

1,4-Hydrosilylierung von Pyridin mit einem Rutheniumkatalysator: eine neue Reaktion und ihr Mechanismus**

Kohtaro Osakada*

Homogene Katalyse · Hydrosilylierungen · Pyridine · Ruthenium

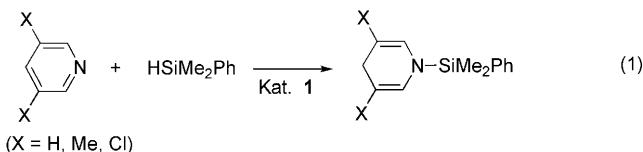
Die Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen ist das gängigste Verfahren, um Siliciumfunktionalitäten in organische Substrate einzuführen. Komplexe verschiedener Übergangsmetalle werden zur homogenkatalysierten Hydrosilylierung von C=C- und C=O-Bindungen eingesetzt,^[1] über die Hydrosilylierung von C=N-Bindungen wurde jedoch bis vor kurzem deutlich seltener berichtet als über die entsprechende Reaktion von C=O-Bindungen. In den vergangenen 15 Jahren wurden katalytische Additionen von Si-H-Gruppen an primäre oder sekundäre Organosilane oder von Polymethylhydrosiloxanen (PMHS) an Imine in Gegenwart von Komplexen früher und später Übergangsmetale (einschließlich Ti,^[2] Re,^[3] Ru,^[4] Rh^[5] und Ir^[6]) sowie von Cu-^[7] und Zn-Komplexen^[8] beschrieben. Weil Imine nicht unter milden Bedingungen zu den Aminen hydriert werden können, bietet sich die Hydrosilylierung prochiraler Imine mit anschließender Hydrogenolyse der dabei gebildeten N-Si-Bindung als Alternative für die Umwandlung prochiraler Imine in optisch aktive Amine an.

Nikonov et al. von der Brock University wählten kürzlich den kationischen Rutheniumkomplex $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{P})\text{Ru}(\text{NCMe})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (**1**; Cp = Cyclopentadienyl) als Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen und Nitrilen.^[9] Dieser Katalysator wandelt aliphatische wie aromatische Nitrile hoch chemoselektiv in die N-Silylimine oder – durch doppelte Hydrosilylierung – in die N,N-Disilylamine um, wobei das Produkt durch die Reaktionsbedingungen bestimmt wird. Der jüngste Beitrag dieser Arbeitsgruppe zur katalytischen Hydrosilylierung von Pyridin bildet die Grundlage dieses Highlights.^[10]

Pyridin und seine Derivate mit Chlor- und Methylsubstituenten in 3- und 5-Stellung werden durch HSiMe_2Ph in Gegenwart von **1** (2–5 Mol-% bezogen auf das Substrat) zu den N-Silyl-4-hydropyridinen hydrosilyliert [Gl. (1)]. Die Reaktionen sind bei Raumtemperatur nach einigen Stunden beendet.

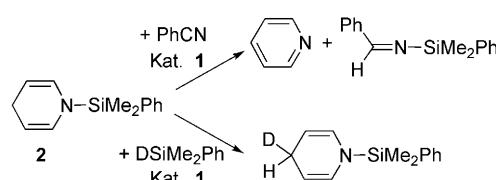
[*] Prof. K. Osakada
Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology
R1-3 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503 (Japan)
Fax: (+81) 45-924-5224
E-Mail: kosakada@res.titech.ac.jp

[**] Der Autor dankt Dr. Makoto Tanabe für hilfreiche Diskussionen.



Die homogenkatalytische Hydrosilylierung von Pyridin mit $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ war bislang das einzige Beispiel eines solchen Prozesses;^[11] allerdings werden dazu größere Mengen an Titan-Katalysator (10 Mol-% bezogen auf das Substrat) und ein Erhitzen auf 80°C benötigt. Die 1,2-Addition der Si-H-Gruppe wurde durch Deuterierungsexperimente abgesichert, als Produkte wurden jedoch Tetrahydropyridine isoliert, die durch eine zusätzliche Hydrierung des Pyridinrings entstehen. Folglich läuft die Hydrosilylierung mit dem Ruthenium-Halbsandwichkomplex als Katalysator unter milder Bedingungen ab als die Titan-Komplex-katalysierte Reaktion, und außerdem unterscheidet sie sich von dieser hinsichtlich der Chemoselektivität.

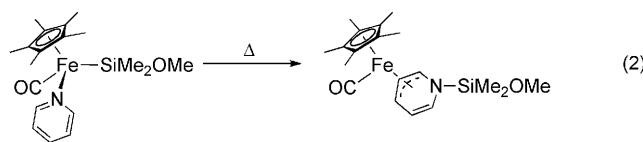
Die experimentellen Resultate dieses Beitrags geben auch interessante Einblicke in den Reaktionsmechanismus. Schema 1 fasst die Reaktionen zusammen, die N-Silyl-4-hydropyridin (**2**) unter Katalyse durch den Komplex **1** eingeht. **2** setzt PhCN in Gegenwart von **1** zu N-Silylphenylimin um, wobei es wieder in Pyridin umgewandelt wird (Schema 1, oben). Die Bildung dieser Produkte lässt sich durch eine formale Eliminierung von HSiMe_2Ph aus **2** und dessen Addition an die C≡N-Bindung von PhCN erklären. Beim Zusatz von 3,5-Lutidin zu **2** entsteht eine Gleichgewichtsmischung der 1,4-Addukte von Pyridin und 3,5-Lutidin. Diese Befunde sprechen für eine reversible Hydrosilylierung – ein Sachverhalt, auf den mechanistische Studien zur Hydrosilylierung bislang nicht im Detail eingegangen sind.^[12]



Schema 1. Reaktionen des Hydrosilylierungsprodukts **2** in Gegenwart von Katalysator **1**.

