

REGIO- UND STEREOSELEKTIVE HYDROSILYLIERUNG VON ISOPREN MIT RHODIUM(I)- UND RUTHENIUM(II)-KOMPLEXEN UNGESÄTTIGTER N-HALTIGER STEUERLIGANDEN

MONIKA BROCKMANN, HEINDIRK tom DIECK* und INGO KLEINWÄCHTER

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Februar 1986)

Summary

The catalysis of isoprene hydrosilylation with different silanes HSiR''_3 ($\text{R''} = \text{Et}$, OMe , OEt), in the presence of rhodium(I) or ruthenium(II) complexes with unsaturated *N*-containing controlling ligands as co-catalysts, occurs under mild conditions and gives with high selectivity (*Z*)-2-methyl-1-silyl-2-butenes (VI), 2-methyl-4-silyl-2-butenes (VIII), 2-methyl-4-silyl-1-butenes (IX) or the 3-methyl-4-silyl-1-butenes (X). Thus four out of five possible isomers of the Si addition to a terminal sp^2 -C atom can be obtained as the main products of catalysis (51–87%) by changing the metal and the controlling ligand. Chiral X is obtained for the first time via catalysis. Full ^1H NMR assignment is given for compounds VIII–X.

Zusammenfassung

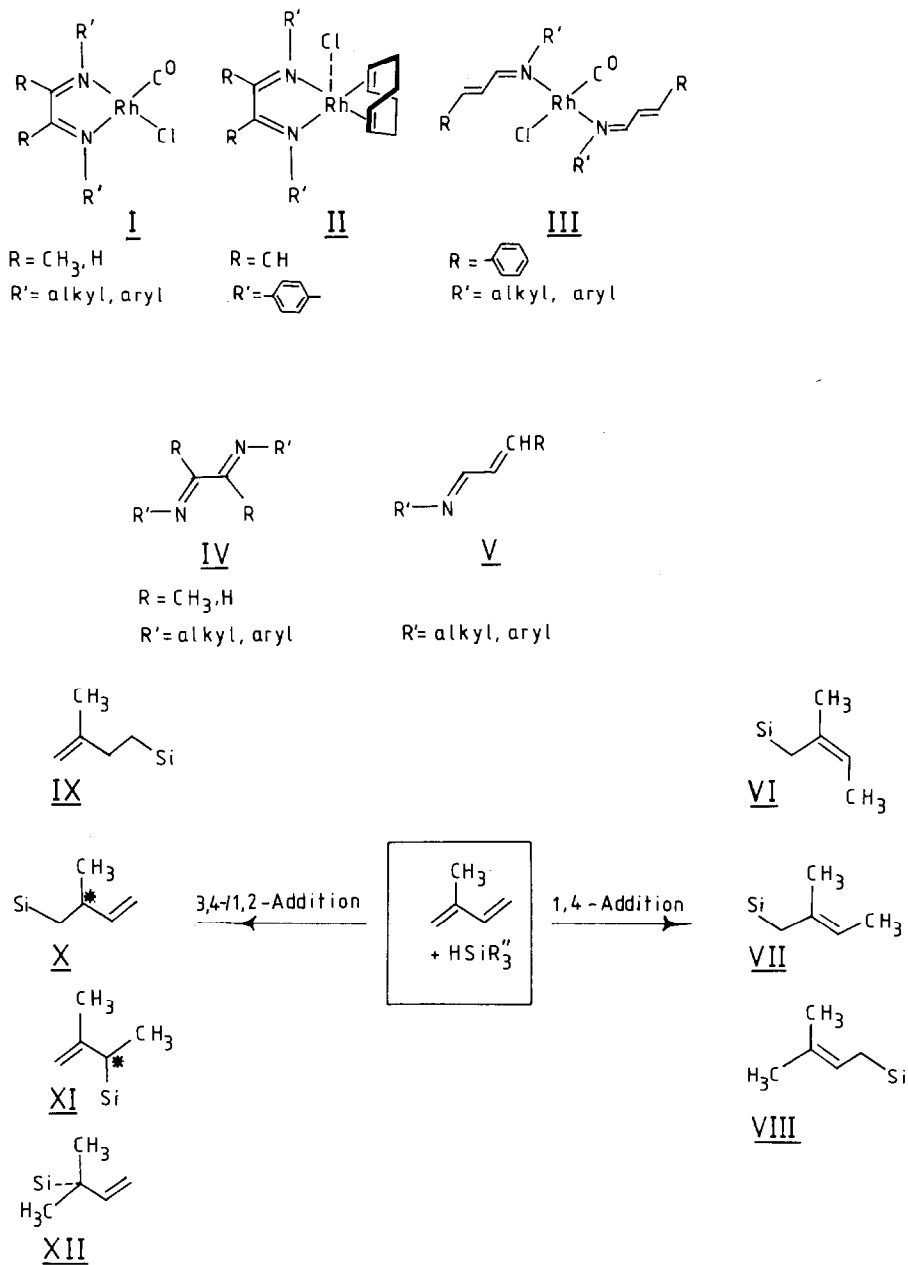
Die katalytische Hydrosilylierung von Isopren mit verschiedenen Silanen HSiR''_3 ($\text{R''} = \text{Et}$, OMe , OEt) in Gegenwart von Rhodium(I)- oder Ruthenium(II)-Komplexen mit ungesättigten *N*-haltigen Steuerliganden als Cokatalysatoren führt unter milden Bedingungen und mit hoher Selektivität zur Bildung von (*Z*)-2-Methyl-1-silyl-2-butenen (VI), 2-Methyl-4-silyl-2-butenen (VIII), 2-Methyl-4-silyl-1-butenen (IX) oder 3-Methyl-4-silyl-1-butenen (X). Durch einen Wechsel des Zentralmetalles und des Steuerliganden gelingt es somit, vier von fünf möglichen Isomeren der Silanaddition an ein terminales sp^2 -C-Atom als Hauptprodukt der katalytischen Reaktion zu erhalten (51–87%). Chirales X wurde zum ersten Mal mittels Katalyse dargestellt. Für die Produkte VIII–X wird eine vollständige ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung wiedergegeben.

