

*Journal of Organometallic Chemistry*, 271 (1984) 181–190  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## METHYL- UND HALOGEN-SUBSTITUIERTE 1-SILACYCLOHEXENE-2 \*

RAINER MÜNSTEDT, DIETER WROBEL und ULRICH WANNAGAT\*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Januar 1984)

### Summary

2-Chloro- (**P1**) and 2-bromo-1,1,3-trimethyl-1-silacyclohexene-2 (**P2**) could be prepared from 1,5-dihalogeno-2-methyl-1-pentenes via 1-chlorodimethylsilyl derivatives **C** by cyclization with magnesium or via 5-chlorodimethylsilyl derivatives **F** after lithiation and cyclization under LiCl elimination. Hydrolysis of **F** leads, via the fragrant silanols **K**, to disiloxanes **L**. **P2** could be transformed to the basic ring compounds of 1,1,3-trimethyl- and 1,1,2,3-tetramethyl-1-sila-cyclohexene-2. **P2** is useful as a precursor for the preparation of sila- $\beta$ -ionone.

### Zusammenfassung

2-Chlor- (**P1**) und 2-Brom-1,1,3-trimethyl-1-sila-cyclohexen-2 (**P2**) liessen sich von 1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentenen aus über deren 1-Chlordimethylsilylderivate **C** durch Cyclisierung mit Magnesium oder über deren 5-Chlordimethylsilylderivate **F** nach Lithierung und Ringschluss unter LiCl-Abspaltung darstellen. Die Hydrolyse von **F** führte über stark blumig duftende Silanole **K** zu Disiloxanen **L**. **P2** konnte in die einfachen Grundringkörper des 1,1,3-Trimethyl- und des 1,1,2,3-Tetramethyl-1-silacyclohexens-2 umgewandelt werden. **P2** ist als Vorstufe zur Darstellung eines Sila- $\beta$ -ionons geeignet.

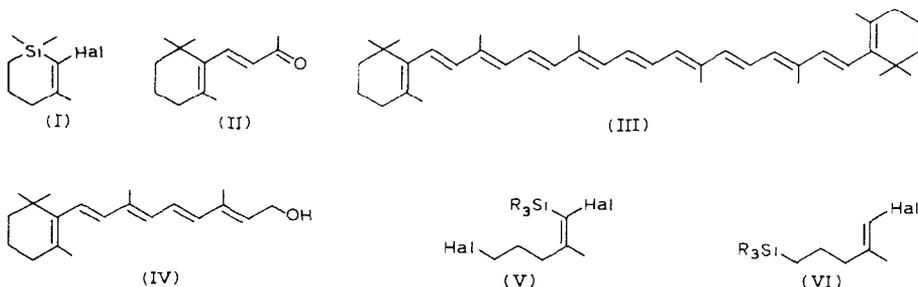
### Einführung

Im Rahmen ausgedehnter Untersuchungen über silasubstituierte Natur- und Wirkstoffe (Farbstoffe, Riechstoffe, Pharmaka [1]) strebten wir die Synthese eines 1-Sila-cyclohexens-2 (**I**) mit funktioneller Gruppe in Position 2 an. Es sollte die Darstellung sila-substituierter Riechstoffe, Farbstoffe oder Wirkstoffe ermöglichen,

---

\* Dedicated to Professor Makoto Kumada in recognition of his outstanding work in organosilicon chemistry.

wie sie mit Kohlenstoff als Grundelement im  $\beta$ -Ionon (II),  $\beta$ -Carotin (III) oder Vitamin-A (IV) in der Natur vorliegen.



