevorzugt gebildet wird, dessen  $\text{Si}-\text{CH}_3$  Gruppe bei höherem Feld Resonanz zeigt. Eine routinemässige Bestimm-

\* Unterschied der chemischen Verschiebung diastereotoper Gruppen.

TABELLE 2

REAKTION VON  $R^1R^2SiX_2$  MIT  $R_3Li$ 

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	T (°C)	% e.e.
XII	Me	1-Naphthyl	Et	O-Menth.	-30	15
XII	Me	1-Naphthyl	Et	O-Menth.	-70	28
XIII	Me	Phenyl	Et	O-Menth.	-30	14
XIII	Me	Phenyl	Et	O-Menth.	-70	49
XIV	Me	<i>p</i> -Fluorphenyl	Et	O-Menth.	-70	51
XV	Me	<i>p</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	-70	50
XVI	Me	<i>o</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	-70	60
XVII	Me	<i>m</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	-70	40
XVIII	Me	Vinyl	Et	O-Menth.	-70	69
XIX	Me	Allyl	Et	O-Menth.	-70	30
XX	Me	Phenyl	Et	O-Bornyl	-10	50
XXI	Me	Phenyl	Et	O-Neomenth.	-70	36 <sup>a</sup>
XXII	Phenyl	<i>o</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	-70	50 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Umgerechnet auf 100% optische Reinheit des Neomenthols [12]. <sup>b</sup> Aus <sup>1</sup>H-NMR Spektren bestimmt.

ung des Diastereomerenverhältnisses mittels Gaschromatographie gelang auch bei Einsatz von Kapillarsäulen bisher nicht.

Die meisten der Verbindungen sind noch nicht auf anderen Wegen dargestellt worden, nur für das Phenylethylmethylsilan (XXVI) konnte die Enantiomerenreinheit über ORD-Daten kontrolliert werden [10], wir finden einen auf 100%ige optische Reinheit extrapolierten Wert von  $[\alpha]_D^{20} +3.4$  (c, 17.9, Hexan), angegeben wird er mit  $[\alpha]_D^{20} +1.7^\circ$  (CCl<sub>4</sub>).

Die absolute Konfiguration des Siliciums von XII als (R)(-) wurde aus dem Verlauf der ORD-Kurve zwischen 578 und 365 nm der zu (-)-Naphtylethylmethylsilan (XXVII) reduzierten Verbindung im Vergleich zur Bezugssubstanz (S)(+)-Phenylethylmethylsilan (XXVI) geschlossen [10]. Die Bestimmung der abso-

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-VERSCHIEBUNG DER DIASTEREOMEREN METHYLGRUPPEN IN CH<sub>3</sub>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>SiX (in δ ppm)

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Integrale	δ(CH <sub>3</sub> )	δ(CH <sub>3</sub> )	Bed.
XII	Me	1-Naphthyl	Et	O-Menth.	54/76	-1.86	-2.61	XL-100, 40%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
XIII	Me	Phenyl	Et	O-Menth.	16/43	-2.85	-3.38	XL-100, 30%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
XIV	Me	<i>p</i> -Fluorphenyl	Et	O-Menth.	28/85	-3.04	-3.50	XL-100, 40%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
XV	Me	<i>p</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	10/36	-3.08	-3.57	WP-80, 30%, CDCl <sub>3</sub>
XVI	Me	<i>o</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	21/85	-2.23	-2.55	WP-80, 50%, CDCl <sub>3</sub>
XVII	Me	<i>m</i> -Methoxyphenyl	Et	O-Menth.	29/64	-3.20	-3.65	XL-100, 20%, CDCl <sub>3</sub>
XVIII	Me	Vinyl	Et	O-Menth.	15/64	-3.29	-3.77	XL-100, 40%, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
XIX	Me	Allyl	Et	O-Menth.	(37/57) <sup>a</sup>	-3.78	-3.85	WP-80, 30%, CDCl <sub>3</sub>
XX	Me	Phenyl	Et	O-Bornyl	20/49	-3.45	-3.52	XL-100, 20%, CDCl <sub>3</sub>
XXI	Me	Phenyl	Et	O-neo-Menth.	37/72	-3.37	-3.84	XL-100, 20%, CDCl <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Unter diesen Bedingungen keine genaue Auswertung möglich.

