

Die hier mitgeteilte asymmetrische Synthese führt jeweils zum (S)-Enantiomer, wie der Vergleich mit den natürlichen Isochinolinen zeigt und sollte einen einfachen Zugang zu einer Fülle enantiomerenreiner Isochinolinalkaloide eröffnen.

Eingegangen am 6. März 1984 [Z 745]

- [1] Übersicht: K. Drauz, A. Kleeman, J. Martens, *Angew. Chem.* 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 584.
- [2] A. I. Meyers, S. Helling, W. ten Hoeve, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5115.
- [3] Andere nützliche Synthesen von 1-Alkyltetrahydroisochinolinen siehe D. Seebach, J.-J. Lohmann, M. A. Syfrig, M. Yoshifumi, *Tetrahedron* 39 (1983) 1963, zit. Lit.
- [4] A. I. Meyers, L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 117.
- [5] Arbeitsvorschrift für 9 und 3: Valinol **8a** wurde mit Ethylformiat im Überschub erhitzt (3 h Rückfluß). Das nach Eindampfen erhaltene rohe **8b** wurde mit Isobutanol im Überschub gerührt (0°C, Dioxan, Spur H₂SO₄, 3 mol BF₃·OEt₂ pro mol **8b**) und ergab nach Kugelrohrdestillation den Ether **8c** (92% $[\alpha]_D^{25} = -55.7$, $c = 1.08$, Tetrahydrofuran (THF)). Durch dessen Hydrolyse mit einer 1:1-Mischung von 50proz. wäßrigem KOH und Ethanol (4 h Rückfluß) entstand das rohe Amin **8d**. Es wurde getrocknet und nach Zusatz von Me₂N-CH(OMe)₂ (Molverhältnis 1:1.1) 12 h auf 50°C erhitzt. Eindampfen und Kugelrohrdestillation (70°C/0.03 Torr) ergaben **9** (80%, $[\alpha]_D^{25} = -15.9$, $c = 0.98$, THF). Die Herstellung von **3a** und **3b** gelang durch 48 h Erhitzen von **1** bzw. **2** mit **9** (Überschub 10–50%) in Toluol und Eindampfen der Lösung. Der Rückstand wurde chromatographiert (Silicagel, 5% Et₃N-Hexan) und danach destilliert (Kugelrohr). Man erhielt **3a** und **3b** als Öle mit korrekten analytischen Daten und passenden Spektren; $[\alpha]_D = -3.96$, $c = 1.06$, THF, bzw. -30.3 , $c = 2.7$, CHCl₃.
- [6] Arbeitsvorschrift für **4**: Die Verbindungen **3** in 0.03 M THF-Lösung wurden bei -78°C lithiert. Die tiefrote Lösung wurde auf -100°C gekühlt, mit dem Alkylhalogenid versetzt (Molverhältnis 1:1.05–1.1) und nach 30 min in CH₂Cl₂–H₂O gegossen. Man trocknete die organische Schicht (K₂CO₃), dampfte ein, löste den Rückstand in 60proz. wäßrigem Ethanol (3 mL/mmol) und gab Hydrazin und Essigsäure zu (Molverhältnis jeweils 1:3–5). Nach Rühren bei 25°C oder 12 h Rückflußerhitzen wurde die Mischung in CH₂Cl₂–H₂O gegossen. Die organische Schicht wurde getrocknet (K₂CO₃), eingedampft und destilliert (Kugelrohr). Zur ee-Bestimmung wurden die *N*-(α -Naphthoyl)amide von **4** hergestellt und durch HPLC analysiert [7].
- [7] A. I. Meyers, L. M. Fuentes, Y. Kubota, *Tetrahedron* 40 (1984) 1361.
- [8] W. H. Pirkle, C. J. Welsh, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 138; W. H. Pirkle, C. J. Welsh, G. S. Mohler, A. I. Meyers, L. M. Fuentes, *ibid.* 49 (1984), im Druck.
- [9] 4f: A. R. Battersby, T. P. Edwards, *J. Chem. Soc.* 1960, 1214, $[\alpha]_D^{25} = -59.5$ ($c = 4.39$, EtOH).
- [10] 6: H. Carrodi, E. Hardegger, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 127, $[\alpha]_D = -277$ ($c = 1.0$, CHCl₃).
- [11] 7: A. J. Aladesamm, C. J. Kelley, J. D. Leary, *J. Nat. Prod.* 46 (1983) 127, $[\alpha]_D = 11.0$ ($c = 0.21$, CHCl₃).
- [12] 5: Z. Horii, M. Ikeda, Y. Yamawaki, Y. Tamura, S. Saito, K. Kodera, *Tetrahedron* 19 (1963) 210, $[\alpha]_D^{25} = -222$ ($c = 0.022$, Pyridin).

