

— 一般論文 —

trans-1,1-ジアルコキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテン
およびそれらの2-アルキル置換体の合成

(1996年9月4日受理)

長尾幸徳*・宮川賢一・坂本真一・高橋昌弘・阿部芳首・Michael E. JUNG†

1,1-ジアルコキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテン(アルコキシ=EtO, *i*-PrO)のシスとトランスの混合物を THF 溶媒中, リチウムジイソプロピルアミドでリチオ化後, 各種アルキルプロミド(アルキル=Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu, *s*-Bu)と反応させ, 未反応のリチオ化物はさらに酢酸と反応させた. この反応で1-シラ-3-シクロペンテンのシス体は優先的にアルキル置換され, 得られた生成物をカラムクロマトグラフィーで分離することにより, 2位に各種アルキル置換した一連の2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテン誘導体が得られると同時に2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテンのトランス体も得られた.

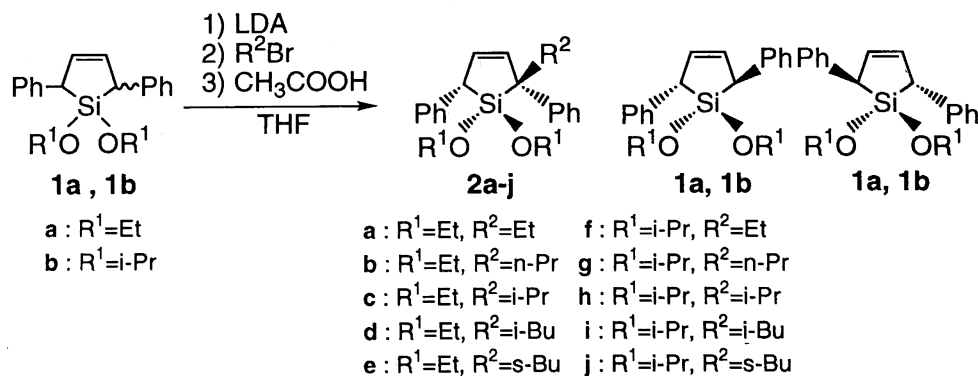
1 緒 言

これまでに(*E,E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンと活性化マグネシウムの反応で1,4-ジフェニル-2-ブテン-1,4-ジイルマグネシウムが得られることが知られている¹⁾. この反応生成物とジメチルシクロロシランの反応で1,1-ジメチル-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテンのシス体が選択的に得られる²⁾. また1-シラ-3-シクロペンテンの2,5-二置換体としては2,5-ビス(トリメチルスタンニル)-1-シラ-3-シクロペンテンのトランス体が相当する1-シラシクロペンタジエン誘導体より得られている³⁾.

これに対し著者らは, (*E,E*)-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンとジアルコキシシクロロシラン類の通常マグネシウム存在下, THF 溶媒中での反応では, 相当する1,1-ジアルコキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテン類(**1a**-**b**)のシス異性体より

もトランス異性体が優先的に得られることを報告した⁴⁾. このシス異性体はメソ体なので光学不活性であるが, トランス異性体はラセミ体で得られ, 光学分割により光学活性なシラシクロペンタジエン誘導体合成への利用が期待できる. しかしながら得られた異性体混合物からトランス異性体の分離はまだ行われていない.

本報ではこの分離を容易にするため異性体混合物中のシス異性体を優先的にその誘導体に変えた後トランス異性体を分離する方法を検討した. すなわち, Scheme 1 の方法で1,1-ジアルコキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテン類(**1a**, **1b**)のシスおよびトランス混合物をリチウムジイソプロピルアミド(LDA)でリチオ化後, 各種アルキルプロミドを反応させた後, 未反応のリチオ化物に酢酸を反応させた. この反応において1-シラ-3-シクロペンテンのシス体を優先的にアルキル置換させる条件を検討し, 2位に各種アルキル基の置換した2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シク



