

- [92] *T. B. Grindley, A. R. Katritzky, R. D. Topsom, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 289.
- [93] *N. L. Owen, R. E. Hester, Spectrochim. Acta A* 25, 343 (1969).
- [94] *H. M. Seip, R. Seip, Acta Chem. Scand.* 27, 4024 (1973).
- [95] *M. J. Aroney, R. J. W. Lefèvre, R. K. Pierens, M. C. N. The, J. Chem. Soc. B* 1969, 666.
- [96] *C. Müller, W. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc.* 98, 5440 (1976).
- [97] *Ch. Batich, E. Heilbronner, C. B. Quinn, J. R. Wisemann, Helv. Chim. Acta* 59, 512 (1976).
- [98] *P. S. Dewar, E. Ernstbrunner, J. R. Gilmore, M. Godfrey, J. M. Mellor, Tetrahedron* 30, 2455 (1974).
- [99] *A. Zywietsz, Diplomarbeit, Universität Münster 1979.*
- [100] *C. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc.* 101, 2344 (1979), zit. Lit.
- [101] *J. P. Maier, P. W. Turner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 69, 521 (1973).
- [102] *P. Bovy, L. Ghosez, M. Klessinger, H. Friege, unveröffentlicht.*
- [103] *P. Rademacher, H.-U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, J. Chem. Res. (S)* 1979, 222; (M) 2501.
- [104] *D. A. Sweigart, D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc.* 94, 5599 (1972).
- [105] *S. F. Nelsen, J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc.* 96, 7930 (1974).

## Katalytische Reaktionen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Von Shinji Murai und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

Neue synthetische  
Methoden (30)

Das Reagens Hydrosilan/Kohlenmonoxid eröffnet neue Möglichkeiten für die organische Synthese. Vier Fälle sollen besprochen werden: 1. Die Umsetzung von Olefinen mit Hydrosilan (Trialkylsilan) und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Co-, Ru- und Rh-Komplexen führt zu Enolsilylthern mit einem zusätzlichen Kohlenstoffatom. 2. Unter carbonylierender Ringöffnung reagieren cyclische Ether mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid zu  $\omega$ -Siloxyaldehyden; als Katalysator dient  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . 3. Aldehyde lassen sich je nach Bedingungen in die nächsthöheren  $\alpha$ -Siloxyaldehyde oder 1,2-Bis(siloxy)alkene umwandeln. 4. Aus Alkylacetaten werden in Abhängigkeit von der Alkylgruppe Bis(siloxy)alkene oder Alkene erhalten. – Für die durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierten Reaktionen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid werden Mechanismen diskutiert, bei denen  $\text{HCo}(\text{CO})_n$  oder  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_n\text{L}$  als katalytisch wirksame Agentien fungieren. Mit diesen Spezies lassen sich vier katalytische Cyclen ableiten. – Die synthetischen Möglichkeiten dieser katalytischen Reaktionen sind bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

### 1. Einleitung

Die Hydroformylierung von Olefinen mit molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden wird seit fast vierzig Jahren intensiv erforscht; das Interesse an der homogenen Katalyse und die steigende industrielle Bedeutung stimulieren ständig neue Untersuchungen.

Vor etwa vier Jahren tauchte bei uns die naive Frage auf, was wohl passiert, wenn bei der Hydroformylierung anstelle molekularen Wasserstoffs ein Hydrosilan ( $\text{HSiR}_3$ ) verwendet wird. Wir dachten dabei an die bekannte Ähnlichkeit der Reaktionen von molekularem Wasserstoff und von Hydrosilanolen mit Übergangsmetallkomplexen (vgl. Abschnitt 2.1). Wenige Monate später fanden wir dann glatte, aber etwas verwirrende Reaktionen. Zum Beispiel entstand bei der durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierten Umsetzung von Cyclohexenen mit einem Hydrosilan und Kohlenmonoxid ein Silyltherer des Cyclohexancarbaldehyd-enols (siehe unten). Dieses Er-

gebnis führte zur Entdeckung einer ganzen Reihe neuartiger katalytischer Reaktionen mit Hydrosilanolen und Kohlenmonoxid und eröffnete damit ein neues Arbeitsgebiet zwischen Organosiliciumchemie, homogener Katalyse und synthetischer organischer Chemie.

Wir fanden, daß nicht nur Olefine, sondern auch sauerstoffhaltige Verbindungen wie cyclische Ether und Carbonylverbindungen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Komplexen der Metalle aus der VIII. Nebengruppe reagieren. Als Katalysator wurde in den meisten Fällen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  benutzt. Olefine und sauerstoffhaltige Verbindungen nehmen Kohlenmonoxid und die Silylkomponente auf und ergeben stabile  $\alpha$ -silylierte Derivate von normalerweise instabilen oder anders nicht zugänglichen Hydroxyverbindungen wie Enolen, Hydroxyaldehyden oder Endiolen.

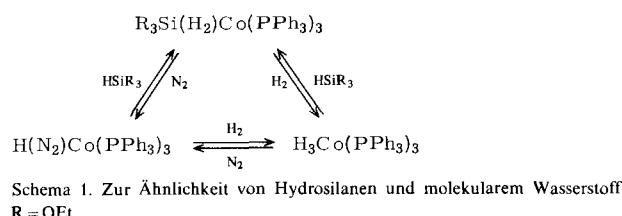
Wir wollen hier einen Überblick über diese neuen katalytischen Reaktionen geben, die fast alle in unserem Laboratorium entdeckt wurden. Dabei soll das grundsätzliche reaktive Verhalten herausgearbeitet werden, damit die Wirkungsweise der katalytischen Agentien erkennbar wird. Außerdem soll auf die offenen Fragen hingewiesen werden, denn die Entwicklung dürfte sich erst im Anfangsstadium befinden.

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

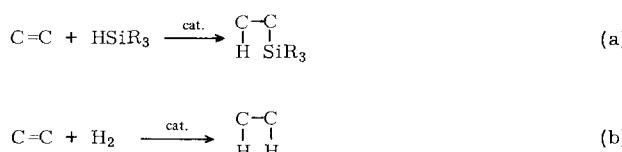
## 2. Katalytische Reaktionen von Olefinen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid

### 2.1. Ähnlichkeit der Reaktionen von Hydrosilanen und von molekularem Wasserstoff mit Übergangsmetallkomplexen

Die Parallelen zwischen den Reaktionen von Hydrosilanol (HSiR<sub>3</sub>) einerseits und Wasserstoff andererseits mit Übergangsmetallkomplexen sind interessant. Sowohl Hydrosilanol<sup>[1]</sup> als auch molekularer Wasserstoff<sup>[2]</sup> werden oxidativ an Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe angelagert<sup>[3]</sup>. Als Beispiele für die Ähnlichkeit zwischen Hydrosilanol und molekularem Wasserstoff können die in Schema 1 gezeigten Reaktionen<sup>[4]</sup> gelten. Die katalytische Hydrosilylierung<sup>[1, 5]</sup>, also die Addition von Hydrosilanol an ungesättigte Verbindungen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen nach Gl. (a), verläuft formal analog der katalytischen Hydrierung nach Gl. (b)<sup>[2]</sup>. Der Mechanismus beider Reaktionen scheint sehr ähnlich zu sein<sup>[1, 2]</sup> (cat. = beliebiger Katalysator).



Schema 1. Zur Ähnlichkeit von Hydrosilanen und molekularem Wasserstoff. R = OEt.

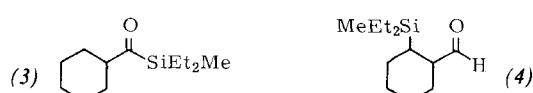
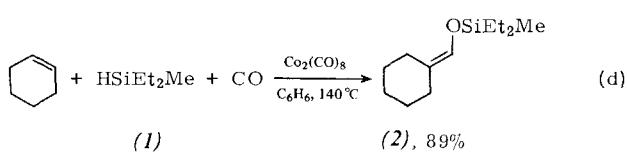
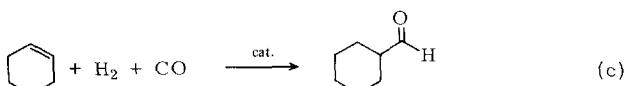


Es wurden mehrfach Versuche zur Insertion von Kohlenmonoxid in die Si—H-Bindung<sup>[6]</sup> oder in Silicium-Übergangsmetall-Bindungen<sup>[7]</sup> beschrieben; alle diese Versuche verliefen ergebnislos. Dem entspricht auch der Befund, daß kein definiertes Beispiel einer Carbonyleinschiebung in eine Wasserstoff-Übergangsmetall-Bindung bekannt ist<sup>[8]</sup>, obwohl diese Umsetzungen zu Formylmetallkomplexen als wichtige erste Zwischenstufen bei der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[8a]</sup> oder beim Ethylenglykolverfahren der Union Carbide<sup>[9]</sup> vermutet werden. In diesem Zusammenhang ist die Kupfer(II)-katalysierte Insertion von Cyclohexylisocyanid – es ist mit Kohlenmonoxid isoelektronisch – in die Si—H-Bindung von Triethylsilanol<sup>[10]</sup> sehr verwirrend. Kohlenmonoxid jedenfalls reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht mit dem Silanol<sup>[11]</sup>.

