

— 一般論文 —

1 位に置換基を有する 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene
および 2,5-Diphenylsilacyclopentane 誘導体の合成

(2000 年 1 月 12 日受理)

長尾幸徳*・坂本真一・宮川賢一・阿部芳首・Michael E. JUNG†

1-位に各種置換基をもつ 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene および 2,5-Diphenylsilacyclopentane 類の合成を検討した。

通常のマグネシウム存在下, (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene と各種クロロシラン類の THF 溶媒中における one-pot 反応により, 1,1-ジアルコキシ, 1-アルコキシ-1-メチル, 1-アルコキシ-1-クロロ, 1-アルキル-1-クロロなどの 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 誘導体を合成し, このうちジアルコキシ誘導体は収率 80%程度で得られたが, 1-アルキル-1-クロロ誘導体は50%以下であった。得られたシラシクロペンテン類はフェニル基の立体配置の異なるトランス体とシス体の異性体混合物であり, この異性体生成比から 1,1-ジアルコキシ誘導体はトランス体が優先的に生成し, 1-アルキル-1-クロロ誘導体はシス体のみが生成し, そのうちクロロ基がフェニルの反対側の立体配置のものが優先的に生成することがわかった。1,1-ジアルコキシ誘導体でトランス体が優先的に生成するには, 酸素原子のマグネシウムへの配位が関与すると反応機構から示唆された。

得られた 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類の Pd-C 存在下水素による還元により相当する各種置換 2,5-Diphenylsilacyclopentane 誘導体を生成した。

1 緒 言

これまでに, 活性化マグネシウムと (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene との THF 溶媒中での反応で 1,4-Diphenylbut-2-ene-1,4-diylmagnesium が生成し¹⁾, これと Dichloro (dimethyl) silane との反応で 1,1-Dimethyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene のシス体が選択的に生成することが知られている²⁾。

これに対し著者らは, 通常のマグネシウムを用いた (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene と Dialkoxydichlorosilane 類 との THF 溶媒中での one-pot の反応により 1 位に相当する置換基を有する 1,1-Dialkoxo-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene 類を合成し, そのフェニル基の立体配置がトランスの異性体の方が優先的に得られることを報告した³⁾。

本報では, さらに種々の置換基を持つ Dichlorosilane 類を用いて同様な反応 (Scheme 1) で新たに各種 1,1-二置換 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類を合成し, この反応におけるトランスとシスの異性体生成比に対する Dichlorosilane 類の置換基の影響を検討し, さらに得られた Silacyclopent-3-ene 類を水素化して相

当する 2,5-Diphenylsilacyclopentane 類を合成したので報告する。

2 実 験

2.1 測定装置および試薬

¹H-NMR, ¹³C-NMR スペクトルの測定は, 日本電子製 JNM-EX400 型を使用した。MS スペクトルの測定は, 日立製作所製 M80A 型を使用した。元素分析の測定は Heraeus 社製 CHN-O-RRAPID 型を使用した。

t-Butoxydichloro (methyl) silane⁴⁾, Trichloro (isopropoxy) silane⁵⁾, *t*-Butoxytrichlorosilane⁶⁾, Dichlorobis(trimethylsiloxy) silane⁷⁾ は各文献に従って合成した。他の試薬は市販品を精製あるいは乾燥して用いた。

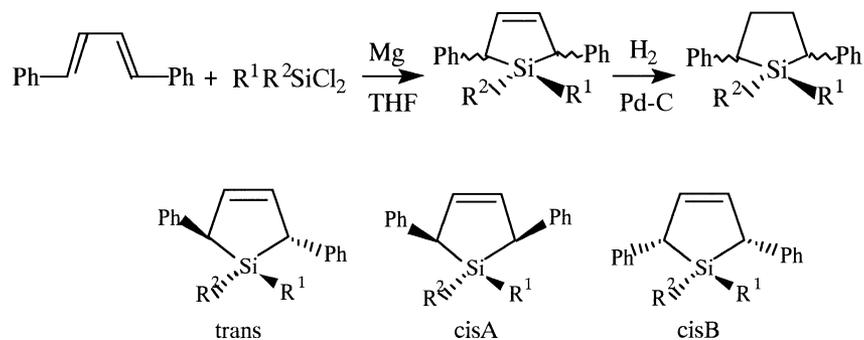
2.2 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類 1e-n の合成

反応は, 滴下漏斗, 窒素導入管, 還流冷却器, 乾燥管, 回転子を備えた四つ口フラスコを用い, 乾燥窒素雰囲気下で行った。

マグネシウム 1.23 g (50 mmol) と (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene 10.33 g (50 mmol) の THF 75 mL 溶液に, 各 Dichlorosilane (50 mmol) の THF 25 mL 溶液を滴下し, 還流下で 30-50 時間攪拌反応させた。反応後 THF を減圧下で留去し, ベンゼンを加え不溶の塩化マグネシウムを別後液を濃縮し, ヘキサンを少量加え不溶な未反応 Diphenylbutadiene を別液した。別液を濃縮後減圧蒸留により, 各相当する Silacyclopentene 1e-n を得た。

東京理科大学理工学部工業化学科, 278-8510 野田市山崎 2641

† University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA, 90024 U.S.A.



