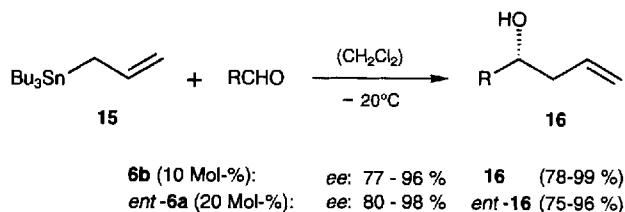


rid **6a** als Katalysator. Die Richtung der asymmetrischen Induktion stimmt interessanterweise mit den Ergebnissen von Mikami et al. überein^[15, 16]. Das zur Katalysator-Herstellung benutzte Molekularsieb 4 Å hat bei dieser Umsetzung, im Gegensatz zum En-Prozeß, eine gewisse Bedeutung für die Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktion^[20]. Dieses neue Verfahren scheint



aufgrund seiner recht breiten Substratpalette für viele Anwendungen geeignet, und es ist abzusehen, daß zahlreiche neue Impulse sowohl methodischer als auch synthetischer Prägung davon ausgehen werden.

- [5] Y. Nishigaichi, A. Takawa, Y. Naruta, K. Maruyama, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7395–7426.
- [6] a) S. Kobayashi, Y. Fujishita, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 1455–1458; b) S. Kobayashi, H. Uchiro, I. Shiina, T. Mukaiyama, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1761–1772, zit. Lit.
- [7] a) K. Furuta, T. Maruyama, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1041–1042; b) *Synlett* **1991**, 439–440; c) Nach Abschluß dieser Übersicht erschien eine mechanistische Studie zu CAB-katalysierten Umsetzungen: K. Ishihara, Q. Gao, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10412–10413.
- [8] B. B. Lohray, V. Bhushan, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 740–741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 729–730.
- [9] a) L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 763–784; b) S. Wallbaum, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1475–1504.
- [10] S. Kiyooka, Y. Kaneko, M. Komura, H. Matsuo, M. Nakano, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2276–2278.
- [11] a) E. R. Parmee, O. Tempkin, S. Masamune, A. Abiko, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9365–9366; b) E. R. Parmee, Y. Hong, O. Tempkin, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1729–1732.
- [12] a) E. J. Corey, C. L. Cywin, T. D. Roper, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6907–6910; b) E. J. Corey, T.-P. Loh, T. D. Roper, M. D. Azimioara, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8290–8292.
- [13] S. Kiyooka, Y. Kaneko, K. Kume, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4927–4930.
- [14] D. Sartor, J. Saffrich, G. Helmchen, C. J. Richards, H. Lambert, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 639–642.
- [15] K. Mikami, S. Matsukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7039–7040.
- [16] K. Mikami, M. Terada, S. Narisawa, T. Nakai, *Synlett* **1992**, 255–265.
- [17] H. Shoda, T. Nakamura, K. Tanino, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6281–6284.
- [18] a) K. Furuta, M. Mouri, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 561–562; b) J. A. Marshall, Y. Tang, *ibid.* **1992**, 653–654.
- [19] a) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467–8468; b) Erweiterung auf Methallylstannane: G. E. Keck, D. Krishnamurthy, M. C. Grier, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6543–6544.
- [20] A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7001–7002. Der zu **6a** enantiomere Komplex wurde eingesetzt, so daß die entstandenen Produkte umgekehrte Konfiguration aufweisen.

Bildung und Bruch von Si-E-Bindungen (E = C, Si) durch reduktive Eliminierung bzw. oxidative Addition

Ulrich Schubert*

Reaktionen, bei denen Silicium-Element-Bindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gebildet oder gespalten werden, sind für die Umwandlung von Organosiliciumverbindungen präparativ zunehmend interessant. Während die Metall-katalysierte Addition von Si-H-Bindungen an ungesättigte organische Gruppen (Hydrosilylierung) etabliert ist, gewinnen nun auch andere Metallkomplex-vermittelte stöchiometrische oder katalytische Reaktionen von Organosiliciumverbindungen mehr und mehr an Bedeutung. Dies gilt ganz besonders für Reaktionen unter Beteiligung von Si-E-Bindungen, wenn E ein Element der vierten Hauptgruppe (hauptsächlich C oder Si) ist, da das Interesse an der Herstellung oder Modifizierung von Polymeren mit Si-E-Bindungen zunimmt.