Hydrosilylierungen erzeugen zwei stabile chemische Bindungen: eine H-C- und eine X-Si-Bindung ($X = C, O, N$). Die umgekehrte Reaktion ist demnach als eine Aktivierung dieser Bindungen in den Produktmolekülen anzusehen. Nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus in seiner modifizierten Version für die Hydrosilylierung von Olefinen^[13] entspricht die Bindungsknüpfung einer Insertion der C=C-Bindung in eine M-H- oder M-Si-Bindung und der reduktiven Eliminierung des Produkts aus Alkyl(silyl)- oder Alkyl(hydrid)komplexen. Ob die jeweiligen Rückreaktionen, β -Wasserstoff- bzw. β -Silyl-Eliminierung und Spaltung der Si-C-Bindung durch oxidative Addition, auftreten können, hängt von der Natur des Metallzentrums und der Liganden ab. Für Metallorganiker sollten mechanistische Fragen zur Hydrosilylierung von Pyridin und der entsprechenden Rückreaktion unter Gesichtspunkten der mikroskopischen Reversibilität von Interesse sein.

Die Reaktion von DSiMe₂Ph mit **2** in Gegenwart des Katalysators ergibt *N*-Silyl-4-deuteriopyridin (Schema 1, unten), sodass man für die Hydrosilylierung insgesamt eine selektive und reversible 1,4-Addition vermuten kann. Tobita et al. testeten ein weiteres Gruppe-8-Übergangsmetall:^[14] Beim Erhitzen ihres Cyclopentadienyl(carbonyl)eisen-Komplexes, dessen 14-Elektronen-Fragment zusätzlich noch einen Silyl- und einen Pyridinliganden trug, erhielten sie einen Komplex, in dem ein *N*-Silylpyridin als π -Allylligand gebunden vorlag [Gl. (2)].



Ein ähnliches Intermediat könnte auch in der rutheniumkatalysierten 1,4-Addition der H-Si-Bindung an Pyridin auftreten. Nikonov und Mitarbeiter haben bereits über die Koordination von Organosilanen an kationische $\{Ru(Cp)(PR_3)\}$ - oder $\{Ru(Cp^*)(PR_3)\}$ -Fragmenten berichtet.^[15] Der Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung wird sicherlich durch eine detaillierte Studie dieser Komplexe in naher Zukunft aufgeklärt werden.

Der Chalk-Harrod-Mechanismus war lange das bevorzugte Modell für die Hydrosilylierung von Olefinen durch Komplexe später Übergangsmetalle. Im Jahr 2003 schlugen Tilley und Glaser einen neuartigen Mechanismus vor, der die Insertion eines Olefins in die Si-H-Bindung eines intermediären Silylenkomplexes vorsah. Die Grundlage hierfür liefert die Ergebnisse einer detaillierten Untersuchung der Eigenschaften und katalytischen Aktivitäten von Rutheniumkomplexen.^[16] Weitere Studien könnten zu einem neuen Mechanismus der Hydrosilylierung oder einem neuen Katalysemodus hinführen.^[17]

Eingegangen am 27. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 24. Februar 2011

[1] a) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407; b) H. Brunner, W. Zettmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*

with Transition Metal Compounds, VCH, Weinheim, **1993**; c) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 29.

- [2] a) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784–6785; b) X. Verdaguer, U. E. W. Lange, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1174–1178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1103–1107; c) M. C. Hansen, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 713–715; d) J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 767–774.
- [3] K. A. Nolin, R. W. Ahn, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12462–12463.
- [4] a) Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1998**, *17*, 3420–3422; b) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425–3428.
- [5] a) N. Langlois, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4865–4868; b) O. Niyomura, T. Iwasawa, N. Sawada, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji, *Organometallics* **2005**, *24*, 3468–3475.
- [6] I. Takei, Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, *18*, 2271–2274.
- [7] B. H. Lipshutz, H. Shimizu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2278–2280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2228–2230.
- [8] B.-M. Park, S. Mun, J. Yun, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1029–1032.
- [9] a) D. V. Gutsulyak, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950–5951; b) D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7715–7718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7553–7556.
- [10] D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387.
- [11] L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314–3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126–3129.
- [12] Auf ein experimentelles Resultat, das für eine reversible Reaktion spricht, wurde in dem Beitrag zur titankatalysierten Hydrosilylierung von Pyridin (Lit. [11]) nicht ausdrücklich hingewiesen. Die Autoren beobachteten bei der Reaktion von PhMeSiD₂ mit Pyridin in Gegenwart von [Cp₂TiMe₂] eine Deuterierung in 2- und 6-Stellung. Die Wasserstoffatome in 3-, 4- und 5-Stellung wurden in einem deutlich geringeren Ausmaß gegen SiH(D) ausgetauscht.
- [13] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21; b) M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345–358; c) S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7258–7265.
- [14] M. Iwata, M. Okazaki, H. Tobita, *Organometallics* **2006**, *25*, 6115–6124.
- [15] a) D. V. Gutsulyak, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2009**, *28*, 2655–2657; b) A. L. Osipov, S. M. Gerdov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2005**, *24*, 587–602; c) A. L. Osipov, S. F. Vyboishchikov, K. Y. Dorogov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2005**, 3349–3351; D. V. Gutsulyak, A. L. Osipov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.* **2008**, 6843–6850.
- [16] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640–13641.
- [17] Die Insertion von C=X-Bindungen ($X = C, N, O$) in die Si-H-Bindung anstelle der M-Si-Bindung des intermediären Silylenkomplexes wurde ebenfalls beschrieben: T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 220–223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 218–221; T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2176–2177.