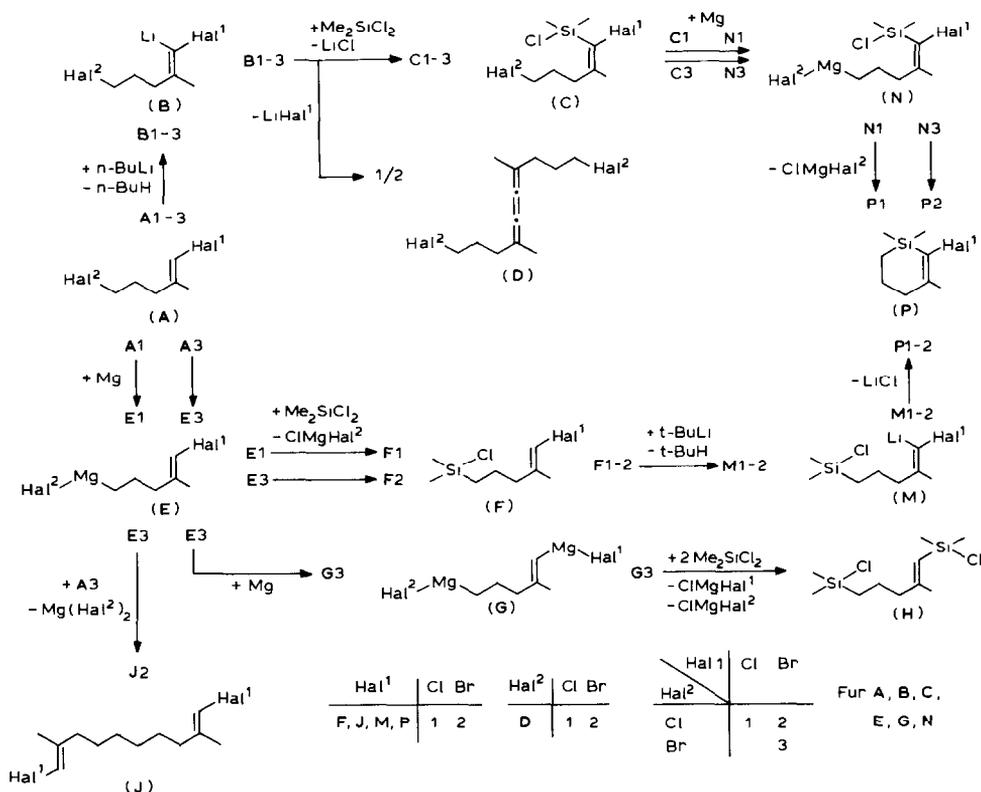
In vorbereitenden Untersuchungen [2] hatten wir trimethylsilyl- und halogen-substituierte 2-Methylpentene V und VI aufbauen können, die Si, Hal und die C-Methylgruppe in der für I benötigten Konstellation aufwiesen. Es galt nun Wege zu finden, die über eine SiC-Knüpfung den Ringschluss zu I ermöglichten. Sie liessen sich in den beiden Fällen V und VI realisieren, wobei aber zuvor anstelle einer R-Gruppe an Si eine weitere funktionelle Halogengruppe eingebaut werden musste. Grignardierung des nichtolefinischen Hal im Falle V wie Metallierung des olefinischen Protons im Falle VI schufen dann die Voraussetzungen zum Ringschluss. Die einzelnen Syntheseschritte sind aus Schema 1 zu ersehen, wobei in den offenen olefinischen Strukturen jeweils nur die *E*-Formen des jeweiligen *E/Z*-Isomergemisches aufgezeichnet sind.

### 1-Sila-cyclohexen-2: Synthese über, 1,5-Dihalogen-1-chlordimethylsilyl-1-pentene (Schema 1)

1,5-Dihalogen-2-methyl-1-pentene (A1–3), von der Synthese her [2] als *E/Z*-Isomere vorliegend, lassen sich mit *n*-Butyllithium bei Temperaturen  $< -100^\circ\text{C}$  am C(1)-Atom metallieren, wie schon zuvor beschrieben [2]. Die resultierenden B1–3 setzen sich mit Dichlordimethylsilan unterhalb  $-100^\circ\text{C}$  mit Ausbeuten von 40–60% zu 1,5-Dihalogen-1-chlordimethylsilyl-2-methyl-1-pentenen (C1–3) um. Das Dichlor-silan wird dabei in etwa fünffachem Überschuss eingesetzt, um zweifache Substituierung hintan zu halten. Als Nebenreaktion, — die  $> -90^\circ\text{C}$  beherrschend wird —, tritt unter Lithiumhalogenidabspaltung Dimerisierung zu 1,10-Dihalogen-4,7-dimethyl-4,5,6-dekatrien (D) auf (vgl. auch [2]). Sie vollzieht sich mit  $\text{Hal}^1 = \text{Cl}$  offensichtlich leichter als mit  $\text{Hal}^1 = \text{Br}$ . Jedenfalls wurden die Br-Derivate C2 und C3 in höherer Ausbeute als das Cl-Derivat C1 erhalten und aus den Destillationsrückständen von C2 und C3 kein D1 bzw. D2 mehr isoliert. Die Silacyclohexene P1 bzw. P2 entstehen schliesslich bei einer in situ-Grignardierung eines Gemisches von C1 oder C3 mit Magnesium unter längerem Erhitzen zum Rückfluss. Der Ringschluss verläuft offensichtlich über N als Zwischenprodukte. Da die C als *E/Z*-Isomere im ungefähren Verhältnis 1/1 vorlagen und nur das *E*-Isomere den Ringschluss ermöglicht, waren maximal 50% an P-Ausbeuten zu erwarten. Da aber auch die Grignardierung des olefinischen  $\text{Hal}^1$ , besonders im Falle  $\text{Hal}^1 = \text{Br}$ , in Betracht zu ziehen ist (vgl. z.B. E3  $\rightarrow$  G3) und andererseits die

funktionellen Gruppen (SiCl/MgHal) der *Z*-Isomeren mit den entsprechenden der *E*-Isomeren in Konkurrenz um die Magnesiumdihalogenidbildung treten können, überrascht es nicht, dass die Ausbeuten an Silacyclohexen **P** schliesslich nur bei 15–20% lagen. Im Falle **C2** (ungleichartige Halogene) überwogen die Nebenreaktionen so stark, dass kein **P2** mehr isoliert werden konnte.