Einleitung

Während in den letzten Jahren einige Arbeiten über die metall-katalysierte Hydrosilylierung von Isopren in Gegenwart phosphorhaltiger Cokatalysatoren oder

katalytisch aktiven Metall dampfes erschienen sind [1-6], wurde über den Einsatz ungesättigter *N*-haltiger Liganden bisher nicht berichtet.

Bereits früher haben wir gezeigt, dass Rh^I -Komplexe des Typs I, II und III mit Steuerliganden vom Typ der 1,4-Diaza-1,3-diene (DAD), $R'N=CRCR=NR'$ (IV) oder der 1-Monoazadiene (MAD), $R'N=CHCH=CHR$ (V), aktive Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkinen und Alkenen sind [7].



SCHEMA 1

Im Prinzip kann die Silanaddition an Diene zu 1,2- und 1,4-Additionsprodukten führen. Da es sich bei Isopren um ein unsymmetrisch substituiertes Dien handelt, ist zudem die 1,2- und die 3,4-Addition zu unterscheiden. Die Silylgruppe könnte an die sterisch gehinderte oder an die ungehinderte Seite addiert werden. Somit kann die Hydrosilylierung von Isopren je nach Regio- und Stereoselektivität des eingesetzten Katalysatorsystems gemäss Schema 1 zur Bildung von maximal 7 isomeren Produkten führen (VI–XII).

Isopren stellt somit ein geeignetes Substrat für die Untersuchung der Steuereigenschaften der eingesetzten Mono- und Diazadiene dar.

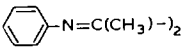
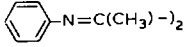
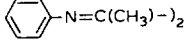
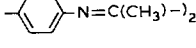
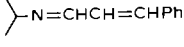
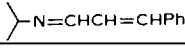
Bereits in früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass durch die elektronischen und sterischen Einflüsse der Reste R und R' die Steuereigenschaften der Diazadiene gezielt beeinflusst werden können [8–13].

Hydrosilylierung von Isopren mit dem Rh^I-DAD- bzw. -MAD-System

Isopren wird in THF bei Raumtemperatur in Gegenwart von Rh^I-DAD- oder -MAD-Komplexen des Typs I–III schnell und vollständig hydrosilyliert. Dabei kommt es – wenn DAD als Steuerliganden eingesetzt werden – nach der Silanzugabe zu der blauvioletten Suspension des Katalysators in THF zum Entstehen einer gelben Lösung. Diese Farbreaktion lässt auf die oxidative Addition des Silans schliessen, wie sie bereits bei der Hydrosilylierung von Alkinen nachgewiesen werden konnte [7]. Bei der anschliessenden Isoprenzugabe ändert sich die Lösungsfarbe nicht gleich, sie wird aber im Verlauf der Reaktion dunkler. In einigen Fällen

