

- [8] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 903; R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *ibid.* 97 (1985) 775 bzw. 24 (1985) 764.
- [9] *Arbeitsvorschrift*: 7 · Cl: Eine gelbe Lösung von 0.80 g (3 mmol) 6 · Cl in 20 mL Ethanol wird nach Zugabe von 0.60 mL 30proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid (6 mmol) heiß und entfärbt sich innerhalb 10 min; dabei fällt farbloses kristallines 7 · Cl aus. Ausbeute: 0.83 g (93%), Fp = 194–196°C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , CD_3CN): $\delta = 170$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 139$ Hz, Amidinio-C), 45 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_3); ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 3.30$ (CH_3).
- [10] Farblose Kristalle aus Aceton, Fp = 224–226°C (Zers.). Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.419(2)$, $b = 6.958(2)$, $c = 11.959(2)$ Å, $\beta = 105.24(2)^\circ$, $Z = 2$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator) für $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1179 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma$; $R = 0.064$, $R_w = 0.094$. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51800, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Die Struktur der PO_2 -Gruppe entspricht der im Bis(tetramethylamidi-*no*)diphosphonat: F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2267.

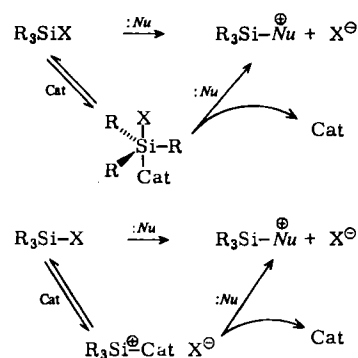
Reaktivität von anionischen, fünffach koordinierten Si-Komplexen gegenüber Nucleophilen

Von Alain Boudin, Geneviève Cerveau, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu* und Catherine Reye

Die Reaktivität von anionischen, fünffach koordinierten Siliciumkomplexen gegenüber Nucleophilen interessiert aus zwei Gründen: 1. Hypervalente anionische Siliciumverbindungen sind seit langem bekannt^[1], und ihre Strukturen wurden untersucht^[2]; Reaktivitätsstudien wurden aber nur vereinzelt und hauptsächlich an sechsfach koordinierten Spezies durchgeführt^[1a,3]. 2. Fünffach koordinierte Siliciumkomplexe sind interessante Objekte für mechanistische Studien. Die nucleophile Substitution an R_3SiX -Verbindungen kann durch Nucleophile, die besonders gut an Silicium koordinieren, aktiviert werden (F^- , Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder RCO_2^-)^[4]. Diese Nucleophile tauchen im Endprodukt nicht auf. Die Aktivierung siliciumorganischer Verbindungen mit F^- ist für die organische Synthese von großem Nutzen. Bindungen wie $\text{Si-H}^{[5a]}$, $\text{Si-O}^{[5a,b]}$, $\text{Si-N}^{[5c]}$ und $\text{Si-C}^{[5d]}$ können mit F^- aktiviert werden, und selbst $\text{P-O}^{[6a]}$ und P-X -Bindungen^[6b] wurden für einige neue Synthesemethoden zugänglich.

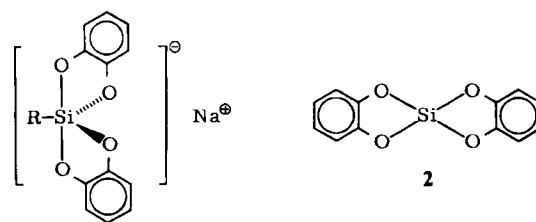
Wir haben einen Mechanismus für die Aktivierung von Si-X -Bindungen durch Nucleophile vorgeschlagen^[4a], bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Angriff des Nucleophils Nu auf ein fünffach koordiniertes Siliciumzentrum ist. Dieses wird vorher über eine reversible Koordination des aktivierenden Nucleophils (Cat) gebildet (Schema 1 oben). Dieser Mechanismus wurde jedoch zumindest für die Aktivierung von Si-Cl - und Si-Br -Bindungen^[7] in Zweifel gezogen. Das Siliciumzentrum des fünffach koordinierten Addukts ist sterisch stärker beansprucht und weniger elektrophil und folglich einem nucleophilen Angriff weniger zugänglich als eine vierfach koordinierte Spezies. Es wurde deshalb ein alternativer Mechanismus („doppelter Austausch“) vorgeschlagen^[8] (Schema 1 unten).

Wir untersuchten nun die Reaktion der Komplexanionen **1** mit Nucleophilen (Hydriden, $\text{R}'\text{MgX}$ und $\text{R}'\text{Li}$,



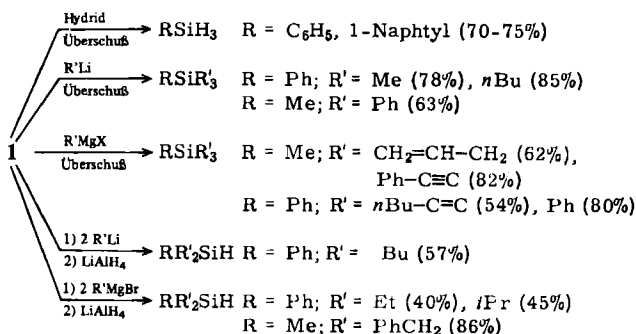
Schema 1. Cat = F^- , RCO_2^- , HMPA, Dimethylsulfoxid (DMSO).

siehe Schema 2). Von **1** sind stabile Ammonium- und Natriumsalze bekannt^[9].