Scheme 1

1-Ethoxy-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1e**) :

収率 67.0%, bp 134.0–136.1 °C/0.3 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.30–7.08 (10H, m, Arom. H), (6.27(trans), 6.23(cisA), 6.19(cisB) (2H, s, =CH)), (3.46, 3.22(trans), 3.39(cisB), 3.11(cisA) (2H, s, CH)), (3.90(cisB), 3.28(trans), 2.87(cisA) (2H, q, *J*=6.8 Hz, CH₂)), (1.33(cisB), 0.86(trans), 0.42(cisA) (3H, t, *J*=6.8 Hz, CH₃)), (0.52(cisA), 0.04(trans), -0.43(cisB) (3H, s, SiCH₃)).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): (142.9, 142.8, 142.0, 141.7), (135.5, 135.4, 134.7), (128.7, 128.6), (127.2, 127.0, 126.9), (124.8), (59.5), (39.6, 38.6, 37.8, 37.3), (18.7, 18.0, 17.4), (-3.1, -5.0, -7.4).

MS(*m/z*): 294(M⁺).

1-*t*-Butoxy-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1f**) :

収率 67.0%, bp 134.0–136.1 °C/0.3 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.30–7.08 (10H, m, Arom. H), (5.90(trans), 5.85(cisA), 5.77(cisB) (2H, s, =CH)), (3.22, 2.93(trans), 3.13(cisB), 2.80(cisA) (2H, s, CH)), (1.27(cisB), 0.93(trans), 0.47(cisA) (9H, s, OCCH₃)), (0.47(cisA), 0.04(trans), -0.49(cisB) (3H, s, SiCH₃)).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): (143.1, 142.8, 142.7, 142.3), (135.6, 134.8, 134.7, 134.3), (128.3, 128.2, 127.9, 127.8), (127.4, 127.2, 126.6, 126.4), (124.3, 124.2), (73.1, 72.8, 72.4), (40.8, 39.9, 39.7, 39.6), (32.2, 31.5, 30.8), (-0.6, -1.8, -4.3).

MS(*m/z*): 322(M⁺).

分析値 C: 78.38%, H: 7.70%

C₂₁H₂₆O₂Si としての

計算値 C: 78.19%, H: 8.14%.

1-*t*-Butoxy-1-chloro-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1g**) :

収率 41.1%, bp 157.0–159.0 °C/0.2 mmHg.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.07–6.57 (10H, m, Arom. H), (5.97(trans), 5.92(cisA), 5.86(cisB) (2H, s, =CH)), (3.24, 3.10(trans), 3.14(cisB), 3.05(cisA) (2H, s, CH)), (1.29(cisB), 0.98(trans), 0.60(cisA) (9H, s, OCCH₃)).

MS(*m/z*): 342(M⁺).

1-Chloro-1-isopropoxy-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1h**) :

収率 40.7%, bp 160.0–161.0 °C/0.9 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.38–7.05 (10H, m, Arom. H), (6.21(cisA), 6.16(cisB) (2H, s, =CH)), (4.26(cisB), 3.66

(cisA) (1H, sept., *J*=6.0 Hz, OCH)), (3.41(cisA), 3.29(cisB) (2H, s, CH)), (1.25(cisB), 0.49(cisA) (6H, d, *J*=6.0 Hz, CH₃)).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): (140.1, 139.9), (133.9, 133.6), (128.3), (127.5), (125.3), (68.1, 68.0), (40.1, 38.4), (25.3, 24.2).

MS(*m/z*): 328(M⁺).

分析値 C: 69.46%, H: 5.95%

C₁₉H₂₁ClOSi としての

計算値 C: 69.37%, H: 6.45%.

1-Chloro-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1i**) :

収率 41.5%, bp 141.0–145.0 °C/0.5 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.32–7.04 (10H, m, Arom. H), (6.20(cisA), 6.15(cisB) (2H, s, =CH)), (3.54(cisA), 3.38(cisB) (2H, s, CH)), (0.72(cisB), -0.25(cisA) (3H, s, SiCH₃)).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): (140.8, 140.2), (134.1), (128.6, 128.3), (127.1, 126.5), (125.2), (41.2, 40.7), (3.6, -3.5).