Scheme 1

ロペンテン誘導体(2a-j)を合成するとともに1-シラ-3-シクロペンテン(1a, 1b)のトランス体が得られたので報告する。

2 結果および考察

シラシクロペンテンのトランス体を単離する目的で、シラシクロペンテン(1a, 1b)のシスとトランス混合物をLDAを用いリチオ化後シス体だけをアルキルブロミドでアルキル置換する反応条件を検討した(Scheme 1)。生成物として2位アルキル置換1-シラ-3-シクロペンテン(2a-j)とリチオ化物がアルキル置換されずに酢酸との反応で元に戻ったシラシクロペンテン(1a, 1b)が得られ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒: ベンゼン)により1と2は容易に分離できた。2位イソブチル置換体(2d)の合成について温度条件を検討した場合の収率、異性体比を表1

Table 1 Reaction of lithio-1-sila-3-cyclopentene with isobutyl bromide^{a)}

No.	R ²	Temp / °C	Time / h	Product (Yield/%)	Recovered compd.	
					(Yield/%)	Isomer ratio ^{b)} trans/cis
1	<i>i</i> -Bu	-80	5	2d(35)	1a(37)	7.6
2	<i>i</i> -Bu	-70	5	2d(41)	1a(34)	only trans
3	<i>i</i> -Bu	-60	5	2d(58)	1a(27)	only trans
4	<i>i</i> -Bu	-50	5	2d(30)	s.p. ^{c)}	—
5	<i>i</i> -Bu	-40	5	2d(27)	s.p. ^{c)}	—

a) Molar ratio; Silacyclopentene: LDA: Isobutyl bromide: Acetic acid=1:1:1:1, solvent; THF.

b) Isomer ratios were determined by ¹H-NMR analysis of the products.

c) s.p.: Mixture of variously substituted products.

に示した。-50 °Cより高い温度では種々の置換体と推定される混合物が生成し、また-60 °C以下では低温になるほど2位アルキル置換体(2d)の収率が低くなるとともにアルキル置換されない1aのトランス体の収率が高くなるが、-80 °Cではアルキル置換されないシス体も残ることが確認できる。この結果より1aのトランス体もアルキル置換されるがそれよりもシス体のほうが優先的にアルキル置換されることが推定できる。

そこでさらに1a, 1bのリチオ化物の反応について、より低温で種々のアルキルブロミドを反応させ、なるべく多くの1a, 1bのトランス体のみがアルキル置換されずに得られる条件を検討した。

その反応条件と生成した(2a-j)の収率、およびアルキル置換されなかった(1a, 1b)の収率と異性体比を表2に示した。また、2aの¹H-NMRスペクトルを図1に示した。

まず図1において各ピークa-fは図に示したように帰属できる。エチル基に基づくピークとしてメチル基が0.87 ppm(ピークa)、メチレン基が1.94 ppm, 2.20 ppm(ピークb), にそれぞれ見られ、原料のシラシクロペンテン1aでプロトン数2Hに相当するメチン基のピークがプロトン数1H(ピークf)となっており、エチル基が2位に置換されていることが確認される。またエトキシ基のピーク(c,c'とd,d')が1aのシス体のエトキシ基のピークと同様の位置に存在していることより2個のフェニル基はシスであることが確認された。同様に2a-jについてもそれぞれ相当するアルキル基で置換され、2個のフェニル基はシスであることが確認された。さらに2a-jの各マススペクトルで分子イオンピークがそれぞれ確認され、元素分析でも計算値に近い値が得られている。一方得られた1a, 1bのトランス体もスペクトルデー

