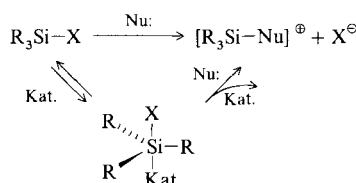


Eine Verbindung mit hexakoordiniertem Silicium – ein Modell für den nucleophilen Angriff auf anionische, pentakoordinierte Siliciumspezies?

Von Francis Carré, Geneviève Cerveau, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu* und Catherine Réyé

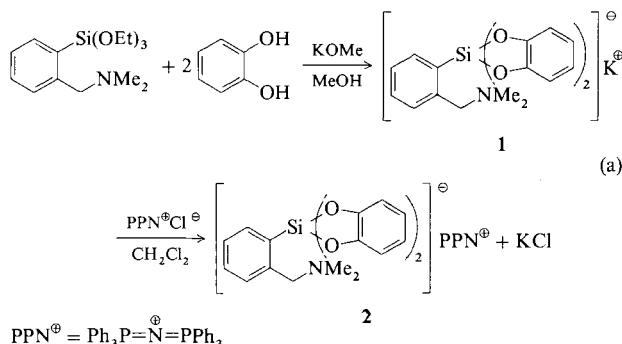
Spezies mit hexakoordiniertem Silicium wurden als Intermediate (oder Übergangszustände) chemischer Reaktionen am Silicium vorgeschlagen^[1, 6]. Sie sind ungeladen, wenn nucleophile Lösungsmittel wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid (DMSO) beteiligt sind; dies ist der Fall bei der Racemisierung^[11], Hydrolyse oder Alkoholyse von Chlorsilanen^[3]. Anionische Komplexe treten auf bei der Aktivierung von Si–H^[4], Si–O^[4, 7, 8], Si–N^[9] und Si–C-Bindungen^[10, 11] durch Fluorid-Ionen, ein Verfahren, das sich zur Katalyse organischer Reaktionen eignet. Die Bedeutung solcher hypervalenter Siliciumspezies (penta- und hexakoordiniert) wurde überaus deutlich bei der Gruppentransferpolymerisation belegt^[6]. In allen Fällen beinhalten die vorgeschlagenen Mechanismen^[2] den nucleophilen Angriff auf eine anionische oder neutrale Spezies mit pentakoordiniertem Silicium (Schema 1).



Schema 1. Kat. = F^\ominus , RCO_2^\ominus , HMPA, DMSO.

Wir haben bereits über nucleophile Reaktionen am anionischen, pentakoordinierten Siliciumzentrum von Catecholsilicaten berichtet^[12] und die gegenüber den entsprechenden tetrakoordinierten, neutralen Spezies höhere Reaktivität fünfbindiger Spezies (neutral^[13] oder anionisch^[14]) gezeigt. Das von *Dunitz* et al. entwickelte Konzept, daß molekulare Wechselwirkungen im Festkörper Hinweise auf bevorzugte Reaktionswege geben^[15], ließ es uns interessant erscheinen, einen anionischen Komplex mit pentakoordiniertem Silicium zu synthetisieren, der durch eine dative $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ -Bindung die Hexakoordination erreichen könnte. Eine solche Verbindung sollte ein Modell für den nucleophilen Angriff auf ein anionisches, pentakoordiniertes Siliciumatom sein.

In diesem Beitrag wird die Struktur des gemäß Gleichung (a) über **1** synthetisierten PPN-Silikats **2** (PPN = Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium)^[16] vorgestellt und diskutiert.



[*] Prof. R. J. P. Corriu, F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, C. Réyé
Institut de Chimie Fine
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. UA n° 1097
Place E. Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex (Frankreich)

Im Anion von **2** ist das Siliciumatom näherungsweise oktaedrisch umgeben (Abb. 1)^[17], wobei die Atome C91 und O4, O2 und N sowie O1 und O3 jeweils gegenüberliegende Positionen besetzen (Bindungswinkel 167.3 (4), 172.6 (3) bzw. 175.2 (3) °). Die übrigen Winkel am Siliciumatom betragen 80 bis 96°. Die Si–C-Bindung C91-Si ist mit 1.917 (9) Å ungewöhnlich lang (1.87 bis 1.88 Å in Ph_4Si ^[18]).