MS(*m/z*): 284(M⁺).

分析値 C: 71.65%, H: 5.95%

C₁₇H₁₇ClSi としての

計算値 C: 71.67%, H: 6.02%.

1-Chloro-1-ethyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1j**) :

収率 43.5%, bp 140.0–142.6 °C/0.3 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.28–7.10 (10H, m, Arom. H), (6.18(cisA), 6.14(cisB) (2H, s, =CH)), (3.54(cisA), 3.43(cisB) (2H, s, CH)), (1.18–1.15(cisB), 0.28–0.18(cisA) (5H, m, CH₂ and CH₃)).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ(ppm): (140.7, 140.5), (134.3, 134.1), (128.6, 128.3), (127.4, 126.7), (125.3, 125.2), (41.3, 39.1), (8.6, 5.1), (7.1, 4.9).

MS(*m/z*): 298(M⁺).

分析値 C: 72.13%, H: 6.41%

C₁₈H₁₉ClSi としての

計算値 C: 72.32%, H: 6.42%.

1-Chloro-1-propyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1k**) :

収率 58.7%, bp 143.0–145.0 °C/0.5 mmHg.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 7.34–7.11 (10H, m, Arom. H), (6.18(cisA), 6.14(cisB) (2H, s, =CH)), (3.54(cisA), 3.42(cisB) (2H, s, CH)), (1.59(m, cisB), 0.66(cisA) (2H, m, CH₂)),

(1.04(cisB), 0.43(cisA) (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3), (1.21(cisB), 0.22(cisA) (2H, t, $J=7.0$ Hz, SiCH_2)).

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (140.7, 140.4), (134.3, 134.1), (128.5, 128.2), (127.4, 126.7), (125.3, 125.1), (41.8, 39.6), (18.9, 17.4), (17.8, 15.0), (17.0, 14.7).

MS(m/z): 312(M^+).

1-Chloro-1-hexyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1l**): 収率 53.0%, bp 159.0–161.0 °C/0.5 mmHg.

^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41–7.05(10H, m, Arom. H), (6.17(cisA), 6.13(cisB) (2H, s, =CH)), (3.53(cisA), 3.14(cisB) (2H, s, CH)), (1.29(cisB), 0.96, 0.81(cisA) (4H, m, CH_2 CH_2)), (1.54(cisB), 0.76(cisA) (2H, m, CH_2)), (0.89(cisB), 0.70(cisA) (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3)), (1.38(cisB), 0.59(cisA) (2H, m, CH_2), (1.19(cisB), 0.21(cisA) (2H, t, $J=7.0$ Hz, SiCH_2)).

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (140.8, 140.5), (134.3, 134.1), (128.6, 128.2), (127.4, 126.7), (125.3, 125.2), (41.5, 39.6), (32.6, 32.2), (31.4, 30.9), (23.3, 22.5), (22.1, 21.2), (16.4, 13.9), (14.1, 12.4).

MS(m/z): 354(M^+).

分析値 C: 74.47%, H: 7.71%

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{ClSi}$ としての

計算値 C: 74.42%, H: 7.68%.

1-Chloro-1-isobutyl-2,5-diphenylsilacyclopent-3-ene (**1m**): 収率 56.6%, bp 162.0–163.5 °C/0.5 mmHg.

^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.96–7.25(10H, m, Arom. H), (6.38(cisA), 6.34(cisB) (2H, s, =CH)), (3.76(cisA), 3.63(cisB) (2H, s, CH)), (3.76(cisB), 1.49(cisA) (1H, m, CH)), (1.24(cisB), 0.68(cisA) (6H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3)), (1.43(cisB), 0.49(cisA) (2H, d, $J=6.8$ Hz, SiCH_2)).

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (141.3, 140.7), (134.6, 134.4), (129.2, 129.0), (127.8, 127.4), (125.6), (42.7, 40.9), (26.8, 26.4), (27.3, 23.5), (25.6, 21.7).

MS(m/z): 326(M^+).

分析値 C: 73.51%, H: 7.10%

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClSi}$ としての

計算値 C: 73.46%, H: 6.80%.

2,5-Diphenyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)silacyclopent-3-ene (**1n**): 収率 20.0%, bp 138.0–139.0 °C/0.4 mmHg.

^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.25–7.01(10H, m, Arom. H), (6.21(trans), 6.16(cis) (2H, s, =CH)), (3.07(trans), 2.98(cis) (2H, s, CH)), (0.21(cis), –0.19(trans), –0.57(cis) (18H, s, SiCH_3)).

MS(m/z): 412(M^+).

