

## Selektive Alkylierungen

Neuer Hydrosilylierungsmechanismus –  
neue präparative Möglichkeiten

Henri Brunner\*

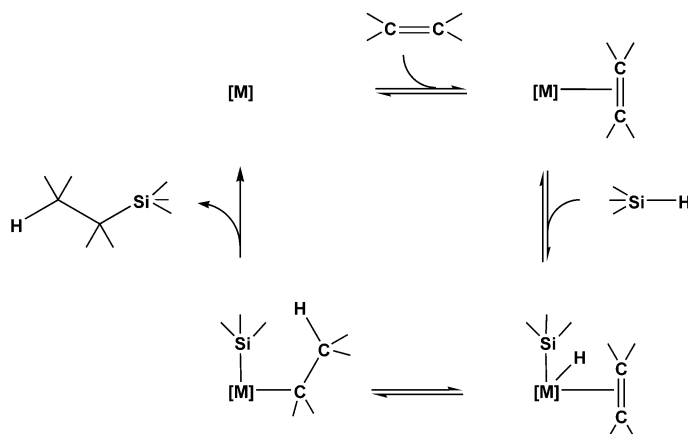
## Stichwörter:

Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen ·  
Reaktionsmechanismen · Silylenkomplexe

Die Si-H-Bindung ist polar, lang und schwach und deshalb sehr reaktiv. Ihre Addition an eine Doppelbindung (Hydrosilylierung) ist eine wichtige Reaktion, nicht nur in der Organosiliciumchemie, sondern auch in der organischen Synthese, der Dendrimer- und der Polymerchemie. Es handelt sich um eine katalytische Reaktion, für die eine große Vielfalt von Katalysatoren zur Verfügung steht. Sie kontrollieren die Regio- und Stereoselektivität einschließlich der Enantioselektivität. Die meisten Katalysen folgen dem etablierten Chalk-Harrod-Mechanismus<sup>[1]</sup> oder einer seiner Varianten,<sup>[2]</sup> die zu einer *cis*-Addition der Si-H-Bindung an das Alken führen.

Im klassischen Chalk-Harrod-Mechanismus der Olefinhydrosilylierung addiert sich eine Si-H-Bindung oxidativ an das Metallatom eines Olefinkomplexes (Schema 1). Verschiebung des Hydridliganden zum koordinierten Olefin ergibt das Silyl-Alkyl-Intermediat, das in einer reduktiven Eliminierung die Si-C-Bindung des Produkts bildet. Normalerweise sind Katalysen nach Chalk-Harrod-Mechanismen von einer Isomerisierung und Umverteilung von Deuteriummarkierungen begleitet.

Übergangsmetallsilylen-Komplexe, die Analoga der Carbenkomplexe, sind seit langer Zeit bekannt,<sup>[3,4]</sup> und doch enthält kein akzeptierter Hydrosilylierungsmechanismus ein Silyleninterme-



Schema 1. Klassischer Chalk-Harrod-Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen.

diat – wenngleich solche Vorschläge gelegentlich gemacht wurden.<sup>[5–7]</sup> In einer neuen Publikation präsentieren Tilley und Glaser einen katalytisch aktiven Silylenkomplex, dessen Si-H-Bindung an Olefine addiert.<sup>[8]</sup> Diese Katalyse ermöglicht eine neue selektive Reaktion, die Monoalkylierung monosubstituierter Silane  $\text{RSiH}_3$ .

