

3-Silylierte Cyclohexa-1,4-diene als Vorstufen für gasförmige Hydrosilane: die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Transferhydrosilylierung von Alkenen**

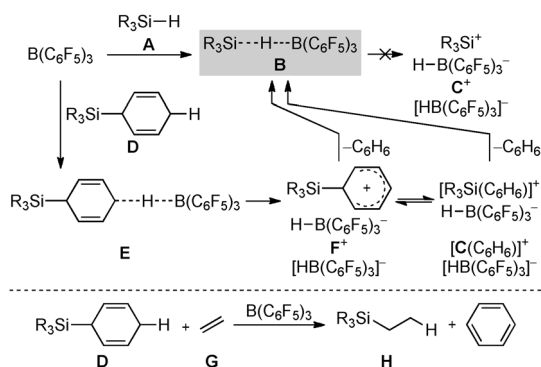
Antoine Simonneau und Martin Oestreich*

Eine Fülle von Veröffentlichungen und Patenten spiegelt wider, dass die Hydrosilylierung von Alkenen im akademischen sowie industriellen Umfeld eine der gängigen Methoden für die Knüpfung von C-Si-Bindungen ist.^[1] Meist durch Edelmetallkomplexe katalysiert, macht das Design von Katalysatoren auf der Grundlage häufiger vorkommender Übergangsmetalle derzeit erhebliche Fortschritte.^[2] Eine Reihe von Triorganosilanen (R_3SiH) und gesundheitsschädlichen Trialkoxysilanen $[(RO)_3SiH]$ mit $R = Me$ oder Et], ebenso wie entflammables Trichlorsilan (Cl_3SiH), werden üblicherweise in diesen Katalysen verwendet. Me_3SiH und Me_2SiH_2 kommen hingegen selten zum Einsatz, da die Handhabung dieser hochentzündlichen und potenziell explosiven Gase gefährlich sowie im Labormaßstab besonders umständlich ist. Praktikable Methoden zur Vermeidung dieser Probleme wären daher für etliche Bereiche der Siliciumchemie von Bedeutung.

Unsere Arbeitsgruppe klärte den Mechanismus der Si-H-Bindungsaktivierung durch die starke Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ auf,^[3,4] bei dem ein durch Hydridabstraktion freigesetztes Siliciumkation als Zwischenstufe ausgeschlossen werden konnte ($A \rightarrow B$, aber nicht C^+ ; Schema 1, oben).^[5] Wir fragten uns, ob sich $B(C_6F_5)_3$ für die gezielte Generierung von Sili-

ciumkationen durch Aktivierung einer bisallylischen C-H-Bindung in 3-silylierten Cyclohexa-1,4-dienen **D** eignet (Schema 1, oben). Die Bildung der kurzlebigen Zwischenstufe **E** ($D \rightarrow E$) wäre von einer Hydridabstraktion gefolgt ($E \rightarrow F^+$). Diese führt zum siliciumsubstituierten Wheland-Komplex F^+ , der unter Freisetzung eines benzolstabilisierten Siliciumkations rearomatisieren könnte ($F^+ \rightarrow [C(Benzol)]^+$).^[6] Wir waren uns bewusst, dass das Auftreten von F^+ und auch $[C(Benzol)]^+$ in Gegenwart von $HB(C_6F_5)_3^-$ eher unwahrscheinlich ist, weshalb die Reaktionssequenz letztlich die Zwischenstufe **B** bildet. Die 3-silylierten Cyclohexa-1,4-diene **D** wären damit brauchbare Hydrosilanvorstufen in der Katalyse mit $B(C_6F_5)_3$,^[4] und wir planten die Anwendung dieser neuen Strategie bei der In-situ-Generierung der andernfalls gasförmigen Produkte Me_3SiH und Me_2SiH_2 . Die $B(C_6F_5)_3$ -aktivierten Hydrosilane **B** könnten dann mit einem Alken **G** zur Reaktion gebracht werden,^[7,8] und die Gesamtreaktion entspräche einer noch nicht bekannten ionischen Transferhydrosilylierung von Alkenen ($D \rightarrow H$; Schema 1, unten).^[9,10]

Um die Gültigkeit unserer Hypothese zu beurteilen, stellten wir die Trimethylsilyl- und Dimethylsilyl-substituierten Cyclohexa-1,4-diene **1** und **2** sowie einige repräsentative triorganosilylierte Abkömmlinge **3–5** her (Abbildung 1).