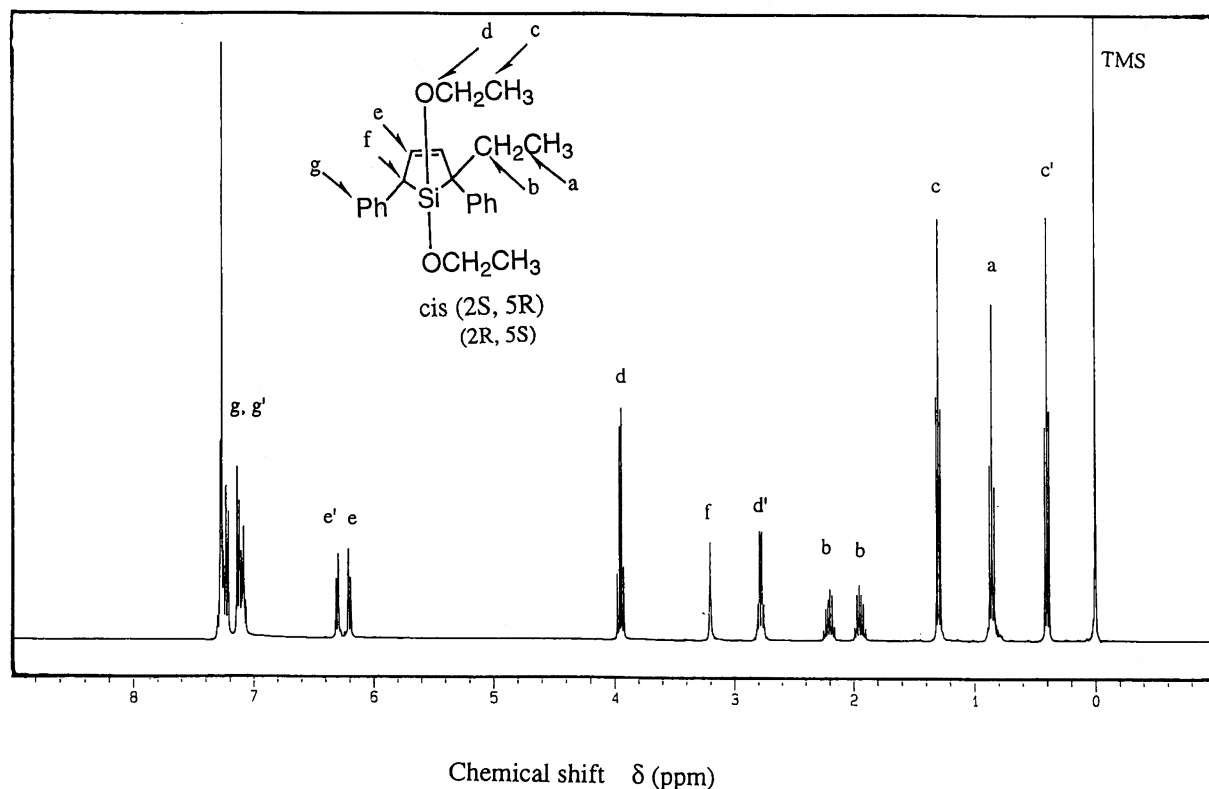


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of 2a in CDCl₃ (400 MHz).

Table 2 Reaction of lithio-1-sila-3-cyclopentene with alkyl bromide^{a)}

No.	R ¹	R ²	Time /h	Product (Yield/%)	Recovered compd.	
					(Yield/%)	Isomer ratio ^{b)} trans/cis
1	Et	Et	8	2a (72)	1a (18)	only trans
2	Et	<i>n</i> -Pr	8	2b (60)	1a (16)	only trans
3	Et	<i>i</i> -Pr	8	2c (58)	1a (20)	only trans
4	Et	<i>i</i> -Bu	8	2d (36)	1a (35)	only trans
5	Et	<i>s</i> -Bu	8	2e (31)	1a (40)	only trans
6	<i>i</i> -Pr	Et	20	2f (64)	1b (28)	only trans
7	<i>i</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	20	2g (57)	1b (32)	only trans
8	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	20	2h (45)	1b (34)	only trans
9	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Bu	20	2i (52)	1b (37)	only trans
10	<i>i</i> -Pr	<i>s</i> -Bu	20	2j (26)	1b (66)	11

- a) Molar ratio; Silacyclopentene: LDA: Alkyl bromide: Acetic acid=1:1:1:1, conditions; -78 °C, solvent; THF.
 b) Isomer ratios were determined by ¹H-NMR analysis of the products.