Der Katalysator für diesen speziellen Typ Hydrosilylierung ist der basenstabilisierte Silylenkomplex  $[\text{Cp}^*(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\text{Ph}\cdot\text{Et}_2\text{O}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), in dem der Ether nur locker gebunden ist. Er wird aus dem 16-Elektronen-Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{RuCl}]$  präpariert, der bereitwillig  $\text{PhSiH}_3$  unter Bildung von  $[\text{Cp}^*(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})\text{SiH}_2\text{Ph}]$  addiert.<sup>[9]</sup> In dieser oxidativen Addition wird das erste Wasserstoffatom des Silans  $\text{PhSiH}_3$  vom Siliciumatom abgespalten und auf das Metallatom übertragen. Behandlung mit  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\cdot 3\text{Et}_2\text{O}$  abstrahiert das Halogen und in einer  $\alpha$ -Eliminierung in Bezug auf den Silylsubstituenten  $\text{SiH}_2\text{Ph}$  entsteht der eigentliche Kataly-

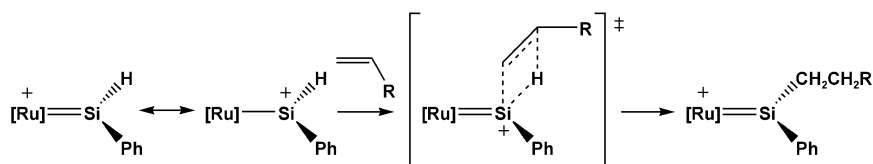
sator  $[\text{Cp}^*(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{H})_2\text{Ru}=\text{Si}(\text{H})\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ . In dieser  $\alpha$ -Eliminierung wird das zweite Wasserstoffatom von Si zu Ru verschoben, sodass nur ein einziges Wasserstoffatom am Siliciumatom verbleibt – eine wichtige Voraussetzung für die Selektivität der katalytischen Monoalkylierung von Silanen  $\text{RSiH}_3$ . Kürzlich wurde über einen Vergleich von Silylkomplexen  $[(\text{P-P})\text{Pt-SiHR}_2]$  und den isomeren Hydridosilylen-Komplexen  $[(\text{P-P})\text{HPT}=\text{SiR}_2]$  auf der Basis von DFT-Rechnungen berichtet.<sup>[10]</sup>

Für die Katalyse wird eine Lösung des Katalysators in Dichlormethan mit einem 50fachen Überschuss von 1-Hexen und  $\text{PhSiH}_3$  umgesetzt. In einer sauberen Reaktion bildet sich das Silan  $\text{Ph}(\text{Hex})\text{SiH}_2$  ( $\text{Hex} = n\text{-Hexyl}$ ) als einziges Silicium-haltiges Produkt. Zu einer „Überreaktion“ zu  $\text{Ph}(\text{Hex})_2\text{SiH}$  und  $\text{Ph}(\text{Hex})_3\text{Si}$  kommt es nicht. Auch die Olefine Ethen, Cyclohexen, Styrol und 1-Methylcyclohexen wurden mit  $\text{PhSiH}_3$  getestet. Das letztgenannte Substrat, ein trisubstituiertes Olefin, führte zum Produkt  $(\pm)\text{-trans-1-}$

\* Prof. Dr. H. Brunner  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 941-943-4439  
E-mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

Ph<sub>2</sub>HSi-2-Methylcyclohexen, was belegt, dass Si-H *cis* an das Olefin addiert. Die Kombination von HexSiH<sub>3</sub> mit 1-Hexen ergab HexSiH<sub>2</sub>. Bemerkenswert ist, dass alle Reaktionen auf der Stufe der Monoalkylierung stehen bleiben. Die mit substituierten Olefinen erhaltenen Produkte beweisen, dass die Addition ausschließlich im Sinne einer Anti-Markownikow-Addition erfolgt. Dies ist für Hydrosilylierungsreaktionen ungewöhnlich.