Schema 1. Angenommener Verlauf der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Freisetzung von Hydrosilanen aus 3-silylierten Cyclohexa-1,4-dienen (oben) und geplante ionische Transferhydrosilylierung von Alkenen (unten).

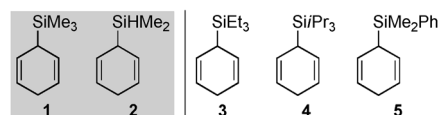


Abbildung 1. Unterschiedliche 3-silylierte Cyclohexa-1,4-diene als mögliche Reagentien in der Transferhydrosilylierung.

Diese waren allesamt in einer Stufe durch Reaktion von lithiiertem Cyclohexa-1,4-dien mit dem entsprechenden Chlorsilan zugänglich (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen).

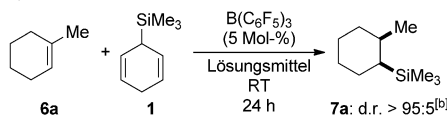
Zu Beginn fiel die Entscheidung, sich zunächst auf den Einsatz von **1** als vielversprechender Trimethylsilanvorstufe zu konzentrieren. Wir untersuchten dessen Reaktivität gegenüber katalytischen Mengen an $B(C_6F_5)_3$ sowohl in $[D_8]Toluol$ als auch in CD_2Cl_2 . **1** wandelte sich rasch in Me_3SiH und Benzol um (für eine zeitabhängige 1H -NMR-spektroskopische Analyse siehe Hintergrundinformationen).^[11] Wir führten anschließend die gleichen Experimente in Gegenwart von 1-Methylcyclohexen (**6a**) durch (Tabelle 1). Während die Durchführung der Reaktion in *n*-Pentan eine vollständige Rückgewinnung des Ausgangsmaterials ergab (Tabelle 1, Nr. 1), stellten wir fest, dass die Transferhydrosilylierung bei einem Wechsel hin zu aromatischen

[*] Dr. A. Simonneau, Prof. Dr. M. Oestreich
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

[**] Diese Arbeit wurde anteilig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Oe 249/9-1) gefördert. M.O. dankt der Einstein Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305584> zu finden.

Tabelle 1: Optimierung der Transferhydrosilylierung unter Verwendung von Trimethylsilanvorstufe **1**.^[a]



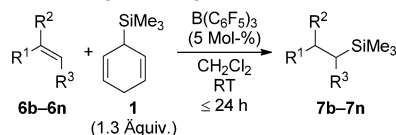
Nr.	Äquiv. an 1	Lösungsmittel	Ausb. an 7a [%] ^[c]
1	1.15	<i>n</i> -Pentan	— ^[d]
2	1.15	Toluol	48
3	1.15	Benzol	53
4	1.15	1,2-Dichlorethan	68
5	1.15	CH ₂ Cl ₂	82
6	1.30	CH ₂ Cl ₂	95 (87) ^[e]
7	1.50	CH ₂ Cl ₂	93
8 ^[f]	1.30	CH ₂ Cl ₂	—

[a] Soweit nicht abweichend vermerkt, wurden alle Reaktionen im 0.2-mmol-Maßstab bei einer Substratkonzentration von 1.0 M im angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur in Gegenwart von B(C₆F₅)₃ (5 Mol-%) durchgeführt. [b] Gemäß NMR-spektroskopischer Analyse als ein Diastereomer gebildet und in Analogie zur verwandten B(C₆F₅)₃-katalysierten Hydrosilylierung mit PhMe₂SiH zugeordnet.^[7] [c] Bestimmt durch GLC-Analyse unter Verwendung von Tetracosan als internem Standard. [d] B(C₆F₅)₃-katalysierte Freisetzung von Me₃SiH aus **1**, aber kein Verbrauch des Alkens. [e] Ausbeute an isoliertem Produkt im 0.5-mmol-Maßstab. [f] Ohne Katalysator.

Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel gelingt. **7a** wurde mit ausgezeichneter *cis*-Selektivität in angemessener Ausbeute gebildet (Tabelle 1, Nr. 2 und 3). Die Ergebnisse waren sogar noch besser in halogenierten Lösungsmitteln: Die Ausbeute erhöhte sich etwas in 1,2-Dichlorethan (Tabelle 1, Nr. 4), und die Transferhydrosilylierung gelang in CH₂Cl₂ in nochmals höherer Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 5). Mit diesem Lösungsmittel wurde die Menge an Transferreagens **1** optimiert. Eine Erhöhung der Äquivalente an **1** von 1.15 auf 1.30 erbrachte exzellente 95 % Ausbeute gemäß GLC-Analyse, und 87 % Ausbeute an isoliertem Produkt wurden in größerem Maßstab erhalten (Tabelle 1, Nr. 6). Dieses Ergebnis konnte nicht durch weiteren Zusatz an **1** gesteigert werden (Tabelle 1, Nr. 7). Ohne Katalysator B(C₆F₅)₃ wurde keine Reaktion beobachtet (Tabelle 1, Nr. 8). Es ist bemerkenswert, dass nur ein geringfügiger Überschuss an **1** vonnöten ist, denn Me₃SiH ist bei Raumtemperatur gasförmig. Zweckmäßig ist auch, dass die Nebenprodukte, Benzol und nicht umgesetztes Me₃SiH, leicht vom Rohprodukt abgetrennt werden können.

Mit der optimierten Reaktionsvorschrift unterzogen wir verschiedene terminale und interne Alkene der Transferhydrosilylierung. Unsere Methode erwies sich als breit anwendbar – alle Beispiele reagierten bei Raumtemperatur in akzeptablen Reaktionszeiten (Tabelle 2). Das monosubstituierte Alken Oct-1-en (**6b**) wurde in guter Ausbeute an isoliertem Produkt mit vollständiger *anti*-Markownikow-Regioselektivität umgesetzt (Tabelle 2, Nr. 1). Die typischen Styrole **6c–6e** zeigten hervorragende Reaktivität, und die Ausbeute korrelierte mit der Fähigkeit des α -Substituenten, Kationen in der Reihenfolge H < Me < Ph zu stabilisieren (Tabelle 2, Nr. 2–4). Einige weitere 1,1-disubstituierte Alkene wurden getestet, und Methylcyclohexan (**6f**) lieferte cyclohexylmethyltrimethylsilan (**7f**) in hoher Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 5); ein vergleichbares Ergebnis wurde mit 2-Methylnon-1-en (**6g**) erhalten (Tabelle 2, Nr. 6). Wir widmeten uns danach endocyclischen Alkenen. Die Anwendung unserer Methode auf die Indene **6h** und **6i** ermöglichte uns, die Indane **7h** und **7i** mit einer Trimethylsilylgruppe an C2 zu gewinnen (Tabelle 2, Nr. 7 und 8). 1,2-Dihydronaphthalin (**6j**) zeigte ebenfalls eine Regioselektivität zugunsten einer C-Si-Bindungsknüpfung in der Homobenzyloxyposition von **7j** (Tabelle 2, Nr. 9). Cyclische Alkene wie Cyclohexen (**6k**) und Cyclohepten (**6l**) wurden in die entsprechenden Cycloalkyltrimethylsilane **7k** bzw. **7l** überführt (Tabelle 2, Nr. 10 und 11); die recht niedrige Ausbeute an **7k** lässt sich wohl auf dessen Flüchtigkeit zurückführen. Die Transferhydrosilylierung von Norbornen (**6m**) verlief glatt und lieferte ausschließlich **7m** mit *exo*-Selektivität (Tabelle 2, Nr. 12). Diese perfekte *exo*-Selektivität stimmt mit der einer anderen Lewis-Säure-katalysierten Hydrosilylierung überein.^[12] Das zum Abschluss untersuchte Inden **6n** mit einer Methylgruppe an C2 bevorzugte die selektive Knüpfung der C-Si-Bindung in

Tabelle 2: B(C₆F₅)₃-katalysierte Transferhydrosilylierung verschiedener Alkene unter Verwendung von Reagens **1**.