TABELLE 1

HYDROSILYLIERUNG VON ISOPREN MIT DEM Rh^I-DAD- BZW. -MAD-SYSTEM IN THF BEI RAUMTEMPERATUR

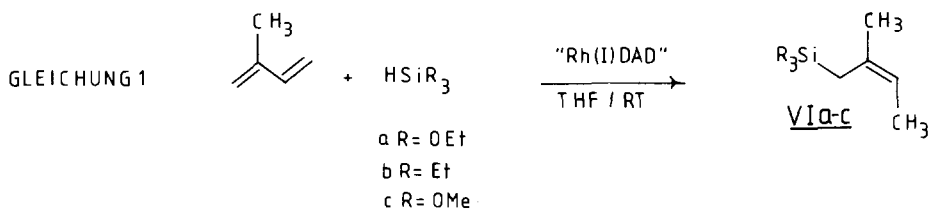
Katalysator	Steuerligand	Silan	Ausbeute (%)	Produktverteilung (%)	
				VI	Nebenprodukte
I		HSi(OEt) ₃	100	87	8 ^a
I		HSiEt ₃	99	85	8 ^a
I		HSi(OMe) ₃	100	87	7 ^a
II		HSiEt ₃	100	75	^b
III		HSiEt ₃	98	86	6 ^a
III		HSi(OEt) ₃	99	87	7 ^a

^a Ausser diesem Nebenprodukt wurden im Gaschromatogramm weitere Nebenprodukte mit Ausbeuten < 2% nachgewiesen. Wegen der Ähnlichkeit der Retentionszeiten wurde auf eine Charakterisierung der gebildeten Nebenprodukte verzichtet. ^b Ausser dem Hauptprodukt wurden 3 weitere Produkte gebildet, deren Ausbeuten unter 2% lagen.

wurde eine leichte Erwärmung und eine – ebenfalls leichte – Gasentwicklung beobachtet. Erfolgt die Zugabe der Substrate in der umgekehrten Reihenfolge, so kann man einige Minuten nach der Isoprenzugabe zum Katalysator in THF ebenfalls eine Farbreaktion beobachten: Es entsteht eine dunkle, rotbraune Lösung, die sich bei der Silanzugabe ebenfalls gelb färbt. Die Farbänderung bei der Isoprenzugabe lässt auf eine Reaktion des Diens mit dem Katalysator schliessen. Die nach der Silanzugabe erfolgende Farbänderung der Katalysatorlösung nach Gelb zeigt wiederum oxidative Addition des Silans an.

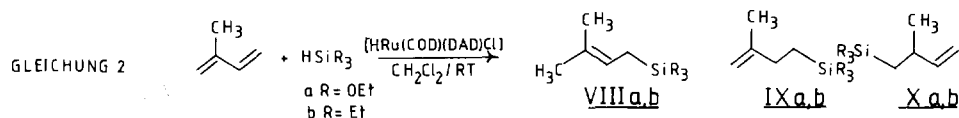
Beim Einsatz von Rh^I -Komplexen III mit MAD-Steuerliganden wird bei der Substratzugabe keine Farbänderung der orangegelben Katalysatorlösung in THF beobachtet. Wegen der Ähnlichkeit der Farbe der Produkte oxidativer Silanaddition mit III ist aber eine Reaktion wie mit I nicht ausgeschlossen.

Die gaschromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes zeigt, dass die Umsetzungen innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur vollständig ablaufen. Dabei zeichnet sich die Rh^I -katalysierte Reaktion durch eine hohe Regio- und Stereo-selektivität aus, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Praktisch unabhängig vom eingesetzten Silan und Steuerliganden in $[Rh(CO)Cl(DAD)]$ (I) oder $[Rh(CO)Cl(MAD)_2]$ (III) werden gemäss Gl. 1 (Z)-2-Methyl-1-silyl-2-butene (VIa-c) als Hauptprodukt und nicht zugeordnete Hydrosilylierungsprodukte (< 15%) gebildet. Nur beim Einsatz von $[Rh(COD)Cl(DAD)]$ (II) als Katalysator sinkt die Selektivität geringfügig.

