

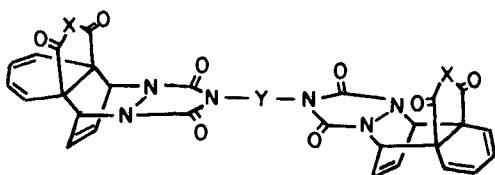
(5) X wie in (1)

Y wie in (3)

(6) X wie in (1)

Y wie in (3)

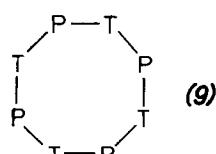
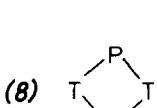
-Reaktionen sein müssen, selbst wenn sich drei P-T-P-Moleküle mit drei T-Molekülen zum Dodecamer verknüpfen (siehe Tabelle 1 und 2). Außerdem zeigt die Photoreaktion [siehe z. B. (5)→(6)], daß bei diesen Molekülen die sekundäre Orbitalwechselwirkung eine Rolle spielt, da ausschließlich *syn*-Angriff stattfindet.



(7) X wie in (1)

Y wie in (3)

Die überbrückten Annulene vom „Kölner“ Typ, die mit Dienophilen vom Typ T in *anti,anti*-Stellung zur Brücke reagieren, sind die einzigen Substrate, die stabile [2+2]-Adduk-



te mit langgestrecktem Hohlraum bilden [Typ (4)], doch können sie sich auch zu [3+3]- und [4+4]-Oligomeren umsetzen.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 612 a]

- [1] R. Gleiter, D. Ginsburg, Pure Appl. Chem. 51, 1301 (1979), zit. Lit.
- [2] K. Wald, H. Wamhoff, Chem. Ber. 111, 3519 (1978); K. B. Wagener, S. R. Turner, G. B. Butler, J. Polym. Sci. Polym. Lett. 10, 805 (1972).
- [3] R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21, 81 (1976); Science 191, 920 (1976).
- [4] M. C. Böhm, R. Gleiter, persönliche Mitteilung; Tetrahedron, im Druck.
- [5] M. Korat, D. Tatarsky, D. Ginsburg, Tetrahedron 28, 2315 (1972).
- [6] P. Ashkenazi, E. Vogel, D. Ginsburg, Tetrahedron 33, 1169 (1977).

[*] Dr. P. Ashkenazi, Prof. Dr. D. Ginsburg [+]
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

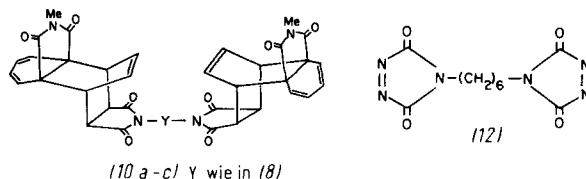
Prof. Dr. R. D. Macfarlane, Dr. W. A. Oertling
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. K. M. Wald
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

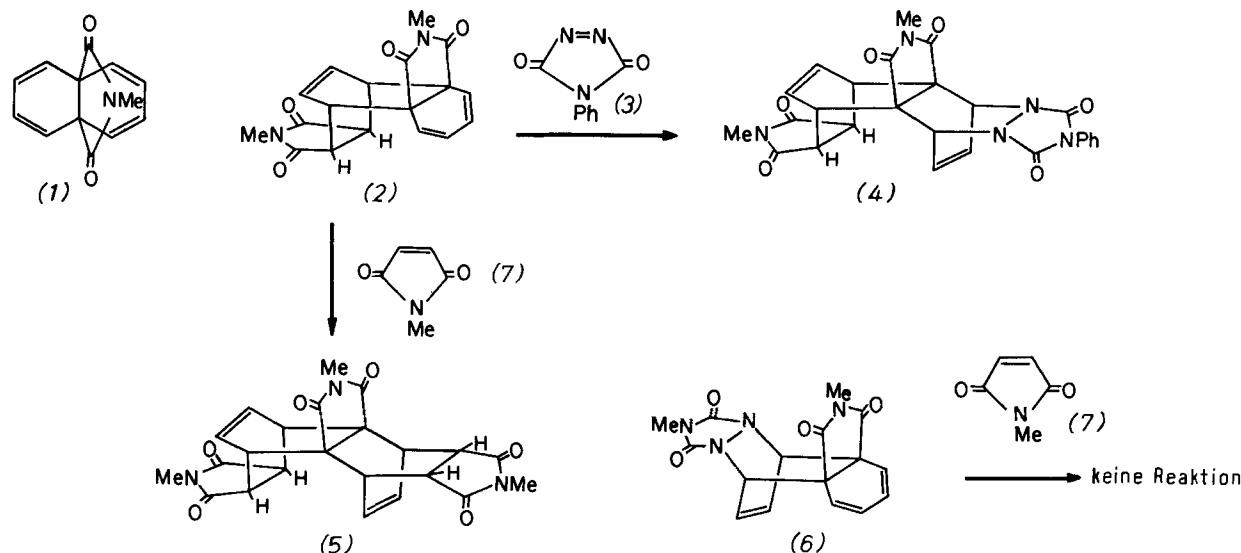
[+] Korrespondenzautor.

