

„Gezähmte“ Silyliumionen: vielseitig einsetzbar in der Katalyse**

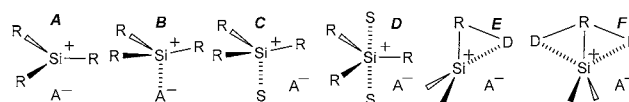
Axel Schulz* und Alexander Villinger

Bindungsaktivierung · Homogene Katalyse ·
Lewis-Säuren · Silyliumionen · Triarylsilyliumionen

Die Namensgeber für das Element Silicium hatten sicher nicht die hoch reaktiven Silyliumionen im Sinn, als sie es nach dem allgegenwärtigen Kieselstein (lateinisch *silex* oder *silicis*) benannten.^[1] Gerade wegen ihrer hohen Reaktivität (Lewis-Acidität) und der Möglichkeit des Reaktivitätsdesigns finden Silyliumionen immer stärker ihren Weg hin zur Anwendung. Es ist deshalb sicher richtig zu sagen, dass Silyliumionen längst den Status einer Laborkuriosität verloren haben und in der Anwendung gerade im Grenzbereich zwischen klassischer anorganischer und organischer Chemie angekommen sind.^[2] Ausgehend von einem Beitrag der Arbeitsgruppe Müller,^[3] in dem ein neuer, eleganter Syntheseweg zu Triarylsilyliumionen und deren Einsatz in der Wasserstoffaktivierung beschrieben wird, diskutieren wir in diesem Highlight das Anwendungspotenzial von Silyliumionen.

Silyliumionen (auch bekannt als Silylenium- oder Sili-ceniumionen)^[4] sind in vielerlei Hinsicht bemerkenswert: Aufgrund des Elektronensextetts und eines leeren 3p-Valenzorbitals am Silicium handelt es sich um Elektronen-mangelverbindungen und damit um sehr starke Lewis-Säuren, die in der kondensierten Phase deutlich schwerer zu erzeugen sind als die analogen Carbeniumionen R_3C^+ . Als Ursache hierfür kann die geringere Tendenz zur Stabilisierung durch Hyperkonjugation bzw. π -Konjugation (bedingt durch eine geringere effektive Überlappung aufgrund der diffuseren Si-Valenzorbitale) herangeführt werden, was eine größere Lewis-Acidität zur Folge hat. Diese erlaubt z. B. die Aktivierung kleiner Moleküle.^[3] Darüber hinaus kann z. B. das Me_3Si^+ -Ion auch als großes Proton angesehen werden, was in Analogie zu supersauren Medien (z. B. $aHF + SbF_5$, aHF = wasserfreier Fluorwasserstoff)^[5] zu Generierung von super-Lewis-sauren Medien (z. B. $Me_3Si-F + [Me_3Si_{(solv.)}]^+ [WCA]^-$; WCA = schwach koordinierendes Anion, solv. = Me_3Si-F ; Schema 1 Spezies C) eingesetzt werden kann.^[6]

Während am Beginn der Silyliumionenchemie die Suche nach einem stabilen trivalenten Si-Kation stand und in diesem Zusammenhang eingehend die Frage untersucht wurde, wie



Schema 1. Stabilisierung von Silyliumionen durch Wechselwirkung mit dem Anion (B), mit Solvensmolekülen (C, D), und mit intramolekularen Donoratomen (E, F). Spezies A stellt das freie Silyliumion ohne signifikante Wechselwirkung mit dem Anion dar.

stark die Wechselwirkung mit der Umgebung in der kondensierten Phase ist (Schema 1), steht heute die gezielte Synthese bzw. das Design von Silyliumionen sowie deren Anwendung in der Synthese im Fokus.^[2] Die einzig bekannten Beispiele für Triorganosilyliumsalze, in denen keine Wechselwirkungen (Spezies A) zu Solvensmolekülen (C und D), Anionen (B) bzw. eine intramolekulare Koordination (E und F) erfolgen, sind die Borate oder Carboranate des Trimesitylsilyliums (Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl) und des Tri-durylsilyliums (Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl), die über eine Allylfragmentierungsreaktionen hergestellt werden können.^[7] Da diese Fragmentierungsreaktion problematisch in Hinblick auf die Synthese der Triaryl(allyl)silane $Ar_3Si-(C_3H_5)$ ist, stellt die Müller-Synthese,^[3] die ausgehend vom Diaryl(methyl)silan $Ar_2(Me)SiH$ in der Reaktion mit $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ zu Triarylsilyliumionen führt (Schema 2), einen



Schema 2. Synthese von Triarylsilyliumionen.