タなどより, トランス体が単離されていることが確認できる。

これらトランス体の NMR におけるエトキシ基やイソプロポキシ基に相当するピークは **2a-j** の NMR において存在しないので, 得られた **2a-j** には 2 個のフェニル基がトランスの異性体は含まれていない。

次に表 2 において, 2 位に置換するアルキル基(R²)の立体障害が大きいかほど 2 位置換体 **2a-j** の収率が低くなっており, 逆にアルキル置換されずに残ったリチオ化物より得られる **1a, 1b** のトランス体の収率は高くなっている。また, No. 10 では **1b** 66% と特に高収率で得られたが異性体比は trans/cis=11 でこの条件ではまだ多少シス体を含んでいる。これらのことよりシス体のアルキル置換の優先性にアルキル基の立体障害も関与していることが推定される。

この反応はリチオ化物を経由しているので表 2 と同様の条件でのリチオ化物の影響を検討してみた。まず **1a** のシスとトランスの混合物のリチオ化物を酢酸と反応させると得られた **1a** の異性体比は最初と変化しなかった。このことについての一つの考え方として, リチオ化物は最初の立体配置を保持しており, 次の酢酸との反応でも立体配置は保持されると推定できる。次にこの反応において十分にリチオ化されているかを確認するため重酢酸を反応させたところ **1a** の重水素化物が得られたが半分程度であった。これはこの反応における水素置換は酢酸によるだけではなく LDA に由来するジイソプロピルアミンも関与するためと推定される。このようにリチオ化が完全には確認できないが, アルキルプロミドとの反応で 70% 以上の収率でその置換体を得られているのでリチオ化は大部分進行していると間接的な確認ではあるが推定はできる。さらに **1a** のトランス体のリチオ化物をアルキルプロミドと反応させたところ 2 個のフェニル基がシスの 2 位置換体 **2** が得られた。このことよりトランス配置のリチオ化物では立体配置が変化して 2 個のフェニル基がシスの 2 位置換体を生成すると推定できる。

また表 2 より **1a, 1b** のシス, トランスの反応性の違いは立体障害の少ないアルキルプロミドとの反応でも認められるので反応部位の電子密度を考えてみた。**1a, 1b** の反応位である 2 位のメ

チンプロトンの ¹H-NMR がトランス体の方が多少低磁場側にあり電子密度がシス体よりも多少小さくなっている。したがってリチオ化物でもこの電子密度の違いが反映されるとすればトランス体の方がアルキルプロミドへの求核性が小さくなると考えられ, このためシス体が優先的に反応すると推察できる。

以上より, シラシクロペンテン(**1a, 1b**)は LDA でリチオ化後, 各種アルキルプロミドとの反応により, それぞれ相当する 2 位アルキル置換 1-シラ-3-シクロペンテン(**2a-j**)が合成され, 同時にこの反応はシス体が優先的に進行するため未反応のリチオ化物を酢酸でプロトン置換させることよりシラシクロペンテン(**1a, 1b**)のトランス体のみを得ることができるとわかった。

なおこの反応の一つの考え方としてはリチオ化物では立体配置は保持されており, リチオ化物の水素置換ではその立体配置は保持され, リチオ化物のアルキル置換の反応性はシス配置が優先的であるととも生成物の立体配置はいずれの場合もシスに進むものと推定されるが, これらの確認にはさらに詳細な検討が必要である。

3 実 験

3.1 試 料

テトラヒドロフラン(THF)はナトリウム線を加えその都度蒸留して用いた。リチウムジイソプロピルアミド(LDA)は THF 1.5M シクロヘキサン溶液をそのまま用いた。各種アルキルプロミドはモレキュラーシーブ(4A)を加え用いた。酢酸は水酢酸と無水酢酸を加え 2 時間還流後三酸化クロムを加え蒸留して用いた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーの充填剤は和光純薬工業製 Wakogel C-200 を用いた。

1,1-ジエトキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテンおよび 1,1-ジイソプロポキシ-2,5-ジフェニル-1-シラ-3-シクロペンテンは従来の方法⁴⁾で合成し用いた。