1, R = Me, Ph, 1-Naphtyl

Hydride wie LiAlH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ oder $\text{Et}_3\text{Al}/\text{NaH}$ reagieren mit **1** zu den Silanen RSiH_3 . Grignard-Reagentien und Organolithium-Verbindungen reagieren selektiver; in Abhängigkeit vom Verhältnis Reagens ($\text{R}'\text{MgX}$ oder $\text{R}'\text{Li}$): **1** werden zwei Produkttypen gebildet: Beim Verhältnis 2:1 entstehen nach anschließender Reduktion mit LiAlH_4 vor allem Silane des Typs $\text{RR}'_2\text{SiH}$; ist der Überschuß an $\text{R}'\text{MgX}$ oder $\text{R}'\text{Li}$ noch größer, so werden die vierfach substituierten Silane RSiR'_3 gebildet. $\text{RR}'_2\text{SiH}_2$, Silane, bei denen nur eine Si-C -Bindung neu geknüpft wurde, werden unabhängig von den experimentellen Bedingungen höchstens in 10% Ausbeute erhalten. Folglich sollte die Erstsabstitution der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion sein.



Schema 2. Hydrid = LiAlH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$, $\text{Et}_3\text{Al}/\text{NaH}$.

Wir haben darüber hinaus die Reaktivität von **1** mit der der früher untersuchten Verbindung **2**^[10] verglichen. **1** (R = Ph) reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, A. Boudin, Dr. G. Cerveau, Dr. C. Chuit, Dr. C. Reye
Institut de Chimie Fine, Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. U.A. 1097
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier Cédex (Frankreich)

mit fünf Äquivalenten PhMgBr , wobei in 80% Ausbeute Ph_4Si gebildet wird. 2 ergibt dagegen selbst nach 20 h und in Gegenwart eines großen Überschusses an Grignard-Reagens nur 35% Ph_4Si . Offenbar sind die fünffach koordinierten, anionischen Siliciumspezies reaktiver als die vierfach koordinierten.

Damit ist bewiesen, daß fünffach koordinierte, anionische Siliciumspezies nucleophil angreifbar sind und als mögliche Zwischenstufen bei nucleophilen Substitutionen an Silicium in Betracht kommen. Der von uns vorgeschlagene Mechanismus (Schema 1 oben) kann folglich nicht mit den Argumenten „sterische Hinderung“ oder „verminderte Elektrophilie des Siliciums“ ausgeschlossen werden. Diese Kriterien gelten zwar bei nucleophilen Substitutionen am Kohlenstoff, sie dürfen jedoch nicht schematisch auf Silicium übertragen werden.

Arbeitsvorschriften

RR_2SiH : Zwei Äquivalente der Organometall-Verbindung werden zu einer Suspension von 20 mmol 1 in 100 mL Ether getropft. Während der Zugabe steigt die Temperatur auf 30°C. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit einem Überschuß an LiAlH_4 versetzt und eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt. Die Hydrolyse erfolgt mit H_2SO_4 (25%), und das Silan wird mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit je zwei Portionen 2N Natronlauge und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wird im Vakuum entfernt, das Silan destilliert (IR-, NMR- und Massenspektroskopie).

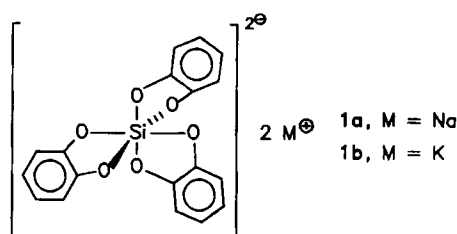
RSiR_3 : Die Suspension von 1 in Ether wird mit der Organometall-Verbindung im Überschuß (3.6 Äquivalente) versetzt. Anschließend wird die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann mit H_2SO_4 (25%) hydrolysiert. Das Silan wird wie oben beschrieben isoliert.