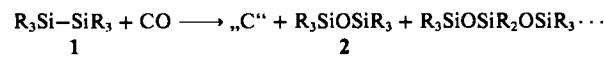
Nickel-katalysierte Reduktion von Kohlenmonoxid mit Hexamethyldisilan: eine neuartige Synthese von Siloxanen**

Von K. Peter C. Vollhardt* und Zhen-Yu Yang

Die Oxophilie von Silicium^[1] ist zu einer Vielfalt von Umwandlungsreaktionen in der Organischen Chemie genutzt worden^[1,2]. Die Oxidierbarkeit von Disilanen unter Bildung von Siloxanen^[3] und die der von Wasserstoff ähnliche Reaktivität der Disilane in Anwesenheit von Übergangsmetallen^[2,4] legten den Versuch nahe, Hexamethyl-

disilan **1** als Reduktionsmittel für Kohlenmonoxid zu verwenden – was einer potentiell der Fischer-Tropsch-Reaktion^[5] analogen Umwandlung entspräche, die jedoch in neuartiger Weise zu siliciumhaltigen Produkten führe.

Wie wir fanden, katalysiert Nickel auf Kieselgur (50%) in der Tat eine solche Reaktion, bei der Siloxane und Kohlenstoff entstehen:



In Gegenwart von Wasserstoff wird der an der Reaktionsoberfläche abgeschiedene Kohlenstoff in Methan umgewandelt. Die Resultate einer Serie von Experimenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Hauptprodukte der Reaktion von CO mit Me₃SiSiMe₃, **1** in Anwesenheit von 50proz. Ni-Kieselgur [a, b].

Ver- such sueh der Bedin- gungen	Änderung von 1 [%]	Umwandlung (Me ₃ Si) ₂ O	Ausbeute [%]
		Siloxane (gesamt)	CH ₄ (in Gas- phase)
1	—	62.4	25.8
2	170°C	[c]	4.1
3	250°C	72.0	33.2
4	ohne CO (Trägergas N ₂)	12.6	2.0 [d]
5	mit H ₂ (CO : H ₂ = 1 : 1)	91.8	59.0
6	Eintopfreaktion [f, g]	26.1	10.3
7	Et ₃ SiH statt 1	94.0 [h]	57.0

[a] United Catalysts Inc., C46-7-01. [b] Bedingungen: Strömungssystem, 8.0 g Katalysator, 200°C, 1 bar; Me₃SiSiMe₃, 1.6 mL h⁻¹ (Einspritzpumpe), CO 900 mL h⁻¹; Versuchsdauer 2 h. [c] Nicht bestimmt. [d] Verunreinigung in handelsüblichem **1** (Alfa). [e] Ausbeute bezogen auf CO. [f] Lösungsmittel Xylol (10 mL), 100 mL-Glasbombe (Fischer-Porter), 1.0 g Katalysator, 180°C, $p(\text{H}_2) = p(\text{CO}) \approx 2.45$ bar bei Raumtemperatur, 0.73 g **1**, Reaktionszeit 20 h. [g] Mit Decalin als Lösungsmittel wurde ein ähnliches Resultat erhalten. [h] Umwandlung von Triethylsilan. [i] Ausbeute an Hexaethylsiloxan. [j] Neben Methan entstand auch Ethan.

Unter den siliciumhaltigen Produkten überwiegt in der Regel (Ausnahmen: Versuche 4 und 6, vgl. Tabelle 1) Hexamethyldisilan **2**, der Anteil höherer Siloxane ist aber immer beträchtlich (Analyse: GC-MS, präparative Gaschromatographie, spektroskopische Identifizierung im Vergleich mit authentischen Verbindungen). Eine typische Produktverteilung (Versuch 1) zeigt: Tetramethylsilan (0.2%), **2** (38.3%), Hexamethylcyclotrisiloxan (5.0%), Octamethyltrisiloxan (5.2%), Decamethyltetrasiloxane (1.3%) und Spuren anderer Verbindungen neben nicht umgesetztem **1** (46.9%). Bei längerer Versuchsdauer bleibt das Verhältnis dieser Produkte unverändert, aber die Aktivität des Katalysators nimmt ab. Die Bildung höherer Siloxane interessiert im Hinblick auf die Bedeutung von Siliconen^[6]; es ist noch ungeklärt, ob sie durch direkte oxidative Si–C-Spaltung oder katalysierte Umlagerung^[7] zustandekommt. Wir haben gefunden, daß bei Zugabe von **2** zum Reaktionsgemisch der Anteil höherer Siloxane steigt.

