

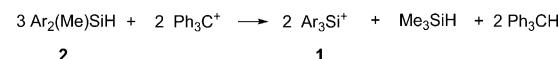
Ein neuer Syntheseweg für Triarylsilyliumionen und deren Anwendung in der Aktivierung von molekularem Wasserstoff**

André Schäfer, Matti Reißmann, Annemarie Schäfer, Wolfgang Saak, Detlev Haase und Thomas Müller*

Ein Jahrzehnt nach der erstmaligen Synthese und NMR-spektroskopischen Charakterisierung von Silyliumionen^[1,2] steht nun der vorteilhafte Einsatz der enormen Elektrophilie dieser Teilchen in der Synthese und Katalyse im Fokus des Interesses.^[3] Vor dem Hintergrund der beeindruckenden Erfolge des von den Arbeitsgruppen Stephan und Erker entwickelten und popularisierten Konzepts der frustrierten Lewis-Paare (FLPs)^[4] faszinierte uns der Gedanke, die enorme Lewis-Acidität von Silyliumionen, R_3Si^+ , für die Aktivierung kleiner Moleküle zu nutzen. Die Verwendung von Silyliumionen in der FLP-Chemie wird eine Steigerung der Reaktivität des FLP mit sich bringen, zudem kann eine Verschiebung des Reaktivitätsspektrums hin zu stärkeren Lewis-Säuren und schwächeren Lewis-Basen erwartet werden.^[5]

Die einzigen Beispiele für Triorganosilyliumsalze, in denen das Kation weder Wechselwirkungen zu Solvensmolekülen noch Anionen zeigt, sind Borate oder Carboranate des Trimesitylsilyliums (**1a**; Mesityl: 2,4,6-Trimethylphenyl) und des Tridurylsilyliums (**1b**; Duryl: 2,3,5,6-Tetramethylphenyl). Diese sterisch überfrachteten Silyliumionen wurden über Allylfragmentierungsreaktionen hergestellt.^[1] Die hohen sterischen Anforderungen, welche bei dieser Methode an die Vorstufen $Ar_3SiC_3H_5$ gestellt werden, führen zu Problemen bei der Synthese. Daher wurden zunächst Diaryl(methyl)silane $Ar_2(Me)SiH$ (**2**) als Ausgangsverbindungen in einer klassischen Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion eingesetzt, um Diaryl(methyl)silyliumionen oder ihre Solvenskomplexe zu erhalten.^[6] Überraschenderweise konnte unter diesen Bedingungen jedoch ein Substituentenaustausch beobachtet werden, bei dem Triarylsilyliumionen Ar_3Si^+ und Trimethylsilan, Me_3SiH , gebildet wurden (Schema 1). Dieser Befund eröffnet einen neuen, einfachen Synthesezugang zu Triarylsilyliumionen. Weiterhin konnte die erfolgreiche Anwendung dieser Triarylsilyliumionen in der Aktivierung von molekularem Wasserstoff demonstriert werden.

Die Reaktion von Dimesityl(methyl)silan (**2a**) mit einem Äquivalent $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ in Benzol bei Raumtemperatur



Schema 1. Synthese von Triarylsilyliumionen **1** ausgehend von Diaryl(methyl)silanen **2**. **a**: $Ar = 2,4,6$ -Trimethylphenyl (Mes); **c**: $Ar = 2,6$ -Dimethylphenyl (Xylyl); **d**: $Ar = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl (Tipp); **e**: $Ar = 2,3,4,5,6$ -Pentamethylphenyl (Pemp).