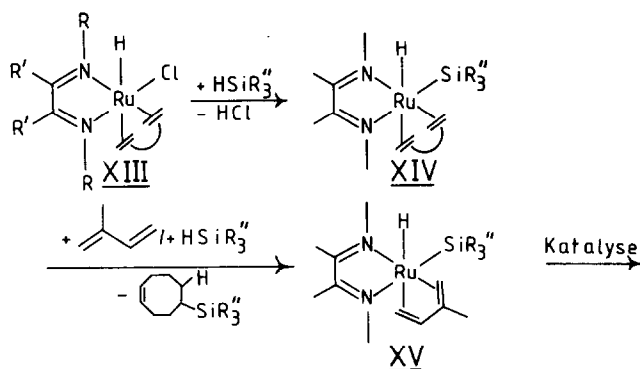


Hydrosilylierung von Isopren mit dem Ru-DAD-System

Werden sechsfach koordinierte *cis*-Ru-DAD-Komplexe von Typ XIII erst mit Silan und anschliessend mit Isopren in CH_2Cl_2 umgesetzt, so kommt es ebenfalls zu einer Hydrosilylierung des Isoprens, deren Ausbeute und Isomerenbildung vom eingesetzten Silan und den weiteren Liganden abhängt, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Gemäss Reaktionsgleichung 2 kann die Reaktion so variiert werden, dass von den möglichen 7 Isomeren VIII oder X als Hauptprodukt zum Teil mit einer Selektivität von > 80% erhalten werden. Durch Verwendung des steuerligandfreien Komplexes $[(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{RuCl}_2]_2$ kann auch IX zum Hauptprodukt werden.



Bei Verwendung des Glyoxalbis[(*R*)-menthylimins] als Steuerligand wird in ersten Vorversuchen optisch aktives Xa erhalten.



SCHEMA 2

TABELLE 2

HYDROSILYLIERUNG VON ISOPREN MIT *cis*-[Ru(DAD)(COD)HCl] IN CH₂Cl₂ (nach 150 h)

Steuerligand	Silan	Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	Produktverteilung (%)			
				VI ^a	VIII	IX	X
			93	- ^b	62	4	25
			70	-	36	10	54
R'-N=CH-)₂ ^c	HSi(OEt) ₃	25	71	-	55	10	35
R'-N=C(CH ₃)-)₂ ^d			36	-	72	15	14
			50	-	80	6	14
			44	18	82	-	-
	HSiEt ₃	25	18	40	51	-	9
			18	27	53	7	13
			44	-	82	18	-
	HSi(OEt) ₃	50	22	-	46	31	23
			15	-	67	33	-
- ^e	HSi(OEt) ₃	25				50	

^a Da der Isomerenanteil an VI zu gering war, konnte keine *Z*-/*E*-Zuordnung erfolgen. ^b 9% Telomeres oder doppelt silyliertes Nebenprodukt wurden gebildet. ^c R' = (*S*)- α -Phenyl-ethyl-. ^d R' = (*R*)-3-Pinanyl-methyl-. ^e Als Katalysator wurde [(nor)RuCl₂]₂ ohne Steuerligand eingesetzt.

Wie in Schema 2 wiedergegeben, wird bei der Ru-katalysierten Reaktion vermutlich in den ersten beiden Reaktionsschritten aus dem Präkatalysator durch Silanaddition und HCl-Abspaltung zu XIV, gefolgt von einer Eliminierung des hydro-silylierten COD-Liganden der katalytisch aktive Komplex XV gebildet. Anschließend beginnt der eigentliche Katalysezyklus. Während das im ersten Schritt abgespaltene HCl durch die Zugabe von Triethylamin als Hydrochlorid nachweisbar ist, wurde das Hydrosilylierungsprodukt vom COD, also Silylcycloocten, bisher nicht nachgewiesen; allerdings wurde bei der vermutlich analog ablaufenden katalytischen Hydrierung mit demselben Katalysatorsystem das Auftreten von Cycloocten beobachtet.

Die Bildung des Isomeren VIII wurde bereits von Ojima [1] in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ sowie von Benkenser [14] in Gegenwart von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ beobachtet. Benkenser beobachtete dabei ebenfalls das Auftreten des Isomeren IX, aber nur als Nebenprodukt. Dagegen wurde die Bildung des Isomeren X bisher nicht in der Literatur berichtet.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung der Produkte

Wie bei der Rh^{I} -katalysierten Hydrosilylierung von Isopren wurde auch bei der mittels Metalldampf katalysierten Umsetzung ein Produkt VIa ($\text{R}'' = \text{OEt}$) als Hauptprodukt gebildet [6] und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert.

TABELLE 3.