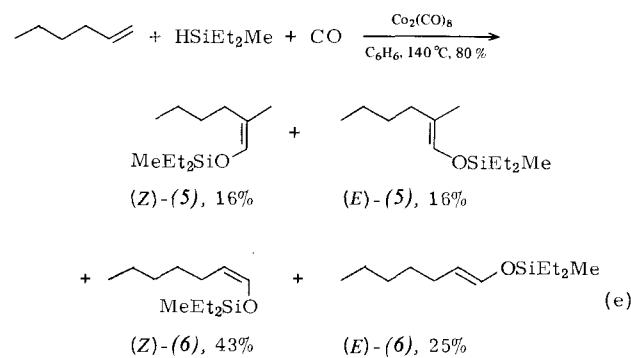
### 2.2. Reaktionen von Olefinen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid unter der katalytischen Wirkung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>

Bei der gut untersuchten Roelen-Reaktion (sog. Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion)<sup>[12]</sup> werden Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Olefine addiert [Gl. (c)]. Die Ähnlichkeit zwischen Hydrosilanol und molekularem Wasserstoff bei Reaktionen mit Übergangsmetallen brachte uns auf den Gedanken, die Umsetzungen von Olefinen mit Hydrosilanol und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen<sup>[14–16]</sup>. Auf die wichtigen Arbeiten

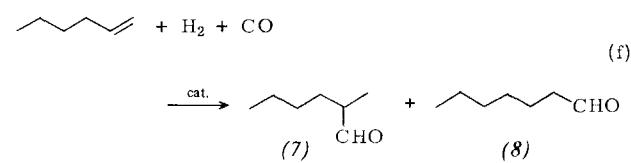
von Colleuille<sup>[17]</sup> sowie von Chalk und Harrod<sup>[6, 18]</sup> werden wir am Ende dieses Abschnitts eingehen.



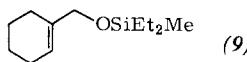
Nach Gl. (d) ergibt die Reaktion von Diethyl(methyl)silan (1) mit Kohlenmonoxid in Gegenwart katalytischer Mengen Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ausschließlich [Diethyl(methyl)siloxymethylen]cyclohexan (2), einen Enolsilylether, und keine Spur des Acylsilans (3) oder des β-Silylaldehyds (4), wie sie als Produkte der formal analogen Roelen-Reaktion zu erwarten gewesen wären<sup>[11, 14, 15]</sup>. Ähnlich wurden (Siloxymethylen)cycloalkane vom Typ (2) aus Cyclopenten (48%), Cyclohepten (74%) und Cycloocten (69%) erhalten<sup>[14, 15]</sup>. Die Reaktionsbedingungen waren: Katalysator 0.2 bis 0.4 mmol, Olefin 30 bis 200 mmol, HSiEt<sub>2</sub>Me (1) 10 mmol, CO mit 50 bis 80 bar Anfangsdruck bei 25 °C, Reaktionstemperatur 140 °C, 20 h. Da sich die Reagentien bei Olefinen mit endständiger Doppelbindung an zwei Kohlenstoffatome anlagern können, sind in diesem Fall vier isomere (Siloxymethylen)derivate (Regio- und Stereoisomere) zu erwarten. Bei der Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-katalysierten Reaktion von 1-Hexen<sup>[11, 16]</sup> wurden alle diese Isomere gefunden



(80%) und charakterisiert [Gl. (e)]. Die Regiosomere (5) und (6) könnten denen der Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> entsprechen [(7) bzw. (8)]. Methylacrylat, ein endständiges Olefin mit elektronenanziehender Gruppe, ergab ebenfalls ein Gemisch aus vier isomeren Enolsilylethern<sup>[11]</sup>. Bei höheren Temperaturen

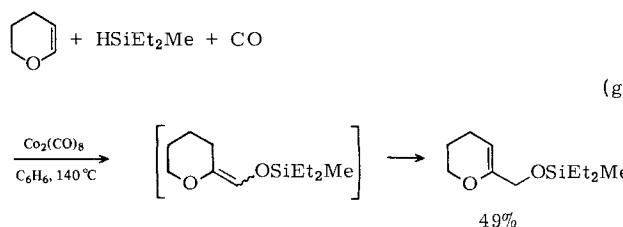


oder höheren Katalysatorkonzentrationen wanderte die Doppelbindung im Produkt. Die Reaktion mit Cyclohexen bei 200 °C ergab 1-(Siloxymethyl)cyclohexen (9) neben (2) im Verhältnis 1:5<sup>[15]</sup>.

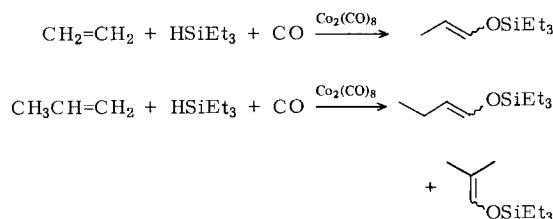


(9)

Wenn die Wanderung der Doppelbindung zu einem stabileren Isomer führt, beobachtet man vollständige Isomerisierung wie in Gl. (g)<sup>[11]</sup>.



Bisher haben wir nur einige Olefintypen untersucht. Neben Olefinen sollen auch Diene und Acetylene geprüft werden. Der Anwendungsbereich der Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren wird in Abschnitt 2.3 besprochen. Während die Reaktivität der H—H-Bindung in H<sub>2</sub> naturgemäß unveränderlich ist, kann die der Si—H-Bindung durch Auswahl der Substituenten am Siliciumatom beeinflußt werden. Dies ist ein interessanter Aspekt der Reaktionen mit Hydrosilanen. Die Reaktivität der Hydrosilane (HSiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> mit R<sup>n</sup>=H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen etc.) bei der Hydrosilylierung hängt von den Substituenten ab<sup>[1,5]</sup>. Eine erste Untersuchung liegt dazu vor, und zwar für die Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-katalysierte Umsetzung von Cyclohexen [Gl. (d)]<sup>[15]</sup>. In diesem Fall scheinen die Trialkylsilane (Alkyl=Me und/oder Et) die Reaktionspartner der Wahl zu sein. Alkoxy- oder Chlor-substituierte Hydrosilane zeigten sich zwar sehr reaktionsfreudig, doch waren die Umsetzungen komplex, und die Struktur-



ren der zahlreichen Reaktionsprodukte sind noch nicht geklärt. Da die Handhabung von Diethyl(methyl)silan (1) unproblematisch ist (K<sub>p</sub>=76 °C, sehr beständig gegen Wasser und Sauerstoff), wurde für die vorliegende Arbeit ausschließlich dieses Agens gewählt. Ein weiterer Gesichtspunkt ist, daß Verbindungen mit Et<sub>2</sub>MeSi-Gruppen im NMR-Spektrum angenehm scharfe Singulette der Methylprotonen ergeben. Dies ist für die experimentelle Arbeit von großem Nutzen, weil sich daraus die Reinheit eines Produkts oder die Anzahl der gebildeten Produkte sofort erkennen läßt.

Die grundlegenden Untersuchungen der Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-katalysierten Reaktionen von Olefinen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid wurden unabhängig auch von *Colleuille* ausgeführt; die Ergebnisse erschienen in der Patentliteratur<sup>[17]</sup>, und wir erhielten erst vor kurzem davon Kenntnis. Auch wenn, wie in der Patentliteratur üblich, keine Einzelheiten zur Charakterisierung der Produkte mitgeteilt wurden, so ist doch klar ersichtlich, daß dort mit HSiEt<sub>3</sub> und CO die Enol(triethylsilyl)ether erhalten wurden, und zwar aus Ethylen (44%), Propen (70%), 1-Buten (27%), Isobuten (44%), Cyclohexen (87%) und Norbornen (65%). Außer bei der Reakti-

on mit Propen wurde allerdings stets die Bildung beträchtlicher Anteile unidentifizierter Nebenprodukte (1 bis 0.15:1) beobachtet, die sich von den Enolsilylthern destillativ nicht trennen ließen. Es ist wohl anzunehmen, daß es sich dabei um Doppelbindungsisomere ähnlich (9) und/oder um Hexaethylidisiloxan handelt. Ein Hinweis auf Stereoisomere wie bei der Reaktion von 1-Hexen [Gl. (e)] wird nicht gegeben. *Chalk* und *Harrod* beschrieben ebenfalls die Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-katalysierte Reaktion von Ethylen mit HSiEt<sub>3</sub> und CO zu 1-(Triethylsiloxy)-1-propen<sup>[6,18]</sup>. Beide Arbeitsgruppen berichteten, die Reaktion mit 1-Hexen sei zu komplex, was wir jedoch nicht bestätigen können.

### 2.3. Katalysatoren

Bei der Suche nach guten Katalysatoren für eine bestimmte Umsetzung wird man wegen der Vielfalt von Metallen, Liganden, Additiven, Reaktionspartnern und Versuchsbedingungen nie alle Möglichkeiten durchspielen können. Selbst für die Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> mit ihrer bereits vierzigjährigen Geschichte sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Bisher prüften wir die katalytische Wirksamkeit verschiedener Übergangsmetallkomplexe nur für die Reaktion von 1-Hexen nach Gl. (e).

Tabelle 1. Reaktion von 1-Hexen mit HSiEt<sub>2</sub>Me und CO zum linearen Isomer (6) und zum verzweigten Isomer (5) [a].

Katalysator [mmol]	Ausb. (5) + (6) [%]	rel. Ausb. (6) [%] (6)/[(5) + (6)] × 100
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (0.4)	40	89
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.4)	57	68 (55) [b]
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.4) [c]	80	68
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.4) + Ph <sub>3</sub> P (1.0)	77	83 (90) [b]
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.4) + n-Bu <sub>3</sub> P (1.0)	18	92 (62) [b]
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0.4)	41	82
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0.4) + Et <sub>3</sub> N (1.0)	88	79

[a] Reaktionsbedingungen: 30 mmol 1-Hexen, 10 mmol HSiEt<sub>2</sub>Me, CO mit 50 bar Anfangsdruck bei 25 °C, Katalysator wie angegeben, Lösungsmittel 20 ml Benzol, 140 °C, 20 h. [b] Zum Vergleich: relative Ausbeute [19] an linearem Isomer bei der Roelen-Reaktion [Gl. (f)] in %, (8)/[(7) + (8)] × 100. [c] 200 mmol 1-Hexen.