bedeutenden Schritt in der Silyliumionenchemie dar, da Triarylsilyliumionen nun leichter zugänglich werden. Eigentlich handelt es sich hierbei um die klassische Bartlett-Condon-Schneider-Hydridtransferreaktion, die jedoch bei Einsatz von Diaryl(methyl)silanen von einem Substituentenaustausch überlagert wird, sodass sich Ar_3Si^+ und Me_3SiH neben Ph_3CH bilden. Allerdings ist der Substituentenaustausch auf sperrige Arylreste, die nicht kleiner als Xylolgruppen sind, beschränkt. Der Substituentenaustausch ist nicht auf Methylgruppen begrenzt, sondern wird auch bei Ethyldimesitylsilan beobachtet, jedoch nicht bei Ethylbis(triisopropylphenyl)silan. Dies lässt den Schluss zu, dass sowohl sterische Effekte am Arenring als auch das Vermögen der Alkylgruppe zur Wanderung von entscheidender Be-

[*] Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
Institut für Chemie und Leibniz-Institut für Katalyse, Universität
Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität Rostock und dem Leibniz-Institut für Katalyse unterstützt.

deutung für die Substitution sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Hydridtransfer, an den sich ein schneller Alkyl-Aryl-Austausch mit neutralem Silan anschließt.

Angesichts der beeindruckenden Erfolge beim Einsatz von frustrierten Lewis-Paaren (FLPs) in der Synthese und Katalyse liegt es nahe, FLPs mit den extrem Lewis-sauren Silyliumionen zu bilden und diese zur Molekülaktivierung einzusetzen. In der Tat bilden Triarylsilyliumionen FLPs mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen (z. B. $P(C_6F_5)_3$), die z. B. zur irreversiblen Wasserstoffaktivierung eingesetzt werden können (Schema 3).^[3]



Schema 3. H_2 -Aktivierung durch ein Silylium-Phosphan-Lewis-Paar (R = Pentamethylphenyl).

Die am besten untersuchte Anwendung von Silyliumionen ist die im Jahre 2005 von Ozerov et al. vorgestellte Hydrodefluorierung von Fluor- bzw. Perfluoralkylgruppen (Schema 4 rechts).^[8] Hierbei können $C(sp^3)$ -F-Bindungen



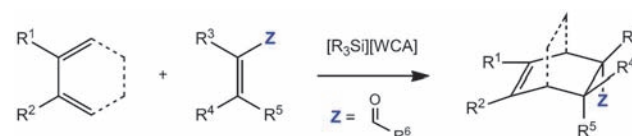
Schema 4. Hydrodefluorierung versus C-C-Kupplungsreaktion.

selektiv gegenüber $C(sp^2)$ -F-Bindungen unter milden Bedingungen katalytisch in C-H-Bindungen umgewandelt werden. Als R_3Si^+ -Quelle haben sich die Salze der schwach-koordinierenden Chlorocarboranate wie $[HCB_{11}H_5Cl_6]^-$ aufgrund der hohen Stabilität als besonders geeignet erwiesen. Das elektrophile Silyliumkation initiiert durch Fluoridabstraktion die intermediäre Bildung eines Carbeniumions R_3C^+ . Dieses reagiert nun mit einem stöchiometrisch zugesetzten Triorganosilan R_3Si-H als Hydridquelle unter Bildung einer C-H-Bindung; gleichzeitig wird dabei das Silyliumkation regeneriert.

Eine weitere Klasse von Reaktionen, die durch das Silyliumion katalysiert wird, ist die Kupplung von Kohlenstoffatomen, wobei bisher die Knüpfung von $C_{aryl}-C_{aryl}$ sowie $C_{aryl}-C_{alkyl}$ -Bindungen beobachtet werden konnte (Schema 4 links).^[8-10] In Abhängigkeit des Substitutionsgrades am Arenring ($R'-H$) sind auch mehrfache C-C-Verknüpfungen an einem Substratmolekül möglich. Wie bei der Hydrodefluorierung wird die starke Bildungstendenz der Si-F-Bindung ($D(Me_3Si-H) = 94.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ vs. $D(Me_3Si-F) = 158.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) ausgenutzt, um das Substrat R-F im ersten Schritt zu defluorieren. Das so entstandene Carbokation R^+ ist nun in der Lage, am C-Atom eines weiteren Moleküls im Sinne einer Friedel-Crafts-Alkylierung anzugreifen. Anschließend kann der gebildete kationische σ -Komplex durch Reaktion mit einer Hydridquelle R_3Si-H deprotoniert werden, was zur Bildung des Kreuzkupplungsproduktes, der