ergab eine zweiphasige Reaktionsmischung, die typisch für Lösungen der Salze des $[B(C_6F_5)_4^-]$ -Anions in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen der oberen, unpolaren Phase zeigten die vollständige Umsetzung des Ausgangssilans **2a** und die Bildung von Triphenylmethan, Ph_3CH . ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen der unteren, ionischen Phase deuteten auf die Bildung nur einer siliciumhaltigen Verbindung hin, die sich durch ein ^{29}Si -NMR-Signal bei sehr tiefem Feld ($\delta(^{29}Si) = 225.3$ ppm) auszeichnete. Diese chemische Verschiebung ist praktisch identisch mit dem Wert, der zuvor für Me_3Si^+ (**1a**; $\delta(^{29}Si) = 225.5$ ppm) berichtet wurde.^[1] Weitere Vergleiche der 1H - und ^{13}C -NMR-Daten mit Literaturwerten für **1a**^[1] bestätigten, dass ausschließlich Me_3Si^+ bei der Reaktion gebildet worden war.^[7] Interessanterweise zeigten die 1H - und die ^{13}C -NMR-Daten der ionischen Phase eindeutig die Anwesenheit von nicht umgesetztem Tritylkation an. Die Bildung von Trimesitylsilylium (**1a**) wurde weiter abgesichert durch die Derivatisierung mit $(nBu)_3SnH$ und den anschließenden Nachweis von Trimesitylsilan, Me_3SiH . Als einziges siliciumhaltiges Nebenprodukt der Reaktion wurde Trimethylsilan, Me_3SiH , in der unpolaren Phase nachgewiesen. Das Vorhandensein eines Überschusses an Tritylkation führte hierbei zur Ionisierung von Trimethylsilan und zur Isolierung von $[Me_3Si(C_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ in Form farbloser Kristalle aus Toluol.^[7]

Drei weitere Diaryl(methyl)silane **2c–e** wurden gefunden, die bei Reaktion mit Tritylkation bei Raumtemperatur Triarylsilyliumionen **1c–e** ergeben (Schema 1). Im Falle der Silane **2c** und **2e** war die Umsetzung nach 60 min vollständig, während im Fall des sterisch stärker gehinderten 2,4,6-Triisopropylphenyl(Tipp)-substituierten Silans **2d** erst nach 5 h vollständige Umsetzung erfolgt war. Die Identität der Kationen **1c–e** wurde durch ^{29}Si -, ^{13}C - und 1H -NMR-Spektroskopie bestätigt.^[7] Am deutlichsten wird die Bildung der Silyliumionen **1** durch die sehr stark tieffeldverschobene ^{29}Si -Resonanz des positiv geladenen Siliciumatoms belegt ($\delta(^{29}Si) = 216$ –230 ppm, Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen der Silyliumionen **1c–e** in den ^{29}Si -NMR-Spektren sind unabhängig von den verwendeten aromatischen Lösungsmitteln (Tabelle 1). Dies deutet darauf hin, dass es keine

[*] Dipl.-Chem. A. Schäfer, M. Sc. M. Reißmann, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak, D. Haase, Prof. Dr. T. Müller
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky-Straße 9–11, 26111 Oldenburg (Deutschland)
E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Mu-1440/7-1) unterstützt.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106582> zu finden.

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen der ^{29}Si -NMR-Signale für die Silyliumionen $\text{Ar}_2\text{Ar}'\text{Si}^+$ (1) und Ar_2EtSi^+ (4).^[a]

Vbdg.	Ar/Ar'	$\delta(^{29}\text{Si})$	Vbdg.	Ar/Ar'	$\delta(^{29}\text{Si})$
1a ^[b]	Mes/Mes	225.3	1d ^[b]	Tipp/Tipp	229.8
1a ^[c]	Mes/Mes	223.8	1e ^[b]	Pemp/Pemp	216.2
1a ^[d]	Mes/Mes	225.5	1f ^[b]	Mes/Tipp	217.0
1c ^[b]	Xylyl/Xylyl	229.9	4 ^[b]	Tipp	244.7

[a] Spektren aufgenommen bei 305 K. [b] In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. [c] In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. [d] In $[\text{D}_5]\text{Chlorbenzol}$.

signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Silyliumionen und Solvensmolekülen gibt. Im Fall der silylierten Areniumionen $[\text{R}_3\text{SiArH}]^+$ wird über signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den Benzenium- und den Toluiniumspezies von mehr als $\Delta\delta(^{29}\text{Si}) = 10$ ppm berichtet.^[8] Der Substituentenaustausch ist nicht auf Methylgruppen beschränkt. Beispielsweise wandelt sich Ethyl-dimesitylsilan 3(Ar=Mes) ebenfalls in glatt in das Trimesitylsilylium 1a um. Wenn allerdings das Ethylbis(triisopropylphenyl)silan 4(Ar=Tipp) als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde, konnte kein Substituentenaustausch beobachtet werden. Stattdessen wurde das Ethylbis(triisopropylphenyl)silyliumion 4 erhalten (Schema 2). In diesem Silyliumion 4 ist das Siliciumatom noch stärker entschirmt ($\delta(^{29}\text{Si}) = 244.7$ ppm), und ein $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-Spektrum belegt eindeutig die Anwesenheit der Aryl- und Ethylsubstituenten am zentralen Siliciumatom (Abbildung 1). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Bildung von Triarylsilyliumionen nach Schema 1 entscheidend von sterischen Effekten beeinflusst wird. Allerdings wird bei Arylsubstituenten, die kleiner als Xylylgruppen sind, keine Austauschreaktion durchlaufen. Beispielsweise ergibt Methylidiphenylsilan bei der Reaktion mit Tritylkation das entsprechende Areniumion $[\text{Ph}_2\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Dies wird durch eine ^{29}Si -NMR-Resonanz bei einer für Silyliumionen typischen Frequenz belegt ($\delta(^{29}\text{Si}) = 74.0$ ppm).^[8]

Das Triarylsilyliumborat 1 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und das Diaryl(ethyl)silyliumborat 4 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sind als Feststoffe bei Raumtemperatur für mehrere Wochen stabil. In aromatischen Lösungsmitteln setzt allerdings selbst bei -10°C langsame Zersetzung ein. Dies erschwert all unsere Versuche zur Kristallisation der Silyliumborate, da nur Zersetzungprodukte isoliert werden konnten, wie etwa perfluorierte Tetraarylborate der protonierten Arene. Beispielsweise wurde Mesitylenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur aus einer Benzollösung von 1a $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ isoliert.^[7]

Das Triarylsilyliumborat 1 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und das Diaryl(ethyl)silyliumborat 4 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sind als Feststoffe bei Raumtemperatur für mehrere Wochen stabil. In aromatischen Lösungsmitteln setzt allerdings selbst bei -10°C langsame Zersetzung ein. Dies erschwert all unsere Versuche zur Kristallisation der Silyliumborate, da nur Zersetzungprodukte isoliert werden konnten, wie etwa perfluorierte Tetraarylborate der protonierten Arene. Beispielsweise wurde Mesitylenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur aus einer Benzollösung von 1a $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ isoliert.^[7]

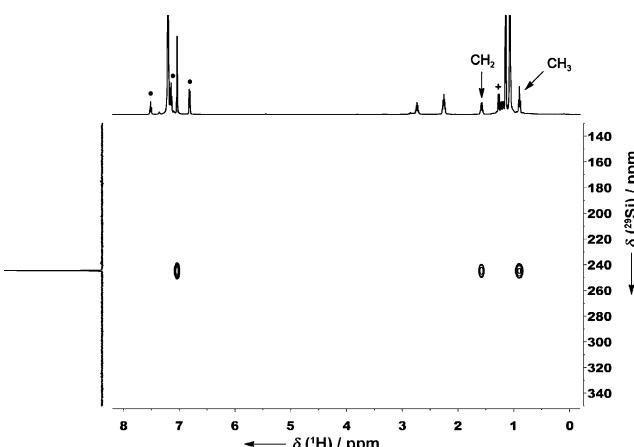
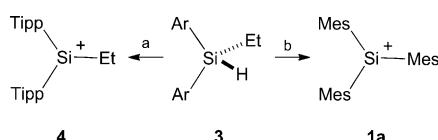


Abbildung 1: $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-Spektrum von 4 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 305 K (● nicht umgesetztes Ph_3C^+ , + TippH; siehe Abbildung S16 in den Hintergrundinformationen für eine detailliertere Darstellung).

