

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 fünfach koordinierten, anionischen Siliciumspezies reaktiver als die vierfach koordinierten.

Damit ist bewiesen, daß fünfach 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 „verminderter 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).

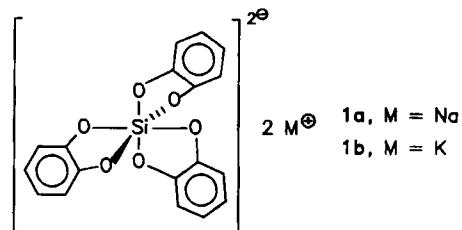
RSiR_3 : Die Suspension von 1 in Ether wird mit der Organometall-Verbindung im Überschuß (3,6 Äquivalente) versetzt. Anschließend wird die Mischung 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann mit H_2SO_4 (25%) hydrolysiert. Das Silan wird wie oben beschrieben isoliert.

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

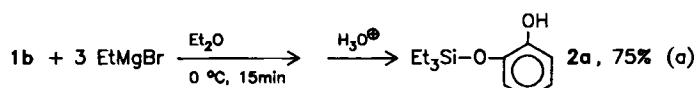
Umsetzung von Grignard-Reagentien mit dianionischen, sechsach koordinierten Si-Komplexen: Organosilicium-Verbindungen aus Kieselgel

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 folge können sechsach 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.



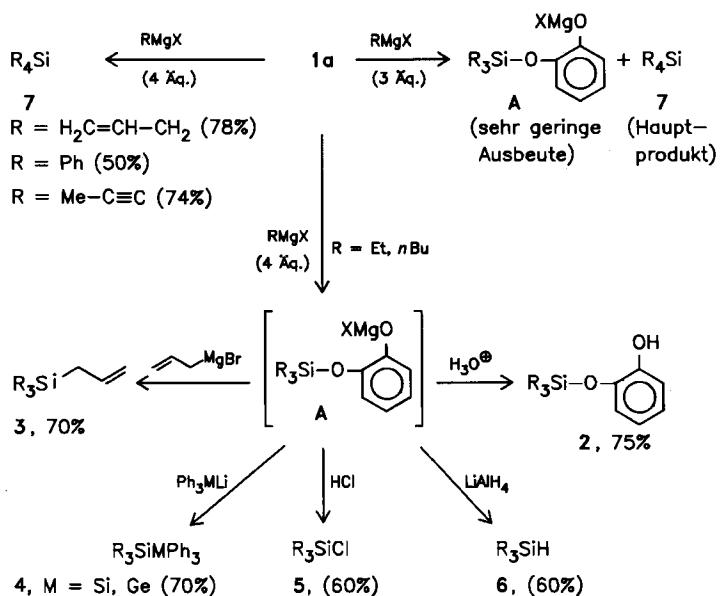
Wir untersuchten nun – wie zuvor bei anionischen, fünfach koordinierten Siliciumkomplexen^[8] – die Reaktivität starker Nucleophile gegenüber den unter Wasserausschluß dargestellten^[9], sehr stabilen Natrium- und Kaliumsalzen 1a bzw. 1b. Die Reaktionen führten zur Knüpfung von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen 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*-Triethylsiloxyphenol 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*-Siloxyphenoole 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 Alkinyl-Grignard-Reagens, entstehen, wiederum unabhängig vom Molverhältnis 1a : Grignard-Verbindung, direkt die Tetraorganosilane 5. Die Zwischenstufe A kann auch mit HCl gespalten werden, wobei ein Trialkylchlorosilan 5 entsteht.

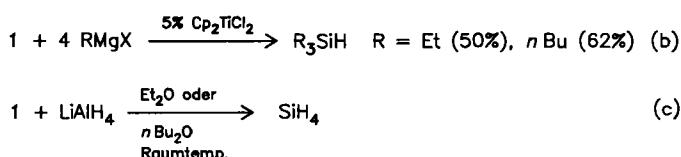
[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, A. Boudin, Dr. G. Cerveau, Dr. C. Chuit, Dr. C. Reye
Institut de Chimie Fine, Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. U.A. 1097
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex (Frankreich)

- [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. Soshevenskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 22 (1952) 1122; b) M. Kumanada, 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. Webster, 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. Pataudi-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. Beauchage, 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.



Schema 1.

Wie berichtet^[10] sind Grignard-Reagentien mit einem β -Wasserstoffatom Reduktionsmittel, wenn sie mit Cp_2TiCl_2 (Cp = Cyclopentadienyl) aktiviert werden. Silane des Typs R_3SiH können entsprechend in nur einem Schritt aus **1** und RMgX in Gegenwart von Cp_2TiCl_2 dargestellt werden [Gl. (b)]. Mit Reduktionsmitteln wie LiAlH_4 reagieren die Komplexe **1** unter sehr milden Bedingungen quantitativ zu SiH_4 [Gl. (c)].