[**] Propellane, 61. Mitteilung. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt (R. D. M. und W. A. O.); ohne die Publikation dieser Befunde wären die hier mitgeteilten Resultate nicht zustandegekommen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG (H. W. und K. M. W.) unterstützt. Wir (P. A. und D. G.) danken Prof. Dr. A. Mandelbaum, der uns auf die ^{252}Cf -Plasmadesorptions-Massenspektrometrie aufmerksam machte; Prof. Dr. E. Vogel danken wir für Proben der überbrückten Annulene und für Diskussionsbeiträge. - 60. Mitteilung: P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, H. Wamhoff, K. M. Wald, D. Ginsburg, Angew. Chem. 92, 970 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).

Zu Beginn unserer Arbeiten war bekannt, daß ein Mono-Diels-Alder-Addukt wie (2) aus einem Propellan-tetraen und einem substituierten Maleinimid mit einem einfachen Triazolindion wie (3) zu (4) reagiert und mit weiterem Maleinimid ein *anti-syn*-Bisaddukt vom gleichen Typ (4) ergibt. Das Monoaddukt (6) setzt sich dagegen mit dem substituierten Maleinimid (7) nicht einmal unter verschärften Bedingungen zu einem Bisaddukt um^[6]. Bei der folgenden Diskussion gehen wir davon aus, wenn auch ohne strengen Beweis, daß die Bis-Dienophile sich ähnlich wie die monofunktionellen Dienophile verhalten.



In Tabelle 1 sind 2:1-Addukte (10) aus dem Propellan-tetraen (1) und den Bis(maleinimiden) (8a-c) sowie das 2:1-Addukt (11) aus 1,6-Methano[10]annulen (9) und (8b) zu-



Im Hinblick auf die Resultate im vorstehenden Beitrag^[3] und auf die Existenz von Bis(maleinimiden)^[4] befaßten wir uns mit gemischten Oligomeren aus Propellan-tetraenen und überbrückten Annulenen sowohl mit Bis(maleinimiden) (8) als auch mit Bis(triazolindionen) (12)^[3,5].

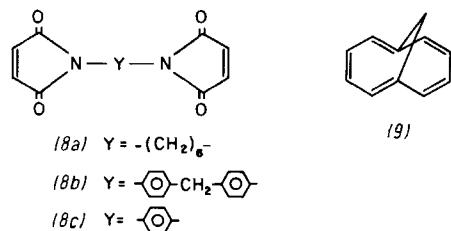


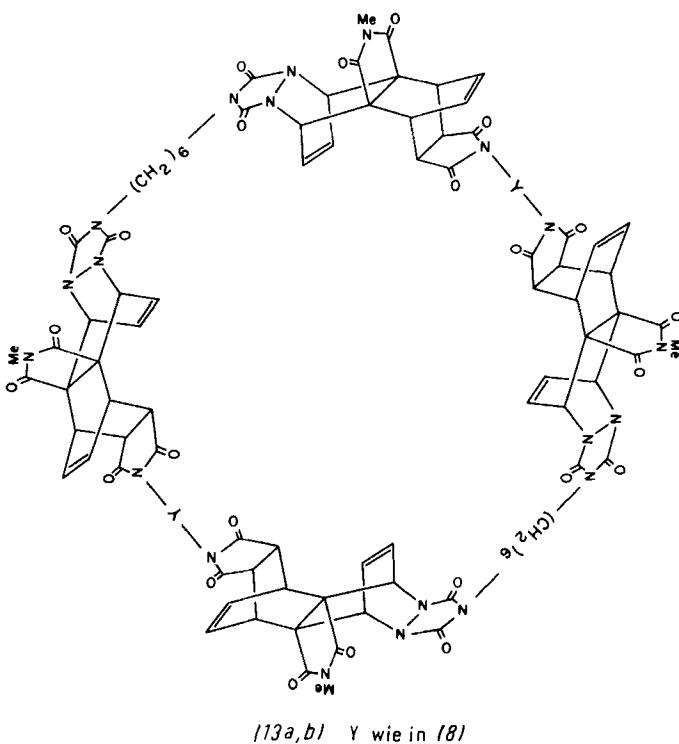
Tabelle 1. Umsetzung der Diene (1) und (9) mit Dienophilen (8) im Molverhältnis 2:1.