2.2 2,5-Diphenylsilacyclopentane 類 **2e–n** の合成

反応はゴム風船と水素導入管をつけた三方コック, 排気用二方コック, 回転子を備えた二つ口フラスコを用い, 乾燥水素雰囲気で行った。

フラスコに各 **1e–n** 3.00 g(約 9 mmol), 5%パラジウムカーボン0.60 g, ヘキサン 6 mLを加え, 系内を水素で置換し, 大気圧下室温で攪拌反応させた。30–60時間の反応で反応液は **1e–n** の緑色が透明になり終了した。反応終了後, 反応混合物からパラジウムカーボンを濾別し, 濾液を濃縮後減圧蒸留により各生成物

2e–n を得た。

1-Ethoxy-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2e**): 収率 67.0%, bp 145.0–148.0 °C/0.8 mmHg.

^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.25–7.03 (10H, m, Arom. H), (3.80(cisB), 3.29(trans), 2.85(cisA) (2H, q, $J=7.0$ Hz, CH_2)), (2.70–2.22(6H, m, CH, CH_2), (1.26(cisB), 0.85(trans), 0.47(cisA) (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3)), (0.38(cisA), –0.01(trans), –0.45(cisB) (3H, s, SiCH_3)).

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (144.2, 143.5, 142.8), (128.4, 128.3, 128.2, 128.1), (126.9, 126.7, 126.4), (124.3, 124.2, 124.1), (59.2, 59.1, 58.9), (37.4, 36.4, 33.9, 31.4), (36.0, 31.7, 31.0, 30.1) (18.6, 18.1, 17.6), (–2.8, –4.5, –6.2).

MS(m/z): 296(M^+).

分析値 C: 77.20%, H: 7.74%

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{OSi}$ としての

計算値 C: 76.95%, H: 8.17%.

1-*t*-Butoxy-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2f**): 収率 67.0%, bp 158.5–159.0 °C/1.0 mmHg.

^1H -NMR(60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.05–6.50(10H, m, Arom. H), 2.62–1.72(6H, m, CH, CH_2), (1.26(cisB), 0.88(trans), 0.55(cisA) (9H, s, OCCH_3)), (0.36(cisA), –0.02(trans), –0.48(cisB) (3H, s, SiCH_3)).

MS(m/z): 324(M^+).

1-*t*-Butoxy-1-chloro-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2g**): 収率 41.1%, p 151.0–151.5 °C/1.2 mmHg.

^1H -NMR(60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.14–6.50(10H, m, Arom. H), 2.74–1.71(6H, m, CH, CH_2), (1.31(cisB), 1.00(trans), 0.69(cisA) (9H, s, OCCH_3)).

MS(m/z): 342(M^+).

1-Chloro-1-isopropoxy-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2h**): 収率 40.7%, bp 139.0–140.0 °C/0.5 mmHg.

^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.45–7.05 (10H, m, Arom. H), (4.22(cisA), 3.58(cisB) (1H, sept., OCH)), (2.72(cisA), 2.62(cisB) (2H, t, $J=6.0$ Hz, CH)), 2.44–2.18(4H, m, CH_2), (1.27(cisB), 0.53(cisA) (6H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3)).

^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (141.8), (128.3), (127.3, 127.1), (124.9), (67.7), (34.7, 32.6), (31.0, 30.2), (25.7, 25.3)

MS(m/z): 330(M^+).

1-Chloro-1-methyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2i**): 収率 41.5%, bp 150.0–152.0 °C/0.8 mmHg.

^1H -NMR(60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.98–6.52(10H, m, Arom. H), 2.81–1.76(6H, m, CH, CH_2), (0.48(cisB), –0.19(cisA) (3H, s, SiCH_3)).

MS(m/z): 286(M^+).

1-Chloro-1-ethyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2j**): 収率 43.5%, bp 152.5–154.3 °C/0.8 mmHg.

^1H -NMR(60 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.10–6.64(10H, m, Arom. H), 2.90–1.88(6H, m, CH, CH_2), (1.06(cisB), 0.31(cisA) (5H, m, CH_2 and CH_3)).

MS(m/z): 300(M^+).

1-Chloro-1-propyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2k**): 収率 58.7%, bp 145.0–146.0 °C/0.5 mmHg.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.45–7.07 (10H, m, Arom. H), (2.86 (cisA), 2.69 (cisB) (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH)), 2.41–2.09 (4H, m, CH_2), (1.00 (cisB), 0.44 (cisA) (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3), (1.08 (cisB), 0.30 (cisA) (2H, t, $J=7.0$ Hz, SiCH_2)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (142.2), (128.5, 128.3), (127.1, 126.5), (124.9, 124.8), (37.6, 35.6), (31.7, 31.5), (19.2, 17.5), (17.8, 16.1), (16.9, 15.3).