Eingegangen am 11. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 6. Februar 1986 [Z 1579]

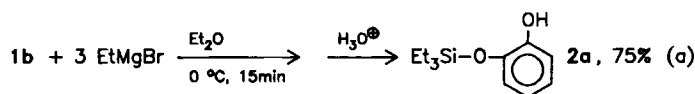
Umsetzung von Grignard-Reagentien mit dianionischen, sechsfach koordinierten Si-Komplexen: Organosilicium-Verbindungen aus Kieselgel

Von Alain Boudin, Geneviève Cerveau, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu* und Catherine Reye

Organosilicium-Verbindungen sind heute für so verschiedene Gebiete wie die organische Synthese^[1] und die Herstellung von Keramiken^[2] wichtig. Bisher stellte man sie aus elementarem Silicium her, sei es durch „direkte Synthese“ (Rochow-Synthese)^[3], auf der metallorganischen Route^[4] oder durch Hydrosilylierungsreaktionen^[5]. Bei der Suche nach neuen Wegen wurde auch Kieselgel als Ausgangsmaterial verwendet^[6]. Früheren Berichten zufolge können sechsfach koordinierte Siliciumkomplexe von Brenzkatechin 1 in Wasser direkt aus Kieselgel dargestellt werden^[7]; diese Reaktion entspricht einer Depolymerisation von SiO_2 unter Bildung eines monomeren Siliciumkomplexes.



Wir untersuchten nun – wie zuvor bei anionischen, fünffach koordinierten Siliciumkomplexen^[8] – die Reaktivität starker Nucleophile gegenüber den unter Wasserausschluß dargestellten^[9], sehr stabilen Natrium- und Kaliumsalzen 1a bzw. 1b. Die Reaktionen führten zur Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen und sind damit eine neue Methode zur Darstellung von Organosilicium-Verbindungen. 1b setzt sich schon bei 0°C mit Ethylmagnesiumbromid innerhalb von 15 Minuten in 75% Ausbeute zu *o*-Triethylsiloxyphe-nol 2a um [Gl. (a)].



Der Reaktionsverlauf hängt vom Grignard-Reagens ab: Handelt es sich um eine Alkyl-Grignard-Verbindung, werden, unabhängig vom Molverhältnis 1a : Grignard-Verbindung, drei Si–C-Bindungen geknüpft. Die *o*-Siloxyphe-nole 2 können isoliert werden (Schema 1). Sie reagieren mit Nucleophilen zu Organosilicium-Verbindungen weiter. Interessanterweise können diese Produkte (3, 4 und 6) auch direkt aus der Zwischenstufe A erhalten werden (Schema 1). Handelt es sich hingegen um ein Allyl-, Phenyl- oder Alkynyl-Grignard-Reagens, entstehen, wiederum unabhängig vom Molverhältnis 1a : Grignard-Verbindung, direkt die Tetraorganosilane SiR_4 . 7. Die Zwischenstufe A kann auch mit HCl gespalten werden, wobei ein Trialkyl-chlorsilan 5 entsteht.

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, A. Boudin, Dr. G. Cerveau, Dr. C. Chuit, Dr. C. Reye
Institut de Chimie Fine, Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. U.A. 1097
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier Cédex (Frankreich)

- [1] a) A. Weiss, A. Herzog in G. Bendz, I. Lindqvist (Hrsg.): *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, Plenum, New York 1978, S. 109; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 158, zit. Lit.
- [2] a) F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6973; J. J. Flynn, F. P. Boer, *ibid.* 91 (1969) 5756; b) J. J. Harland, R. O. Day, J. F. Vollano, A. C. Sau, R. R. Holmes, *ibid.* 103 (1981) 5269; R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau, J. M. Holmes, *Organometallics* 3 (1984) 341; R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. M. Holmes, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2009.
- [3] a) E. M. Soshestvenskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 22 (1952) 1122; b) M. Kumada, K. Tamao, J. I. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* 239 (1982) 115; c) R. Müller, *Z. Chem.* 24 (1984) 41, zit. Lit.
- [4] a) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 649; *J. Organomet. Chem.* 154 (1978) 33; *ibid.* 186 (1980) 25; b) R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 265.
- [5] a) R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* 39 (1983) 999, zit. Lit.; b) O. W. Welster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5706; J. Boyer, R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* 39 (1983) 117; R. J. P. Corriu, R. Perz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1311; I. Kuwajima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3257; I. Kuwajima, E. Nakamura, M. Shimizu, *ibid.* 104 (1982) 1025; R. Noyori, K. Yokoyama, J. Sakata, I. Kuwajima, E. Nakamura, M. Shimizu, *ibid.* 99 (1977) 1265; c) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3257; d) E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2346; A. Hosomi, A. Shirabata, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3043; I. Kuwajima, E. Nakamura, K. Hashimoto, *Tetrahedron* 39 (1983) 975.
- [6] a) K. K. Ogilvie, S. L. Beaucage, N. Therault, D. W. Entwistle, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1277; b) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, J. P. Dutheil, *ibid.* 106 (1984) 1060.
- [7] a) J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michalski, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C31; b) A. R. Bassindale, T. Stout, *ibid.* 238 (1982) C41.
- [8] H. K. Chu, M. D. Johnson, C. L. Frye, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 327.
- [9] a) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3170; DBP 1493 601 (1964); b) R. Corriu, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, *Fr. Pat.* 5 130 811/YS (1984).
- [10] S. Cabiddu, A. Maccioni, M. Secci, *Gazz. Chim. Ital.* 101 (1971) 512.