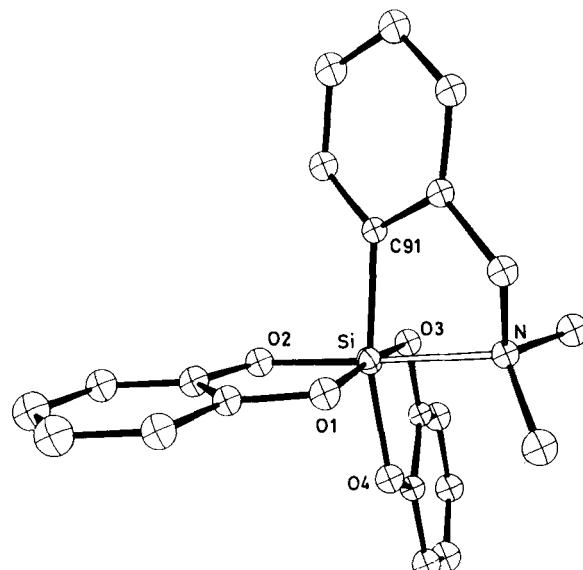
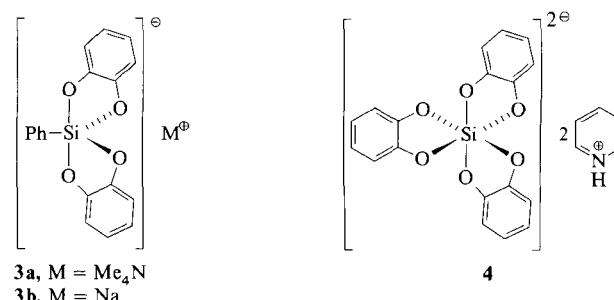
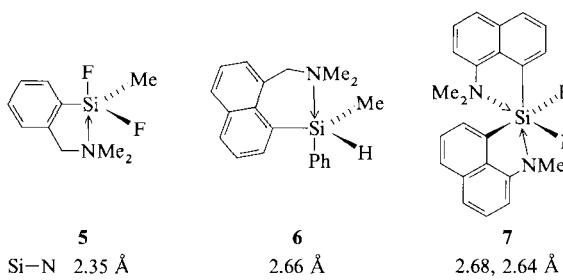


Abb. 1. Struktur des Anions von **2** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 20%, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O1 1.779 (7), Si–O2 1.785 (7), Si–O3 1.785 (6), Si–O4 1.776 (7), Si–C91 1.917 (9), Si–N 2.157 (7); O1–Si–O3 175.2 (3), O2–Si–N 172.6 (3), O4–Si–C91 167.3 (4), C91–Si–N 80.2 (3), O1–Si–O2 89.6 (3), O3–Si–O4 87.4 (3).

Die vier Si–O-Bindungen sind innerhalb der experimentellen Fehlertgrenzen gleich lang (Mittelwert 1.781 (6) Å); hervorzuheben ist, daß dieser Wert signifikant größer ist als der für die entsprechenden Bindungen im Anion von **3a** (Mittelwert 1.747 Å^[19]) und auch größer als die von *Holmes* et al. für drei verwandte Anionen mit pentakoordiniertem Silicium angegebenen Werte^[20] (Mittelwert 1.744 Å). Dagegen sind die Längen der sechs Si–O-Bindungen im Anion von

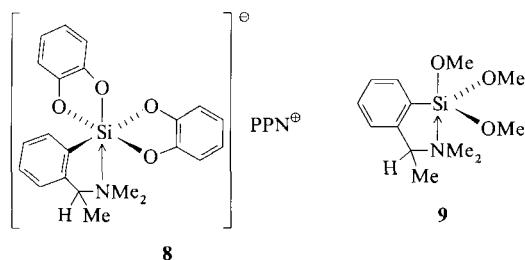


4^[21], einer Spezies mit hexakoordiniertem Silicium, denen in **2** recht ähnlich (zwischen 1.765 (3) und 1.813 (3) Å, Mittelwert 1.784 Å). Wir meinen daher, **2** ähnelt mehr einer hexakoordinierten Spezies mit formal zweifach negativ geladenem Silicium denn einer pentakoordinierten Spezies. In Einklang damit ist der geringe Si–N-Abstand: Die dative $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ -Bindung (2.15 Å) ist in ihrer Länge vergleichbar der in Silatranen (5-Aza-2,8,9-trioxa-1-silabicyclo[3.3.3]undecanen) (2.0 bis 2.4 Å)^[22] und kürzer als die in neutralen Verbindungen mit pentakoordiniertem (z. B. **5**, **6**)^[5, 23] und hexakoordiniertem Silicium (z. B. **7**)^[24].