3.2 測定装置

核磁気共鳴スペクトルの測定には日本電子製 JNM-EX400 型を使用した。質量分析の測定には日立製 M80A 型を使用した。元素分析の測定には Heraeus 製 CHN-O-RAPID 型を使用した。比旋光度の測定には日本分光製 DIP-1000 型を使用した。

3.3 2 位アルキル置換シラシクロペンテン類および *trans*-2,5-ジフェニルシラシクロペンテン類の合成

3.3.1 1,1-Diethoxy-*r*-2-ethyl-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2a**)および *trans*-1,1-Diethoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1a**)の合成: 反応は, 滴下漏斗, 窒素導入管, 回転子を備えた 100 mL ニッロフラスコを用い, 乾燥窒素気流下で行った。

LDA 1.5M シクロヘキサン溶液 10.2 mL (15.4 mmol) と THF 50 mL を -78 °C に冷却後, **1a** (trans/cis=1.4) 5.00 g (15.4 mmol) の THF 33 mL 溶液を滴下し, 3 時間攪拌した。その後 -78 °C で, 反応混合物にエチルプロミド 1.68 g (15.4 mmol) の THF 33 mL 溶液を加え, 8 時間かき混ぜた。さらに, 酢酸 0.87 g (15.4 mmol) の THF 33 mL 溶液を加え, ゆっくり室温まで昇温しながらかき混ぜた。放置すると **2a** は重合物などに変わるのでただちに次の処理をした。反応溶液にヘキサン 50 mL を加え, 不溶物をろ過除去し, 母液を溶媒留去して, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成物 **1a, 2a** を分離して **2a** 3.92

g(72%)と **1a**(trans) 0.91 g(18%)を得た。

1a(trans): Bp 140.5–143.0 °C/0.4 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.82(t, 6H, *J*=7.0 Hz, OCH₂CH₃), 3.23(q, 2H, *J*=7.0 Hz, OCH₂CH₃), 3.38(q, 2H, *J*=7.0 Hz, OCH₂CH₃), 3.26(s, 2H, CH), 6.23(s, 2H, CH=), 7.08–7.27(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 17.7, 35.1, 59.1, 124.7, 127.1, 128.4, 135.1, 141.3

MS(*m/z*)=324(M⁺)

2a: Bp 141.3–143.2 °C/0.27 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.40(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 0.87(t, 3H, *J*=7.6 Hz, CH₂CH₃), 1.30(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 1.94(m, 1H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.20(m, 1H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.77(q, 2H, *J*=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 3.20–3.21(m, 1H, CH), 3.94(q, 2H, *J*=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 6.19–6.21(m, 1H, CH=), 6.29–6.32(m, 1H, CH=), 7.08–7.29(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=352(M⁺)

分析値 C: 75.0%, H: 8.0%

C₂₂H₂₈O₂Si としての

計算値 C: 75.0%, H: 8.0%

3.3.2 1,1-Diethoxy-2,*t*-5-diphenyl-*r*-2-propyl-1-sila-3-cyclopentene (**2b**)および *trans*-1,1-Diethoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1a**)の合成: **3.3.1**と同様に, **1a**をリチオ化後プロピルプロミドと酢酸を順次反応させ, カラムクロマトグラフィーで分離して, **2b**を収率60%, **1a**(trans)を収率16%で得た。

2b: Bp 141.6–143.0 °C/0.25 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.40(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 0.89(t, 3H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1.30(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 1.19–1.49(m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.80–1.88, 2.08–2.16(m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.79(q, 2H, *J*=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 3.20–3.21(m, 1H, CH), 3.95(q, 2H, *J*=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 6.16–6.23(m, 1H, CH=), 6.27–6.33(m, 1H, CH=), 7.06–7.29(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=366(M⁺)