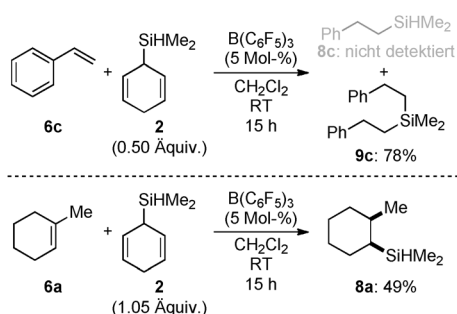
Nr.	Alken	Alkyltrimethylsilan	Ausb. [%] ^[a]
1	Hex-1-en	Hex-1-yltrimethylsilan	84
2			78
3			85
4			94
5	Cyclohexen	Cyclohexyltrimethylsilan	85
6	Hept-1-en	Hept-1-yltrimethylsilan	81
7			69
8			65
9	1,2-Dihydronaphthalin	1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2-dihydronaphthalin	66
10	Cyclohexen	Cyclohexyltrimethylsilan	61
11	Cyclohepten	Cycloheptyltrimethylsilan	71
12	Norbornen	exo-2-(trimethylsilyl)-2-norbornan	69 ^[b]
13	Inden	2-methyl-2-(trimethylsilyl)inden	73 ^[c]

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Aufreinigung per Flashchromatographie an Kieselgel oder Kugelrohrdestillation. [b] *exo/endo* > 95:5 gemäß NMR-spektroskopischer Analyse. [c] Zusammen mit Spuren des anderen Regioisomers (relative Konfiguration nicht zugeordnet) erhalten.

lohexylmethylsubstituiertes **7f** in hoher Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 5); ein vergleichbares Ergebnis wurde mit 2-Methylnon-1-en (**6g**) erhalten (Tabelle 2, Nr. 6). Wir widmeten uns danach endocyclischen Alkenen. Die Anwendung unserer Methode auf die Indene **6h** und **6i** ermöglichte uns, die Indane **7h** und **7i** mit einer Trimethylsilylgruppe an C2 zu gewinnen (Tabelle 2, Nr. 7 und 8). 1,2-Dihydronaphthalin (**6j**) zeigte ebenfalls eine Regioselektivität zugunsten einer C-Si-Bindungsknüpfung in der Homobenzyloxyposition von **7j** (Tabelle 2, Nr. 9). Cyclische Alkene wie Cyclohexen (**6k**) und Cyclohepten (**6l**) wurden in die entsprechenden Cycloalkyltrimethylsilane **7k** bzw. **7l** überführt (Tabelle 2, Nr. 10 und 11); die recht niedrige Ausbeute an **7k** lässt sich wohl auf dessen Flüchtigkeit zurückführen. Die Transferhydrosilylierung von Norbornen (**6m**) verlief glatt und lieferte ausschließlich **7m** mit *exo*-Selektivität (Tabelle 2, Nr. 12). Diese perfekte *exo*-Selektivität stimmt mit der einer anderen Lewis-Säure-katalysierten Hydrosilylierung überein.^[12] Das zum Abschluss untersuchte Inden **6n** mit einer Methylgruppe an C2 bevorzugte die selektive Knüpfung der C-Si-Bindung in

