

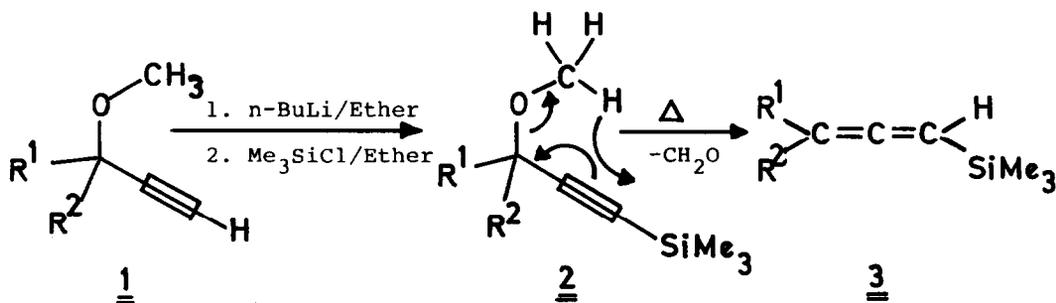
ALKINE UND CUMULENE-XX¹⁾
 TRIMETHYLSILYLALLENE DURCH RETRO-EN-SPALTUNG
 VON TRIMETHYLSILYLPROPARGYLETHERN

Henning Hopf* und Elke Naujoks

Institut für Organische Chemie - Technische Universität Braunschweig
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig - Bundesrepublik Deutschland

Abstract: The trimethylsilyllallenes 3a - f are obtained in excellent yields when the propargylic precursors 2a - f are subjected to low pressure flow pyrolysis at ca. 620°C

Nach neueren Untersuchungen von Danheiser und Mitarbeitern stellen Allenylsilane nützliche C₃-Bausteine zum Aufbau fünfgliedriger Carbo- und Heterocyclen durch [3+2]Anellierung dar. Außerdem lassen sich diese Allenderivate in Reaktionen mit Carbonylverbindungen und Acetalen als Propargylanionen-Äquivalente nutzen^{2,3)}. Den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von Trimethylsilyllallen^{4,5)}, die häufig daran kranken, daß sie beträchtliche Mengen der jeweiligen Propargylisomeren mitliefern (s.u.), stellen wir mit dieser Notiz eine pyrolytische Methode an die Seite, die gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren - außer ihrer Einfachheit - den Vorteil besitzt, das gewünschte Allenylsilan frei von Lösungsmitteln und in hoher Ausbeute und Reinheit zu liefern. Grundlage der neuen Methode, die sich auch zur Gewinnung optisch aktiver Allenylsilane verwenden lassen sollte, bildet die thermische Retro-En-Spaltung von Propargylethern 1^{6,7)}. Diese werden zunächst auf konventionellem Wege in die Trimethylsilylderivate 2 übergeführt und letztere anschließend im Strömungsrohr bei Temperaturen um 600°C und 0.01 Torr pyrolysiert. Wie die Tabelle zeigt, werden die gewünschten Allenylsilane 3 in guten bis sehr guten Ausbeuten und - mit Ausnahme der Stammverbindung 3a - frei von den jeweiligen Acetylenisomeren erhalten⁵⁾. Das zweite Fragmentierungsprodukt Formaldehyd beginnt schon am Ausgang des Pyrolyserohrs zu polymerisieren und kann im übrigen durch Kugelrohrdestillation quantitativ abgetrennt werden. In unserer Standardpyrolyseapparatur (beheizte Rohrlänge 60 cm, Durchmesser 3 cm; Quarzfüllkörper) können auf diesem Wege Gramm-Mengen der Produkte in ca. 0.5 - 1 h hergestellt werden.



R ¹	R ²	<u>2</u>	§ ^{a)}	T, °C	R ¹	R ²	<u>3</u> ^{b)}	§
H	H	<u>a</u>	72	640	H	H	<u>a</u>	99 ^{c)} (d)
H	CH ₃	<u>b</u>	65	610	H	CH ₃	<u>b</u>	89 (83)
CH ₃	CH ₃	<u>c</u>	68	610	CH ₃	CH ₃	<u>c</u>	93 (79)
- (CH ₂) ₄ -		<u>d</u>	61	620	- (CH ₂) ₄ -		<u>d</u>	84 (78)
- (CH ₂) ₅ -		<u>e</u>	79	620	- (CH ₂) ₅ -		<u>e</u>	79 (74)
C ₆ H ₅	H	<u>f</u>	40 ^{e)}	570	C ₆ H ₅	H	<u>f</u>	91 (50) ^{f)}

a) Reaktion nicht optimiert; b) Alle Produkte wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie den Vergleich mit den authentischen⁵⁾ Allenylsilanen charakterisiert; c) GC-Ausbeute; isolierte Ausbeute in Klammern; d) 9:1-Mischung aus 3a und seinem Propargylisomer (GC- und NMR-Analyse); e) Die Ausbeute von 2f ist vergleichsweise niedrig, weil der Phenylsubstituent die Metallierung der 1-Stellung von 1f erleichtert und es deshalb auch zur Bildung des 1-TMS-Isomers von 2f kommt; f) teilweise Zersetzung bei der präparativen GC-Trennung.

ANMERKUNGEN UND LITERATUR

- 1) 19.Mitteilung: F. Lehrich u. H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **28**, 2697 (1987).
 - 2a) R.L. Danheiser, D.J. Carini u. A. Basak, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1604 (1981); b) R.L. Danheiser, D.J. Carini, D.M. Fink u. A. Basak, *Tetrahedron* **39**, 935 (1983); c) R.L. Danheiser u. D.M. Fink, *Tetrahedron Lett.* **26**, 2513 (1985); d) R.L. Danheiser, C.A. Kwasigroch u. Y.-M. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7233 (1985); e) R.L. Danheiser u. D.A. Becker, *Heterocycles* **25**, 277 (1987).
 - 3a) R.L. Danheiser u. D.J. Carini, *J. Org. Chem.* **45**, 3925 (1980); b) R.L. Danheiser, D.J. Carini u. C.A. Kwasigroch, *J. Org. Chem.* **51**, 3870 (1986).
 - 4a) Übersicht: H. Hopf in S. Patai (Hrsgb.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, J. Wiley & Sons, Chichester 1980, S.844 ff.; b) H.E. Schuster u. G.M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, New York 1984, S.252 ff.
 - 5) Die allgemeinste "naßchemische" Methode zur Herstellung von Allenylsilanen stammt von H. Westmijze u. P. Vermeer, *Synthesis* **390** (1979); vgl. Y. Tanigawa u. S.-I. Murahashi, *J. Org. Chem.* **45**, 4536 (1980); M. Montury, B. Psaume u. J. Goré, *Tetrahedron Lett.* **21**, 163 (1980); T. Tabuchi, J. Inanaga u. M. Jamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **27**, 5237 (1986); I. Fleming, K. Takaki u. A.P. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2269 (1987).
 - 6) Übersicht: A. Viola, J.J. Collins, N. Filipp, *Tetrahedron* **37**, 3765 (1981).
 - 7) H. Hopf u. R. Kirsch, *Angew. Chem.* **97**, 796 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed.* **24**, 783 (1985); vgl. R. Kirsch, Dissertation, Braunschweig 1986.
- (Received in Germany 7 December 1987)