分析値 C: 75.5%, H: 8.2%

C₂₃H₃₀O₂Si としての

計算値 C: 75.4%, H: 8.2%

3.3.3 1,1-Diethoxy-*r*-2-isopropyl-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2c**)および *trans*-1,1-Diethoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1a**)の合成: **3.3.1**と同様に, **1a**をリチオ化後イソプロピルプロミドと酢酸を順次反応させ, カラムクロマトグラフィーで分離して, **2c**を収率58%, **1a**(trans)を収率20%で得た。

2c: Bp 147.5–149.0 °C/0.32 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.30(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 0.74(d, 3H, *J*=6.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.14(d, 3H, *J*=6.0 Hz, CH(CH₃)₂), 1.27(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 2.61–2.69(m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.63(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 3.13–3.14(m, 1H, CH), 3.93(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 6.19–6.21(m, 1H, CH=), 6.29–6.31(m, 1H, CH=), 7.00–7.24(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 17.4, 18.3, 18.7, 20.3, 34.2, 36.3,

46.0, 58.6, 59.6, 124.6, 126.6, 126.7, 128.0, 133.8, 125.4, 141.9, 145.0

MS(*m/z*)=366(M⁺)

分析値 C: 75.4%, H: 8.2%

C₂₃H₃₀O₂Si としての

計算値 C: 75.4%, H: 8.2%

3.3.4 1,1-Diethoxy-*r*-2-isobutyl-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2d**)および *trans*-1,1-Diethoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1a**)の合成: **3.3.1**と同様に, **1a**をリチオ化後イソブチルプロミドと酢酸を順次反応させ, カラムクロマトグラフィーで分離して, **2d**を収率36%, **1a**(trans)を収率35%で得た。

2d: Bp 139.8–140.7 °C/0.17 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.37(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 0.71(d, 3H, *J*=6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 0.88(d, 3H, *J*=6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.26(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 1.67–1.76(m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.72, 2.25(m, 2H, CH₂CH), 2.77(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 3.20–3.22(m, 1H, CH), 3.92(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 6.14–6.16(m, 1H, CH=), 6.16–6.48(m, 1H, CH=), 7.02–7.29(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 17.3, 18.5, 24.7, 24.9, 25.8, 34.9, 40.8, 45.0, 58.9, 59.8, 124.3, 124.5, 126.6, 127.3, 128.0, 128.1, 132.6, 138.1, 141.7, 144.7

MS(*m/z*)=380(M⁺)

分析値 C: 75.8%, H: 8.4%

C₂₄H₃₂O₂Si としての

計算値 C: 75.7%, H: 8.5%

3.3.5 *r*-2-*s*-Butyl-1,1-diethoxy-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2e**)および *trans*-1,1-Diethoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1a**)の合成: **3.3.1**と同様に, **1a**をリチオ化後*s*-ブチルプロミドと酢酸を順次反応させ, カラムクロマトグラフィーで分離して, **2e**を収率31%, **1a**(trans)を収率40%で得た。

2e: Bp 145.7–146.0 °C/0.20 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.31(t, 3H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 0.68, 1.13(d, 3H, *J*=6.1 Hz, CHCH₃), 0.78, 0.98(t, 3H, *J*=6.1 Hz, CH₂CH₃), 1.30(3H, t, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃) 1.28–1.48, 1.83–1.92(m, 2H, CH₂CH₃), 2.22–2.38(m, 1H, CHCH₃), 2.66(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 3.14–3.16(m, 1H, CH), 3.94(q, 2H, *J*=6.8 Hz, OCH₂CH₃), 6.19–6.22(m, 1H, CH=), 6.28–6.32(m, 1H, CH=), 7.06–7.26(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=380(M⁺)

分析値 C: 75.9%, H: 8.4%

C₂₄H₃₂O₂Si としての

計算値 C: 75.7%, H: 8.5%

3.3.6 *r*-2-Ethyl-1,1-diisopropoxy-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2f**)および *trans*-1,1-Diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1b**)の合成: **3.3.1**と同様に **1b**(trans/cis=1.6)をリチオ化後, エチルプロミドと20時間反応させ, 以下**3.3.1**と同様に酢酸と反応させた後カラムクロマトグラフィーで分離して, **2f**を収率64%, **1b**(trans)を収率28%で得た。