Schema 2 zeigt den Katalysezyklus für den neuen Reaktionstyp. Der erste Schritt ist die oxidative Addition von PhSiH<sub>3</sub> an das ungesättigte Fragment [Ru] (= [Cp\*(PiPr<sub>3</sub>)Ru]<sup>+</sup>). Dann erzeugt eine  $\alpha$ -Eliminierung das Silylenintermediat. Der nächste Schritt ist die Olefininsertion in die Si-H-Bindung des Silylenliganden. In dieser irreversiblen Reaktion wird der neue Alkylsubstituent gebildet. Die Irreversibilität der Olefininsertion in die Si-H-Bindung des Silylenintermediats folgt aus der Beobachtung, dass die Reaktion von PhSiH<sub>3</sub> mit [D<sub>4</sub>]Ethen im Überschuss zu PhH<sub>2</sub>SiCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>H als einzigem Isotopomer führt. Reversibilität dieses Inversionsschritts – normal für Chalk-Harrod-Hydrosilylierungen – würde zu einer Umverteilung der Deuteriummarkierung führen. Dies wird nicht beob-



**Schema 3.** Übergangszustand bei der Hydrosilylierung von Olefinen ([Ru] = [Cp\*(PiPr<sub>3</sub>)Ru]<sup>+</sup>).

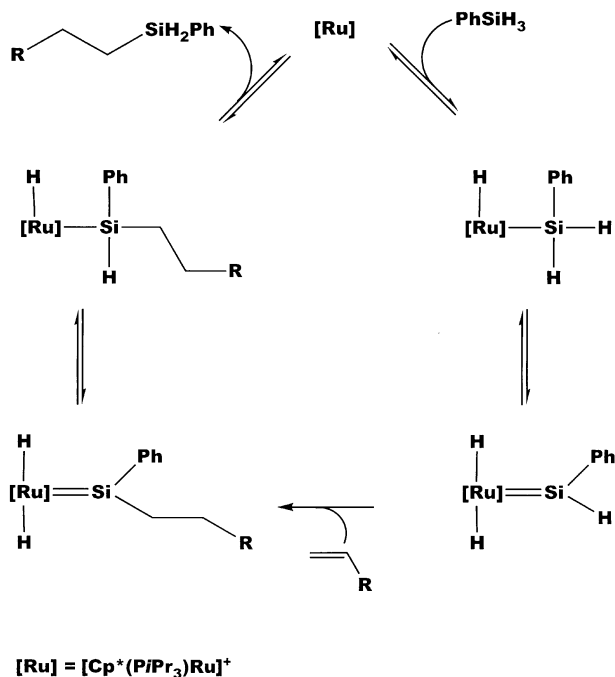
achtet. In den abschließenden Schritten regeneriert die Umkehrung der  $\alpha$ -Eliminierung den Silylsubstituenten SiH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R)Ph, und eine reduktive Eliminierung entfernt das monoalkylierte Silan SiH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R)Ph aus dem Komplex.

Die selektive Monoalkylierung und die Anti-Markownikow-Regiochemie sind Konsequenzen des Reaktionsmechanismus, der einen viergliedrigen Übergangszustand aus der Si-H-Bindung der Ru=Si(H)Ph-Gruppe und dem olefinischen Substrat durchläuft (Schema 3). Ein solcher Übergangszustand entspricht dem der Bildung der B-C-Bindung in der Hydroborierung von Alkenen.<sup>[11,12]</sup> Im Unterschied zum vierfach koordinierten Siliciumatom in einem Silylkomplex ähnelt das dreifach koordinierte kationische Siliciumzentrum in einem Silylenkomplex ja auch einem monomeren Boran. Anti-Markownikow-Regiochemie ergibt sich,

weil das Olefin seine großen Substituenten vom Metallfragment abwendet (Schema 3).

Die Selektivität der Monoalkylierung beruht darauf, dass im Silylenkatalysator nur noch eine Si-H-Bindung übrig ist, denn zwei der Wasserstoffatome des Reaktanten PhSiH<sub>3</sub> „parken“ am Metallzentrum und binden erst nach der Olefininsertion wieder an das Siliciumatom. Dabei wird mit 1-Hexen als Substrat das Produkt Ph(Hex)SiH<sub>2</sub>, oder aber allgemein R(R')SiH<sub>2</sub> eliminiert. Verbindungen des Typs R(R')SiH<sub>2</sub> sind keine Substrate für eine Alkylierung, da beide Wasserstoffatome in der oxidativen Addition und der  $\alpha$ -Eliminierung, den einleitenden Schritten des Katalysezyklus, verlorengehen und somit keine Si-H-Bindung im Silylenintermediat für die Olefininsertion mehr vorhanden ist – der Schlüssel für die Selektivität dieser Monoalkylierung.

