

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

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 612b]

- [1] M. Kaftory, 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.

### Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-katalysierte Synthesen von Vinylsilanen aus Olefinen und Hydrosilanen<sup>[\*]</sup>

Von *Yoshio Seki, Kenji Takeshita, Kazuaki Kawamoto, Shinji Murai und Noboru Sonoda*<sup>[\*\*]</sup>

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

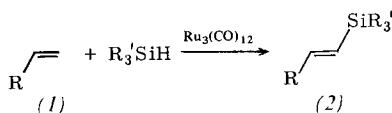


Tabelle 1. Ausbeuten, Siedepunkte und einige spektroskopische Daten der Vinylsilane (2) [a].

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

[a] Reaktionsbedingungen: 50 mmol Olefin, 10 mmol Silan, 0.05 mmol Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 10 ml Benzol, 80 °C, 5 h. [b] In CCl<sub>4</sub>, Signale der olefinischen Protonen  $^3J = 19$  Hz. [c]  $\nu_{C=C}$ . [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<sup>[6]</sup>, jedoch gibt es nur wenige für eine „Dehydrierungs-Silylierungs“-Reaktion<sup>[6b, 7]</sup>; 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<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> werden in 10 ml Benzol unter N<sub>2</sub> 5 h bei 80 °C gerührt. 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<sup>[8]</sup>. 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, C 14 (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<sub>3</sub>SiH durch Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> ist auch in Bezug auf unsere neueren Untersuchungen zur katalysierten Reaktion von Hydrosilanen und Kohlenmonoxid von Bedeutung; siehe Fußnote [20] in [4].