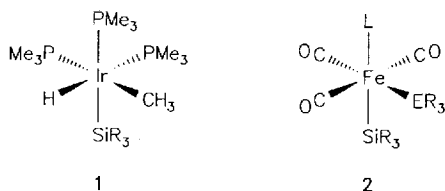
In katalytischen Reaktionen können Silicium-Element-Bindungen hauptsächlich nach zwei Mechanismen gebildet oder

gespalten werden: σ -Bindungs-Metathese^[1] und reduktive Eliminierung/oxidative Addition. Letzterer Reaktionstyp wurde für C-C-, C-H-, C-Halogen-Bindungen in der metallorganischen Chemie gut untersucht, da er ein Schlüsselschritt bei vielen katalytischen Reaktionen ist. Im Vergleich dazu ist über die oxidative Addition und reduktive Eliminierung von Silicium-Element-Bindungen, mit Ausnahme von Si-H-Bindungen, überraschend wenig bekannt.

Es gibt nur wenige Beispiele für reduktive Eliminierungen von Si-C- oder Si-Si-Bindungen aus isolierten Komplexen. Ein soeben veröffentlichter Artikel von Milstein et al.^[2] und frühere Untersuchungen an einem verwandten Komplex^[3] liefern neue Erkenntnisse für die Beantwortung der noch offenen Frage, unter welchen Bedingungen ein bestimmter Komplex derartige Eliminierungen eingeht. Die Komplexe **1** sind eine äußerst interessante Verbindungsklasse, da aus ihnen im Prinzip H–CH₃, H–SiR₃ oder H₃C–SiR₃ abgespalten werden kann. Das Eliminierungsverhalten hängt sehr stark von den elektronischen Eigenschaften des SiR₃-Liganden ab. Während das Si(OEt)₃- und das SiPh₃-

[*] Prof. Dr. U. Schubert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

Derivat beim Erhitzen ausschließlich CH_4 freisetzen, entsteht aus dem SiEt_3 -Derivat CH_4 und MeSiEt_3 im Verhältnis 4:1^[2]. Die analoge Rh-Verbindung (die nur als Zwischenstufe gebildet wird) reagiert ähnlich^[3]. Das unterschiedliche Verhalten wurde auf die unterschiedlich starken M-Si-Bindungen (M = Metall) zurückgeführt. Elektronenschiebende Gruppen am Siliciumatom schwächen die M-Si-Bindung, so daß die Si-C-Eliminierung mit der C-H-Eliminierung konkurrieren kann. Interessanterweise wird keine H-SiR₃-Eliminierung gefunden.

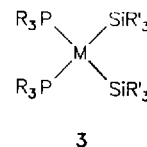


Bei der Untersuchung der reduktiven Eliminierung von $\text{R}_3\text{E}-\text{SiR}_3$ aus den Komplexen **2** (E = C, Si, Sn; L = CO, PPh₃) wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet^[4]. Die ER_3 -Gruppe hat einen sehr ausgeprägten Einfluß auf die Art der entstehenden Produkte. Eine reduktive Eliminierung wurde nur bei den Alkyl(silyl)-Derivaten *mer*-[(CO)₃LF₂(CH₃)ER₃] (E = Si) beobachtet. Das Reaktionsverhalten der entsprechenden Bis(silyl)- (E = Si) oder Silyl(stannyl)-Komplexe (E = Sn) ist wesentlich komplizierter. In Abhängigkeit von den Substituenten am Siliciumatom und den Liganden L wurde eine Vielfalt von Produkten gebildet, jedoch nie das Produkt einer reduktiven Eliminierung. Disiloxane oder Siloxystannane waren neben verschiedenen Metallkomplexen die einzigen Organosiliciumprodukte, wobei deren Sauerstoffatom aus einem der CO-Liganden stammt.