Dien	Dieno- phil	Pro- dukt	Fp [°C]	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
(1)	(8a)	(10a)	195	703	704
(1)	(8b)	(10b)	200	785	786
(1)	(8c)	(10c)	216	695	696
(9)	(8b)	(11)	232	643	644

Tabelle 2. Umsetzung der Diene (10) mit dem Dienophil (12) im Molverhältnis 1:1.

Dien	Dieno- phil	Pro- dukt	Fp [°C]	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
(10a)	(12)	(13a)	258-259	1966	1967
(10b)	(12)	(13b)	277-278	2130	2135

sammengestellt. Die Produkte (10a) und (10b) (Tabelle 1) ergeben mit (12) die Verbindungen (13a) bzw. (13b) (Tabelle 2). Neben (13a) entstand das 1:1-Addukt aus (10a) und (12) (Mol.-Gew. ber. 983, gef. 984), während (13b) stattdessen von einem Produkt begleitet war, das acht (1)-, vier (8b)- und



vier (12)-Einheiten enthielt (Mol.-Gew. ber. 4260, gef. 4269). Die Molekulargewichte wurden durch ^{252}Cf -Plasmadesorptions-Massenspektrometrie bestimmt (vgl. ^[3]); alle anderen analytischen Methoden zur Strukturaufklärung versagten.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 612b]

- [1] M. Kafitry, M. Peled, D. Ginsburg, *Helv. Chim. Acta* 62, 1326 (1979).
 - [2] R. Gleiter, D. Ginsburg, *Pure Appl. Chem.* 51, 1301 (1979), zit. Lit.
 - [3] P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, H. Wamhoff, K. M. Wald, D. Ginsburg, *Angew. Chem.* 92, 970 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 11 (1980).
 - [4] R. J. Cotter, C. K. Sauers, J. M. Whelan, *J. Org. Chem.* 26, 10 (1961); P. Kovacic, R. W. Hein, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1187 (1959).
 - [5] K. Wald, H. Wamhoff, *Chem. Ber.* 111, 3519 (1978); K. B. Wagener, S. R. Turner, G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 10, 805 (1972).
 - [6] M. Peled, D. Ginsburg, unveröffentlicht.

Ru₃(CO)₁₂-katalysierte Synthesen von Vinylsilanen aus Olefinen und Hydrosilanen^[**]

Von *Yoshio Seki, Kenji Takeshita, Kazuaki Kawamoto, Shinji Murai und Noboru Sonoda*^[*]

Vinylsilane, die sich als nützliche Zwischenstufen in der organischen Synthese erwiesen haben^[1], werden gewöhnlich aus Alkinen durch Hydroaluminierung von Alkinylsilanen^[2] oder direkt durch Hydrosilylierung^[3] hergestellt. Bei unseren Untersuchungen katalytischer Reaktionen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid^[4] fanden wir jetzt eine neue Methode zur Synthese von Vinylsilanen. Die Reaktion eines fünfsachen Überschusses an Styrol (1a) mit Triethylsilan in Gegenwart katalytischer Mengen Ru₃(CO)₁₂^[5] ergibt mit 93% Ausbeute (E)- β -Triethylsilylstyrol (2a) (vgl. ^[8]). Mit hohen Aus-

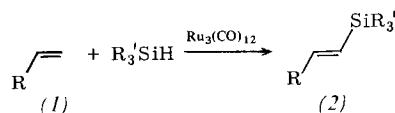


Tabelle 1. Ausbeuten, Siedepunkte und einige spektroskopische Daten der Vinylsilane (2) [a].