MS (m/z): 314 (M^+).

分析値 C: 72.81%, H: 7.59%

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClSi}$ としての

計算値 C: 72.45%, H: 7.37%.

1-Chloro-1-hexyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2l**): 収率 53.0%, bp 171.0–172.0 °C/0.5 mmHg.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.40–7.04 (10H, m, Arom. H), (2.87 (cisA), 2.69 (cisB) (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH)), 2.48–2.18 (4H, m, CH_2CH_2), (1.28 (cisB), 0.97, 0.82 (cisA) (4H, m, CH_2CH_2), 1.49 (cisB), 0.78 (cisA) (2H, m, CH_2), (0.88 (cisB), 0.71 (cisA) (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3), (1.35 (cisB), 0.60 (cisA) (2H, m, CH_2), (1.08 (cisB), 0.30 (cisA) (2H, t, $J=7.0$ Hz, SiCH_2)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (142.2), (128.5, 128.2), (127.1, 126.5), (124.9), (37.6, 35.6), (32.6, 32.3), (31.9, 31.2), (31.1, 30.9), (23.1, 22.1), (22.5, 21.4), (16.6, 13.9), (15.3, 13.7).

MS (m/z): 356 (M^+).

分析値 C: 74.42%, H: 8.02%

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{ClSi}$ としての

計算値 C: 74.01%, H: 8.18%.

1-Chloro-1-isobutyl-2,5-diphenylsilacyclopentane (**2m**): 収率 56.6%, bp 158.0–160.0 °C/0.5 mmHg.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.46–7.09 (10H, m, Arom. H), (2.86 (cisA), 2.67 (cisB) (2H, t, $J=7.5$ Hz, CH)), 2.50–2.10 (4H, m, CH_2), (1.97 (cisB), 1.23 (cisA) (1H, m, CH)), (0.96 (cisB), 0.44 (cisA) (6H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3), (1.09 (cisB), 0.32 (cisA) (2H, d, $J=6.8$ Hz, SiCH_2)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): (142.6, 142.3), (128.6, 128.2), (127.3, 126.9), (124.9), (38.4, 36.4), (32.2, 31.9), (26.1, 25.5), (27.2, 23.4), (24.7, 22.5).

MS (m/z): 328 (M^+).

分析値 C: 73.52%, H: 7.67%

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClSi}$ としての

計算値 C: 73.02%, H: 7.66%.

3 結果および考察

通常のマグネシウムと (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene の THF 溶液にアルキル基, アルコキシ基, クロロ基を持つ各種 Dichlorosilane の THF 溶液を加え還流下で反応を行い, 新たに 1 位に相当する各種置換基を有する 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類 **1e–n** を合成した. 前報で報告した Dialkoxydichlorosilane との反応で得られる 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類 **1a–d** も比較のため同じ条件で反応させて合成した. 各生成物は $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS スペクトル, および元素分析により確認した. 元素分析の未測定化合物もスペクトルデータの比較で確認した. 得られる 2,5-Diphenylsilacyclopent

-3-ene 類は Scheme 1 に示すようにラセミ体であるトランス体と 2 種のシス体として存在し, シス体は cisA と cisB で示す. Table 1 に置換基 R^1 と R^2 を持つ生成物 **1a–n** の収率およびトランスとシスの異性体生成比を示した.

Table 1 より, ジアルコキシ基を有するものでは収率が 80% 程度であるのに対して, かさ高いアルコキシ基とメチル基やクロロ基を有する **1f–h** やアルキル基とクロロ基を有する **1i, j** では収率が 50% 以下まで低下している. かさ高いアルコキシ基を持つ場合は反応性の低下のためであり, クロロ基を持つ場合は生成物が不安定でポリマーなどを生成するためである.

異性体生成比は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより求めた. Fig. 1 に **1a** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルと各ピークの帰属を示した. まず, メチル基のピークが 3 組 (f, f', a) あり, これらはフェニル基の磁気異方性により, 2 個のフェニル基の影響を受けるシス体のピーク f' は受けないピーク f に比べ高磁場側にシフトし, 1 個だけのフェニル基の影響を受けるトランス体のピーク a はシス体のピーク f, f' の中央に位置している. したがって, トランス体のピーク a とシス体のピーク f, f' の積分比から異性体比を求めることができる. 他の化合物についても同様にシス体とトランス体の生成比を求めることができる. またシス体の cisA と cisB の生成比はピーク f と f' に対応するピークから求めることができる.