1b(*trans*): Bp 143.5–144.5 °C/0.22 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.82(d, 6H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.84(d, 6H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 3.24(s, 2H, CH), 3.83(sept, 2H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 6.25(s, 2H, CH=), 7.08–7.29(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 25.1, 35.5, 66.3, 124.6, 127.1, 128.3, 135.1, 141.7

MS(*m/z*)=352(M⁺)

分析値 C: 75.0%, H: 8.0%

C₂₂H₂₈O₂Si としての

計算値 C: 75.0%, H: 8.0%

2f: Bp 136.9–137.7 °C/0.20 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.30(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.36(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.83(t, 3H, *J*=7.6 Hz, CH₂CH₃), 1.24(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.31(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.88(q, 1H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.23(q, 1H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₃), 3.18–3.19(m, 1H, CH), 3.34(sept, 1H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 4.32(sept, 1H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 6.14–6.16(m, 1H, CH=), 6.28–6.31(m, 1H, CH=), 7.05–7.29(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=380(M⁺)

分析値 C: 75.6%, H: 8.6%

C₂₄H₃₂O₂Si としての

計算値 C: 75.7%, H: 8.5%

3.3.7 1,1-Diisopropoxy-2, *t*-5-diphenyl-*r*-2-propyl-1-sila-3-cyclopentene (**2g**) および *trans*-1,1-Diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1b**) の合成: **3.3.1**と同様に **1b** をリチオ化後, **3.3.6**と同様にプロピルプロミドと反応すると, **2g** を収率 57%, **1b**(*trans*) を収率 32% で得た.

2g: Bp 145.0–145.3 °C/0.22 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.29(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.35(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.87(t, 3H, *J*=7.6 Hz, CH₂CH₃), 1.25(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.32(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.23–1.33(m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.76–1.83, 2.10–2.13(m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 3.18–3.19(m, 1H, CH), 3.33(sept, 1H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 4.33(sept, 1H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 6.12–6.14(m, 1H, CH=), 6.29–6.32(m, 1H, CH=), 7.07–7.26(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=394(M⁺)

分析値 C: 76.3%, H: 8.8%

C₂₅H₃₄O₂Si としての

計算値 C: 76.1%, H: 8.7%

3.3.8 1,1-Diisopropoxy-*r*-2-isopropyl-2, *t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2h**) および *trans*-1,1-Diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1b**) の合成: **3.3.1**と同様に **1b** をリチオ化後, **3.3.6**と同様にイソプロピルプロミドと反応すると, **2h** を収率 45%, **1b**(*trans*) を収率 34% で得た.

2h: Bp 132.0–133.8 °C/0.071 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.22(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.29(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.68(d, 3H, *J*=6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.15(d, 3H, *J*=6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 1.22(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.29(d, 3H, *J*=6.4 Hz, OCH(CH₃)₂), 2.66–

2.69(m, 1H, CH(CH₃)₂), 3.11–3.12(m, 1H, CH), 3.25–3.28(m, 1H, OCH(CH₃)₂), 4.29–4.32(m, 1H, OCH(CH₃)₂), 6.19–6.22(m, 1H, CH=), 6.29–6.31(m, 1H, CH=), 6.97–7.26(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 18.5, 20.3, 24.5, 24.6, 25.6, 25.7, 34.4, 37.2, 46.1, 65.6, 66.2, 124.3, 127.2, 127.8, 128.2, 128.3, 133.4, 135.8, 142.0, 145.7

MS(*m/z*)=394(M⁺)

分析値 C: 76.3%, H: 9.0%

C₂₅H₃₄O₂Si としての

計算値 C: 76.1%, H: 8.7%

3.3.9 *r*-2-Isobutyl-1,1-diisopropoxy-2, *t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2i**) および *trans*-1,1-Diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1b**) の合成: **3.3.1**と同様に **1b** をリチオ化後, **3.3.6**と同様にイソブチルプロミドと反応すると, **2i** を収率 52%, **1b**(*trans*) を収率 37% で得た.