Freisetzung von Wasserstoff sowie der Regenerierung des Silyliumions führt. Wie hieraus jedoch ersichtlich wird, steht die C-C-Bindungsknüpfung (Schema 4 links), in Abhängigkeit der elektronischen Situation der Substrate sowie des sterischen Anspruchs der Kupplungspartner, in Konkurrenz zur Hydrodefluorierung (Schema 4 rechts), wie Douvris und Ozerov sowie Müller et al. zeigen konnten.^[8,10] Demzufolge werden die höchsten Selektivitäten und Ausbeuten bei intramolekularen Reaktionen beobachtet, wie Siegel et al. anhand der Synthese einer Reihe von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen eindrucksvoll bewiesen.^[9]

Ebenso zu den Silyliumionen-Lewis-Säure-katalysierten C-C-Knüpfungsreaktionen können die von Sawamura et al. sowie Oestreich et al. beschriebenen Diels-Alder-Reaktionen gezählt werden (Schema 5).^[11] Während die von Sawamura

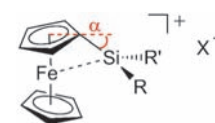


Schema 5. Silyliumionen-Lewis-Säure-katalysierte Diels-Alder-Reaktion.

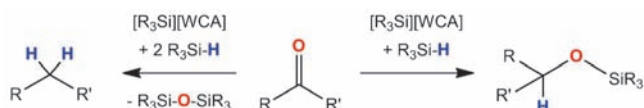
et al. durchgeführten Reaktionen mit Lambert's $[Et_3Si-Toluol][B(C_6F_5)_4]$ bei gleichen Substraten und ähnlicher Katalysatorbeladung noch „hohe“ Temperaturen zwischen $0^\circ C$ und Raumtemperatur benötigen, ist das von Oestreich et al. erstmals beschriebene $[tBuFcMeSi][B(C_6F_5)_4]$ -Salz (Fc = Ferrocenyl, Schema 6 bzw. Spezies **E** in Schema 1) selbst bei tiefen Temperaturen bis $-78^\circ C$ hochreaktiv. Beide Systeme führen in nahezu quantitativen Ausbeuten selektiv zu den *endo*-Diastereomeren. Darüber hinaus führt das chirale Ferrocenyl-Silyliumderivat selbst bei deaktivierten Butadienen (z. B. $R^2 = Cl$ in Schema 5) in guten Ausbeuten zu einer hohen Regioselektivität.

Dass trivalente Silyliumionen außerordentlich starke Elektronenpaarakzeptoren sind, die mit fast allen σ - und π -Elektronendonatoren wechselwirken, was oft zu ungewöhnlichen Bindungssituationen führt, beweist die kürzlich erschienene experimentelle und theoretische Studie zum $[tBuFcMeSi]^+$ -Ion.^[12] Die Einkristallröntgenstrukturanalyse des $[tBuFcMeSi]_2[B_{12}Cl_{12}]$ -Salzes enthüllte einen extremen Neigungswinkel (α) des Si-Atoms zum Eisenatom im Kation (Schema 6), der entsprechend quantenchemischer Rechnungen durch zwei $3c-2e$ -Bindungen unter Beteiligung beider aromatischer Ringe des Ferrocenfragmentes verursacht wird. Die positive Ladung bleibt jedoch lokalisiert am Si-Atom, an welchem zudem eine quasi-planare Konfiguration erhalten bleibt.

Nach einem ähnlichen Prinzip wie die C-F-Aktivierung verläuft auch die reduktive Deoxygenierung von Ketonen durch ein Silan R_3Si-H im Beisein eines Silyliumkations als Katalysator (Schema 7). Wie Kira und Sakurai et al. sowie



Schema 6. Struktur des $[tBuFcMeSi]^+$ -Ions (R = *t*Bu, R' = Me).



Schema 7. Silyliumionen-Lewis-Säure-katalysierte Deoxygenierungsreaktion von Ketonen.

