

Der vollständigen Einhüllung des zentralen Ni-Atoms in (2) durch die beiden Tetraphenylcyclobutadien-Liganden entspricht die geringe chemische Reaktivität. So lassen sich die Liganden selbst bei 110°C und 1 atm mit CO nicht verdrängen. (2) wird von kochendem Wasser in 24 h nicht angegriffen und ist an der Luft längere Zeit stabil. In konz. HNO₃ wird (2) bei 20°C langsam oxidiert, wobei hauptsächlich 1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-dion^[8] entsteht. Massenspektrometrisch ist ein weiteres Reaktionsprodukt mit Molekülion bei m/e = 372 [C₄(C₆H₅)₄O] nachweisbar.

Das Cyclobutadiensystem in (2) läßt sich nur schwer reduzieren oder hydrieren. Keine Veränderung bewirken: LiAlH₄ in Diethylether (35°C, 48 h), Et₂AlH in Toluol (110°C, 48 h), H₂/Raney-Nickel in Hexan oder H₂/PtO₂ in Ethanol (20°C, 72 h). Metallisches Kalium greift jedoch (2) in flüssigem Ammoniak an; Hydrolyse ergibt vorwiegend 1,2,3,4-Tetraphenylbutan und wenig 1,2,3,4-Tetraphenylbuten.

Eingegangen am 14. November 1977 [Z 883]

- [1] H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, J. Chem. Soc. 1956, 1969.
 [2] a) R. Criegee, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959);
 b) vgl. auch A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977).
 [3] Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel wurde als „instabile“ Zwischenstufe diskutiert: M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc. 82, 6255 (1960).
 [4] H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); R. Krause-Göing, Dissertation, Universität Bochum 1977.
 [5] Die Kristallqualität genügt trotz zahlreicher Kristallisationsversuche noch nicht für eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse.
 [6] H. P. Fritz, Z. Naturforsch. B 16, 415 (1961).
 [7] J. J. Eisch, J. E. Galle, J. Organomet. Chem. 96, C23 (1975).
 [8] L. M. Vallarino, G. Santarella, Gazz. Chim. Ital. 94, 252 (1964).

Durch Co₂(CO)₈/Ph₃P katalysierte Reaktion von Aldehyden mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Olefine^[2] und cyclische Ether^[3] reagieren mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Co₂(CO)₈ zu Enol-silylethern bzw. silyl-geschützten Hydroxyaldehyden. Ausgehend von Aldehyden führt die neue katalysierte Reaktion mit HSiR₃ und CO zu 1,2-Bis(siloxy)olefinen (1).

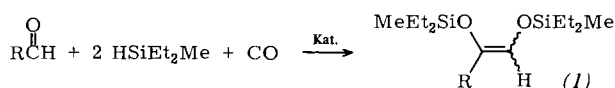


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger silyl-geschützter 1,2-Endiole (1).

	R	Kp [°C/Torr]	IR [a] ν(C=C) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] δ(HC=C, s)
(1a)	n-Hexyl	120–123/0.5	1685	5.44, 5.90
(1b)	n-Propyl	130–150/25	1685	5.44, 5.92
(1c)	Cyclohexyl	140–150/0.8	1685	5.48, 5.78
(1d)	Et ₂ MeSiO(CH ₂) ₄	155–165/0.4	1685	5.44, 5.92

[a] Ohne Lösungsmittel.

[b] In CCl₄. Das Signal bei höherem Feld entspricht jeweils dem (Z)-, das bei tieferem Feld dem (E)-Isomer.

Umsetzung von n-Heptanal mit Diethyl(methyl)silan im Überschuß (1:3) und Kohlenmonoxid in Gegenwart von

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

[⁺] Korrespondenzautor.

Co₂(CO)₈ und Triphenylphosphan ergibt ein Gemisch von (E)- und (Z)-1,2-Bis[diethyl(methyl)siloxy]-1-octen (1a) in 66 % Ausbeute (vgl. Tabelle 1). Durch die Verwendung des Phosphans Ph₃P als Cokatalysator wird eine unerwünschte Hydrosilylierung des Aldehyds unterdrückt. In analoger Weise sind aus n-Butanal bzw. Cyclohexancarbaldehyd die Produkte (1b) mit 67 % bzw. (1c) mit 37 % Ausbeute erhältlich; im zuletzt genannten Fall überwiegt die Konkurrenzreaktion zu Diethyl(methyl)siloxymethylcyclohexan (61 %) unter dehydrierender Silylierung. Es ist interessant, daß eine ähnliche Reaktion (ohne Ph₃P, 5:1-Überschuß an HSiEt₂Me) von Tetrahydrofuran in 89 % Ausbeute zu einem Produkt gleichen Typs (1d) führt – wahrscheinlich über die Zwischenstufe 5-Diethyl(methyl)siloxy-n-pentanal, das unter anderen Reaktionsbedingungen (ohne Ph₃P, 5:1-Überschuß an Tetrahydrofuran) als Produkt isoliert wurde^[3].

Hydroformylierung (Oxo-Synthese) erzeugt aus Aldehyden bekanntlich Formiate^[4] (O—C-Verknüpfung). Im Gegensatz dazu bilden sich bei Verwendung eines Hydrosilans statt Wasserstoff keine Ester, sondern die Bissiloxyalkene (1) (C=C-Verknüpfung).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1a): Eine Lösung von 1.14 g (10 mmol) n-Heptanal, 4.4 ml (30 mmol) Diethyl(methyl)silan, 0.068 g (0.2 mmol) Co₂(CO)₈ und 0.052 g (0.2 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Benzol läßt man in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl nach Spülung mit N₂ (50 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²) unter Rühren 20 h bei 140°C mit 50 kp/cm² Kohlenmonoxid reagieren. Nach Abkühlen und Dekompression läßt sich im Produkt durch GLC-Analyse [5 % Silicon OV-1 auf Uniport KS, 3 m, 170°C, interner Standard n-Hexadecan] (1a) nachweisen (Ausbeute 66 %); daneben findet man mit längeren Retentionszeiten wenigstens zwei weitere, nicht identifizierte Verbindungen (insgesamt ca. 14 %). Das Verhältnis der E/Z-Isomere von (1a) kann nach fraktionierender Destillation (Kp = 120–123°C/0.5 Torr) wiederum durch präparative Gaschromatographie (190°C) bestimmt werden.

Eingegangen am 7. November 1977 [Z 880]

CAS-Registry-Nummern:

Co₂(CO)₈: 10210-68-1/Diethyl(methyl)silan: 760-32-7/Kohlenmonoxid: 630-08-0.

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 4. Mitteilung: [2c].

[2] a) Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); b) Y. Seki, A. Hidaka,

S. Makino, S. Murai, N. Sonoda, J. Organomet. Chem. 140, 361 (1977);

c) Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 919 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 881 (1977).

[3] Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 818 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 789 (1977).

[4] R. F. Heck: Organotransition Metal Chemistry, A Mechanistic Approach. Academic Press, New York 1974, S. 218; F. Piacenti, M. Bianchi in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol. 2. Wiley, New York 1977, S. 12, 37.