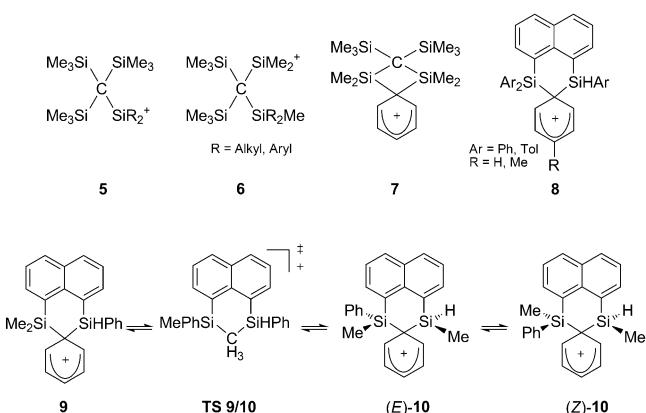


Schema 2: Hydridtransferreaktion von Diaryl(ethyl)silanen 3. a) Ph_3C^+ , Raumtemperatur, Benzol, Ar=Tipp; b) Ph_3C^+ , Raumtemperatur, Benzol, Ar=Mes.

244.7 ppm), und ein $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-Spektrum belegt eindeutig die Anwesenheit der Aryl- und Ethylsubstituenten am zentralen Siliciumatom (Abbildung 1). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Bildung von Triarylsilyliumionen nach Schema 1 entscheidend von sterischen Effekten beeinflusst wird. Allerdings wird bei Arylsubstituenten, die kleiner als Xylylgruppen sind, keine Austauschreaktion durchlaufen. Beispielsweise ergibt Methylidiphenylsilan bei der Reaktion mit Tritylkation das entsprechende Areniumion $[\text{Ph}_2\text{MeSi}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Dies wird durch eine ^{29}Si -NMR-Resonanz bei einer für Silyliumionen typischen Frequenz belegt ($\delta(^{29}\text{Si}) = 74.0$ ppm).^[8]

Das Triarylsilyliumborat 1 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und das Diaryl(ethyl)silyliumborat 4 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sind als Feststoffe bei Raumtemperatur für mehrere Wochen stabil. In aromatischen Lösungsmitteln setzt allerdings selbst bei -10°C langsame Zersetzung ein. Dies erschwert all unsere Versuche zur Kristallisation der Silyliumborate, da nur Zersetzungprodukte isoliert werden konnten, wie etwa perfluorierte Tetraarylborate der protonierten Arene. Beispielsweise wurde Mesitylenium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur aus einer Benzollösung von 1a $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ isoliert.^[7]

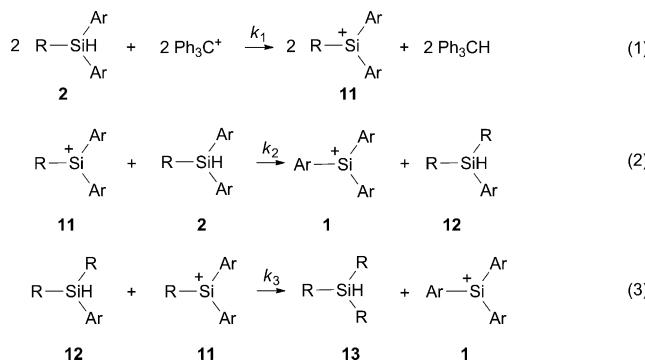
Unser mechanistischer Vorschlag für die intermolekulare Alkyl-Aryl-Austauschreaktion beruht auf früheren Ergebnissen von Lickiss und Mitarbeitern^[9] sowie unserer Gruppe.^[10,11] Intramolekulare Alkyl-Aryl-Austauschreaktionen in Silylkationen des Typs 5 und 6 sind bereits durch Eaborn und Mitarbeiter beschrieben worden.^[12,13] Bissilylierte Areniumionen des Typs 7 und 8, die als Schlüsselintermediate in solchen Austauschreaktionen mit Arylgruppen angesehen werden können, wurden unlängst isoliert.^[9,10] Unsere Arbeitsgruppe schlug zudem vor kurzem einen Mechanismus vor, der die reversible Isomerisierung von Disilyliumionen 9 und 10 (Schema 3) plausibel erklären