Eine kürzlich durchgeführte ab-initio-MO-Studie, in der oxidative Additionen (als Rückreaktion der reduktiven Eliminierung) von C-H-, C-C- und Si-E-Bindungen (E = H, C, Si) an $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ verglichen wurden^[5], gibt Einblick in die Energetik derartiger Reaktionen, so daß möglicherweise einige der zuvor geschilderten Beobachtungen erklärt werden können. Aus den Bindungsenergien läßt sich ableiten, daß diese Reaktionen (für die Wasserstoff-substituierten Verbindungen) in der Reihenfolge Si-Si > Si-H > Si-C > C-C > C-H weniger exotherm werden. Im Unterschied dazu steigt die Aktivierungsenergie in der Reihenfolge Si-H < Si-Si < C-H ≈ Si-C ≪ C-C. Bei der oxidativen Addition einer Si-H-Bindung kann wegen des sphärischen Valenzorbitals des H-Atoms die Pt-H-Bindung gebildet werden, ohne daß zuvor die Si-H-Bindung vollständig bricht. Deshalb weist diese Reaktion nur eine kleine Aktivierungsbarriere auf. Die oxidative Addition von Si-Si-Bindungen ist zwar viel exothermer, die Aktivierungsenergie jedoch viel höher, da die Struktur von $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ im Übergangszustand relativ zum unkoordinierten Zustand verzerrt ist. Um mit dem Metallatom eine Wechselwirkung eingehen zu können, muß die SiH_3 -Gruppe die Ausrichtung ihres sp^3 -Valenzorbitals verändern.

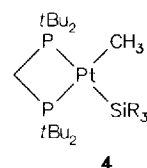
Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß Disilan-Eliminierungen nur dann ablaufen, wenn alternative Reaktionen mit niedrigerer Aktivierungsenergie oder thermodynamisch günstigeren Produkten unterdrückt werden. Es ist offensichtlich, daß der zu Sauerstoff-haltigen Produkten führende Reaktionsweg unterbunden

werden kann, wenn man Komplexe ohne CO-Liganden einsetzt. Tatsächlich wurden reduktive Eliminierungen von Disilanen bei einigen CO-freien Komplexen beobachtet. In Komplexen des Typs **3** (M = Pd, Pt) werden die Eliminierungen in vorhersagbarer Weise von der Art des Metallzentrums und der Liganden beeinflusst: Liganden mit stärkeren Elektronendonator-Eigenschaften und/oder geringerem Platzbedarf führen zu thermisch stabileren Bis(silyl)-Komplexen **3**, beispielsweise *cis*-[(R₃P)₂Pt(SiMe₂Ph)₂], d. h. zu Komplexen, die eine geringere Neigung zur reduktiven Eliminierung des Disilans zeigen^[6]. Die entsprechenden Palladiumkomplexe, z. B. *cis*-[(MePh₂P)₂Pd(SiHPh₂)₂], sind erwartungsgemäß labiler als die Platinkomplexe und zersetzen sich leicht unter Eliminierung des Disilans $\text{HPh}_2\text{Si}-\text{SiPh}_2\text{H}$ ^[7]. Die Eliminierung von MeSiPh_2H aus [(MePh₂P)₂Pd(Me)SiHPh₂] wurde ebenfalls beobachtet^[7].

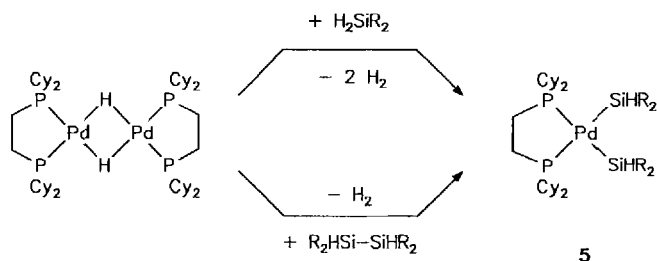


Es gibt nur wenige Beispiele für die Bildung stabiler Metallkomplexe durch oxidative Addition von Si-C- oder Si-Si-Bindungen. Die Herstellung von Bis(silyl)- oder Alkyl(silyl)-Komplexen durch solche Reaktionen ist nicht nur eine Frage der Bindungsaktivierung, sondern auch der Stabilisierung der erhaltenen Komplexe im Hinblick auf die reduktive Eliminierung. Elektronische und sterische Faktoren, die die reduktive Eliminierung erleichtern, erschweren oxidative Additionen, und umgekehrt. Oxidative Additionen werden durch schwere Übergangsmetalle (die leichter zu oxidieren sind), durch eine hohe Elektronendichte am Metallzentrum und durch sterisch anspruchsvolle Hilfsliganden begünstigt. Darüber hinaus werden oxidative Additionen von Organosiliciumverbindungen auch durch elektronegative Substituenten am Siliciumatom gefördert. Es ist daher nicht überraschend, daß bei fast allen durch oxidative Addition von Disilanen gebildeten stabilen Bis(silyl)-Komplexen halogenierte Disilane eingesetzt wurden^[8].