Keine oder nur geringe katalytische Aktivität zeigten in diesem speziellen Fall die folgenden Komplexe<sup>[11]</sup>: CuCl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>, Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd-Schwarz, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pt-Schwarz. Die wirksamen Komplexe sind Tabelle 1<sup>[11,16]</sup> zu entnehmen.

Diese bei 1-Hexen aktiven Komplexe wurden auch bei der Reaktion von Cyclohexen nach Gl. (d) geprüft; die Ergebnisse gibt Tabelle 2 wieder. Während Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> bei Cyclohexen

Tabelle 2. Reaktion von Cyclohexen mit HSiEt<sub>2</sub>Me und CO [a].

Katalysator [mmol]	Ausb. (2) [%]
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (0.2)	1.4
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.2)	71
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (0.4) [b]	89
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0.2)	0.5
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0.2) + Et <sub>3</sub> N (1.0)	30

[a] Reaktionsbedingungen: 30 mmol Cyclohexen, 10 mmol HSiEt<sub>2</sub>Me, CO mit 80 bar Anfangsdruck bei 25 °C, Katalysator wie angegeben, Lösungsmittel 20 ml Benzol, 140 °C, 20 h. [b] 200 mmol Cyclohexen, CO mit 50 bar Anfangsdruck bei 25 °C.

wirksamer ist, sind  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  bei 1-Hexen vorteilhafter. Durch weitere Untersuchungen sollte es gelingen, mehrere Doppelbindungen eines Moleküls selektiv umzusetzen.

Für diese Reaktionen ist eine Aktivierung sowohl von Hydrosilan als auch von Kohlenmonoxid erforderlich; es ist aufschlußreich, diesen Befund mit den Verhältnissen bei der Hydrosilylierung<sup>[1,5]</sup> und der Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> zu vergleichen. Die bei der Umsetzung von 1-Hexen mit  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$  und CO wirksamen Katalysatoren  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  sind bekanntlich auch bei der Roelen-Reaktion aktiv, und die beiden letztgenannten Komplexe katalysieren auch die Hydrosilylierung<sup>[1]</sup>. Jedoch befinden sich unter den für die hier behandelte Reaktion wenig oder überhaupt nicht aktiven Komplexen solche mit guter Wirkung bei der Roelen-Reaktion [zum Beispiel  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ]<sup>[12]</sup> und bei der Hydrosilylierung [ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  u. a.]<sup>[1]</sup>. Ein vorläufiger Schluß hieraus könnte lauten, daß ein für die hier behandelte Reaktion wirksamer Katalysator sowohl für die Roelen-Reaktion als auch für die Hydrosilylierung<sup>[20]</sup> geeignet sein müßte. Weitere Untersuchungen hierzu sind wünschenswert.

Bemerkenswert ist, daß die Änderung der Regioselektivität bei der Reaktion von 1-Hexen nach Gl. (e) (Tabelle 1) derjenigen der Roelen-Reaktion nach Gl. (f) bei Verwendung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PR}_3$  als Katalysator<sup>[16]</sup> entspricht. Daraus geht indirekt die Bedeutung der Umsetzung von 1-Hexen mit  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  als erstem Reaktionsschritt der Umsetzung mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid hervor (vgl. Abschnitt 2.5).

## 2.4. Reaktionsbedingungen

Wie sich Änderungen der Reaktionsbedingungen auswirken, wurde am Beispiel der von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierten Umsetzung von 1-Hexen mit  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$  und CO [Gl. (e)] untersucht. Als Standard dienten die Versuchsbedingungen entsprechend Tabelle 1, Fußnote [a]. Damit wurden insgesamt 57% Ausbeute an (5) plus (6) erhalten. Die wichtigsten Ergebnisse<sup>[11]</sup> werden im folgenden beschrieben.

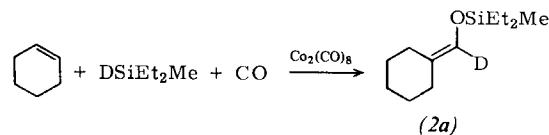
Die gemeinsame Ausbeute an (5) und (6) läßt sich deutlich steigern, wenn man den Anteil an 1-Hexen erhöht: Die Ausbeuten betrugen 7, 57 und 80% bei Olefin/Hydrosilan-Verhältnissen von 1:1, 3:1 bzw. 20:1. Gute Ausbeuten wurden mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ :Hydrosilan im Molverhältnis 1:25 (siehe Tabelle 1) erzielt. Kleinere Katalysatormengen ergaben niedrigere Ausbeuten, höhere (1:10) führten zur Bildung eines Hydrosilylierungsproduktes ( $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiEt}_2\text{Me}$ ) auf Kosten der Enolsilylether (5) und (6). Der Einfluß des CO-Druckes wurde im Bereich zwischen 3 und 150 bar (Anfangsdruck bei 25 °C) untersucht. Die Ausbeute stieg von zunächst 14% bei 3 bar auf 68% bei 80 bar und veränderte sich bei weiter steigenden Drücken praktisch nicht mehr. Bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C waren die Ergebnisse für 1-Hexen am besten. Die Ausbeute an Enolsilylethern sank bei fallender Temperatur; unterhalb von 80 °C fand keine Reaktion mehr statt. Bei 200 °C verschob sich in einem Teil des Produktes die Doppelbindung. Die Verteilung der vier Isomere [(Z)- und (E)-(5) (verzweigt), (Z)- und (E)-(6) (linear)] und damit der Anteil an linearen Isomeren veränderte sich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht signifikant. Auch Änderungen der Reaktionszeit hatten keinen Einfluß.

Nach sieben Stunden waren die Umsetzungen unter Standardbedingungen fast vollständig abgelaufen.

## 2.5. Zum Mechanismus

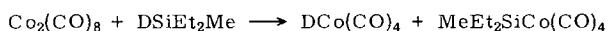
Den Mechanismus der katalytischen Reaktion von Olefinen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid aufzuklären, erwies sich als kompliziertes Problem; das Verständnis des Mechanismus ist aber wohl Voraussetzung für die Weiterentwicklung der neuen Reaktionen. Wir schlagen hier auf der Basis der folgenden Überlegungen den in Schema 2 wiedergegebenen Mechanismus für die durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierte Reaktion von Cyclohexen mit  $\text{DSiEt}_2\text{Me}$  und CO vor.

Selbstverständlich bildet das Kohlenmonoxidmolekül die Methylenoxygruppe des entstehenden Enolsilylethers; etwas schwieriger ist dagegen eine Aussage, welches Wasserstoffatom des Produktes aus dem verwendeten Hydrosilan

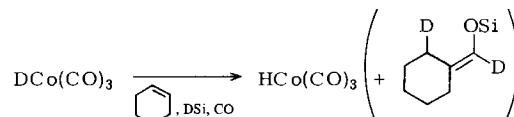


stammt. Um das zu klären, setzten wir Cyclohexen mit  $\text{DSiEt}_2\text{Me}$  und CO bei Gegenwart von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysator um<sup>[11]</sup>: Das Deuterium wurde weit überwiegend (91%) in der Vinylstellung des Produktes (2a) gefunden.

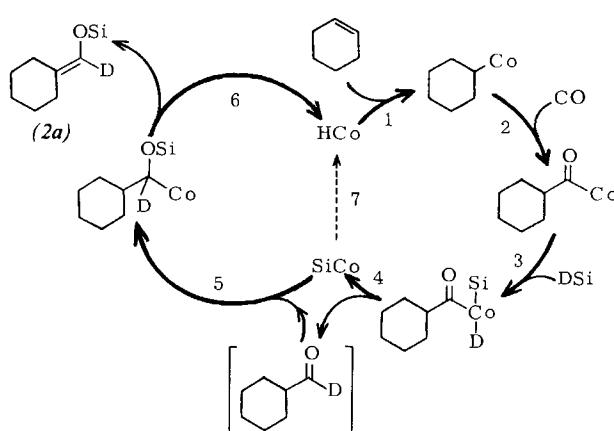
Initiierung:



Erster katalytischer Cyclus:



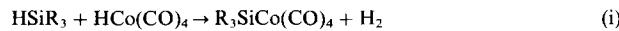
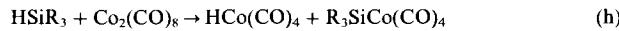
Folgende katalytische Cyclen:



Schema 2. Durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierte Reaktion von Cyclohexen mit  $\text{DSiEt}_2\text{Me}$  und CO. (Schritt 7 ist nicht Teil des katalytischen Cyclus; siehe Text.) Abkürzungen: SiCo etc. =  $\text{MeEt}_2\text{SiCo}(\text{CO})_n$  etc.,  $n = 3$  oder 4.