luten Konfigurationen der übrigen Verbindungen steht noch aus.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen folgende Charakteristika: (1) Die Diastereoselektivität der Reaktion nimmt bei tieferen Temperaturen zu, für verschiedene Ligandenkombinationen allerdings in unterschiedlichem Ausmass, so bei XII und XIII. (2) Eine *p*-Substitution des Phenylrestes (XIII–XV) führt bei der Reaktion mit Ethyllithium im Rahmen der Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit zu keinem anderen Diastereomerenverhältnis; *o*-Substitution erhöht das Verhältnis (XVI). Wir deuten dies als Dominanz des sterischen Effektes [11]. Andererseits gibt die Ligandenkombination Vinyl-Methyl (XVIII) die höchste Induktion; was bei Verwendung von Molekülmodellen schwer vorauszusagen ist. Verschiebung der Doppelbindung um ein C-Atom (Allyl-Methyl) (XIX) führt zu einem deutlichen Abfall der Induktion von 69% auf 30% e.e. (3) Der Einfluss des induzierenden Terpenalkoholrestes ist evident, aber schwierig zu erklären (XIII, XX und XXI).

Nach den experimentellen Befunden scheint sich die vorgestellte Methode allgemein zu eignen, auch auf anderem Wege bisher nicht zugängliche Silane zumindest in optisch angereicherter Form darzustellen.

## Experimentelles

Alle nachfolgenden Umsetzungen wurden unter Argon durchgeführt; bei der Aufarbeitung der diastereomeren Produkte wurde eine Fraktionierung soweit als möglich vermieden, um den Fehler bei der Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch An- oder Abreicherung eines Diastereomeren möglichst gering zu halten.

Die optischen Drehungen wurden in einem Zeiss-Polarimeter OLD 5 mit digitaler Anzeige in einer 0.5 dm Küvette gemessen; es ist jeweils nur die Drehung bei der Na<sub>D</sub>-Linie angegeben. Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH5 unter Standardbedingungen erhalten; aufgeführt sind jeweils nur der Molekülpeak, der Basepeak (kursiv) sowie die höchsten relevanten Massen.

### *Darstellung der Verbindungen II, VII, X und XI nach Gl. 2.*

*Phenylmethyldimethoxysilan (II)*. Zu einer Lösung von 95.5 g Phenylmethyldichlorsilan (0.5 Mol) (Aldrich) in 60 ml abs. Ether wird eine Mischung von 156 g (–)Menthol (Dragoco) und 79.1 g Pyridin (je 1 Mol) in 300 ml abs. Ether bei einer Reaktionstemperatur von –25 bis –30°C während 3.5 h getropft. Nach weiteren 15 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Pyridinhydrochlorid über eine Fritte abgetrennt und mit ca. 100 ml abs. Benzol gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der farblose, ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert; man erhält 201 g von II (91% d. Th.). Physikalische Daten s. Tabelle 4.

Entsprechend wurden VII, X und XI synthetisiert

*Vinylmethyldimethoxysilan (VII)* aus Vinylmethyldichlorsilan (Aldrich) und (–)Menthol

*Phenylmethyldi-O-bornylsilan (X)* aus Phenylmethyldichlorsilan und (–)Bornyl (Dragoco) mit  $[\alpha]_D^{20} -34.4^\circ$  (c 10, EtOH).

*Phenylmethyldineomethoxysilan (XI)* aus Phenylmethyldichlorsilan und (+)-

TABELLE 4  
 PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I—XI VOM TYP E R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>SIX<sub>2</sub>

