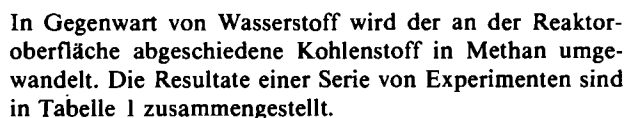


Eingegangen am 6. März 1984 [Z 745]

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

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-

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



Ver- such	Änderung der Bedin- gungen	Umwandlung von 1 [%]	Ausbeute [%]		
			(Me ₃ Si) ₂ O	Siloxane (gesamt)	CH ₄ (in Gas- phase)
1	—	62.4	25.8	35.6	7.3
2	170 °C	[c]	4.1	6.5	[c]
3	250 °C	72.0	33.2	41.8	[c]
4	ohne CO (Trärgas N ₂)	12.6	2.0 [d]	3.6 [d]	Spur
5	mit H ₂ (CO : H ₂ = 1 : 1)	91.8	59.0	68.0	42.1 [e]
6	Eintopfreaktion [f, g]	26.1	10.3	18.8	6.0
7	Et ₃ SiH statt 1	94.0 [h]	57.0 [i]	57.0	10.3 [j]

Unter den siliciumhaltigen Produkten überwiegt in der Regel (Ausnahmen: Versuche 4 und 6, vgl. Tabelle 1) Hexamethyldisiloxan **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 Hexaethyldisiloxan als Oxidationsprodukt ergab^[9]. Unter stationären Bedingungen (Versuch 6) nimmt die Katalysatorwirkung in

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 D₂ statt H₂ hauptsächlich CD₄ (84%) neben wenig partiell deuteriertem Methan (überwiegend CH₃D); weder in die siliciumhaltigen Produkte noch in **1** wird Deuterium eingebaut. Verwendung von ¹³CO führte hauptsächlich zu ¹³CH₄ (84,4%), während die anderen Produkte kein ¹³C enthielten. Daraus geht hervor, daß das Methan vor allem aus CO und H₂ gebildet wird und nur zu einem geringen Teil aus **1** oder durch Siloxan-Zersetzung oder bei der Entstehung höherer Siloxane. Durch Verwendung von C¹⁸O 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]

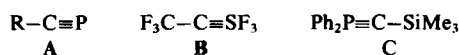
- [1] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.
 [2] a) C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York 1960; b) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 837; c) K. C. Brinkman, J. A. Gladysz, *Organometallics* 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. Süß-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-λ⁵-phosphan >P≡N**

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

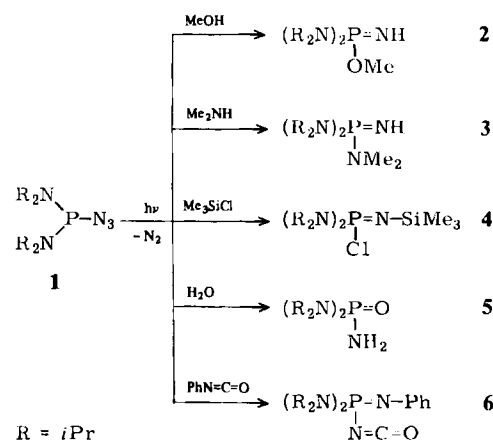
Zu den faszinierendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie der schweren Hauptgruppenelemente gehören Synthese und Studium von Verbindungen mit p_π-p_π-Mehrfachbindungen^[1]. Während Spezies mit Doppelbindungen häufig untersucht wurden, befassen sich nur wenige Arbeiten mit Verbindungen, die Dreifachbindungen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

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



Kürzlich wurde durch ab-initio-Rechnungen gezeigt^[3], daß Singulett-λ³-Phosphinonitren H₂P=N besser als Nitrilo-λ⁵-phosphan H₂P≡N formuliert wird, und zwar aufgrund der Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare n_π(P)→p_π(N) und n_π(N)→d_π(P). Daraufhin versuchten wir, ein „λ³-Phosphinonitren - Nitrilo-λ⁵-phosphan“ durch Photolyse eines Azidophosphans zu erzeugen.

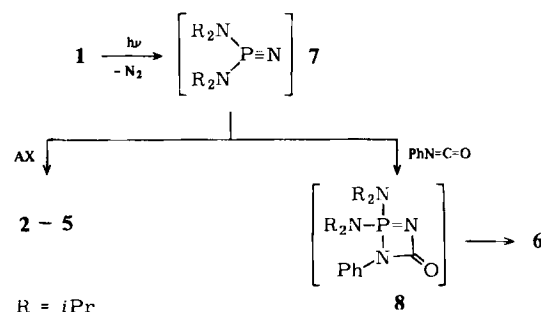
Wir wählten Azidobis(diisopropylamino)phosphan **1**^[4], um 1. Staudinger-Reaktionen zu [(R₂N)₂PN]_n durch sterische Effekte zu unterdrücken^[5] und 2. die Bildung eines trikoordinierten λ⁵-Phosphans R₂N-P(=NR)₂ durch Verwendung schlecht wandernder Gruppen zu verhüten.



Schema 1.

1 wurde in Benzol mit UV-Licht der Wellenlänge λ = 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-λ⁵-phosphans **7** entstehen. Das Diamino(imino)isocyanato-λ⁵-phosphan **6** bildet sich wahrscheinlich durch [2 + 2]-Cycloaddition von Phenylisocyanat an **7** und anschließende Ringöffnung des gespannten Addukts **8**.



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