2i: Bp 147.1–147.3 °C/0.12 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.30(d, 3H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.35(d, 3H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.70(d, 3H, *J*=6.3 Hz, CH(CH₃)₂), 0.88(d, 3H, *J*=6.3 Hz, CH(CH₃)₂), 1.20(d, 3H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.29(d, 3H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.67–1.79(m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.75, 2.28(m, 2H, CH₂CH), 3.19–3.20(m, 1H, CH), 3.35(sept, 1H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 4.30(sept, 1H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 6.07–6.09(m, 1H, CH=), 6.45–6.47(m, 1H, CH=), 6.97–7.28(m, 10H, Ph)

¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 24.4–25.0, 26.0, 35.0, 41.0, 45.5, 65.8, 66.3, 124.2, 124.3, 126.5, 128.2, 128.3, 132.8, 138.3, 142.2, 145.0

MS(*m/z*)=408(M⁺)

分析値 C: 76.5%, H: 9.0%

C₂₆H₃₆O₂Si としての

計算値 C: 76.4%, H: 8.9%

3.3.10 *r*-2-*s*-Butyl-1,1-diisopropoxy-2, *t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**2j**) および *trans*-1,1-Diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene (**1b**) の合成: **3.3.1**と同様に **1b** をリチオ化後, **3.3.6**と同様に *s*-ブチルプロミドと反応すると, **2j** を収率 26%, **1b**(*trans*/*cis*=11) を収率 66% で得た.

2j: Bp 154.5–155.3 °C/0.21 mmHg

¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 0.20(d, 3H, *J*=5.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.29(d, 3H, *J*=5.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 0.78, 1.10(d, 3H, *J*=6.4 Hz, CHCH₃), 0.81, 0.98(t, 3H, *J*=7.2 Hz, CH₂CH₃), 1.25(d, 3H, *J*=5.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.32(d, 3H, *J*=5.2 Hz, OCH(CH₃)₂), 1.25–1.34, 1.85–1.92(m, 2H, CH₂CH₃), 2.28–2.32(m, 1H, CH(CH₃)), 3.11–3.14(m, 1H, CH), 3.23(sept, 1H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 4.32(sept, 1H, *J*=6.0 Hz, OCH(CH₃)₂), 6.16–6.20(m, 1H, CH=), 6.25–6.29(m, 1H, CH=), 7.06–7.26(m, 10H, Ph)

MS(*m/z*)=408(M⁺)

分析値 C: 76.5%, H: 8.7%

C₂₆H₃₆O₂Si としての

計算値 C: 76.4%, H: 8.9%

- 1) H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **54**, 3247(1989).
- 2) R. D. Rieke, H. Xiong, *J. Org. Chem.*, **56**, 3109(1991).

3) B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **310**, 151 (1986).

Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, 2294 (1993).

4) Y. Nagao, M. Takahashi, Y. Abe, T. Misono, M. E. Jung,

Synthesis of *trans*-1,1-Dialkoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentenes and Their 2-Alkyl Derivatives

Yukinori NAGAO*, Kenichi MIYAKAWA, Shinichi SAKAMOTO,
Masahiro TAKAHASHI, Yoshimoto ABE and Michael E. JUNG†

*Department of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo;
Noda-shi 278 Japan*

†*Department of Chemistry and Biochemistry, University of California;
Los Angeles, CA 90024, U.S.A*

The reaction of 1,1-diethoxy or 1,1-diisopropoxy-2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene, containing *cis* and *trans* isomers, with LDA followed by the reaction with alkyl bromides (alkyl = Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *i*-Bu, *s*-Bu) and then acetic acid was investigated. The *cis* isomer of the 2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentene was selectively substituted by alkyl group to give 1,1-dialkoxy-*r*-2-alkyl-2,*t*-5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentenes. The *trans* isomer of 2,5-diphenyl-1-sila-3-cyclopentenes could be isolated by silica gel chromatography from the reaction mixture.