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Sup. (°C/HV)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MS gef. (m/e)	MS ber.	Ausbeute (% d. Th.)
I	Me	1-Naphthyl	210	viskos	-58.7° (c 13.1, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	480, 352, 215, 187	(480)	60
II	Me	Phenyl	135	1.4937	-71.3° (c 11.4, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	480, 415, 352, 137	(430)	91
III	Me	<i>p</i> -Fluorphenyl	156	1.4871	-60.2° (c 5.2, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	448, 433, 352, 155	(448)	63
IV	Me	<i>p</i> -Methoxyphenyl	150	1.4954	-57.7° (c 12.8, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	460, 445, 375, 167	(460)	67
V	Me	<i>o</i> -Methoxyphenyl	155	1.4960	-55.7° (c 5.3, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	460, 352, 305, 137	(460)	83
VI	Me	<i>m</i> -Methoxyphenyl	160	1.4948	-71.1° (c 5.1, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	460, 375, 352, 167	(460)	64
VII	Me	Vinyl	132	1.4665	-75.5° (c 10.1, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	380, 365, 352, 295	(380)	45
VIII	Me	Allyl	130	1.4666	-67.1° (c 12.9, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	394, 359, 215, 137	(394)	84
IX	Phenyl	<i>o</i> -Methoxyphenyl	200	viskos	-66.7° (c 5.7, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	522, 367, 197	(522)	83
XI	Me	Phenyl	Smp. 95°C (Ether)	1.4953	-37.7° (c 12.9, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	426, 289, 137	(426)	45
XII	Me	Phenyl	115	1.4953	+19.6° (c 6.3, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	430, 425, 352, 137	(430)	35

Neomenthol (Dragoco) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +18.2^\circ$  (homogen) entsprechend einer optischen Reinheit von 91.4% [12].

*Darstellung der Verbindungen I, III, IV, V, VI, VIII und IX nach Gl. 3*

*Darstellung von Phenyl- bzw. Methylmenthoxychlorsilan XXIII bzw. XXIV.* 36.6 g (0.228 Mol) Methyltrichlorsilan (Aldrich) in 250 ml abs. Ether werden bei  $0^\circ\text{C}$  mit 76.4 g (–)Menthol und 38.7 g (0.456 Mol) Pyridin in 100 ml abs. Ether während 2 h versetzt. Nach ca. 15 h bei Raumtemperatur wird vom Pyridinhydrochlorid mittels einer Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält eine Fraktion von 68 g von XXIV (71.5% d.Th.), Sdp.:  $115\text{--}125^\circ\text{C}/\text{HV}$ , GC: 95% (2 m UC-W98,  $200^\circ\text{C}/60\text{--}300^\circ\text{C}/7.5^\circ\text{C}$  pro Min, He 75 ml/Min),  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4650, MS: 388, 303, 249, 138, 81.

*Phenylmenthoxychlorsilan (XXIII)* wurde entsprechend aus Phenyltrichlorsilan (Aldrich) und (–)Menthol hergestellt; Ausbeute ca. 70%, Sdp.:  $170^\circ\text{C}/\text{HV}$ , GC: 94% (0.7 m OV 1,  $230^\circ\text{C}/100\text{--}320^\circ\text{C}/10^\circ\text{C}$  pro Min, He 75 ml/Min),  $n_{\text{D}}^{20}$  1.5008, MS: 450, 365, 312, 138.

*Umsetzung der Verbindungen XXIII und XXIV mit Grignardverbindungen o-Methoxyphenylmethylmenthoxychlorsilan (V):* 35 g (90 mmol) Methylmenthoxychlorsilan (XXIV) in 250 ml abs. Ether werden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 102 ml 0.97 molarer o-Methoxyphenylmagnesiumchlorid-Lösung in Ether versetzt. Man lässt 1 h unter Rückfluss und 16 h bei Raumtemperatur reagieren, hydrolysiert mit Eiswasser und extrahiert die wässrige Phase mit Ether. Man kondensiert das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand; Ausbeute 35 g = 84% d.Th., phys. Daten: Tabelle 4.

Entsprechend wurden die Verbindungen I, III, IV, VI und VIII hergestellt, aus XXIV die Verbindung IX.

*Umsetzung mit Ethyllithium*

*Phenylethylmethylmenthoxychlorsilan (XIII).* Zu 36 g (84 mmol) Phenylmethylmenthoxychlorsilan (II) in 250 ml abs. Ether wird während 2 h bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Lösung von 3.2 g (84 mmol) Ethyllithium in 200 ml Ether getropft. Nach 15 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert, die wässrige Phase mit Ether extrahiert und die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, Menthol absublimiert und der Rückstand destilliert; Ausbeute 19.4 g (76% d.Th.), phys. Daten siehe Tab. 5.

Unter vergleichbaren Bedingungen wurden die Verbindungen XII bis XXII synthetisiert, s. Tab. 5. Eine Umsetzung des analog zu X dargestellten Vinylmethyl-di-O-bornylsilan (XXV) mit Ethyllithium führte zu einer sehr komplexen Reaktionsmischung.