### 1-Sila-cyclohexen-2: Synthese über 1-Halogen-5-chlordimethylsilyl-1-pentene (Schema 1)



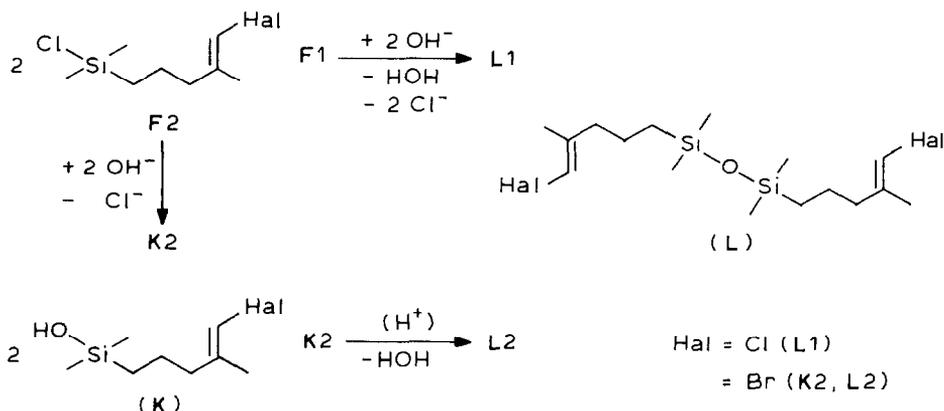
SCHEMA 1. Zur Synthese der Silacyclohexene **P**.

Von den 1,5-Dihalogen-2-methyl-1-penten (**A**) aus führt ein zweiter Weg zu den 1-Silacyclohexenen **P**. Setzt man sie in situ mit Magnesium und Dichlordimethylsilan um, so bilden sich über **E** als Zwischenstufe (Grignardierung nur des aliphatischen Halogens) die 1-Halogen-5-chlordimethylsilyl-2-methyl-1-pentene **F**. Die Ausbeuten liegen dabei um 40%. Während im Falle des 1,5-Dichlorderivats **A1** diese Reaktion nur zögernd abläuft (etwa ein Drittel des eingesetzten **A1** konnte zurückgewonnen werden), sind beim 1,5-Dibromderivat **A3** Nebenreaktionen zu beobachten. So wird auch das olefinische Brom teilweise in eine Grignardfunktion übergeführt (**E3** → **G3**); beide setzen sich dann mit dem Dichlordimethylsilan zum 1,5-Bis(chlordimethylsilyl)-2-methyl-1-penten (**H**) um. Unter Variation der Versuchsbedingungen—zeitlich getrennt ablaufende Grignardierung und Silylierung

—lässt sich **H** sogar zum Hauptprodukt der Umsetzung machen. Hierbei tritt als weiteres Nebenprodukt aus der Reaktion des einfach in Position 5 grignardierten Pentens **E3** mit noch nicht grignardiertem Ausgangsprodukt **A3** 1,10-Dibrom-2,9-dimethyl-1,9-dekadien (**J2**) auf.

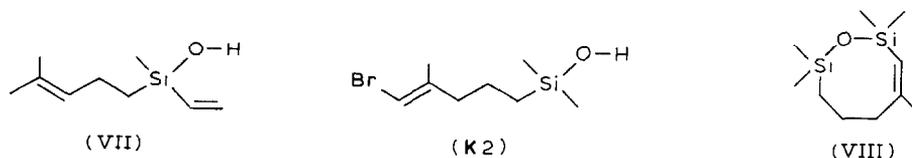
Im Falle **A2** (aliphatisches Cl, olefinisches Br) hatten Silylierungen mit Chlortrimethylsilan gezeigt [2], dass die Grignardierung bevorzugt an Br ablief und nur 1- oder 1,5-silylierte Derivate, nicht aber ein F-analoges 5-silyliertes Derivat auftrat, so dass Umsetzungen mit Dichlordimethylsilan zwecklos erschienen. Die 1-Halogen-5-chlordimethylsilylsubstituierten Pentene **F** lassen sich bei  $-110^{\circ}\text{C}$  mit *t*-Butyllithium unter Bildung von **M** als Zwischenprodukten metallieren. Diese reagieren bereits bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter Ringschluss zu den Silacyclohexenen **P**. Die Ausbeuten liegen, wie erwartet, dabei mit ca. 15% nicht hoch. Sie sind aber verständlich, wenn man bedenkt, dass einmal *E/Z*(1/1)-Isomerengemische in **F** vorgegeben waren, wobei nur das *E*-Isomere den Ringschluss bewirken kann, dass **M** ein carbenoides System mit der Möglichkeit zur Cumulenbildung analog **B**  $\rightarrow$  **D** darstellt und dass das Li des *E*-Isomeren auch mit den SiCl- wie CHal<sup>1</sup>-Funktionen des *Z*-Isomeren abreagieren kann.

#### (5-Halogen-4-penten-1-yl)silanoole und -disiloxane (Schema 2)



SCHEMA 2. Zur Hydrolyse der 1-Halogen-2-methyl-5-chlordimethylsilyl-1-pentene (**F**).