Table 1 より置換基 R^1 , R^2 にジアルコキシ基を有する **1a–d** ではトランス体とシス体の生成比 1.4–1.6 よりトランス体が優先的に生成し, ジイソプロポキシ基を有する **1b** で最も多く生成している. これに対してアルコキシ基とメチル基やクロロ基を有する **1e–h** ではトランス体の生成比の著しい減少がみられる. さらにアルキル基とクロロ基を有する **1i–m** ではトランス体は全く生成しないでシス体のみ生成し, シス体のうち cisA を優先的に生成している.

これらの異性体生成比より, 置換基により反応の選択性に違い

Table 1 Synthesis of silacyclopentenes **1a–n**^{a)}

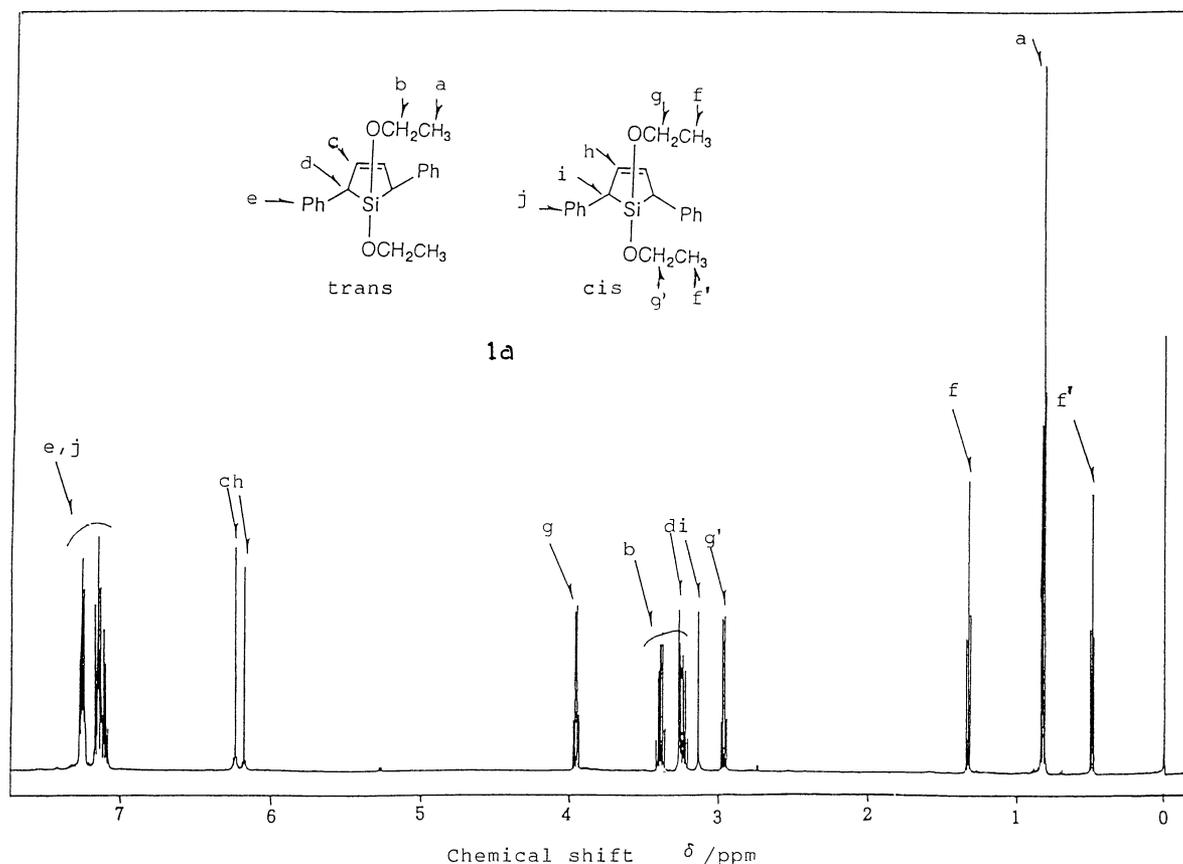
Compd.	R^1	R^2	Yield / % ^{b)}	Isomer ratios ^{c)}	
				trans/(cis A + cis B)	cis A/cis B
1a	EtO	EtO	80.9	1.4	—
1b	<i>i</i> -PrO	<i>i</i> -PrO	76.1	1.6	—
1c	PrO	PrO	78.6	1.4	—
1d	BuO	BuO	74.9	1.4	—
1e	EtO	Me	67.0	0.43	0.30
1f	<i>t</i> -BuO	Me	46.5	0.42	0.17
1g	<i>t</i> -BuO	Cl	41.1	0.27	0.60
1h	<i>i</i> -PrO	Cl	40.7	0	1.3
1i	Me	Cl	41.5	0	5.5
1j	Et	Cl	43.5	0	2.3
1k	Pr	Cl	58.7	0	2.0
1l	Hexyl	Cl	53.0	0	2.3
1m	<i>i</i> -Bu	Cl	56.6	0	1.7
1n	Me_3SiO	Me_3SiO	20.0 ^{d)}	3.8	—

a) Molar ratio: (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene/Dichlorosilane/Magnesium = 1/1/1; Reflux in THF, 50 h.

b) Isolated yields by distillation.

c) Isomer ratios were determined by $^1\text{H-NMR}$ analysis of the products.

d) Yield was determined by $^1\text{H-NMR}$ analysis of the reaction mixture.