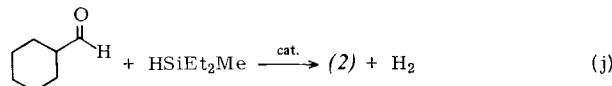
Den Verlauf der Deuteriumanlagerung beschreibt man am besten mit dem in Schema 2 gezeigten katalytischen Cyclus. Der Einfachheit halber wurden die Alkylgruppen am Silicium und die CO-Liganden am Co weggelassen. Die Hauptre-

aktionen der Hydrosilane mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  haben *Chalk* und *Harrod*<sup>[6]</sup> und später *Baay* und *MacDiarmid*<sup>[21]</sup> untersucht. Die Umsetzung von  $\text{HSiR}_3$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  verläuft sogar bei Raumtemperatur glatt; es entstehen  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  [Gl. (h)]. In Gegenwart von überschüssigem Hydrosilan reagiert dieses mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  unter Wasserstoffentwicklung [Gl. (i)]. Der katalytische Cyclus könnte mit der Einschiebung von Olefin in die  $\text{H} \cdots \text{Co}$ -Bindung beginnen



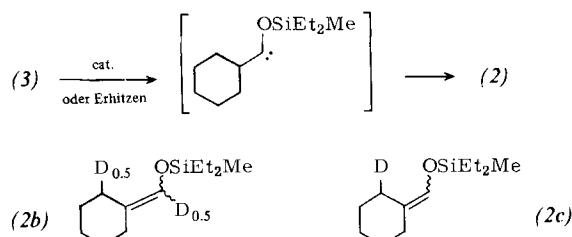
(Schritt 1). Das wäre jedenfalls in Einklang mit der beobachteten Ähnlichkeit mit der Roelen-Reaktion bezüglich der linearen Produkte (Abschnitt 2.3) und mit den bei höheren Oleinkonzentrationen steigenden Ausbeuten (Abschnitt 2.4), die ja auf die Konkurrenz zwischen Insertion (Schritt 1) und Wasserstoffentwicklung [Gl. (i)] hinweisen. Die Umsetzung mit  $\text{DSiEt}_2\text{Me}$  verläuft zwar primär über  $\text{DCo}(\text{CO})_4$ , doch kann sich diese katalytisch aktive Spezies im ersten katalytischen Cyclus in  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  umwandeln (Schema 2). Im zweiten Cyclus sowie in allen weiteren Cylen wird die Reaktion des Olefins stets von  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  katalysiert (Schritt 1), das durch  $\beta$ -Eliminierung im produktbildenden Schritt 6 immer wieder regeneriert wird. Auf diese Weise gelangt das bei der oxidativen Addition (Schritt 3) aufgenommene Deuterium durch reduktive Eliminierung (Schritt 4) in die Formylgruppe des intermediären Aldehyds und erscheint schließlich in der Vinylstellung des Enolsilylathers (2a). Das mögliche intermediäre Auftreten dieses Aldehyds wird später diskutiert.

Dieses Deuterium-Markierungsexperiment schließt die beiden folgenden Alternativen für den Mechanismus eindeutig aus. Die eine nimmt eine zwischenzeitliche Bildung von molekularem Wasserstoff an und lässt sich durch zwei Reaktionen [Gl. (c) und (j)] beschreiben. Man könnte auf den er-

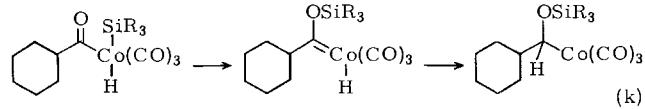


sten Blick vermuten, daß als Teilschritt der hier behandelten Reaktion die gut untersuchte Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> [Gl. (c)] abläuft; dabei würde molekularer Wasserstoff umgesetzt, der *in situ* bei der Silylierung des gebildeten Aldehyds nach Gl. (j)<sup>[5]</sup> entsteht. Der andere mögliche Mechanismus verlief über ein primär gebildetes Acylsilan wie (3) und dessen anschließende Brook-Umlagerung<sup>[22]</sup> zu (2). Diesen Reaktionsablauf zogen *Chalk* und *Harrod* zur Erklärung ihrer Ergebnisse heran<sup>[18]</sup>.

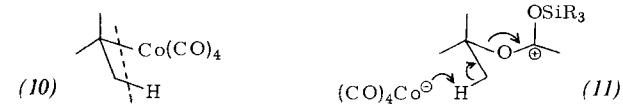
Wenn die erste oder die zweite Alternative zuträfe, müßte mit  $\text{DSiEt}_2\text{Me}$  (2b) bzw. (2c) entstehen<sup>[23]</sup>. Beobachtet wird jedoch die Bildung von (2a) (s. o.).



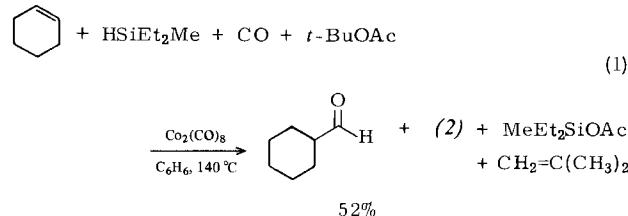
Beim vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 2) wird die  $\text{C} \cdots \text{Co}$ -Bindung bei der reduktiven Eliminierung (Schritt 4) zunächst gespalten – es entsteht ein Aldehyd – und dann im folgenden Schritt 5 zurückgebildet. Ob nun tatsächlich ein intermediärer Aldehyd auftritt, könnte eine wichtige Frage sein<sup>[24]</sup>, denn es scheint auch ein direkter Weg über einen Carbenmetallkomplex denkbar, bei dem die  $\text{C} \cdots \text{Co}$ -Bindung erhalten bleibt – hier würde kein Aldehyd auftreten [Gl. (k)]<sup>[25]</sup>.



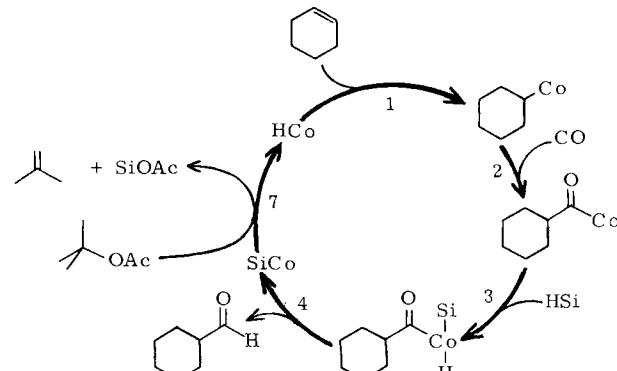
Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, könnte man versuchen, den Aldehyd zu isolieren. Schema 2 bietet die Möglichkeit, einen Seitenweg (Schritt 7) zu benutzen, um die Silyl-carbonyl-cobalt-Verbindung (im Schema als  $\text{SiCo}$  bezeichnet) in  $\text{HCo}(\text{CO})_3$  (im Schema  $\text{HCo}$ ) umzuwandeln, wobei der intakte Aldehyd zurückbleibe, ohne daß der katalytische Cyclus gestört würde. Für diesen Zweck erschien uns *tert*-Butylacetat geeignet. Es konnte erwartet werden, daß die Umwandlung über (10) oder (11) verläuft (siehe Abschnitt 3.4).



Tatsächlich entstand bei 20stündiger Reaktion Cyclohexan-carbaldehyd in 52% Ausbeute [ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysator, 90 mmol Cyclohexen, 10 mmol  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$ , 50 bar CO, 30 mmol *tert*-Butylacetat, 140 °C, in Benzol<sup>[11]</sup>]. Daneben wurden der Enolsilylather (2) (20%), [Diethyl(methyl)silyl]acetat und Isobuten gefunden [Gl. (l)]. Für diese Reaktion schlagen



wir den katalytischen Cyclus Schema 3 vor. Danach wird bei der Reaktion nach Gl. (d) intermediär ein Aldehyd gebildet; es sollte aber nach einer weiteren Bestätigung für Schema 3 gesucht werden, denn die Teilnahme des Carbenkomplexes [Gl. (k)] erscheint durchaus noch möglich.



Schema 3. Bildung eines Aldehyds aus Cyclohexen. (Numerierung der Teilschritte sowie Abkürzungen siehe Schema 2.)

Es sei darauf hingewiesen, daß die Aldehydbildung nach Gl. (l) ein neuer Typ der Hydroformylierung von Olefinen ist, der sich von den Reaktionen nach *Roelen*<sup>[12]</sup> sowie *Reppé*<sup>[13]</sup> unterscheidet. Wir hoffen, noch bessere Afbangreaktionen als *tert*-Butylacetat zu finden.

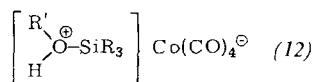
Zum Mechanismus bleiben vorerst noch viele Fragen unbeantwortet. Vor allem fehlt eine genauere Kenntnis der vielen beteiligten Einzelschritte und der Strukturen der katalytisch wirksamen Zwischenstufen. Eine weitere interessante Frage ist, ob die vorgeschlagenen Mechanismen auch für Umsetzungen mit anderen Katalysatoren gelten, z. B. Rh- und Ru-Komplexen.

### 3. Durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ katalysierte Reaktionen sauerstoffhaltiger Verbindungen mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

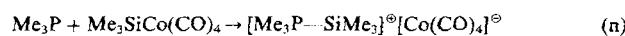
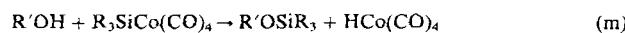
#### 3.1. Reaktivität von Silyl-carbonyl-cobalt-Verbindungen

Die Umsetzung eines Hydrosilans mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ergibt  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  [Gl. (h)]. Wie wir bereits sahen, ist  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  bei der katalytischen Umsetzung der Olefine von Bedeutung. Es wurde nun gefunden, daß es andere Reaktionen von Hydrosilan und Kohlenmonoxid gibt, bei denen  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  die Schlüsselrolle als Katalysator spielt. Bei diesen Reaktionen beginnen offenbar die katalytischen Cyclen mit der Wechselwirkung zwischen Substrat und  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  und schließen sich mit der Regeneration dieser Verbindung. Als Substrate kommen sauerstoffhaltige organische Verbindungen wie cyclische Ether, Aldehyde und Ester in Frage. Diese Stoffe inkorporieren Kohlenmonoxid und bilden Siloxyaldehyde oder Enolsilylether mit einem oder mehreren zusätzlichen Kohlenstoffatom(en). Bisher haben wir diese Umsetzungen nur mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysator (oder als Katalysatorvorstufe) untersucht. Vor der Diskussion soll zunächst kurz die Reaktivität von  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  beschrieben werden<sup>[27]</sup>.