Schema 3: Isomerisierung der Areniumionen 9 und 10.^[11]

konnte.^[11] Die Ergebnisse von DFT-Studien lieferten Belege, dass der Transfer der Methylgruppe in diesem Fall über einen Methonium-artigen Übergangszustand **TS 9/10** verläuft.

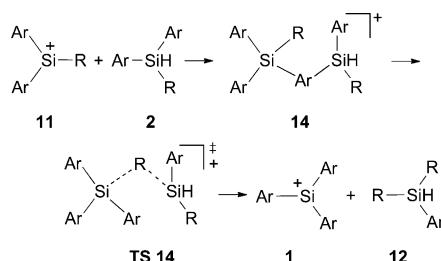
Auf der Grundlage dieser Ergebnisse erscheint folgendes mechanistisches Szenario plausibel: Der erste Schritt, die Hydridtransferreaktion [Schema 4, Gl. (1)] ist geschwindigkeitsbestimmend ($k_1 < k_2$). Daher können Alkyldiarylsilyliumionen 11 nicht nachgewiesen werden. Es kommt zu einer



Schema 4. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Bildung von Triarylsilyliumionen **1** ausgehend von Diaryl(alkyl)silanen **2** ($R=$ Alkyl, $Ar=$ Aryl).

schnellen Alkyl-Aryl-Austauschreaktion mit neutralem Silan **2** unter Bildung des stabileren Triarylsilyliumions **1**, sowie des weniger sterisch anspruchsvollen Dialkyl(aryl)silans **12** [Gl. (2)]. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des Silans **12** verläuft die in Gleichung (3) beschriebene Reaktion sogar noch schneller ($k_3 > k_2$). Somit werden als Produkte nur Triarylsilylium **1** sowie Trialkylsilan **13** detektiert.

Wir gehen davon aus, dass der zentrale Schritt des Alkyl-Aryl-Austauschs [Gl. (2), Schema 4] über disilylierte Areniumionen **14** verläuft (Schema 5). Diese Areniumionen **14**

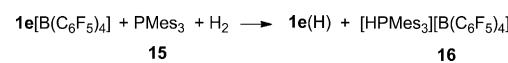


Schema 5. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für den Alkyl-Aryl-Austausch.

zeigen große Ähnlichkeit zum Disilylkation **10**, das bereits in unseren früheren Arbeiten beschrieben wurde.^[11] Nach dem Arylgruppenaustausch kommt es zur Bildung der Produkte über Alkonium-artige Übergangszustände **TS 14**. Dieser mechanistische Vorschlag beruht nicht nur auf Analogien zu früheren Arbeiten, er wird überdies durch experimentelle Befunde gestützt: 1) Nach unserem Vorschlag werden lediglich $\frac{2}{3}$ Äquivalente des Tritylkations für eine komplett Umsetzung der Silane **2** verbraucht (siehe Schemata 1 und 4). Dies erklärt, warum in unseren ersten Versuchen mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 nach Ablauf der Reaktion nicht umgesetztes Tritylkation nachgewiesen werden konnte. 2) In einem Kreuzexperiment unter Verwendung der Silane **2a** und **2d** wurden bei der Umsetzung mit Tritylkation lediglich drei verschiedene Triarylsilyliumionen erhalten. Neben den Silyliumionen **1a** und **1d** wurde als einziges Kreuzprodukt $\text{Mes}_2\text{TippSi}^+$ (**1f**) nachgewiesen.^[14] Besonders hervorzuheben ist hier, dass kein $\text{MesTipp}_2\text{Si}^+$ (**1g**) gebildet