*Reduktion von XIII zu Phenylethylmethylsilan (XXVI)*

2 g (50 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml abs. Ether und 50 ml abs. Dibutylether werden mit 6.1 g (20 mmol) Phenylethylmethylmenthoxychlorsilan (XIII) in 30 ml abs. Ether versetzt. Man kocht die Lösung 48 h unter Rückfluss, hydrolysiert mit Eiswasser und extrahiert die wässrige Lösung mit Ether. An einer 50 cm Quarzdrehbandkolonne werden Diethyl- und Dibutylether abdestilliert. Man erhält 1.4 g

TABELLE 5  
 PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN XII-XXII vom Typ R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>-SIX

Vorb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	l <sub>c</sub> <sup>3</sup>	Sdp. (°C/HV)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MS gef. (m/e)	MS ber.	Ausbeute (% d. Th.)
XII	Me	1-Naphthyl	Et	140	1.5350	-35.4° (c 22.7, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	354, 325, 226, 187	354	69
XIII	Me	Phenyl	Et	94	1.4958	-47.9° (c 14.9, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	304, 289, 275, 137	304	76
XIV	Me	p-Fluorphenyl	Et	98	1.4852	-36.7° (c 7.7, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	307, 293, 155	322	65
XV	Me	p-Methoxyphenyl	Et	175	1.4970	-47.1° (c 7.0, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	334, 305, 226, 167	334	64
XVI	Me	o-Methoxyphenyl	Et	118	1.5000	-44.5° (c 7.3, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	334, 319, 305, 137	334	65
XVII	Me	m-Methoxyphenyl	Et	110	1.4969	-31.5° (c 8.9, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	227, 138, 71	334	55
XCIII	Me	Vinyl	Et	50	1.4563	-53.0° (c 9.8, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	254, 225, 189, 87	254	25
XIX	Me	Allyl	Et	65	1.4610	-54.8° (c 7.4, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	268, 227, 137, 89	268	69
XX	Me	Phenyl	Et	112	1.4825	-1.17° (c 12.2, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	302, 273, 163, 137	302	54
XXI	Me	Phenyl	Et	85	1.4951	+12.3° (c 12.7, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	304, 289, 275, 137	304	52
XXII	Phenyl	o-Methoxyphenyl	Et	130	viskos	-44.1° (c 2.4, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	396, 367, 197	396	59



Produkt (XXVI) entsprechend 46.8% d.Th., Sdp.: 70°C/20 Torr,  $n_D^{20}$  1.4860, MS: 150, 121, 107,  $[\alpha]_D^{20} +3.4^\circ$  (c, 17.9, Hexan), Lit. [10].

*Reduktion von XII zu 1-Naphtylethylmethylsilan (XXVII)*

Entsprechend wie XXVI, Ausbeute 85% d.Th., Sdp.: 89°C/1 Torr,  $n_D^{20}$  1.5802, MS: 200, 171, 155,  $[\alpha]_D^{20} -7.7^\circ$  (c 16.7, Hexan) extrapoliert auf optische Reinheit.

## Literatur

- 1 (a) L.H. Sommer und C.L. Frye, J. Amer. Chem. Soc., 81, (1959) 1013. (b) L.H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism, and Silicon, McGraw-Hill, New York, NY, 1965.
- 2 (a) R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau and G.L. Royo, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 35. (b) R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau und M. Leard, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 79.
- 3 V.G. Voronkov, V.M.D'yakov und L.J. Gubanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1975) 1682.
- 4 J.F. Klebe und H. Finkbeiner, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 7255.
- 5 R.J.P. Corriu und J.J.E. Moreau, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 19.
- 6 R.J.P. Corriu und J.J.E. Moreau, J. Organometal. Chem., 91 (1975) C27.
- 7 R.P.J. Corriu und J.J.E. Moreau, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 901.
- 8 R.P.J. Corriu, F. Larcher und G. Royo, J. Organometal. Chem., 92 (1975) C18.
- 19 J. Neuffer, MPI für Kohlenforschung, in Vorbereitung
- 10 L.H. Sommer, K.W. Michael und W.D. Korte, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3712.
- 11 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 12 S. Mignat, H. Farnow und F. Porsch, Dragoco Berichte, 8 (1961) 182.