R	SiR ₃	¹ H-NMR δ [b]	IR (Film) cm ⁻¹ [c]	Ausb. [d] [%]	Kp [°C/Torr]
<i>a</i>	C ₆ H ₅	SiEt ₃	6.28, 6.83	1603	93
<i>b</i>	C ₆ H ₅	SiMe ₃	6.27, 6.80	1610	86 [e]
<i>c</i>	C ₆ H ₅	SiEt ₂ Me	6.28, 6.87	1605	93
<i>d</i>	C ₆ H ₅	SiMe ₂ Ph	6.40, 6.92	1605	96
<i>e</i>	<i>p</i> -CH ₃ —C ₆ H ₄	SiEt ₃	6.20, 6.80	1610	100
<i>f</i>	<i>p</i> -CH ₂ O—C ₆ H ₄	SiEt ₃	6.07, 6.70	1610	83
<i>g</i>	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	SiEt ₃	6.25, 6.77	1610	94
<i>h</i>	2-Naphthyl	SiEt ₃	6.40, 7.02	1620	88
<i>i</i>	C ₆ H ₅ OCH ₂	SiEt ₃	5.88, 6.20 [f]	1600	80 [g]

[a] Reaktionsbedingungen: 50 mmol Olefin, 10 mmol Silan, 0,05 mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 10 ml Benzol, 80 °C, 5 h. [b] In CCl_4 , Signale der olefinischen Protonen $^3J = 19$ Hz. [c] $\nu_{\text{C}-\text{C}}$. [d] Gaschromatographisch bestimmt. [e] 100 °C, 5 h, Edelstahlautoklav. [f] $J = 19$ Hz, 4 Hz. [g] Ohne Benzol, 50 °C, 12 h.

[*] Prof. Dr. Y. Seki []. K. Takeshita, Prof. Dr. K. Kawamoto
Faculty of Economics, Kagawa University
Takamatsu, Kagawa, 760 (Japan)

Prof. Dr. S. Murai [†], Prof. Dr. N. Sonoda
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Suita, Osaka, 565 (Japan)

[+] Korrespondenzautoren:

[**] 7. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 6. Mitteilung: *S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki, K. Kawamoto*, Angew. Chem. 91, 421 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 393 (1979).

beuten werden auf die gleiche Weise die Vinylsilane (2b)–(2i) erhalten (siehe Tabelle 1). Aus 3-Phenoxy-1-propen (1i) entstanden neben (2i) nur geringe Mengen (weniger als 3%) des gaschromatographisch nachweisbaren Doppelbindungs-isomers 1-Phenoxy-3-triethylsilyl-1-propen.

Für die Synthese von Alkylsilanen durch Hydrosilylierung sind viele Katalysatoren bekannt^[6], jedoch gibt es nur wenige für eine „Dehydrierungs-Silylierungs“-Reaktion^[6b, 7]; die beschriebenen Beispiele eignen sich überdies nicht zur Herstellung von Vinylsilanen.

Arbeitsvorschrift

(2a): 5.75 ml (50 mmol) (1a), 1.16 g (10 mmol) Triethylsilan und 0.034 g (0.05 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ werden in 10 ml Benzol unter N_2 5 h bei 80 °C gerichtet. Danach zeigte eine gaschromatographische Analyse (Silicon OV-1,5% auf Uniport KS, 3 m, 160 °C, interner Standard: *n*-Heptadecan) der Reaktionsmischung, daß 93% (2a) entstanden waren^[8]. Analysenreines (2a) wurde durch fraktionierende Destillation erhalten.

Eingegangen am 23. Mai 1980 | Z 606

- [1] *T. H. Chan*, *Acc. Chem. Res.* **10**, 442 (1977); *P. F. Hudrik* in *D. Seydel*, *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 127; *T. H. Chan*, *I. Fleming*, *Synthesis* **1979**, 761; aktuelle Literaturzusammenstellung: *F. Cook*, *R. Moerck*, *J. Schwindeman*, *P. Magnus*, *J. Org. Chem.* **45**, 1046 (1980).
 - [2] *R. B. Miller*, *G. McGarvey*, *J. Org. Chem.* **43**, 4424 (1978), zit. Lit.
 - [3] *R. A. Benkeser*, *R. A. Hickner*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5298 (1958); *R. A. Benkeser*, *M. L. Burrous*, *L. E. Nelson*, *J. V. Swisher*, *ibid.* **83**, 4385 (1961); *I. Ojima*, *M. Kumagai*, *J. Organomet. Chem.* **66**, C14 (1974).
 - [4] Übersicht: *S. Murai*, *N. Sonoda*, *Angew. Chem.* **91**, 896 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 837 (1979).
 - [5] Die katalytische Aktivierung von R_3SiH durch $Ru_3(CO)_{12}$ ist auch in Bezug auf unsere neueren Untersuchungen zur katalysierten Reaktion von Hydrosilanen und Kohlenmonoxid von Bedeutung; siehe Fußnote [20] in [4].