Es fiel auf, dass die 5-Chlordimethylsilyl-pentene **F** an der Luft einen angenehmen Geruch verbreiteten. Dies liess darauf schliessen, dass sich durch Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit ein dem Sila-Linalool (**VII**; Maiglöckchen-/Hyazinthenduft) ähnliches Silanol **K** gebildet haben könnte [3].





Ausbeute an C1 nahezu gleich (39%), doch nimmt unter den Beiprodukten der Anteil an unumgesetztem A1 (22%) zu.

Sdp. 70°C/0.5 Torr,  $n_D^{20}$  1.4972,  $d_4^{20}$  1.1424.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta$  (ppm) 0.66 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.8–2.1 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.4–2.7 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 3.53 (t, 2H, ClCH<sub>2</sub>;  $J_{vic}$  6.3 Hz). MS:  $m/e = 244$  (3)  $M^+$ , 229 (0.2)  $M - CH_3$ , 182 (15)\*  $M - C_2H_3Cl$  (McLafferty-Umlagerung), 113 (29) SiMeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, 93 (100) SiMe<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, 81 (80) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 79 (45)\* 81 – H<sub>2</sub>, 65 (21)\* 93 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 53 (44) 81 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.  $MR_L$  gef.: 62.9; ber.: 62.2.  $MR_E$  gef.: 367.8; ber.: 359.0 Gef.: C, 39.6; H, 6.32; Cl, 42.5; Si, 12.0; C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>Si (245.65) ber.: C, 39.1; H, 6.15; Cl, 43.3; Si, 11.4%.

*1-Brom-5-chlor- (C2) E/Z.* Analog C1 mit einem aus 52 ml (0.085 mol) Butyllithiumlösung, 16.8 g (0.085 mol) A2 [2] und 9.9 g (0.085 mol) TMEDA in 180 ml THF dargestellten Ansatz von B2 durch Zutropfen (1.5 h) von 52.3 g (0.405 mol) Dichlordimethylsilan. Ausbeute 13.6 g (55%) C2.

Sdp. 88–90°C/0.4 Torr,  $n_D^{20}$  1.5184,  $d_4^{20}$  1.3401.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.71 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.85–2.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.0–2.1 (2s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 2.3–2.8 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 3.35–3.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Cl). MS:  $m/e = 288$  (7)  $M^+$ , 226 (29)  $M - C_2H_3Cl$ , 211 (11)\* 226 – CH<sub>3</sub>, 157 (28) SiMeClBr<sup>+</sup>, 93 (74) SiMe<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, 81 (100) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 79 (82) 81 – H<sub>2</sub>, 65 (41)\* 93 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 53 (58) 81 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Gef.: C, 32.72; H, 5.13; Br, 27.28; Cl, 24.53; Si, 9.50. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BrCl<sub>2</sub>Si (290.11) ber.: C, 33.12; H, 5.21; Br, 27.54; Cl, 24.45; Si, 9.68%.  $MR_L$  gef.: 65.64 ber.: 65.69.  $MR_E$  gef.: 440.9. ber.: 437.8.

*1,5-Dibrom- (C3) E.Z.* Analog C1 mit einem aus 51 ml (0.084 mol) Butyllithiumlösung, 20.1 g (0.083 mol) A3 [2] und 9.7 g (0.084 mol) TMEDA in 230 ml THF dargestellten Ansatz von B3 durch Zutropfen von 54.1 g (0.419 mol) Dichlordimethylsilan. Ausbeute 15.9 g (57%) C3.

Sdp. 75–76°C/0.001 Torr,  $n_D^{20}$  1.5526,  $d_4^{20}$  1.5520.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.71 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 1.8–2.2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.02 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 2.35–2.80 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 3.25–3.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Br). MS:  $m/e = 332$  (11)  $M^+$ , 226 (64)\*  $M - C_2H_3Br$ , 211 (51)\* 226 – CH<sub>3</sub>, 157 (48) SiMeBrCl<sup>+</sup>, 137 (8) SiMe<sub>2</sub>Br<sup>+</sup>, 105 (28) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sup>+</sup>, 93 (100) SiMe<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, 81 (95) C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 79 (88)\* 81 – H<sub>2</sub>, 53 (21)\* 81 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Gef.: C, 28.2; H, 4.6; Br, 47.5; Cl, 10.5; Si, 8.2. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>ClSi (334.57) ber.: C, 28.72; H, 4.52; Br, 47.77; Cl, 10.60; Si, 8.40%.  $MR_L$  gef.: 68.95 ber.: 69.21.  $MR_E$  gef.: 519.5. ber.: 516.6.