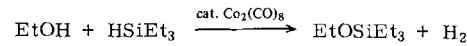
Trialkylsilyl(tetracarbonyl)cobalt,  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ , wird nach Gl. (h) und (i) durch Umsetzung von Hydrosilan mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  erhalten; es läßt sich bei Bedarf durch Destillation oder Kristallisation isolieren<sup>[6, 21, 28, 29]</sup>. Die wichtigste Eigenschaft dieser Silyl-carbonyl-cobalt-Verbindungen ist wohl die leichte Zugänglichkeit für nucleophile Angriffe am Siliciumatom, und zwar bereits durch schwache Basen wie Alkohole [Gl. (m)]<sup>[21, 29]</sup>. Die beobachtete Inversion am Siliciumatom<sup>[29]</sup> läßt sich durch die Zwischenstufe (12) erklären<sup>[30]</sup>.



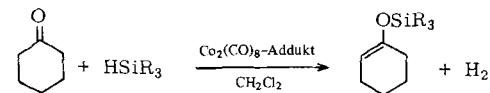
Aprotonische Basen wie tertiäre Amine oder Phosphane reagieren ähnlich<sup>[27]</sup>. Zum Beispiel führt die Umsetzung von Trimethylsilyl(tetracarbonyl)cobalt mit Trimethylphosphan zu einem Silylphosphoniumsalz [Gl. (n)] und nicht zu einem durch Ligandenaustausch darstellbaren Phosphancobalt-Komplex<sup>[31]</sup>. Starke Basen wie  $\text{MeLi}$  und  $\text{MeMgBr}$  substituieren Triphenylsilyl(tetracarbonyl)cobalt am Siliciumatom<sup>[32]</sup>, während  $\text{PhLi}$  am Carbonylliganden angreift<sup>[33]</sup>.



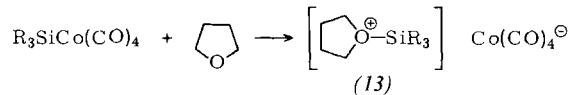
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysiert bekanntlich die Silylierung von Alkoholen, Carbonsäuren und Amiden<sup>[30]</sup>. Bei diesen Silylierungen kommt als wirksamer Katalysator nur  $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$



infrage, das durch Reaktion (h) entsteht; es silyliert den Alkohol nach Gl. (m) und wird in der anschließenden Reaktion (i) unter Wasserstoffentwicklung regeneriert. Kürzlich fanden *Sakurai, Miyoshi* und *Nakadaira*, daß die unter Wasserstoffentwicklung erfolgende Silylierung von Ketonen mit Hydrosilanen durch ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Addukt (Additive: Amine, Phosphane, etc.) katalysiert wird<sup>[34]</sup>. Auch bei dieser



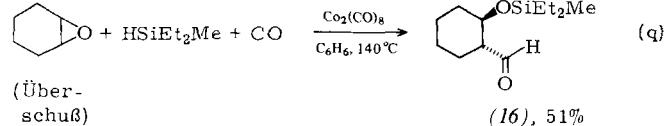
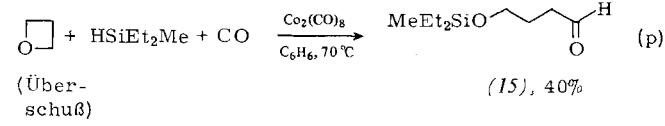
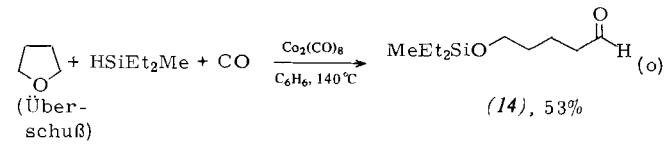
wertvollen Reaktion muß eine Silyl-carbonyl-cobalt-Verbindung eine wesentliche Rolle spielen. Nach *Chalk* katalysiert  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Gegenwart eines mindestens doppelten Überschusses an  $\text{HSiEt}_3$  die kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran, einem Oxetan und Propylenoxid<sup>[30]</sup>. Als Zwischenstufe wurde ein Silyloxoniumion vom Typ (13) postuliert<sup>[30]</sup>.



Diese Beispiele zeigen, daß das zentrale Siliciumatom in  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  stark sauer und stark elektrophil ist.

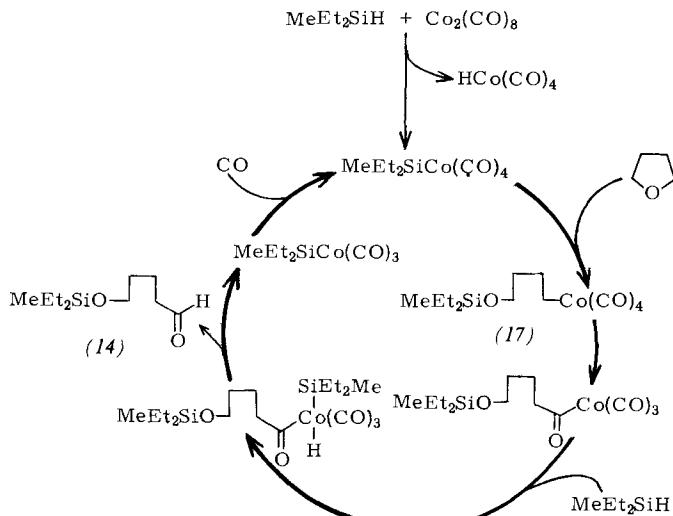
#### 3.2. Katalytische Reaktionen cyclischer Ether mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Die Reaktion cyclischer Ether (Tetrahydrofuran, Oxetan und 1,2-Epoxycyclohexan) mit  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$  und  $\text{CO}$  unter der katalytischen Wirkung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  führt zu  $\omega$ -[Di-



ethyl(methyl)siloxyaldehyden<sup>[35]</sup>. Die Reaktionsbedingungen waren: 3 bis 5 Äquiv. cyclischer Ether, 1 Äquiv.  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$ ,  $\text{CO}$  mit 60 bar Anfangsdruck bei  $25^\circ\text{C}$ , 0.02 Äquiv.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Benzol bei  $70$  bis  $140^\circ\text{C}$ , 20 h. Zur Synthese der  $\omega$ -Siloxyaldehyde (14) bis (16) sind überschüssige Mengen an cyclischem Ether erforderlich (siehe Abschnitt

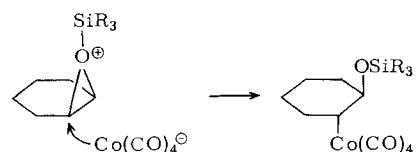
3.3). Die Reaktion scheint auf drei-, vier- und fünfgliedrige cyclische Ether beschränkt zu sein. Weder Tetrahydropyran noch Diethylether reagieren unter den angegebenen Bedingungen. Diethylether konnte sogar bei der Reaktion des Tetrahydrofurans als Lösungsmittel verwendet werden. Die erhöhte Reaktivität von Tetrahydrofuran mit  $R_3SiCo(CO)_4$  ist schon länger bekannt<sup>[30,36]</sup>.



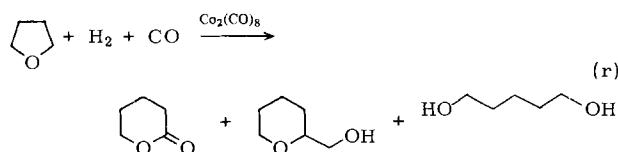
Schema 4. Durch  $Co_2(CO)_8$  katalysierte Reaktion von Tetrahydrofuran mit  $HSiEt_2Me$  und  $CO$ .

Es ist zwar noch kein detaillierter Reaktionsmechanismus aufgestellt worden, doch scheint der in Schema 4 gezeigte katalytische Cyclus für die carbonylierende Ringöffnung zuzutreffen. Zwei Aspekte sind von Bedeutung: Erstens reagiert  $R_3SiCo(CO)_4$ , und nicht  $HCo(CO)_4$ , zuerst mit dem cyclischen Ether und wird später regeneriert. Und zweitens kann die bekannte starke Affinität der Organosilylgruppe zum Sauerstoffatom<sup>[37]</sup> als wichtigste treibende Kraft für die Bildung der Zwischenstufe mit C—Co-Bindung wie etwa (17) angesehen werden. Dies bedeutet, daß Schema 4 ein neues Prinzip für die Bildung einer Kohlenstoff-Übergangsmetall-Bindung enthält; die Carbonylinsertion wird durch die starke Affinität des Siliciums zum Sauerstoff ermöglicht.

Die Ringöffnung von Tetrahydrofuran zum Alkylcobaltkomplex (17) könnte über das Oxonium (13) verlaufen. In diesem Zusammenhang ist die Konfiguration des Produktes (16) aus 1,2-Epoxyhexan aufschlußreich. Die *trans*-Konfiguration von (16) kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß der Ring des intermediären Oxoniumions in einer  $S_N2$ -Reaktion geöffnet wird.



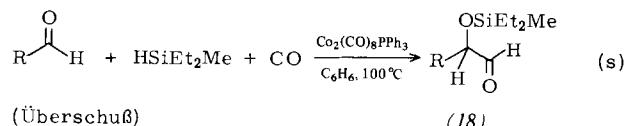
Im Gegensatz zu Reaktion (o) ergibt die Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> von Tetrahydrofuran mit  $Co_2(CO)_8$  als Katalysator mehrere Produkte [Gl. (r)]<sup>[38]</sup>.