Die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **2** in Lösung ($\delta = -121.2$) ist ähnlich der der hexakoordinierten Catecholsilicate^[25], während für das Natriumsalz **3b** $\delta(^{29}\text{Si}) = -87.4$ gefunden wurde^[12 b]. Die NMe₂-Gruppen von **2** liefern auch noch bei ca. -100°C im ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett. Die Tatsache, daß die Methylgruppen nicht diastereotop sind, kann entweder durch eine intramolekulare, nicht-dissoziative Isomerisierung, z. B. den Bailar-Twist^[26], oder durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen offenen und geschlossenen Formen, das Rotation und Inversion am Stickstoff ermöglicht, erklärt werden.

Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten haben wir **8** synthetisiert^[27], in dem die N-Methylgruppen, selbst wenn Isomerisierungsprozesse am Silicium stattfinden, aufgrund der Chiralität des Benzyl-C-Atoms diastereotop sind. (Durch Einführung einer chiralen Benzylgruppe könnten wir schon früher eindeutig zwischen Pseudorotation und Ringöffnungs- und -schließungsprozessen an pentakoordinierten Siliciumverbindungen unterscheiden^[28]). ^1H -NMR-Spek-



tren von **8** bei mehreren Temperaturen aufgenommen zeigten nur eine – auf die Chiralität des Benzyl-C-Atoms zurückzuführende – Koaleszenz der NMe₂-Signale (Abb. 2). Diese und die an **2** (scharfes Singulett für die NMe₂-Gruppe) gemachte Beobachtung können als Zeichen einer intramolekularen, nicht-dissoziativen Isomerisierung am Siliciumatom aufgefaßt werden.

Darüber hinaus konnte mit dieser ^1H -NMR-Untersuchung die Gibbsche Freie Aktivierungsenthalpie für den Bruch der Si–N-Bindung bestimmt werden: $\Delta G^\ddagger = 10.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($T = -58^\circ\text{C}$). Für die Trimethoxyverbindung **9** wurde $\Delta G^\ddagger = 7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($T = -110^\circ\text{C}$) gefunden^[29]. Diese Differenz der Aktivierungsenthalpien zwischen anionischer und neutraler Verbindung belegt deutlich den geringen Widerstand der anionischen Verbindung gegen einen nucleophilen Angriff und bestätigt den Anstieg der Reaktivität gegenüber starken Nucleophilen von anionischen Verbindungen mit pentakoordiniertem Silicium verglichen mit den entsprechenden vierbindigen Neutralspezies^[13].

Somit ist die Struktur von **2** mit beinahe ideal oktaedrischer Koordination am Siliciumatom und kurzer Si–N-Bindung (2.15 Å) ein starkes Argument für die Möglichkeit des nucleophilen Angriffs auf eine anionische, pentakoordinierte Siliciumverbindung unter Bildung einer hexakoordinierten Zwischenstufe, was bereits vor einigen Jahren postuliert

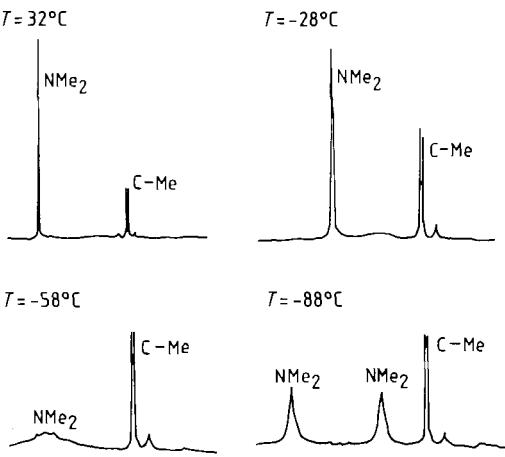


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von **8** in CD_2Cl_2 bei mehreren Temperaturen.

worden ist^[2]. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die Isomerisierungen von **2** und **8** an den Siliciumzentren offenbar nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie haben, da sie sogar noch bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen.

Eingegangen am 24. November 1988 [Z 3066]