### *1-Halogen-5-chlordimethylsilyl-2-methyl-1-pentene (F)*

*1-Chlor- (F1) E/Z.* Ein siedendes Gemisch aus 4.59 g (0.03 mol) A1 [2], 11.6 g (0.09 mol) Dichlordimethylsilan, 0.75 g (0.031 mol) Magnesium, 30 ml Ether und 15 ml THF wird mit 9 Tropfen Methyljodid versetzt und noch 3 h unter Erhitzen zum Rückfluss gerührt. Danach fügt man 20 ml Petrolether (50–70°C) hinzu, filtriert, zieht das Lösungsmittel bei 2 Torr ab und destilliert fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 2.03 g (32%) F1; 1.58 g (34%) unumgesetztes A1 konnten zurückgewonnen werden.

Sdp. 68°C/1.5 Torr,  $n_D^{20}$  1.4673,  $d_4^{20}$  1.0178.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta$  (ppm) 0.41 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.72 E (t, 2H, SiCH<sub>2</sub>C;  $J_{vic}$  7.5 Hz), 0.83 Z (t, 2H, SiCH<sub>2</sub>C;  $J_{vic}$  7.5 Hz), 1.4–1.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.7–1.8

(m, 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.13 E (t, 2H, =CCH<sub>2</sub>;  $J_{vic}$  6.5–7.0 Hz), 2.29 Z (t, 2H, =CCH<sub>2</sub>;  $J_{vic}$  6.5–7.0 Hz), 5.70–5.85 (m, 1H, =CH). MS:  $m/e$  = 210 (3)  $M^+$ , 182 (2)\* $M - C_2H_4$ , 121 (16)  $M - C_4H_6Cl$ , 93 (100)  $SiMe_2Cl^+$ , 81 (6)  $C_6H_9^+$ , 79 (6)\* $81 - H_2$ , 65 (22)\* $93 - C_2H_4$ .

Gef.: C, 45.8; H, 7.8; Cl, 32.9; Si, 13.4.  $C_8H_{16}Cl_2Si$  (211.21) ber.: C, 45.5; H, 7.64; Cl, 33.6; Si, 13.3%.  $MR_L$  gef.: 57.6. ber.: 57.4.  $MR_E$  gef.: 309.9 ber.: 306.8.

*1-Brom- (F2) E/Z*. Analog F1 aus 38.3 g (0.158 mol) A3 [2], 67.3 g (0.522 mol) Dichlordimethylsilan, 3.9 g (0.160 mol) Magnesium, 280 ml Ether und 150 ml THF, doch unter Zugabe von 0.5 ml 1,2-Dibromethan. Ausbeute 15.4 g (38%) F2, daneben 4.7 g (11%) H.

Sdp. 51–53°C/0.25 Torr,  $n_D^{20}$  1.5210,  $d_4^{20}$  1.2710.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.49 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.7–0.9 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>C), 1.4–1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 2.0–2.4 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 5.75–5.85 (m, 1H, =CH). MS:  $m/e$  = 254 (34)  $M^+$ , 226 (24)  $M - C_2H_4$ , 121 (61)\* $M - C_4H_6Br$ , 93 (100)  $SiMe_2Cl^+$ , 81(31)  $C_6H_9^+$ , 79 (22)  $81 - H_2$ , 53 (24)  $81 - C_2H_4$ .

Gef.: C, 37.5; H, 6.1; Br, 31.0; Cl, 13.5; Si, 11.3.  $C_8H_{16}BrClSi$  (255.67) ber.: C, 37.58; H, 6.31; Br, 31.26; Cl, 13.87; Si, 10.99%.  $MR_L$  gef.: 61.25. ber.: 60.85.  $MR_E$  gef.: 388.9. ber.: 385.6.

#### *1,5-Bis(chlordimethylsilyl)-2-methyl-1-penten (H) E/Z*

Man versetzt 1.2 g (0.049 mol) Mg in 30 ml Ether tropfenweise mit 11.2 g (0.046 mol) A3 in 50 ml Ether, rührt 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss, tropft dann bei 20°C 8.8 g (0.068 mol) Dichlordimethylsilan innerhalb 1 h zu, rührt erneut 1 h unter Erhitzen zum Rückfluss, destilliert das Lösungsmittel bei 20°C/5 Torr ab, nimmt den Rückstand in Petrolether auf, filtriert, wäscht mit 50 ml Petrolether nach, engt die organische Phase ein und destilliert schliesslich fraktionierend bei 0.1 Torr über eine Vigreuxkolonne. Bei 80–82°C gehen 5.5 g (44%) H über. Aus dem Rückstand lassen sich bei 108–110°C und 0.001 Torr noch wechselnde Mengen (zwischen 15 und 30%) an J2 isolieren.

H hatte sich auch als Nebenprodukt bei einem auf die Darstellung von F2 gerichteten Ansatz gebildet (siehe dort).

Sdp. 80–82°C/0.1 Torr,  $n_D^{20}$  1.4682,  $d_4^{20}$  0.9852.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.4–0.55 (m, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.7–0.9 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>C), 1.81 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 1.4–1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.05–2.35 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 5.7–5.8 (m, 1H, =CH). MS:  $m/e$  = 268 (11)  $M^+$ , 240 (17)\* $M - C_2H_4$ , 93 (100)  $SiMe_2Cl^+$ , 81 (74)  $C_6H_9^+$ , 79 (62)  $81 - H_2$ , 53 (24)\* $81 - C_2H_4$ .