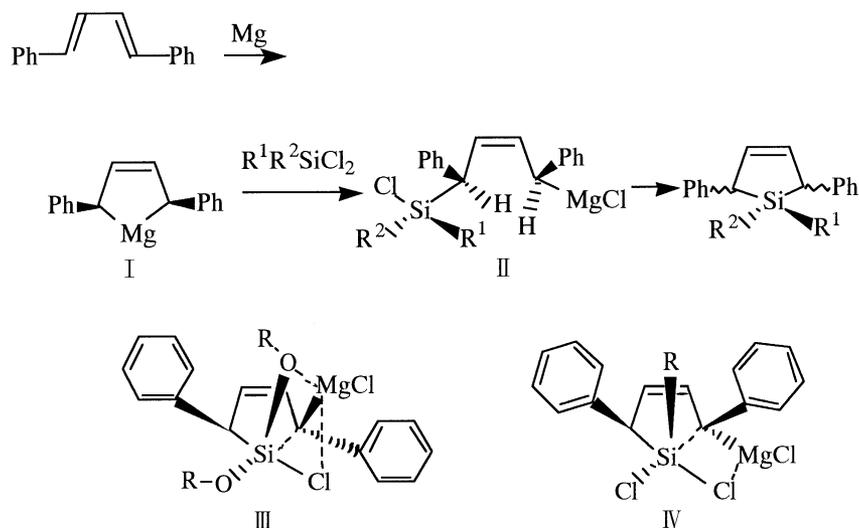
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of **1a** in CDCl_3 (500 MHz).

が生じたと考え、Scheme 2 の反応機構で考察した。活性化マグネシウムと (1*E*, 3*E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene との反応により得られるマグネシウム錯体 I ではフェニル基の立体配置がシス型であることが知られている⁸⁾。そこでこれに Dichlorosilane が反応して進行すると考えると、反応中間体 II を経由して Silacyclopentene が生成する。その結果、異性体生成の選択性は II から閉環する過程にあり、フェニル基が II の立体配置と同じになるよう閉環すればシス体になり、異なるように閉環すればトランス体になる。置換基によるトランス体とシス体の生成比は Chlorosilane のアルコキシ基の数により影響を受け、トランス体の生成はジアルコキシのとき最も多くアルコキシ基が 1 個だと減少し、アルコキシを持たないとトランス体を生成しない。このことからケイ素原子の隣の酸素原子のマグネシウムへの配位の影響が考えられる。そこでこの酸素原子の配位を強めるため、Dichlorobis(trimethylsiloxy)silane を反応させたところ相当する Silacyclopentene **1n** を生成し、トランス体とシス体の生成比は 3.8 となり、トランス体の生成比はさらに増加した。これらのことからトランス体の生成には酸素原子のマグネシウムへの配位が関与していることがわかる。そこでトランス体生成の場合 Scheme 2 の III に示すように、酸素原子はマグネシウムに配位しフェニル基の立体配置を変化させて閉環すると考えることができる。一方、Alkyltrichlorosilane 類との反応ではトランス体は生成せず、2 種類のシス異性体 *cisA* と *cisB* を生成し、このうちア

ルキル基側にフェニルが配置する *cisA* が優先的に生成する。そこでシス体の *cisA* 生成の場合、Scheme 2 の IV に示すように、クロロ基はマグネシウムに弱く配位しフェニル基の立体配置を変化させないで、クロロ基はフェニル基との反発が少ないように閉環すると考えることができる。

以上より置換基 R^1 と R^2 がジアルコキシ基のときは III の立体配置が安定となるためトランス体を優先的に生成し、アルキルとクロロ基のときは IV の立体配置が安定となるため *cisA* を優先的に生成すると推定できる。しかしながらアルコキシ基を 1 個持つ **1e-1h** において **1h** はトランス体を全く生成しない。このことからこれらの立体選択性には単にアルコキシ基の影響だけでなく、立体的大きさも影響し、シス体の生成が有利になったとも考えられる。そのためこれらの点を明らかにするためには、さらに置換基の大きさの異なる Dichlorosilane 類との反応を検討する必要がある。