Piers et al. zeigen konnten, werden Aryl-/Aryl-, Aryl-/Alkyl- und Alkyl-/Alkyl-substituierte Ketone $R(CO)R'$ durch die Trialkylsilyliumkatalysatoren $[R_3Si][B(C_6F_5)_4]$ ($R = Me, Et$) und dem entsprechenden Silan als Hydridquelle zum Alkan $R-CH_2-R'$ reduziert, wobei ein Äquivalent des Silylether $R_3Si-O-SiR_3$ entsteht (Schema 7 links).^[13] Demgegenüber konnten Oestreich et al. zeigen, dass die Reaktion durch Einsatz des $[tBuFcMeSi][B(C_6F_5)_4]$ -Salzes als aktiven Katalysator und $tBuFcMeSiH$ als Reduktionsmittel abgemildert wird, wodurch der Alkyl-/Silyl-Ether $RR'CH-O-SiR_3$ als Produkt erhalten werden kann (Schema 7 rechts).^[14] Damit zeigt der Ferrocenyl-Silyliumkatalysator eine ähnliche Reaktivität wie das FLP-System $Et_3Si-H/B(C_6F_5)_3$ von Piers, das ebenso zum gemischten Ether führt und die Reaktion damit bereits auf der Oxidationsstufe des Alkohol enden lässt, anstatt zu einer vollständigen Reduktion bis hin zum Alkan zu führen.

Obwohl das Pentamethylcyclopentadienyl-Silylium(II)-Salz $[Cp^*Si][B(C_6F_5)_4]$, das erst kürzlich von Jutzi et al. vorgestellt wurde, kein Silyliumkatalysator im klassischen Sinne ist, sei dessen herausragende katalytische Aktivität im Abbau von Oligo(ethylenglycol)diethern dennoch erwähnt.^[15] Bei Raumtemperatur werden Poly(ethylenglycol)dimethylether mit bis zu zehn Ethylenglycoleinheiten zu 1,4-Dioxan und Dimethylether gespalten (Schema 8). Obwohl die Reaktion mehrere Tage benötigt, ist der Abbau selbst bei kleiner Katalysatorkonzentration quantitativ, und sogar zyklische Polyether wie [12]Krone-4 werden absolut selektiv in 1,4-Dioxan umgewandelt.



Schema 8. Katalytischer Abbau von Oligo(ethylenglycol)diether durch ein Pentamethylcyclopentadienylsilylium(II)-Salz.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich Silyliumkationen aufgrund der hohen Lewis-Acidität wie kaum eine andere Klasse reaktiver Kationen für die Katalyse eignen. Dabei ist zu erwarten, dass in den meisten Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen auch R_3Si^+ -Salze zum Einsatz kommen können. In Abhängigkeit des schwach-koordinierenden Charakters der Anionen, des sterischen und elektronischen Einflusses der Substituenten am Silyliumzentrum sowie der Variation der eingesetzten Lösungsmittel und Temperaturen darf für die Silyliumionen, besonders im Hinblick auf das gezielte Design der Reaktionsbedingungen, eine vielfältige Chemie erwartet werden. Denkbar sind z. B. Oligo-/Polymerisationen, weitere C-Heteroatom-, Heteroatom-

Heteroatom-Bindungsaktivierungen sowie Diels-Alder-, FLP- oder Aldol-Reaktionen, nur um ein paar Gebiete zu benennen.

Eingegangen am 25. November 2011,
veränderte Fassung am 5. Januar 2012
Online veröffentlicht am 15. März 2012

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 919.
- [2] Übersichtsartikel: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb*, Wiley, Chichester, **2010**; b) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9176–9184; c) V. Ya. Lee, A. Sekiguchi in *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*, (Eds.: M. S. Platz, R. A. Moss, M. Jones, Jr.), Wiley, New York, **2007**, S. 47–120; d) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 53, 155–215; e) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, 75, 95–110; f) J. B. Lambert, Y. Zhao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, 14, 370–379; g) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325–332; h) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 557–594; i) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1191–1201.
- [3] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12636–12638.
- [4] Ein fünfmal koordiniertes Si-Kation ist besser als Siliconiumion zu bezeichnen.
- [5] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 391–392.
- [6] a) A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7276–7281; b) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7580–7583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7444–7447; c) F. M. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 21016–21027.
- [7] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400–401; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5001–5008; c) J. B. Lambert, L. Lin, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8537–8539.
- [8] a) C. Douvris, O. Ozerov, *Science* **2008**, 321, 1188–1190; b) R. Panisch, M. Boldte, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9676–9682.
- [9] a) O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, 332, 574–577; b) S. Duttwyler, C. Douvris, C. D. Nathanael, L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7681–7684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7519–7522.
- [10] N. Lühmann, R. Panisch, T. Müller, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 533–537.
- [11] a) K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5621–5623; b) H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9241–9243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9077–9079.
- [12] K. Mütter, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12442–12444.
- [13] a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090–3098.
- [14] K. Mütter, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 334–336.
- [15] K. Leszczyńska, A. Mix, R. J. F. Berger, B. Rummel, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6975–6978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6843–6846.