Gef.: C, 44.3; H, 8.1; Cl, 25.6; Si, 19.6.  $C_{10}H_{22}Cl_2Si_2$  (269.37) ber.: C, 44.59; H, 8.23; Cl, 26.32; Si, 20.85%.  $MR_L$  gef.: 76.03. ber.: 75.52.  $MR_E$  gef.: 395.5. ber.: 391.8.

#### *1,10-Dibrom-2,9-dimethyl-1,9-dekadien (J2) E/Z*

Es fiel als Nebenprodukt bei der Darstellung von H mit wechselnden Ausbeuten (siehe dort), des weiteren auch bei der analogen Umsetzung von A 3 mit Mg und Chlortrimethylsilan zu 1,5-Bis(trimethylsilyl)-2-methyl-1-penten [2] in ähnlichen Anteilen an.

Sdp. 108–110°C/0.001 Torr,  $n_D^{20}$  1.5635,  $d_4^{20}$  1.4210.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 1.4–1.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.80 (s,

6H, =CCH<sub>3</sub>), 1.9–2.4 (m, 4H, =CCH<sub>2</sub>), 5.7–5.85 (m, 2H, =CH). MS:  $m/e = 322$  (20)  $M^+$ , 243 (51)  $M - \text{Br}$ , 215 (100)\* 243 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 189 (71)\*  $M - \text{C}_4\text{H}_6\text{Br}$ , 133 (61) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sup>+</sup>.

Gef.: C, 44.6; H, 6.2; Br, 49.0;  $MR_L$ , 74.13;  $MR_E$ , 506.7. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub> (324.11) ber.: C, 44.47; H, 6.22; Br, 49.31%.  $MR_L$ , 73.56;  $MR_E$ , 501.7.

*(5-Brom-4-methyl-4-penten-1-yl)dimethylsilanol (K<sub>2</sub>) E / Z*

Man tropft 3.1 g (0.012 mol) F2 in 50 ml Ether bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.6 g (0.015 mol) NaOH in 50 ml Wasser, rührt 15 min weiter, extrahiert die wässrige Phase nach Abtrennung dreimal mit 20 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung neutral, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, destilliert das Lösungsmittel bei 20°C/5 Torr ab und schliesslich den Rückstand über eine Kurzwegkolonne. Ausbeute 2.5 g (87%) K2.

Sdp. 78–79°C/0.2 Torr,  $n_D^{20}$  1.5139.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.20 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.4–0.8 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>C), 1.15–1.65 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 2.0–2.4 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>), 3.1 (s, 1H, SiOH), 5.85–5.95 (m, 1H, =CH). IR (pur, als Film): 3380 cm<sup>-1</sup> (assoziierte OH).

Gef.:  $MR_E$ , 359.1. C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>BrOSi (237.22) ber.:  $MR_E$ , 355.8.

*1,3-Bis(5-halogen-4-methyl-4-penten-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane*

*5-Chlor- (L1) E / Z.* Man tropft 3.3 g (0.016 mol) F1 in 60 ml Ether bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.8 g (0.020 mol) NaOH in 60 ml Wasser, rührt 10 min weiter und arbeitet dann wie bei K2 auf. Ausbeute 1.7 g (59%) L1.

Sdp. 128–130°C/0.001 Torr,  $n_D^{20}$  1.4605,  $d_4^{20}$  0.9608.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.15 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.3–0.75 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>C), 1.25–1.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.80 (s, 6H, =CCH<sub>3</sub>), 1.9–2.4 (m, 4H, =CCH<sub>2</sub>), 5.65–5.75 (m, 2H, =CH). MS:  $m/e = 351$  (8)  $M - \text{CH}_3$ , 277 (100)  $M - \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$ , 249 (47) 277 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 89 (28) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sup>+</sup>.

Gef.: C, 52.5; H, 8.6; Cl, 19.1; Si, 14.9. C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub> (367.50) ber.: C, 52.29; H, 8.78; Cl, 19.29; Si, 15.28%.  $MR_L$  Gef.: 104.9. ber.: 104.0.  $MR_E$  Gef.: 536.7; ber.: 532.9.

*5-Brom- (L2) E / Z.* Man rührt 1.6 g (0.007 mol) K2 in 25 ml Ether mit 10 ml 20%iger Salzsäure 2 h bei 20°C, extrahiert die wässrige Phase nach Trennung zweimal mit 20 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesätt. Lösungen von NaHCO<sub>3</sub> und dann von NaCl neutral, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und schliesslich den Rückstand im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 1.4 g (90%) L2. L2 bildet sich selbst bei –20°C aus K2 bei längerem Stehenlassen.