der stärker gehinderten Position (Tabelle 2, Nr. 13) – ein unerwarteter Befund, der im Gegensatz zur regioselektiven Hydrosilylierung von 1-Methylcyclohexen steht (vgl. **6a**→**7a**, Tabelle 1). Dieses Ergebnis deutet an, dass die Stabilisierung der sich während und nach der Übertragung des elektrophilen Siliciumatoms auf die trisubstituierte Doppelbindung bildenden positiven Ladung sterische Faktoren außer Kraft setzt. Ein sekundäres, aber benzylicches Carbokation sticht ein tertiäres in diesem Spezialfall aus (**6n**→**7n**). Die C-C-Doppelbindung der trisubstituierten Alkene **6a** und **6n** ist immerhin noch sterisch erreichbar, wogegen das überfrachtete Tetramethylethylen zu gehindert war, um noch mit dem $B(C_6F_5)_3$ -aktivierten Me_3SiH zu reagieren (nicht gezeigt).^[13]

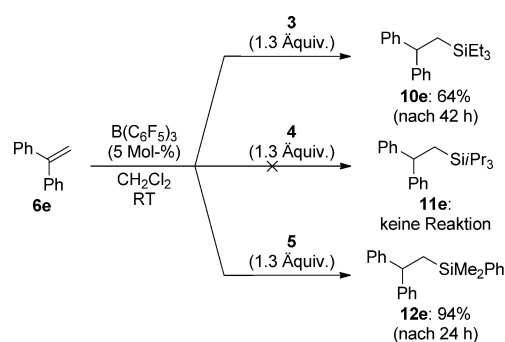
Der obige Erfolg ermutigte uns, jetzt auch die Freisetzung und Übertragung von Me_2SiH_2 ausgehend von der Vorstufe **2** in Angriff zu nehmen (Schema 2). Das Siliciumatom in **2** ist



Schema 2. Reaktivität der Dimethylsilanvorstufe **2**: doppelte (oben) gegenüber einfacher Hydrosilylierung (unten) in Abhängigkeit von sterischen Einflüssen.

mit einer Si-H-Bindung ausgestattet, die an einer weiteren $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten Hydrosilylierung teilnehmen könnte.^[7] Und tatsächlich, die Reaktion äquimolarer Mengen Styrol (**6c**) in Gegenwart von 5 Mol-% $B(C_6F_5)_3$ führte, belegt durch GLC-MS-Analyse, zu einfacher und doppelter Hydrosilylierung (**6c**→**8c/9c**, nicht gezeigt). Die Anpassung der Stöchiometrie auf 0.5 Äquiv. an **2** ermöglichte uns die doppelte Addition und damit die selektive Bildung von **9c** (Schema 2, oben). Wir gingen davon aus, dass die Reaktion mit einem sterisch anspruchsvolleren Alken auf der Stufe der Monoaddition stoppt. Die Transferhydrosilylierung des trisubstituierten Alkens **6a** mit einem leichten Überschuss an **2** ergab **8a** mit der noch intakten Si-H-Bindung als Hauptprodukt nebst nicht weiter identifizierter Verbindungen mit höherem Molekulargewicht (Schema 2, unten).

Um die Allgemeingültigkeit unserer Methode weiter aufzuzeigen, untersuchten wir die Transferhydrosilylierung von den Cyclohexa-1,4-dienen **3–5** auf das Alken **6e** (Schema 3). **3** und **4** sind sperriger als **1** mit seiner Trimethylsilylgruppe. Die Übertragung der Triethylsilylgruppe war möglich, erforderte allerdings eine längere Reaktionszeit (**6e**→**10e** mithilfe von **3**), aber die Triisopropyleinheit konnte nicht mehr übertragen werden^[7] (**6e**→**11e** mithilfe von **4**). Die vollständige Überführung von **4** in iPr_3SiH und Benzol durch $B(C_6F_5)_3$ wurde dennoch beobachtet. Da die Funktionalisierung der Trimethylsilylgruppe schwierig ist,^[14] bezogen



Schema 3. Transferhydrosilylierung mit triorganosilylierten Cyclohexa-1,4-dienen **3–5**.

wir die Vorstufe **5** mit einem phenylsubstituierten Siliciumatom mit in unsere Untersuchung ein. Das böte später die Möglichkeit zum oxidativen Abbau der C-Si-Bindung. Die Reaktion mit **5** bildete die Zielverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute (**6e**→**12e** mithilfe von **5**).