Bei Abwesenheit von CO wird nur geringe Zersetzung von **1** beobachtet^[8] (Versuch 4). H₂-Zugabe begünstigt die Siloxanbildung außerordentlich (Versuch 5), wobei auch Methan in guter Ausbeute erhalten wird. Eine ähnliche Aktivitätszunahme findet bei der Umsetzung von Triethylsilan statt (Versuch 7), die ausschließlich Hexaethylsiloxan als Oxidationsprodukt ergab^[9]. Unter stationären Bedingungen (Versuch 6) nimmt die Katalysatorwirkung in

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. Z.-Y. Yang
Department of Chemistry, University of California,
Materials and Molecular Research Division,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-82-00049) und vom U. S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098, Office of Energy Research, Chemical Sciences Division) unterstützt. K. P. C. V. war ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983).

bezug auf die Umwandlung von 1 ab, doch wächst der Produktanteil höherer Siloxane.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs tragen Markierungsexperimente bei. So erhielten wir analog Versuch 5 (Tabelle 1) mit D_2 statt H_2 hauptsächlich CD_4 (84%) neben wenig partiell deuteriertem Methan (überwiegend CH_3D); weder in die siliciumhaltigen Produkte noch in 1 wird Deuterium eingebaut. Verwendung von ^{13}CO führte hauptsächlich zu $^{13}CH_4$ (84.4%), während die anderen Produkte kein ^{13}C enthielten. Daraus geht hervor, daß das Methan vor allem aus CO und H_2 gebildet wird und nur zu einem geringen Teil aus 1 oder durch Siloxan-Zersetzung oder bei der Entstehung höherer Siloxane. Durch Verwendung von $C^{18}O$ konnte gesichert werden, daß die Sauerstoffatome in den Siloxanen nicht aus dem Katalysatorträger (Kieselgur) oder anderen Quellen stammen. Ob mechanistisch analoge Prozesse an Metall-Oberflächen ablaufen wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese^[10] und ob sich Hexamethyldisilan auch zur Desoxygenierung anderer Substrate eignet, wird von uns zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 5. März 1984 [Z 738]

- [1] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.
 - [2] a) C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York 1960; b) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. 91* (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 837; c) K. C. Brinkman, J. A. Gladysz, *Organometallics 3* (1984) 147 und zit. Lit.; d) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *ibid. 2* (1983) 1694.
 - [3] I. S. Alnaimi, W. P. Weber, *Organometallics 2* (1983) 903 und zit. Lit.
 - [4] Vgl. K. Tamao, M. Akita, R. Kanatani, N. Ishida, M. Kumada, *J. Organomet. Chem. 226* (1982) C9; T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *Organometallics 1* (1982) 564; E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem. 21* (1982) 368; G. SÜB-FINK, *Angew. Chem. 94* (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 71; M.-J. Fernandez, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982*, 310.
 - [5] Über eine seltsame Beschleunigung der Übergangsmetall-katalysierten Reduktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrosilanen berichtete L. Kaplan, *Organometallics 1* (1982) 1102.
 - [6] W. Nöll: *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York 1968; B. Arkles, *Chemtech. 13* (1983) 542.
 - [7] M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem. 19* (1981) 213.
 - [8] I. M. T. Davidson, A. V. Howard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1975, 69.
 - [9] Es gibt Hinweise darauf, daß die Et-Si-Bindung langsamer oxidativ gespalten wird als die Me-Si-Bindung: L. Spialter, D. J. Austin, *Inorg. Chem. 5* (1966) 1975.
 - [10] C. K. Rofer-DePorter, *Chem. Rev. 81* (1981) 447.