Es gibt zusätzliche Möglichkeiten, oxidative Additionen von Si-E-Bindungen zu erleichtern. Hofmann et al. erzeugten den 14-Elektronen-Komplex [(dtbpm)Pt] (dtbpm = *t*Bu₂PCH₂P*t*Bu₂), in dem wegen des kleinen P-Pt-P-Winkels relativ zu den entsprechenden Komplexen mit linearen Phosphanliganden [(R₃P)₂Pt] die Gesamtenergie erhöht und die Grenzorbitale verändert sind. Mit dem „heißen“ (dtbpm)Pt-Komplex wird die Aktivierung von Si-C-Bindungen unter milden Bedingungen möglich. Die Komplexe **4** (SiR₃ = SiMe₃, Si₂Me₅, SiMe₂OSiMe₃) wurden bei Raumtemperatur aus den entsprechenden Methylsilanen erhalten^[9]. Im Lichte der oben erwähnten energetischen Aspekte ist es ziemlich überraschend, daß bei der Reaktion mit Si₂Me₆ ausschließlich die Si-C-Bindung, nicht aber die Si-Si-Bindung ans Metall addiert wurde.



Die Verzerrung der Struktur des Metallkomplexfragments war auch für die Stabilisierung von Bis(silyl)-Palladiumkomplexen im Hinblick auf reduktive Eliminierungen erfolgreich. Anders als die Komplexe [(MePh₂P)₂Pd(SiHPh₂)₂] mit nichtchelatisierenden Phosphanliganden sind die Bis(silyl)-Komplexe [(dcpe)Pd(SiHR₂)₂] **5** (dcpe = Cy₂PCH₂CH₂PCy₂) sehr stabil und konnten sogar durch oxidative Addition von HR₂Si-SiR₂H an [(dcpe)Pd]₂(μ-H)₂ hergestellt werden^[10].



Bereits in den siebziger Jahren erhielten Lappert et al.^[11] und Sakurai et al.^[12] 1-Sila-2-ferracyclopentane bzw. 1,3-Disila-2-ferracyclopentene durch Insertion von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in die Si-C-Bindung von Silacyclobutanen bzw. die Si-Si-Bindung von 1,2-Disilacyclobutenen. C. S. Liu et al. entwickelten durch Umsetzung von 3-*tert*-Butyl-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-disilacyclobutenen mit einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen eine reichhaltige Chemie^[13]. Die oxidative Addition der Si-Si-Bindung ist dabei oft der erste Reaktionsschritt. Die Reaktivität von Si-C- oder Si-Si-Bindungen ist in den viergliedrigen Ringen durch die Ringspannung erhöht. Die Stabilität der oxidativen Additionsprodukte ist hoch, da die reduktive Eliminierung sehr ungünstig ist.

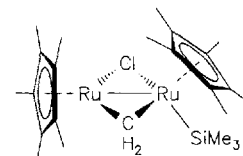
Eine letzte Möglichkeit, oxidative Additionen zu begünstigen, besteht in der Nutzung des Chelat-Effekts. Beispielsweise führt die oxidative Addition der Si-H-Bindung in $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H}$ zu Komplexen mit Phosphinoalkylsilyl-Chelatliganden, in denen die reduktive Eliminierung der $\text{R}_3\text{Si-H}$ -Bindung nicht durch die Entropie begünstigt ist wie in den entsprechenden nicht-chelatisierten Komplexen^[14]. Der Chelat-Effekt könnte sicher auch die oxidative Addition anderer Bindungen an Übergangsmetallzentren erleichtern. Dies wurde kürzlich für Sn-C-Bindungen gezeigt^[15], für Si-C- oder Si-Si-Bindungen gibt es jedoch noch kein Beispiel.

Die Möglichkeiten, oxidative Additionsreaktionen von Si-E-Bindungen durch die Art des Komplexfragments und damit auch die Stabilität von Metallkomplexen hinsichtlich reduktiver Eliminierungen zu beeinflussen, sind im Prinzip bekannt. Die meisten dieser Parameter verändern aber auch das Additionsverhalten anderer Gruppen in den Reaktanten (z.B. C-C- oder C-H-Bindungen). Die zukünftige Herausforderung liegt in der Kontrolle der Selektivität, um oxidative Additionen (reduktive Eliminierungen) von Si-E-Bindungen besser vorhersagbar zu machen. In den meisten der bekannten Fälle verläuft die Reaktion nur in einer Richtung, d. h. oxidative Addition oder reduktive Eliminierung der Si-E-Einheit. Bei der Untersuchung der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung von Si-H-Bindungen waren reversible Reaktionen für ein besseres Verständnis der Mechanismen sehr hilfreich. Es wäre nützlich, solche Reaktionen auch für Si-E-Bindungen zu finden.