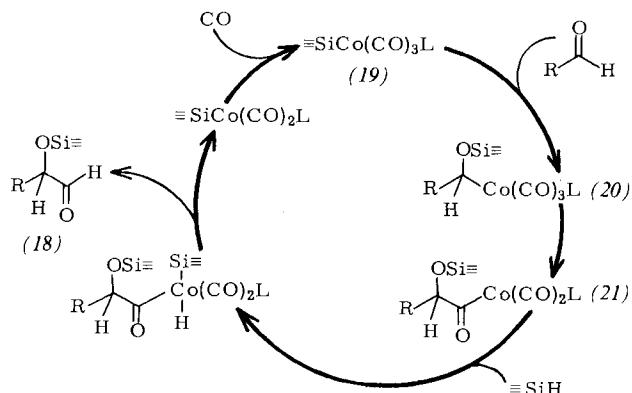
### 3.3. Katalytische Reaktionen von Aldehyden mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Wir haben geprüft, ob der oben beschriebene neue Zugang zu Zwischenstufen mit C—Co-Bindung auch für Aldehyde möglich ist, und fanden dabei einzigartige katalytische Reaktionen, deren zentraler Schritt wohl die Umsetzung der Aldehydgruppe mit  $R_3SiCo(CO)_4$  ist.

Bei 20stündiger Umsetzung von 3 Äquiv. Aldehyd, 1 Äquiv.  $HSiEt_2Me$  und  $CO$  (50 bar) in Gegenwart von 0.04 Äquiv.  $Co_2(CO)_8/PPh_3$  (1:1) in Benzol bei  $100^\circ C$  wurden die  $\alpha$ -Siloxyaldehyde (18) mit einem zusätzlichen Kohlen-

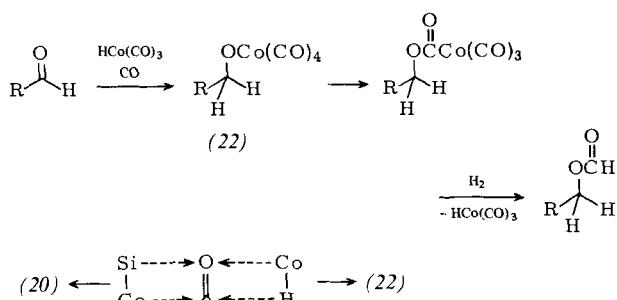


stoffatom erhalten [Gl. (s)]<sup>[39]</sup>. Die Ausbeuten an (18) betragen 40% ( $R = n-C_3H_7$ ), 50% ( $R = n-C_6H_{13}$ ) und 54% ( $R = Cyclohexyl$ ).  $PPh_3$  ist zwar nicht in allen Fällen als Cokatalysator erforderlich, unterdrückt aber die einfache Hydrosilylierung der Aldehyde nach Gl. (t).



Schema 5. Durch  $Co_2(CO)_8/PPh_3$  katalysierte Umwandlung eines Aldehyds in den nächst höheren  $\alpha$ -Siloxyaldehyd mit  $MeEt_2SiH$  und  $CO$ . (Die Substituenten am Siliciumatom wurden weggelassen.)  $L = CO$  oder  $PPh_3$ .

Für Reaktion (s) schlagen wir den in Schema 5 wiedergegebenen katalytischen Cyclus vor. Auch hier ist eine Silylcarbonyl-cobalt-Verbindung  $MeEt_2SiCo(CO)_3L$  ( $L = CO$  oder  $PPh_3$ ) (19) das wirksame Agens, das mit dem Aldehyd zu  $\alpha$ -Siloxyalkylcobalt (20) reagiert. Die starke Affinität zwischen Silicium und Sauerstoff erzwingt die Bindung zwischen Carbonylkohlenstoff- und Cobaltatom. Unter den Bedingungen der Roelen-Reaktion<sup>[12]</sup> ( $H_2$  und  $CO$ ) ergeben Aldehyde dagegen Formiate. Das bedeutet, daß die Umsetzung von Aldehyden mit  $HCo(CO)_n$  ( $n = 3$  oder 4) in entgegengesetzter Richtung unter Bildung von (22) verläuft<sup>[40]</sup>. In die C—Co-Bindung von (20) schiebt sich Kohlenmonoxid zur Acylcobaltverbindung (21) ein. Vor kurzem wurde die Insertion von Kohlenmonoxid in einen  $\alpha$ -Hydroxyalkylmangan-Komplex mit ähnlicher Struktur wie (20) beschrieben<sup>[41]</sup>. Solche Reaktionen mit  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-metall-Verbindungen sind hinsichtlich des Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion<sup>[8a]</sup> und der Union-Carbide-Glykolsynthese<sup>[9]</sup> sehr



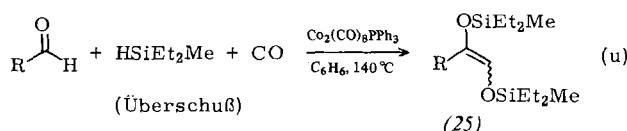
wichtig; bei beiden sollen ja  $\alpha$ -Hydroxyalkylmetall-Verbindungen (23) bzw. (24) eine Schlüsselrolle spielen.

Zwei Aspekte der Reaktion (s) sollen hier betont werden. Erstens ist diese Reaktion das erste einwandfreie Beispiel einer katalytischen Umsetzung, bei der ein Carbonylkohlen-



stoffatom direkt mit Kohlenmonoxid carbonyliert wird. Bis-her wurde nach unserer Kenntnis außer wenigen nicht eindeutigen Fällen<sup>[42]</sup> keine Reaktion dieses Typs beschrieben – wahrscheinlich, weil die benötigte  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-metall-Vorstufe nicht zur Verfügung stand. Zweitens ist Reaktion (s) (Schema 5) unseres Wissens das erste Beispiel für die Beteiligung einer plausiblen Zwischenstufe der Carbonylhydro-silylierung [Gl. (t)], nämlich der Verbindung (20).

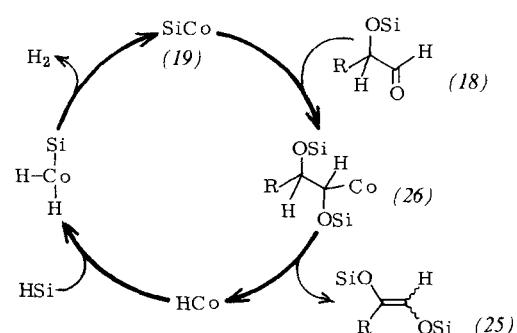
Um mit Reaktion (s) die  $\alpha$ -Siloxyaldehyde (18) zu synthetisieren, müssen die Ausgangsaldehyde gegenüber den Hydrosilanen im Überschuss eingesetzt werden; andernfalls sinken die Ausbeuten an (18). Das deutet darauf hin, daß die katalytisch wirksame Spezies  $R_3SiCo(CO)_3L$  (19) nicht nur mit den Ausgangsaldehyden, sondern auch mit den entstehen-den  $\alpha$ -Siloxyaldehyden (18) reagieren kann. Auf diese Weise entstand bei der durch  $Co_2(CO)_8/PPh_3$  katalysierten Umsetzung eines Aldehyds mit überschüssigem  $HSiEt_2Me$  (1:3) und CO anstelle von (18) das 1,2-Bis(siloxy)alken (25) (1:3) und CO anstelle von (18) das 1,2-Bis(siloxy)alken (25)



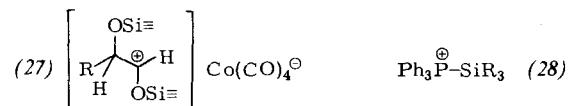
[Gl. (u)]<sup>[43]</sup>. Die Ausbeuten betrugen 67% ( $R = n-C_3H_7$ ), 66% ( $R = n-C_6H_{13}$ ) und 37% ( $R = Cyclohexyl$ ). Es liegt nahe, für die Bildung von (25) eine unter Wasserstoffabspaltung verlaufende Silylierung des zunächst entstandenen (18) anzunehmen. Schema 6 zeigt vereinfacht den katalytischen Zyklus einer Umwandlung von (18) in (25); der aktive Katalysator (19) wird darin, ähnlich wie in Reaktion (i), unter Bildung molekularen Wasserstoffs regeneriert. Die Gesamtreaktion (u) kann als Kombination der Schemata 5 und 6 verstanden werden. Der Zusatz von  $PPh_3$  war in diesen Fällen zur Unterdrückung der Nebenreaktion (t) erforderlich.

Anstelle der Mechanismen in den Schemata 5 und 6 wären auch Alternativen zu diskutieren, wobei ionische Spezies wie (27) und (28) eine Rolle spielen könnten. Diese Möglichkeiten bleiben noch offen.

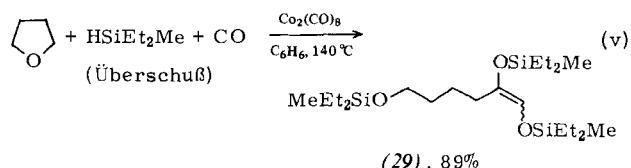
Da aus Tetrahydrofuran der Aldehyd (14) entsteht [siehe Gl. (o)], kann man erwarten, daß ihn überschüssiges  $HSiEt_2Me$  in das entsprechende 1,2,6-Tris(siloxy)hexen (29)



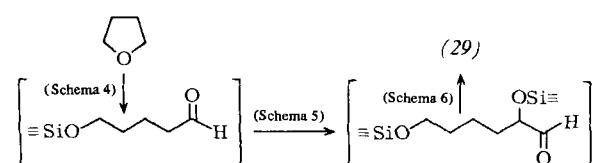
Schema 6. Katalytische Umwandlung von  $\alpha$ -Siloxyaldehyden (18) in 1,2-Bis(siloxy)alke. (Die Substituenten am Silicium wurden weggelassen. Der Einfachheit halber wurden auch die Liganden am Cobalt weggelassen; ihre Zahl kann sich im Verlauf des Zyklus ändern. Abkürzungen: SiCo etc. =  $MeEt_2SiCo(CO)_nL$ ;  $n = 3$  oder 4,  $L = CO$  oder  $PPh_3$ ).