Die neuen Methoden zur Darstellung von Organosilicium-Verbindungen vermeiden elementares Silicium; das eingesetzte Brenzkatechin kann quantitativ zurückgewonnen werden, und die Komplexe sind leicht zu handhaben. Sehr wichtig ist die große Reaktivität der dianionischen, hypervalenten Spezies **1** gegenüber metallorganischen Reagentien. Dies illustriert das Synthesepotential der hypervalenten Verbindungen, denen bislang keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde^[11]. Über die Reaktivität sechsfach koordinierter Siliciumkomplexe ist in der Tat sehr wenig bekannt. Es wurde lediglich über die basische Hydrolyse kationischer Spezies wie Acetylaceton-^[12], Tropolon- und Aminotropinimin-Komplexe^[13] berichtet. Unsere Ergebnisse sowie frühere Beobachtungen von Kummer et al.^[14] an kationischen Bis-2,2'-bipyridin-, 1,10-Phenanthrolin- und Pyridin-N-Oxid-Komplexen von Silicium zeigen, daß die Reaktivität dieser Spezies ungewöhnlich ist.

Arbeitsvorschriften

1a: 45 mmol Kieselgel (95%) werden zu einer Lösung von 80 mmol Natriummethanolat in 40 mL Methanol gegeben. Danach wird eine Lösung von 120 mmol Brenzkatechin in 40 mL Methanol unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum wird der feste Rückstand mit Ether gewaschen. Der schwarze Feststoff wird in 400 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die Lösung 1 h mit Aktivkohle erhitzt. Nach Filtration und Entfernen des Solvens im Vakuum kann **1a** als weißes Pulver isoliert werden (^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie).

2: Drei Äquivalente Grignard-Reagens werden bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 20 mmol **1a** in 100 mL Ether gegeben. Die Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit H_2SO_4 (25%) hydrolysiert. Es wird mit Ether extrahiert, und die etherische Lösung wird mit je zwei Portionen Natronlauge (2 N) und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wird im Vakuum entfernt, der Rückstand (2) wird destilliert und über IR-, NMR- und Massenspektroskopie identifiziert. Die NaOH -Waschlösungen werden mit Salzsäure (4 N) angesäuert und mit Ether extrahiert. Die etherische Lösung wird über MgSO_4 getrocknet und der Ether im Vakuum entfernt; zurück bleibt Brenzkatechin.

SiH_4 : Eine Suspension von 1 mmol **1a** in 10 mL *n*-Butylether wird mit LiAlH_4 im Überschuß in *n*-Butylether behandelt. Es entstehen 22.5 mL eines Gases, das IR-spektroskopisch als SiH_4 identifiziert wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 6. Februar 1986 [Z 1580]

- [1] W. P. Weber: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1983.
- [2] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 28, S. 26.
- [3] a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 963; b) *An Introduction to the Chemistry of Silicones*, Wiley, New York 1951, 2. Aufl., S. 36.
- [4] C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London 1960, S. 10.
- [5] a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974; b) R. A. Benkeser, R. F. Cunico, S. Dunn, P. R. Jones, P. G. Nellekar, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2634.
- [6] a) H. Kautsky, B. Bartočka, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 422; b) J. Wartmann, H. Deuel, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1166.
- [7] a) A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 196 (1931) 160; b) A. Weiss, G. Reiff, A. Weiss, *ibid.* 311 (1961) 151; c) D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1942; 11 (1972) 1424.
- [8] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem.* 98 (1986) 472; *Angew. Chem. Int. Ed.* 25 (1986) Nr. 5.
- [9] R. Corriu, G. Cerveau, C. Chuit, C. Reye, Fr. Pat. 51 308 I/YS (1984).
- [10] R. J. P. Corriu, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) 367.
- [11] a) E. M. Soshestvenskaya, *Zh. Obshch. Khim.* 22 (1952) 1122; b) R. Müller, *Z. Chem.* 24 (1984) 41, zit. Lit.
- [12] a) S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6372; b) H. Kelling, H. U. Kibbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 386 (1971) 59.
- [13] a) E. L. Muettterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5132; 87 (1965) 21.
- [14] a) D. Kummer, H. Köster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 398 (1973) 279; 402 (1973) 297; D. Kummer, K. E. Gaiper, T. Seshadri, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1950; D. Kummer, T. Seshadri, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 129; b) *Chem. Ber.* 110 (1977) 2355; c) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 432 (1977) 147.

Diastereoselektive Umwandlungen an Heterometall-Clustern**

Von Christine von Schnering, Thomas Albiez,
Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

Die in der Katalyse und in der Organischen Chemie aktuellen Phänomene der Enantio- und Diastereoselektivität sind bisher nicht Gegenstand der Organometall-Clusterchemie gewesen, und auch einfache Isomerie ist bei Clustergittern noch nicht sehr oft beobachtet worden^[1]. Ebenso gibt es nur wenige Fälle von Ligandenisomerie in der Koordinationsphäre von Clustern^[2], und stereoselektive Reaktionen mit Clustern sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über solche Reaktionen, bei denen jeweils eins von zwei möglichen Isomeren bevorzugt entsteht.

Ausgangspunkt der Beobachtungen war die Acetylen-Vinyliden-Umlagerung an Trimetall-Clustern, die wir für die Verbindungen $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3,\eta^2-\text{L})]$, $\text{L} = \text{HC}\equiv\text{CR}$ oder $\text{C}=\text{CHR}$, beschrieben haben^[3]. Wandelt man die al-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. C. von Schnering,
Dipl.-Chem. T. Albiez, Dipl.-Chem. W. Bernhardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Firma Heraeus und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.