Erster Hinweis auf ein intermediäres Nitrilo- λ^5 -phosphan >P≡N**

Von *Ghislaine Sicard, Antoine Baceiredo, Guy Bertrand**
*und Jean-Pierre Majoral**

Zu den faszinierendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie der schweren Hauptgruppenelemente gehören Synthese und Studium von Verbindungen mit p_x - p_x -Mehrfachbindungen^[1]. Während Spezies mit Doppelbindungen häufig untersucht wurden, befassen sich nur wenige Arbeiten mit Verbindungen, die Dreifachbindungen zwischen

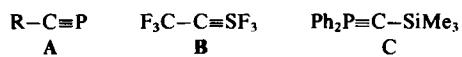
[*] Dr. G. Bertrand, G. Sicard, A. Baceiredo
Laboratoire des Organométalliques, ERA 829

Laboratoire des Organométalliques, ERA 829
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cédex (Frankreich)

118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cédex (Frankreich)
Dr. J. P. Majoral
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, ERA 926
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cédex (Frankreich)

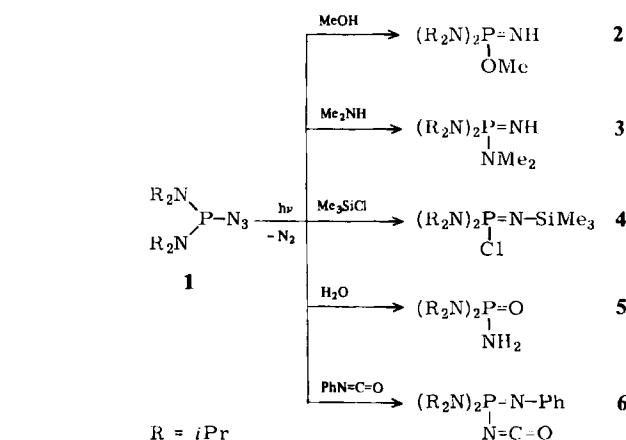
[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. Wir danken Dr. G. Trinquier für Diskussionsbeiträge.

Elementen der zweiten und dritten Periode enthalten; so wurde über einige Phosphaalkine A^[1c], das Trifluorethylidinschwefeltrifluorid B^[1f] und nur über ein intermediäres λ⁵-Phosphaacetylen C^[2] berichtet.



Kürzlich wurde durch ab-initio-Rechnungen gezeigt^[3], daß Singulett- λ^3 -Phosphinonitren $\text{H}_2\text{P}-\text{N}$ besser als Nitrilo- λ^5 -phosphan $\text{H}_2\text{P}\equiv\text{N}$ formuliert wird, und zwar aufgrund der Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare $n_{\pi}(\text{P}) \rightarrow p_{\pi}(\text{N})$ und $n_{\pi}(\text{N}) \rightarrow d_{\pi}(\text{P})$. Daraufhin versuchten wir, ein „ λ^3 -Phosphinonitren - Nitrilo- λ^5 -phosphan“ durch Photolyse eines Azidophosphans zu erzeugen.

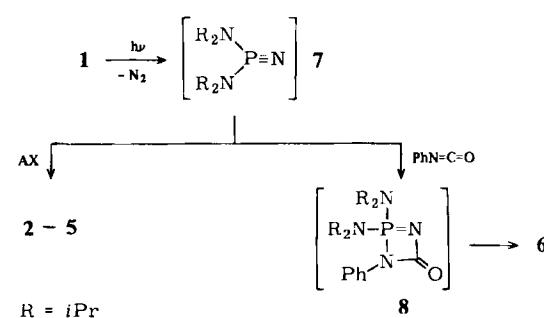
Wir wählten Azidobis(diisopropylamino)phosphoran 1^[4], um 1. Staudinger-Reaktionen zu $[(R_2N)_2PN]$ _n durch sterische Effekte zu unterdrücken^[5] und 2. die Bildung eines trikoordinierten λ^5 -Phosphans $R_2N-P(=NR)_2$ ^[6] durch Verwendung schlecht wandernder Gruppen zu verhüten.



Schema 1

1 wurde in Benzol mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm^[7] bei Raumtemperatur in Gegenwart stöchiometrischer Anteile von Abfangreagentien (Schema 1) photolysiert. Die Produkte 2 bis 6 entstanden in nahezu quantitativer Ausbeute^[8].

Wir postulieren, daß **2** bis **5** durch 1,2-Addition von AX an die Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindung eines intermediären Bis(diisopropylamino)nitrilo- λ^5 -phosphans **7** entstehen. Das Diamino(imino)isocyanato- λ^5 -phosphor **6** bildet sich wahrscheinlich durch [2 + 2]-Cycloaddition von Phenylisocyanat an **7** und anschließende Ringöffnung des gespannten Addukts **8**.



1,1-Addukte vom Typ **9** wurden nicht beobachtet und dürften demnach als Vorläufer von **2** bis **5** ausscheiden. Darüber hinaus traten auch keine Abspaltreaktionen mit