Sdp. 141–144°C/0.001 Torr,  $n_D^{20}$  1.5302,  $d_4^{20}$  1.2557.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/Benzol):  $\delta$  (ppm) 0.17 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0.25–0.85 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>C), 1.25–1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86 (s, 6H, =CCH<sub>3</sub>), 2.0–2.45 (m, 4H, =CCH<sub>2</sub>), 5.75–5.90 (m, 2H, =CH). MS:  $m/e = 439$  (18)  $M - \text{CH}_3$ , 321 (100)  $M - \text{C}_4\text{H}_6\text{Br}$ , 293 (62)\* 321 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 133 (19) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sup>+</sup>.

Gef.: C, 42.6; H, 7.3; Br, 34.6; Si, 13.1. C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub> (456.42) ber.: C, 42.11; H, 7.07; Br, 35.02; Si, 12.31%.  $MR_L$  Gef.: 112.3. ber.: 111.1.  $MR_E$  Gef.: 698.4. ber.: 690.6.

*2-Halogen-1,1,3-trimethyl-1-sila-cyclohexene-2*

**2-Chlor- (P1).** (a) Man versetzt 1.94 g (0.009 mol) F1 in 50 ml THF (über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und direkt in das Reaktionsgefäß destilliert) bei  $-110^\circ\text{C}$  innerhalb 10 min mit 5.6 ml (0.009 mol) 15%iger t-Butyllithiumlösung in Hexan, rührt 5 h bei  $-110^\circ\text{C}$  weiter, lässt dann innerhalb 14 h auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen, dampft das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}/20$  Torr ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Petrolether ( $50/70^\circ\text{C}$ ) auf, filtriert, wäscht mit wenig PEt nach, engt die vereinigten Filtrate ein und destilliert schliesslich über eine Vigreuxkolonne, wobei P1 als erste Fraktion bei  $42^\circ\text{C}/4$  Torr mit einer Ausbeute von 0.27 g (17%) übergeht.

(b) Man versetzt ein zum Sieden gebrachtes Gemisch aus 9.2 g (0.038 mol) Cl, 0.96 g (0.040 mol) Mg, 30 ml Ether und 40 ml THF mit 3 Tropfen Methyljodid, rührt 10 h unter Erhitzen am Rückfluss weiter, tropft dann 1 ml Chlortrimethylsilan zu (um unumgesetztes Grignard-Reagens zu binden), rührt 1 h, fügt 20 ml Petrolether hinzu, filtriert, entfernt das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}/2$  Torr und destilliert schliesslich fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 1.06 g (16%).

Sdp.  $42^\circ\text{C}/4$  Torr,  $n_D^{20}$  1.4867.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 0.27 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.7–1.1 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.6–2.1 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.98 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.1–2.5 (m, 2H,  $=\text{CCH}_2\text{C}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta$  (ppm)  $-3.3$  (q,  $\text{SiCH}_3$ ), 12.8 (t,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 21.3 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 21.4 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 37.0 (t,  $=\text{CCH}_2$ ), 128.9 (s,  $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$ ), 149.5 (s,  $\text{C}_2\text{C}=\text{C}$ ). MS:  $m/e = 174$  (17)  $M^+$ , 159 (12)  $M - \text{CH}_3$ , 131 (40)\* 159 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 93 (100)  $\text{SiMe}_2\text{Cl}^+$ , 81 (98)  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ , 79 (39)\* 81 –  $\text{H}_2$ , 65 (34)\* 93 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 53 (38)\* 81 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 43 (76)  $\text{SiCH}_3^+$ .

Gef.: C, 54.4; H, 8.7; Cl, 20.1;  $MR_E$ , 259.2.  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClSi}$  (174.75) ber.: C, 55.0; H, 8.7; Cl, 20.3%.  $MR_E$ , 259.8.

**2-Brom- (P2)** (a) Analog P1, Weg (a), aus 8.4 g (0.033 mol) F2, 100 ml THF und Zugabe innerhalb 1 h von 20.1 ml (0.033 mol) t-Butyllithiumlösung. Ausbeute: 1.1 g (15%).

(b) Analog P1, Weg (b), aus 32.6 g (0.128 mol) C3, 3.2 g (0.132 mol) Mg und 200 ml THF. Ausbeute: 6.1 g (22%).

Sdp.  $66^\circ\text{C}/4.5$  Torr,  $n_D^{20}$  1.5615,  $d_4^{20}$  1.2913.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ ):  $\delta$  (ppm) 0.24 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.7–1.0 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.5–2.1 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.99 (s, 3H,  $=\text{CCH}_3$ ), 2.1–2.45 (m, 2H,  $=\text{CCH}_2$ ). MS:  $m/e = 218$  (41)  $M^+$ , 203 (35)  $M - \text{CH}_3$ , 175 (57)\* 203 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 137 (100)  $\text{SiMe}_2\text{Br}^+$ , 109 (30)\* 137 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 81 (95)  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ , 79 (80) 81 –  $\text{H}_2$ , 53 (16) 81 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 43 (51)  $\text{SiCH}_3^+$ .