In diesem Zusammenhang ist die kürzliche Beobachtung einer reversiblen C-Si-Bindungsspaltung in einem zweikernigen Komplex bemerkenswert. Die Umsetzung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ergab den Komplex 6. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt

werden, daß die SiMe_3 -Gruppe reversibel an das Methylen-Kohlenstoffatom unter Rückbildung der Si-C-Bindung wandert. Rückbildung der Si-C-Bindung wurde auch durch Umsetzung mit PMe_3 , CO oder F_3CCOOH erreicht^[16].

Die intramolekulare Aktivierung von Si-E-Bindungen in Metallkomplexen ist ein noch wenig entwickeltes Gebiet. Für die Zukunft werden rasche Fortschritte vorhergesagt, da die bekannten Beispiele in spektakulärer Weise zeigen, wie relevant diese Reaktionen für katalytische Prozesse sind.



6

Während das oben aufgeführte Beispiel das einzige für eine intramolekulare Si-C-Aktivierung ist, gibt es mittlerweile genügend Hinweise darauf, daß Si-Si-Bindungen sowohl in α - als auch in β -Position relativ zum Metallzentrum aktiviert sind. Verschiedene Gruppen haben gezeigt, daß Disilanyl-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}-\text{SiR}_2\text{SiR}_3]$ unter intermediärer Bindung von Silyl(silylen)-Komplexen $[\text{L}_n\text{M}(=\text{SiR}_2)\text{SiR}_3]$ umlagern, wenn L_nM ein elektronisch ungesättigtes Metallkomplexfragment ist^[17]. Eine entsprechende Spaltung der β -Si-Si-Bindung wurde auch für die Umlagerung von Komplexen des Typs $[\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{SiR}_3]$ postuliert^[18]. Es wird angenommen, daß durch SiR_3 -Wanderung Silyl(silen)-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_3)(\eta^2\text{-SiR}_2\text{CH}_2)]$ als Zwischenstufen gebildet werden. Alle Befunde deuten darauf hin, daß α -Si-Si-Bindungen aktivierter sind als β -Si-Si-Bindungen und β -Si-Si-Bindungen aktivierter als α -Si-C-Bindungen.

- [1] H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.
- [2] M. Aizenberg, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 317.
- [3] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017.
- [4] K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Kronic-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, *3*, 1325; U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1079; U. Schubert, M. Knorr, C. Strasser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 75.
- [5] S. Sakaki, M. Ieki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373.
- [6] T. Kobayashi, T. Hayashi, H. Yamashita, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 1411.
- [7] U. Schubert, C. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *383*, 165.
- [8] Beispielsweise: T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *Organometallics* **1982**, *1*, 564; T. R. Bierschenk, M. A. Guerra, T. J. Juhlke, S. B. Larson, R. J. Lagon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4855.
- [9] P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880.
- [10] Y. Pan, J. T. Mague, M. J. Fink, *Organometallics* **1992**, *11*, 3495.
- [11] C. S. Cundy, M. F. Lappert, J. Dubac, P. Mazerolles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 910; C. S. Cundy, M. F. Lappert, *ibid.* **1976**, 665.
- [12] H. Sakurai, T. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C43.
- [13] Beispielsweise: C. Y. Huang, C. S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 353; K. M. Horng, S. L. Wang, C. S. Liu, *Organometallics* **1991**, *10*, 631.
- [14] Aktuelle Veröffentlichung: S. L. Grundy, R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, M. A. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3333.
- [15] C. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2181; U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics* **1992**, *11*, 3165.
- [16] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3022.
- [17] K. H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias, S. Vincenti, *Organometallics* **1986**, *5*, 1056; H. Tobita, K. Ueno, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 315; A. Haynes, M. W. George, M. T. Haward, M. Poliakoff, J. J. Turner, N. M. Boag, M. Green, *ibid.* **1991**, *113*, 2011; H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, *11*, 3227; M. J. Michalczyk, C. A. Recatto, J. C. Calabrese, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7955.
- [18] K. H. Pannell, T. Kobayashi, R. N. Kapoor, *Organometallics* **1992**, *11*, 2229.