- [1] R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) 1.
- [2] R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **15** (1984) 158, zit. Lit.
- [3] a) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 27; b) *ibid.* **154** (1978) 33; c) *ibid.* **186** (1980) 25.
- [4] R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Réyé, *Tetrahedron* **39** (1983) 999, zit. Lit.
- [5] R. J. P. Corriu, J. C. Young in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York 1988.
- [6] D. Y. Sogah, W. B. Farnham in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1985, S. 219, zit. Lit.
- [7] J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Réyé, *Tetrahedron* **39** (1983) 117; R. J. P. Corriu, R. Perz, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1311.
- [8] I. Kuwajima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3257; I. Kuwajima, E. Nakamura, M. Shimizu *ibid.* **99** (1977) 1265.
- [9] R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3257.
- [10] E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2346; A. Hosomi, A. Shirabata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3043; I. Kuwajima, E. Nakamura, K. Hashimoto, *Tetrahedron* **39** (1983) 975.
- [11] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Réyé, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987) C17.
- [12] a) A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Réyé, *Angew. Chem.* **98** (1986) 472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 473; b) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 101.
- [13] J. Boyer, C. Breliere, R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) C39.
- [14] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **7** (1988) 237.
- [15] D. Britton, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2971.
- [16] Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-bis(1,2-benzodiolato)[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]silicat **2**: 0.66 g (6 mmol) Catechol und 0.89 g (3 mmol) [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]triethoxysilan wurden in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff in 20 mL Methanol gelöst. Dazu wurden bei Raumtemperatur 3 mmol KOMe in 10 mL Methanol getropft, die Lösung wurde dann 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand (**1**) wurde einmal mit wasserfreiem Ether gewaschen. Dann wurden 1.72 g (3 mmol) [PPN]⁺Cl⁻ in 15 mL CH_2Cl_2 tropfenweise zur Suspension von **1** in 15 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die Mischung wurde 30 min gerührt. Das gebildete KCl wurde abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, worauf **2** als weißes Pulver zurückblieb. Aus MeOH wurden farblose Kristalle erhalten (1.84 g, 67%), $F_p = 183\text{--}187^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.35$ (s, 6H; NMe₂), 3.71 (s, 2H; CH₂N), 6.2–6.6 (m, 8H), 6.84–7.00 (m, 4H), 7.2–7.75 (m, 30H); ^{29}Si -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -121.2$; Negativ-Ionen-FAB-MS: $m/z = 378$ ($[\text{M} - \text{PPN}]^\ddagger$).
- [17] Kristalldaten von **2** aus MeOH: monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.448(3)$, $b = 25.150(7)$, $c = 9.544(3)$ Å, $\beta = 98.43(2)^\circ$, $V = 2480.8$ Å³,

$\varrho_{ber.} = 1.270 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.6 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, 3661 unabhängige Reflexe bis ($\sin \theta/\lambda$) = 0.572, 2200 mit $F_0 \geq 2.4 \sigma(F_0)$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = 20^\circ\text{C}$. Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN-80). $R = 0.051$, $R_w = 0.053$, $w = 1/(F^2(F_0) + 0.011 F^2)$ für 299 verfeinerte Parameter (P- und Si-Atome anisotrop, alle übrigen Atome isotrop, CH₃ als starre Gruppe; SHELLX-76), $\Delta \varrho_{fin} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

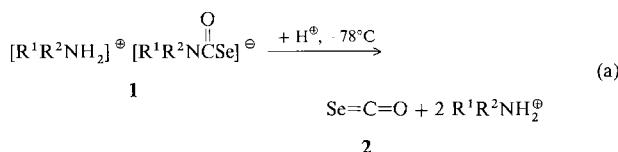
- gigen Literaturzusammenfassungen angefordert werden.

 - [18] C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3127.
 - [19] F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6973.
 - [20] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Organometallics* 3 (1984) 347.
 - [21] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5756.
 - [22] M. G. Voronkov, V. M. D'Yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 1.
 - [23] a) C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics*. 5 (1986) 388; b) G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 35.
 - [24] a) C. Breitere, F. Carre, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics*, im Druck; b) G. Sawitzki, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3728.
 - [25] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 13.
 - [26] J. C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 165; R. S. Michalak, S. R. Wilson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7529; F. Carre, E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 29.
 - [27] 8 wurde ganz analog zu 2 [16] synthetisiert; Aus MeOH farblose Kristalle (Ausbeute 69%), $F_p = 143.5^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.31$ (d, 3H), 2.2 (s, 6H; NMe_2), 4.22 (q, 1H), 6.21–6.61 (m, 8H), 6.85–7.18 (m, 4H), 7.18–7.72 (m, 30H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -119.88$; Negativ-Ionen-FAB-MS: $m/z = 392$ ($[M - \text{PPN}]^{\oplus}$).
 - [28] R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) C25.
 - [29] R. J. P. Corriu, et al., unveröffentlicht.