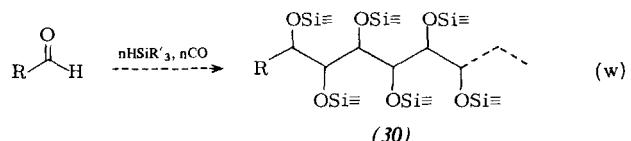
umwandeln wird. Das trifft auch zu; die Umsetzung verläuft nach Gl. (v)<sup>[43]</sup>. Es war nicht nötig, hier  $PPh_3$  als Cokatalysator zu verwenden, da es sich beim Ausgangsmaterial nicht um einen Aldehyd handelt [vgl. Reaktion (s), (t) und (u)]. Der Verlauf von Reaktion (v) kann als Auffeinanderfolge dreier katalytischer Cyclen entsprechend den Schemata 4, 5



und 6 beschrieben werden. Der Weg vom Tetrahydrofuran zum Produkt (29) ist möglicherweise sehr lang, vielleicht mehr als ein Dutzend Schritte. Mit überschüssigem  $HSiEt_2Me$  ergab Oxetan ein ähnliches Produkt wie (29), jedoch wurde bei 1,2-Epoxyhexan unerwartet (2) als Hauptprodukt gefunden<sup>[11]</sup>.



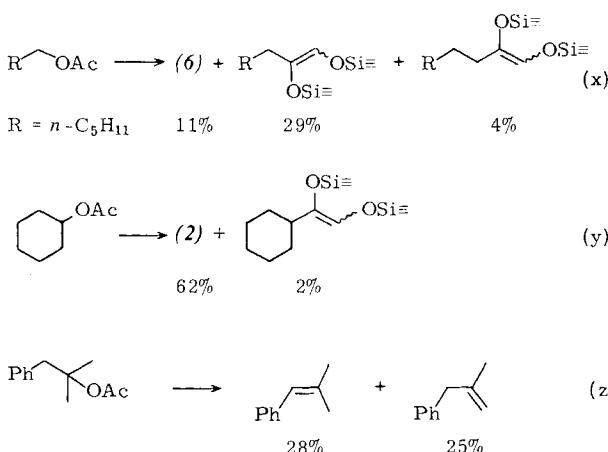
Eine faszinierende Möglichkeit zeigt sich bei der Betrachtung dieser Art C—C-Verknüpfung mit Kohlenmonoxid. Könnte man den  $\alpha$ -Siloxyaldehyd (18) analog Gl. (s) carbonylieren, so erhielte man einen höheren  $\alpha,\beta$ -Bis(siloxy)aldehyd. Durch Wiederholung dieses Vorganges wäre man dann prinzipiell imstande, Hydrosilan und Kohlenmonoxid zu persilylierten Polyhydroxymethylenen (30) zu „copolymerisieren“ [Gl. (w)]<sup>[44]</sup>. Bevor man diese „Copolymerisation“ ernsthaft bearbeiten kann, müssen allerdings noch andere Probleme gelöst werden.



### 3.4. Katalytische Reaktionen von Alkylacetaten mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid

Als Partner für eine katalytische Umsetzung mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid stehen vielversprechende Kandidaten in großer Zahl zur Verfügung. Sehr interessant wären die Reaktionen sauerstoffhaltiger Spezies wie Ester, Säureanhydride, Ketone, Enone, Acetale, Ketale und Orthoester, ebenso wie organische Halogenverbindungen. Nur wenige Substrate wurden bisher geprüft; einige vorläufige Ergebnisse von Versuchen mit Alkylacetaten sollen hier beschrieben werden<sup>[11]</sup>.

Alkylacetate wurden mit  $\text{HSiEt}_2\text{Me}$  im Verhältnis 3:1 und  $\text{CO}$  (50 bar) in Gegenwart von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Benzol bei  $140^\circ\text{C}$  in 20 h umgesetzt [Gl. (x)–(z)]. In allen Fällen ent-



stand ein Silylacetat  $\text{MeEt}_2\text{SiOAc}$  (in den Gleichungen nicht aufgeführt). Aus dem primären Alkylacetat [Gl. (x)] bildete sich nur ein geringfügiger Anteil der verzweigten Isomere (5); das lässt darauf schließen, daß unter diesen Bedingungen die intermediäre *n*-Hexyl-carbonyl-cobalt-Verbindung nur in geringem Umfang isomerisiert. Interessanterweise wurden bis zu drei Moleküle Kohlenmonoxid eingebaut [Gl. (x)]. Die Umsetzung des sekundären Alkylacetats nach Gl. (y) verspricht einiges in synthetischer Hinsicht. Nach dem plausiblen katalytischen Cyclus der Reaktion (z) wird mit großer Wahrscheinlichkeit im produktbildenden Schritt  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  gebildet. Dieser Prozeß wurde bereits für die Formulierung von Schritt 7 in den Schemata 2 und 3 herangezogen. In der hier diskutierten Reaktion (z) kann  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  in eine Silylcarbonyl-cobalt-Verbindung umgewandelt werden [Gl. (i)].

## 4. Ausblick

Durch vier katalytische Cyclen lassen sich die Umsetzungen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid beschreiben. Ein Cyclus beginnt mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  („ $\text{HCo}$ “), ein anderer mit einer Silylcarbonyl-cobalt-Verbindung („ $\text{SiCo}$ “); beide Cyclen schließen sich unter Rückbildung dieser Spezies im produktbildenden Schritt (Schema 2 für „ $\text{HCo}$ “, Schema 4 und 5 für „ $\text{SiCo}$ “). Bei den beiden anderen Cyclen werden die katalytisch wirksamen Spezies erst regeneriert, nachdem das Produkt entstanden ist (Schema 3 für „ $\text{HCo}$ “ und die durch die Schemata 5 und 6 erläuterte Reaktion (u) für „ $\text{SiCo}$ “). Durch die beiden Katalysatoren „ $\text{HCo}$ “ und „ $\text{SiCo}$ “ verfügt man über vier katalytische Cyclen oder

katalytische Umwandlungen und hat damit eine einzigartige Möglichkeit zur Reaktionssteuerung. Überdies kann es beim Entwerfen neuer Reaktionen nützlich sein, sich der engen Verwandtschaft zwischen dem hier beschriebenen Reaktionsschema von „ $\text{SiCo}$ “ und dem des gut untersuchten  $\text{Me}_3\text{SiX}$  zu erinnern; X sind weiche Basen wie  $\text{CN}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{I}$  etc.<sup>[37, 45]</sup>.

Vom Standpunkt des Synthetikers betrachtet sind die neuen katalytischen Reaktionen noch nicht erschöpfend untersucht. Es sollte aber betont werden, daß als Produkte *O*-Silylether von Hydroxyverbindungen entstehen, die selbst instabil oder kaum zugänglich sind, nämlich von Enolen, Endiolen sowie  $\alpha$ - und  $\omega$ -Hydroxyaldehyden. Der Wert von Enolsilylethern für die Synthese wurde zuerst von unserer Arbeitsgruppe nachgewiesen<sup>[46]</sup> und ist jetzt allgemein anerkannt<sup>[37, 45, 47]</sup>.

*Unseren großen Dank möchten wir unseren fähigen früheren Studenten aussprechen: Dr. Y. Seki (jetzt Kagawa University) für seine Beiträge zum Konzept und für experimentelle Hilfe, den Herren A. Hidaka, I. Yamamoto, Y. Agari, S. Makino und M. Fukutani für ihre Geschicklichkeit und ihre konstruktive Mitarbeit, und ebenso unseren jetzigen Studenten (T. Kato, Y. Hatayama und N. Chatani). Wir danken ferner Professor K. Kawamoto (Kagawa University) für wertvolle Diskussionsbeiträge.*