wurde. Die Silane **2a** sowie **2d** zeigen eine signifikant unterschiedliche Reaktivität gegenüber dem Tritylkation. Das sterisch weniger anspruchsvolle Silan **2a** wird deutlich schneller verbraucht als **2d**. Konsequenterweise werden bei kurzen Reaktionszeiten auch nur die Silyliumionen **1a** und **1f** gebildet. Zu dem Zeitpunkt, an dem eine signifikante Konzentration von $\text{Tipp}_2\text{MeSi}^+$ erreicht ist, steht kein Dimesityl(methyl)silan (**2a**) zur Verfügung. Somit wird als dritte Spezies ausschließlich Tipp_3Si^+ (**1d**) gebildet.

Triarylsilyliumionen **1** bilden FLPs mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen. Dies zeigt sich darin, dass sich die NMR-Spektren einer Mischung aus Triarylsilyliumboraten und Triarylphosphanen in Benzol nicht von denen der Reinstoffe unterscheiden. Um eine effektive Aktivierung von Wasserstoff zu bewirken, müssen allerdings die Eigenschaften der Phosphane angepasst werden. So führt das Rühren einer 1:1-Mischung des Silyliumborats **1e[B(C₆F₅)₄]** mit Tris(pentafluorophenyl)phosphan in Benzol unter Wasserstoffatmosphäre zu keiner detektierbaren Umsetzung. Dagegen gelingt mit einem FLP unter Beteiligung von Trimesitylphosphan **15** die irreversible Wasserstoffaktivierung (Schema 6). NMR-



Schema 6. Wasserstoffaktivierung durch ein Silylium-Phosphan-Lewis-Paar (Bedingungen: 0.1013 MPa, H_2 , Raumtemperatur, Benzol).

spektroskopische Untersuchungen zeigen eine quantitative Umsetzung zum Silan **1e(H)** ($\delta^{29}\text{Si} = -38.9$ ppm, $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 195$ Hz) und zum Trimesitylphosphoniumborat $[\text{Mes}_3\text{PH}][\text{B}(C_6F_5)_4]$ (**16**; $\delta^{31}\text{P} = -27.2$ ppm, $^1J_{\text{P},\text{H}} = 478$ Hz). Die Identität beider Verbindungen wurde darüber hinaus durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.^[7]

Eingegangen am 16. September 2011
Online veröffentlicht am 9. November 2011

Stichwörter: Frustrierte Lewis-Paare · Lewis-Säuren · NMR-Spektroskopie · Silyliumionen · Wasserstoffaktivierung

- [1] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001; c) J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8537.
- [2] Übersichten: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Chichester, **2010**; b) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 155.
- [3] H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176.
- [4] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46; b) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [5] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701.
- [6] a) P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531; b) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237.
- [7] Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [8] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.

- [9] N. Choi, P. D. Lickiss, M. McPartlin, P. D. Masangane, G. L. Veneziane, *Chem. Commun.* **2005**, 6023.
- [10] a) R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1163; b) R. Panisch, M. Bolte, T. Müller, *Organometallics* **2007**, 26, 3524.
- [11] N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, 30, 4087.
- [12] C. Eaborn, P. D. Lickiss, S. T. Najim, W. A. Stańczyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1461, zit. Lit.
- [13] Si-C-Bindungsspaltungsreaktionen unter Beteiligung von GaCl_3 scheinen ähnlich zu verlaufen, z. B.: a) H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 752; b) B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 268.
- [14] Das Kation **1f** wurde in der Mischung durch seine NMR-Daten identifiziert. Die relativen Intensitäten der Protonensignale bei $\delta(^1\text{H}) = 2.85$ (1 H, *p*-CH(CH₃)₂), 2.41 (2 H, *o*-CH(CH₃)₂), 2.04 (6 H, *p*-CH₃) und 1.98 ppm (12 H, *o*-CH₃) waren hier entscheidend.