Die Monosubstitution von trifunktionellen Molekülen wie RSiH<sub>3</sub> ist im Allgemeinen problematisch. Bis zu einem gewissen Grad kann die Bildung von Nebenprodukten durch Di- und Trisubstitution durch die Stöchiometrie und durch Substituenteneffekte unterdrückt werden. In der hier beschriebenen Monoalkylierung von monosubstituierten Silanen wird dieses Ziel elegant über den Mechanismus erreicht, wenngleich das neue Katalysesystem noch nicht perfekt ist. Die Vorschriften arbeiten mit niedrigen Substrat-Katalysator-Verhältnissen, und die Ausbeuten sind nicht quantitativ. Dies ist wahrscheinlich der Bildung von Silylenspezies zuzuschreiben, die keine Si-H-Bindungen enthalten und damit die Konzentration des eigentlichen Katalysators vermindern.



**Schema 2.** Katalysezyklus der Hydrosilylierung von Olefinen nach Tilley und Glaser.<sup>[8]</sup>

- [1] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- [2] S. B. Duckett, R. H. Perutz, *Organometallics* **1992**, 11, 90.

- [3] M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.* **2003**, 493.  
 [4] H. Ogino, *Chem. Rec.* **2002**, 2, 291.  
 [5] L. S. Chang, J. Y. Corey, *Organometallics* **1989**, 8, 1885.  
 [6] M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213.  
 [7] H. K. Sharma, K. H. Pannell, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351.  
 [8] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13640.  
 [9] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 278.  
 [10] M. Besora, F. Maseras, A. Lledós, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7105.  
 [11] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1972**.  
 [12] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4074.






## Erlebnis Wissenschaft

- spannend wie Krimis
- bildend wie Lehrbücher
- faszinierend wie Romane




Manfred Reitz

**Auf der Fährte der Zeit**  
Mit naturwissenschaftlichen Methoden vergangene Rätsel entschlüsseln

Mai 2003. 329 S. mit 58 Abb. Geb.  
€ 24,90/Sfr 38,-. ISBN 3-527-30711-7

Abenteuerliche Rezepturen aus Fliegenkot und Mohn, so und ähnlich sahen Behandlungsmethoden alt-ägyptischer Ärzte aus. Was auf den ersten Blick wie Quacksalberei oder dubiose Magie wirkt, offenbart auf den zweiten Blick profundes Wissen über damals schon bekannte Wirkungen von Kortison und Morphinum. M. Reitz beschreibt in diesem unterhaltsamen Buch, wie die Interaktion von Geschichts- und Naturwissenschaft zu verblüffenden Erkenntnissen in der Geschichtsforschung führt.

Oliver Morsch

**Licht und Materie**  
Eine physikalische Beziehungsgeschichte

Mai 2003. 280 S. mit 57 Abb. Geb.  
€ 24,90/Sfr 38,-. ISBN 3-527-30627-7

Wer hätte gedacht, dass Licht nicht nur wärmen, sondern auch kühlen kann? Oder dass man mit gebündeltem Licht nicht nur Löcher ins Papier brennen, sondern auch ganz winzig kleine, einzelne Atome festhalten kann? Oliver Morsch, Physiker und Wissenschaftsjournalist, zeigt Ihnen in diesem kurzweiligen und sehr verständlich geschriebenen Buch, dass viele heutige Errungenschaften und zukünftige Technologien auf den Erkenntnissen der Atomphysik beruhen. Viel Spaß beim Lesen!

Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland

**www.wiley-vch.de**

WILEY-VCH · Postfach 101161 · D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 6201-60 61 84 · service@wiley-vch.de



**WILEY-VCH**

55413062\_111