Eingegangen am 3. April 1979 [A 295]  
Übersetzt von Dr. Bert Peters, Stuttgart

- [1] J. F. Harrod, A. J. Chalk in I. Wender, P. Pino: *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*. Vol. 2. Wiley, New York 1977, S. 673ff.
- [2] R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* 73, 21 (1973).
- [3] J. P. Collman, W. R. Poppe, *Adv. Organomet. Chem.* 7, 53 (1968).
- [4] N. J. Archer, R. N. Haszeldine, P. V. Parish, *Chem. Commun.* 1971, 524.
- [5] E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem. Libr.* 5, 1 (1977).
- [6] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1640 (1967).
- [7] B. J. Aylett, J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1910, 1916; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3, 137 (1976); F. de Charentenay, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 787; A. P. Hargen, L. McAmis, M. A. Stewart, *J. Organomet. Chem.* 66, 127 (1974).
- [8] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88, 144 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 136 (1976); b) F. Calderazzo, *ibid.* 89, 305 (1977) bzw. 16, 299 (1977).
- [9] R. L. Pruett, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 295, 239 (1977).
- [10] T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, K. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2240 (1967).
- [11] S. Murai, N. Sonoda, unveröffentlicht.
- [12] a) O. Roelen, D.R.P. 849548 (1938); b) neuere Übersicht: F. Piancenti, M. Bianchi, P. Pino in [1], dort Kap. 1–3. c) In diesem Aufsatz bezeichnen wir die katalytische Umsetzung organischer Verbindungen mit  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  als „Roelen-Reaktion“. Der Term „Oxoreaktion“ wird nicht empfohlen, weil viele „Oxoreaktionen“ nicht zu Oxo- (d. h. Carbonyl-)verbindungen führen [12b]. Der geläufige Name „Hydroformylierung“, der von H. Adkins und G. Kresk eingeführt wurde (*J. Am. Chem. Soc.* 71, 3051 (1949)), kann ebenfalls Verwirrung stiften, da er leider häufig nicht nur zur Kennzeichnung des Reaktionstyps (Addition eines Wasserstoffatoms und einer Formylgruppe) verwendet wurde, sondern in unzulässiger Weise auch als Hinweis auf die Reaktionspartner ( $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ ). In diesem Aufsatz wird der Term „Hydroformylierung“ nur in seiner ursprünglichen Bedeutung zur Kennzeichnung des Reaktionstyps verwendet. Neben einer Hydroformylierung durch Roelen-Reaktion ( $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ ) wurde eine solche auch bei der Reppe-Reaktion ( $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$ ) [13] sowie bei den hier behandelten Reaktionen beobachtet ( $\text{HSiR}_3$  und  $\text{CO}$ ), siehe Abschnitt 2.5.
- [13] W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 582, 133 (1953); N. v. Kutepow, H. Kindler, *Angew. Chem.* 72, 802 (1960); H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegers, K. Cann, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8323 (1977); R. M. Laine, *ibid.* 100, 6451 (1978).
- [14] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 89, 196 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 174 (1977).
- [15] Y. Seki, A. Hidaka, S. Makino, S. Murai, N. Sonoda, *J. Organomet. Chem.* 140, 361 (1977).

- [16] Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **89**, 919 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 881 (1977).
- [17] Y. Colleuille, Holl. Pat.-Ann. 6513584 (1966); Chem. Abstr. **65**, 8959 (1966); DBP 1248050 (1967); US Pat. 3450747 (1969).
- [18] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *Adv. Organomet. Chem.* **6**, 119 (1968).
- [19] E. R. Tucci, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **9**, 516 (1970).
- [20] Die Hydrosilylierung von Olefinen mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  wird derzeit bearbeitet.
- [21] Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **8**, 986 (1969).
- [22] a) A. R. Bassindale, A. G. Brook, J. Harris, *J. Organomet. Chem.* **90**, C6 (1975); b) A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **7**, 77 (1974).
- [23] Einzelheiten werden später veröffentlicht.
- [24] Ein Vergleichsversuch, bei dem *n*-Heptanal unter den Standardbedingungen nicht die Enolsilylether (6) ergab, sondern zu  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OSiEt}_2\text{Me}$  führte, legte die Vermutung nahe, daß kein intermedierer Aldehyd auftritt [14]. Später fanden wir, daß die Umwandlung in das Alkoxy silan bereits beendet war, bevor das Reaktionsgefäß die Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  erreicht hatte. Injiziert man *n*-Heptanal unter Druck bei  $140^\circ\text{C}$ , so entstehen neben anderen Produkten auch die Enolsilylether (6) [11].
- [25] Die Silylgruppenwanderung, bei der der Metall-Carben-Komplex entsteht, findet ihr topologisches Analogon in der bekannten Umlagerung von  $\alpha$ -Silylketonen zu Enolsilylthern [22b]. Wasserstoffwanderung an einem Carbenliganden ähnlich GL (k) wurde bei einigen Umsetzungen vermutet [26].
- [26] a) K. J. Ivin, J. J. Ronney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahiab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 604; b) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5225 (1977).
- [27] H. G. Ang, P. T. Lau, *Organomet. Chem. Rev. A* **8**, 235 (1972); C. S. Cundy, R. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **11**, 253 (1973).
- [28] D. L. Morrison, A. P. Hagen, *Inorg. Synth.* **13**, 65 (1972).
- [29] L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7051 (1969).
- [30] A. J. Chalk, *Chem. Commun.* 1970, 847.
- [31] B. J. Alylett, J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1910; J. M. Burlish, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4562 (1969); J. F. Bald, Jr., A. G. MacDiarmid, *J. Organomet. Chem.* **22**, C22 (1970); H. Schäfer, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **15**, 848 (1976).
- [32] E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 176.
- [33] E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 73.
- [34] H. Sakurai, K. Mivoshi, Y. Nakadaira, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2671.
- [35] Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **89**, 818 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 789 (1977).
- [36] W. M. Ingle, G. Preti, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 497; B. K. Nicholson, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **66**, C3 (1974); B. K. Nicholson, J. Simpson, *ibid.* **155**, 237 (1978).
- [37] E. W. Colvin, *J. Chem. Soc. Rev.* 1977, 15.
- [38] W. Reppe, H. Kroper, H. J. Pistor, O. Weissbarth, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **587**, 87 (1953).
- [39] S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki, K. Kawamoto, *Angew. Chem.* **91**, 421 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 393 (1979).
- [40] L. Marko, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 67; L. Marko, P. Szabo, *Chem. Technol. (Berlin)* **13**, 482 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 7102 (1962); M. Polievka, E. J. Mistrik, *Chem. Zvesti* **26**, 149 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 113388 (1972). Siehe [12b], dort S. 12, 84, und auch [48a].
- [41] J. A. Gladysz, J. C. Selover, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6766 (1978); siehe auch [48b].
- [42] T. Yukawa, H. Wakamatsu, *Brit. Pat.* 1408857 (1974); S. K. Bhattacharyya, S. K. Palit, A. D. Das, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **9**, 92 (1970).
- [43] Y. Seki, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **90**, 139 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 119 (1978).
- [44] Die Möglichkeit einer „Co-oligomerisierung“ von  $\text{HSiR}_3$  und CO als Zugang zu persilylierten Zuckerderivaten wurde von Prof. A. Nakamura im Juni 1978 beim Sommerseminar über metallorganische Chemie in Yunoyama (Japan) vorgeschlagen.
- [45] Übersichten: F. Hudrik, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1**, 127 (1976); S. S. Washburne, *J. Organomet. Chem.* **83**, 155 (1974); c) E. Cooper, *Chem. Ind. (London)* 1978, 794.
- [46] S. Murai, Y. Kuroki, T. Aya, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 741; S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasegawa, S. Tsutsumi, *ibid.* 1972, 946. Neuere Arbeit dieser Reihe: I. Ryu, S. Murai, Y. Hatayama, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3455.
- [47] J. K. Rasmussen, *Synthesis* 1977, 91.
- [48] a) Die Umsetzung von  $\text{HCHO}$  mit  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  ergibt  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ; J. A. Roth, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **172**, C 27 (1979). b) Ein  $\alpha$ -Siloxy-alkylmangan-Komplex wird durch Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiMn}(\text{CO})_3$  erhalten: D. L. Johnson, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

## Neurophysine - molekulare und zelluläre Aspekte<sup>\*\*</sup>

Von Roger Acher<sup>†\*</sup>

Neurophysine sind lineare, cysteinreiche Proteine aus 93–95 Aminosäureresten, die wie die Neurohypophysenhormone Oxytocin und Vasopressin im Hypothalamus entstehen und von dort zum Hypophysen-Hinterlappen gelangen. Meistens enthält eine Spezies zwei (oder drei) Neurophysine, die sich nur geringfügig in Kettenlänge und/oder Sequenz unterscheiden. Viele Beobachtungen sprechen dafür, daß sowohl Oxytocin und eines der Neurophysine als auch Vasopressin und das andere Neurophysin einen gemeinsamen Vorläufer haben, dessen lange Kette in Neurophysin und Hormon gespalten wird. An Ratten mit erblichem Diabetes insipidus ließ sich zeigen, daß ein einziges Gen die Biosynthese des Vasopressins und eines der Neurophysine kontrolliert.

### 1. Neurosekretion und Neurohormone: Geschichte ihrer Entdeckung

Die Geschichte der Neurophysine läßt sich nicht von der Neuroendokrinologie trennen. Tatsächlich liefen die ersten Versuche von Biochemikern zur Reinigung der „Hinterlappenhormone“ der Hypophyse, deren Bedeutung seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt war, mit den Studien von Cytologen parallel. Ziel dieser Untersuchungen war die

[\*] Prof. Dr. R. Acher  
Laboratoire de Chimie Biologique

Université de Paris VI  
96 boulevard Raspail, F-75006 Paris (Frankreich)

[\*\*] Dieser Aufsatz ist dem Andenken an Ernst Scharrer gewidmet, der vor fünfzig Jahren die Neurosekretion entdeckt hat.

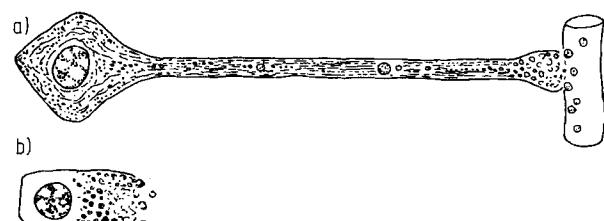


Abb. 1. Die neurosekretorische Zelle (a) kann sowohl als Nervenzelle mit den charakteristischen Eigenschaften einer Drüsenzelle (b) als auch als Drüsenzelle angesehen werden, die gewisse Charakteristika einer Nervenzelle erworben hat. In Wirklichkeit ist sie ein Neuron, das sehr früh eine zweite Differenzierung durchgemacht hat. Die sekretorischen Granula müssen beim Transport vom Ort ihrer Synthese (Perikaryon) zum Ort ihrer Ausschüttung einen sehr langen Weg zurücklegen (nach [12]).