Wir präsentierten hier eine noch nicht bekannte ionische Transferhydrosilylierung von Alkenen. Die Fähigkeit der im Handel erhältlichen Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$, die Freisetzung von Hydrosilanen aus 3-silylierten Cyclohexa-1,4-dienen zu katalysieren, war dafür entscheidend. Die Hydrosilylierung von Alkenen wird vom selben Katalysator vermittelt.^[7] Wir wendeten diese Methode ausgehend von den einfach handhabbaren 3-Trimethylsilyl- oder 3-Dimethylsilylcyclohexa-1,4-dienen **1** und **2** auf die In-situ-Generierung von gasförmigem Me_3SiH und Me_2SiH_2 an, die wegen Sicherheitsbedenken oftmals aus Laboratorien verbannt werden.

Eingegangen am 28. Juni 2013

Online veröffentlicht am 17. September 2013

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

Stichwörter: Borane · Hydrosilylierungen · Lewis-Säuren · Si-H-Aktivierung · Silanübertragung

- [1] a) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2003**, S. 1687–1792; b) I. Ojima in *Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1479–1526.
- [2] Aktuelle Zusammenfassung: D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1440–1459, zit. Lit.
- [3] Aufsätze zur Chemie von $B(C_6F_5)_3$: a) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12252–12262; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; c) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 52, 1–76; d) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345–354.
- [4] Highlight mit einer umfassenden Liste präparativer Anwendungen von Katalysen mit $B(C_6F_5)_3$: T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5324–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5216–5218, zit. Lit.
- [5] a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997–6000; unsere Untersuchung geht auf die wegweisende Arbeit von Piers und Mitarbeitern zurück: b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090–3098.

- [6] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917–1918.
- [7] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1936–1940.
- [8] Verwandte Hydrosilylierung von Alkenen direkt mit Siliciumkationen: a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2729–2736 (intermolekular); b) H.-U. Steinberger, C. Bauch, T. Müller, N. Auner, *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1223–1227 (intramolekular).
- [9] Über eine radikalische Transferhydrosilylierung ebenfalls unter Verwendung (funktionalisierter) 3-silylierter Cyclohexa-1,4-diene wurde bereits vor etwas mehr als einem Jahrzehnt berichtet. Es wurde jedoch nur in einem Fall eine Trimethylsilanvorstufe eingesetzt: a) S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2357–2360; b) S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3559–3574.
- [10] Die Idee einer Transferhydrosilylierung von N-silylierten 1,4-Dihydropyridinen auf verschiedene Akzeptoren wird in einer Arbeit von Nikonov und Mitarbeitern kurz erprobt. Die reversible Übertragung des Hydrosilans auf ein anderes Pyridinmolekül und die Hydrosilylierung eines Nitrils waren in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit und niedrigem Umsatz möglich. Stöchiometrische Mengen an ZnCl_2 vermittelten die Transferhydrosilylierung eines Aldimins langsam und mit mäßigem Umsatz: D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1420–1423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1384–1387.
- [11] Wir sahen keinen eindeutigen Hinweis auf eine Aktivierung des Allylfragments durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte Allylierung mit Allylsilanen oder -stannanen: a) M. Rubin, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2705–2707; b) J. M. Blackwell, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1295–1306.
- [12] AlCl_3 wurde als Katalysator eingesetzt: a) K. Yamamoto, M. Takemae, *Synlett* **1990**, 259–260; b) Y.-S. Song, B. R. Yoo, G.-H. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **1999**, 18, 3109–3115.
- [13] Seltene Beispiele einer durch AlCl_3 katalysierten Hydrosilylierung tetrasubstituierter Doppelbindungen: K. Oertle, H. Wetter, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5511–5514.
- [14] Iridium(I)-katalysierte C-H-Bindungsborierung von Methylgruppen an einem Siliciumatom: T. Ohmura, T. Torigoe, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17416–17419.