次に以前 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene **1a-d** を水素還元して相当する Silacyclopentane を合成したと同様に、2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene **1e-m** をヘキササン中 5% Pd-C を用い 1 atm 水素で還元し相当する 2,5-Diphenyl-silacyclopentane 類 **2e-m** を合成した。生成物はスペクトルデータと元素分析で確認でき、元素分析未測定のものもスペクトルデータの比較で確認できる。水素化により、 $^1\text{H-NMR}$ で 6 ppm 付近のオレフィンプロトンのピークが消失し、2 ppm 付近にメチレンプロトン



Scheme 2

Table 2 Hydrogenation of silacyclopentenes **1e–m**

Compd.	R ¹	R ²	Reaction time/h ^{a)}	Products	Yield /% ^{b)}	Isomer ratio trans/cis
1e	EtO	Me	62	2e	66.2	0.56
1f	<i>t</i> -BuO	Me	90	2f	65.1	0.73
1g	<i>t</i> -BuO	Cl	50	2g	46.4	0.30
1h	<i>i</i> -PrO	Cl	29	2h	34.0	
1i	Me	Cl	67	2i	40.2	
1j	Et	Cl	60	2j	37.1	
1k	<i>n</i> -Pr	Cl	48	2k	52.0	
1l	Hexyl	Cl	67	2l	35.0	
1m	<i>i</i> -Bu	Cl	72	2m	64.0	

a) Reactions were carried out at room temperature in 1 atm hydrogen gas in the presence of 5% Pd-carbon.

b) Isolated yield by distillation.

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

のピークが現れる. Table 2 に **2e–m** の合成条件と収率および異性体比を示す. 収率は以前の **1a–d** の水素還元よりも低くなっていた. これはクロロ基を持っているため反応物 **1e–m** も生成物 **2e–m** も不安定であるためである. また生成物の異性体比が反応物と多少変化していることから異性体で反応性に違いがあることが推定される.

4 結 論

マグネシウム存在下 (*1E*, *3E*)-1,4-Diphenylbuta-1,3-diene と各種 Chlorosilane 類の反応により, 各種 1,1-二置換 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene がトランス体と 2 種のシス体の異性体混合物として得られ, ジアルコキシ置換体はトランス体が優先的に生成したが, 1-アルキル-1-クロロ置換体はシス体のみが生成し, そのうちフェニル基がクロロ基の反対側の配置のものが優先的に生成した.

またこれら各種置換 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-ene 類は Pd-C 存在下水素による還元により相当する 2,5-Diphenylsilacyclopentane 類を生成した.

- 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) Y. Nagao, M. Takahashi, Y. Abe, T. Misono, M. E. Jung, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2294(1993).
- 4) U. Wannagat, P. Geymayer, *Mh. Chem.*, **95**, 1095(1964).
- 5) S. Jirinec, V. Bazant, V. Chvolovsky, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 1815(1961).
- 6) C. S. Miner, L. A. Bryan, R. P. Holysz, G. W. Pedlow, *Ind. Eng. Chem.*, **39**(11), 1368(1947).
- 7) E. P. Mikheev, N. P. Filimonova, *Plasticheskie Massy*, **1961**, 19.
- 8) Y. Kai, N. Kanehira, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, H. Yasuda, N. Nakamura, *Chem. Lett.*, **1982**, 1277.

Synthesis of 1-Substituted Derivatives of 2,5-Diphenylsilacyclopent-3-enes and 2,5-Diphenylsilacyclopentanes

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

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University
of Tokyo, Noda-shi 278-8510 Japan*

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

Synthesis of 1,1-disubstituted derivatives of 2,5-diphenylsilacyclopent-3-enes and 2,5-diphenylsilacyclopentanes was investigated.

1,1-Disubstituted derivatives of 2,5-diphenylsilacyclopent-3-enes having dialkoxy, 1-alkoxy-1-methyl, 1-alkoxy-1-chloro, and 1-alkyl-1-chloro were prepared by one-pot reaction of (*1E*, *3E*)-1,4-diphenylbuta-1,3-diene and dichlorosilanes in the presence of magnesium. 1,1-Dialkoxy derivatives were obtained in about 80% yield, but 1-alkyl-1-chloro derivatives were obtained under 50% yield. Each silacyclopentenes was given as the mixture of *trans* and two *cis* isomers. 1,1-Dialkoxy derivatives were obtained as a *trans* rich form and 1-alkyl-1-chloro derivatives were obtained as only *cis* isomer. Then the hydrogenation of 1,1-disubstituted derivatives of 2,5-diphenylsilacyclopent-3-enes by hydrogen gas in the presence of Pd-C gave the corresponding derivatives of 2,5-diphenylsilacyclopentanes.