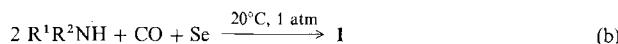
Die selenkatalysierte Synthese von *S*-Alkylthiocarbamaten aus Aminen, Kohlenmonoxid, Schwefel und Alkyhalogeniden

Von Noboru Sonoda*, Takumi Mizuno, Sinkichi Murakami,
Kiyoshi Kondo, Akiya Ogawa, Ilhyong Ryu und
Nobuaki Kambe

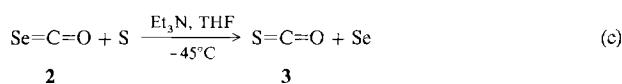
Die Entwicklung von Synthesen, in denen die charakteristischen Eigenschaften von Heteroatomen genutzt werden, ist nach wie vor von großem Interesse. Vor allem die Organo-selenchemie und ihre präparative Anwendung haben einen starken Aufschwung erfahren^[1, 2]. Vor ca. zehn Jahren fanden wir in der Umsetzung von Ammoniumselenocarbamaten **1** mit Säuren einen bequemen präparativen Zugang zu Carbonylselenid **2** [Gl. (a)]; die Ammoniumsalze **1** wiederum



sind leicht und unter milden Bedingungen aus elementarem Selen, Kohlenmonoxid und sekundären Aminen erhältlich^[3] [Gl. (b)].

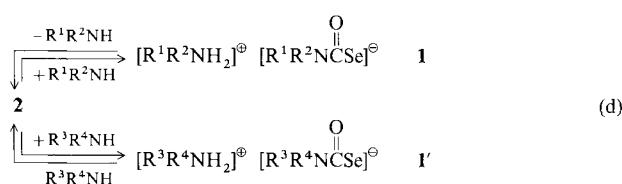


Beim Studium der Reaktivität und der Eigenschaften von **2**^{4, 5)} stellten wir unter anderem fest, daß **2** mit elementarem Schwefel leicht eine Austauschreaktion eingehen [Gl. (c)].

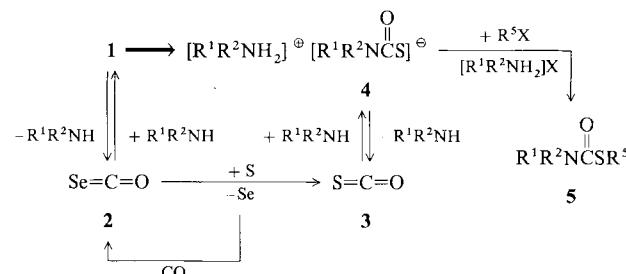


Die Umsetzung von 535 mg (5 mmol) **2** in 5.0 mL THF mit 160 mg (5 mmol) elementarem Schwefel in 5.0 mL THF und 0.14 mL (1 mmol) Triethylamin^[6] im Temperaturbereich von –45 bis 5°C lieferte nach 1 h Carbonylsulfid **3** in 88% Ausbeute^[7] und metallisches Selen.

Unabhängig davon hatten wir beobachtet, daß Ammoniumselenocarbamate **1** mit sekundären Aminen zu Mischungen der Salze **1** und **1'** reagieren^[8], was auf ein Gleichgewicht mit **2** als Zwischenstufe hindeutet [Gl. (d)]^[9].



Dieser Befund und die Austauschreaktion (c) führten zur Entwicklung einer selenkatalysierten Synthese von Thiocarbamaten **4** aus elementarem Schwefel, Kohlenmonoxid und Aminen unter milden Bedingungen^[10-12] (Schema 1).



Schema 1 Synthese von **4** über eine Se-S-Austauschreaktion

Die Reaktion von 20 mmol elementarem Schwefel mit 10 mmol Kohlenmonoxid (1 atm) und 50 mmol Diethylamin bei Raumtemperatur in Gegenwart katalytischer Mengen Selen

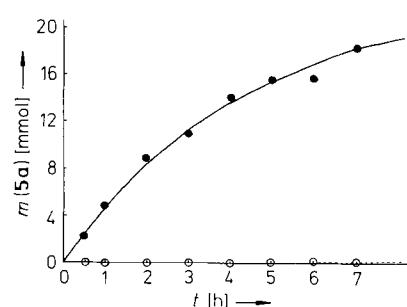


Abb. 1. Ausbeuten m an **5a** in Abhangigkeit von der Reaktionszeit t fur die Reaktion von 50 mmol Diethylamin mit Kohlenmonoxid (1 atm) und 20 mmol Schwefel bei 30 °C mit (10 Mol-%Se; durchgezogene Linie) und ohne Selen-Katalyse (gestrichelte Linie).

[*] Prof. Dr. N. Sonoda, T. Mizuno, S. Murakami, Dr. K. Kondo,
Dr. A. Ogawa, Dr. I. Ryu, Dr. N. Kambe
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)