Gef.: C, 43.3; H, 6.9; Br, 36.4; Si, 13.1.  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrSi}$  (219.20) ber.: C, 43.84; H, 6.90; Br, 36.45; Si, 12.81%.  $MR_L$  Gef.: 55.01. ber.: 54.59.  $MR_E$  Gef.: 342.3. ber. 338.1.

*1,1,3-Trimethyl-1-sila-cyclohexen-2 (R)*

Rührt man 1.1 g (0.005 mol) P2, 100 mg (0.015 mol) gepulvertes Lithium und 30 ml THF 4 h bei  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ , so färbt sich die Lösung durch das sich bildende Lithiumderivat Q tieforange. Hierzu tropft man innerhalb 15 min unter Eiskühlen 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Dann trennt man die Phasen, extrahiert die wässrige mit 20 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesätt. NaCl-Lösung, destilliert das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}/40$  Torr ab und den Rückstand fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute: 0.3 g (43%).

Sdp.  $48^\circ\text{C}/20$  Torr,  $n_D^{20}$  1.4650.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ ):  $\delta$  (ppm) 0.13 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.5–0.85 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.1–1.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (s, 3H,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.83–2.3 (m, 2H,  $=\text{CCH}_2$ ), 5.3 (s, 1H,  $=\text{CH}$ ). MS:  $m/e = 140$  (11)  $M^+$ , 125 (29)  $M - \text{CH}_3$ , 101 (100)\* 125 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 81 (34)  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ , 59 (21)  $\text{SiMe}_2\text{H}^+$ , 53 (13) 81 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 43 (39)  $\text{SiCH}_3^+$ .

Gef.: C, 68.2; H, 11.3; Si, 19.4.  $MR_E$ , 205.5.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$  (140.30) ber.: C, 68.49; H, 11.50; Si, 20.02%.  $MR_E$  207.0.

### *1,1,2,3-Tetramethyl-1-sila-cyclohexen-2 (S)*

Man versetzt einen aus 1.3 g (0.006 mmol) **P2**, 200 mg (0.008 mol) Mg und 50 ml THF vorbereiteten Reaktionsansatz mit 1.1 g (0.008 mol) Methyljodid in 10 ml Ether, rührt 6 h unter Erhitzen zum Rückfluss weiter, entfernt das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}/30$  Torr, nimmt den Rückstand in Pentan auf, filtriert, wäscht mit wenig Pentan nach, engt die vereinigten Filtrate ein und destilliert schliesslich fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 0.4 g (44%).

Sdp.  $54^\circ\text{C}/12$  Torr,  $n_D^{20}$  1.4534.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ ):  $\delta$  (ppm) 0.14 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.4–1.0 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.3–1.8 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.75 (s, 3H,  $\text{SiCCH}_3$ ), 1.85 (s, 3H,  $=\text{CCH}_3$ ), 1.8–2.45 (m, 2H,  $=\text{CCH}_2$ ). MS:  $m/e = 154$  (60)  $M^+$ , 139 (100)  $M - \text{CH}_3$ , 111 (49)\*139 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 81 (11)  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ , 73 (16)  $\text{SiMe}_3^+$ , 53 (8)\*81 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 43 (44)  $\text{SiMe}^+$  [6].

Gef.: C, 69.4; H, 11.8; Si, 18.0.  $MR_E$ , 224.3.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Si}$  (154.33) ber.: C, 70.05; H, 11.76; Si, 18.20.  $ME_E$ , 227.6.

### *Instrumentelles*

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer R-24B (60 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz).  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian XL 100. Massenspektren: MS-9 und MS-30, AEJ Manchester, sowie CH-4, MAT Bremen. Dichten: Digitaler Dichtemesser DM 10, Heraeus Paar. Brechungsindices: ABBE-Refraktometer, Zeiss.

### **Dank**

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen für die Unterstützung mit Forschungsmitteln, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Sachbeihilfen und der BAYER AG, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chemikalien.

### **Literatur und Noten**

- 1 U. Wannagat, Rhein.-Westfäl. Akad. d. Wissensch., Vorträge N 302, 55–94 (1981).
- 2 R. Münstedt, U. Wannagat und D. Wrobel, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 135.
- 3 D. Wrobel und U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem., (1982) 734.
- 4 Einzelheiten siehe Dissertationen (a) D. Wrobel (1981) und (b) R. Munstedt (1984), beide Techn Universität Braunschweig.
- 5  $MR_L$  = Molrefraktion nach Lorentz-Lorenz,  $MR_E$  = Molrefraktion nach Eisenlohr.
- 6 In den Massenspektren ist bei den Systemen **P** bis **S** die leichte Spaltung der beiden  $\text{SiC}$ -Ringbindungen sowie die Verschiebungen des olefinischen Liganden R in Position 2 an das Siliciumatom bemerkenswert:  $\text{C}_6\text{H}_9^+$  einerseits und  $\text{Me}_2\text{SiR}^+$  andererseits treten oft als Basis-Peak auf. Auch bei **C**, **F** und **H** ist die bevorzugte Abspaltung der "anorganischen" Anteile unter Verbleib des  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ -Skeletgerüsts zu beobachten.