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm rel. zu i. TMS) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (in Hz) VON VIII, IX UND X ($\text{R}'' = \text{OEt}$) IN CDCl_3 (360 MHz-Messungen)

Isomer	Proton	δ (ppm)	J (Hz)
VIII	a	5.2 (tq)	$^3J_{a,b}$ 8.4
	b	1.57 (d)	$^4J_{a,d}$ 1.3
	c	1.63 (d)	$^4J_{a,d}$ 0.4
	d	1.68 (d)	
IX	a	4.77 (m) ^a	$^2J_{d,d'}$ 16.7 $^2J_{e,e'}$ 17.4
	b	4.13 (m) ^a	$^3J_{d,e}$ 3.4
	c	1.73 (m) ^a	$^3J_{d,e'}$ 11.2
	d	2.08 ^b	$^3J_{d',e}$ 15
	e	0.76 ^b	$^3J_{d',e'}$ 5.6
X	a	4.95 (ddd)	$^2J_{a,b}$ 1.65
	b	4.84 (ddd)	$^3J_{a,c}$ 17.1 $^3J_{b,c}$ 10.4
	c	5.83 (ddd)	$^3J_{c,d}$ 6.9 $^3J_{d,e}$ 6.7
	d	1.56 (m)	$^4J_{a,d}$ 1.43 $^4J_{b,d}$ 1.1
	e	1.07 (m)	
	f	0.71 (8Linien, ABX-System) ^c	

^a Für die Bestimmung von J ist die Auflösung zu gering. ^b 2×8 Linien; AA'BB'-System; starre Konformation. ^c Da es sich um eine prochirale CH_2 -Gruppe handelt, sind die Protonen inäquivalent.

Wie die Dehnung des olefinischen Protons von VIb ($R'' = \text{Et}$) bei 5.17 ppm ausweist, handelt es sich um ein Quartett mit einer Triplettfineinstruktur, die durch die Fernkopplung mit der *trans*-ständigen CH_2 -Gruppe (4J 1.1 Hz) entsteht.

Während die chemischen Verschiebungen für einige der mittels Ru-Katalyse erhaltenen Isomeren VIII und IX – allerdings mit anderen Resten R'' am Silicium – bereits publiziert wurden [1, 14], und in einigen Fällen sogar NOE-Untersuchungen erfolgten [1,6], sind die Kopplungskonstanten bisher nicht literaturbekannt.

Für VIIa, IXa und Xa wird deshalb die vollständige ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung in Tabelle 3 wiedergegeben.

Schlussbemerkung

Die beschriebene Hydrosilylierung von Isopren in Gegenwart von MAD- bzw. DAD-Komplexen ist ein Beispiel für die erfolgreiche Steuerung einer Katalyse durch ungesättigte *N*-haltige Cokatalysatoren. Durch einen Wechsel des Metalls und des Steuerliganden ist es möglich, in guten Ausbeuten vier von fünf möglichen Isomeren der Si-Addition an ein terminales sp^2 -C-Atom zu erhalten. Die Addition an ein innenständiges sp^2 -C-Atom wurde erwartungsgemäss nicht beobachtet.

Während sich das Rh^I -DAD-System durch eine – von Silan unabhängige – hohe Ausbeute sowie Regio- und Stereoselektivität auszeichnet, ist das Ru-DAD-System im Hinblick auf die darstellbaren Isomeren variabler.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen und katalytischen Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Apparaturen vorgenommen. Die Lösungsmittel wurden über Natrium-Kalium-Legierung getrocknet und mit nachgereinigtem Stickstoff gesättigt. Die eingesetzten Substrate wurden unter Stickstoff umkondensiert.

NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AM 360; IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph 577; Gaschromatograph: Hewlett-Packard 5840 A.

Die Darstellung der Silane erfolgte nach literaturbekannten Methoden [15]. Die Rhodiumkomplexe wurden bereits von uns beschrieben [7], ebenso die Steuerliganden [7,12,16]. Für die Darstellung der Rutheniumkomplexe [17] wird eine allgemeine Vorschrift gegeben.

Hydrosilylierung von Isopren mit Rh^I -Katalysatoren

(Z)-2-Methyl-1-triethoxysilyl-2-buten (VIa)

5 ml (50 mMol) Isopren werden zu 0.14 mMol Rh^I -Katalysator in 60 ml THF gegeben. Dazu werden bei Raumtemperatur 7.3 ml (50 mMol) Triethoxysilan gegeben. Die gelbbraune Lösung wird einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach der vollständigen Umsetzung der Edukte wird die Lösung destillativ im Vakuum aufgearbeitet. Umsatz: ~ 100% (davon 87% VIa).

^1H -NMR (CDCl_3): δ 5.13 (qt, olef. H, 1H, 4J 1.1 Hz); 3.82 (q, OCH_2 , 6H); 1.40–1.75 (m, CH_2 , CH_3 , 8H); 1.22 (t, OCH_2CH_3 , 9H) ppm.

(Z)-2-Methyl-1-triethylsilyl-2-buten (VIb)

5 ml (50 mMol) Isopren werden zu 0.14 mMol Rh^I-Katalysator in 60 ml THF gegeben. Dazu werden bei Raumtemperatur 8.0 ml (50 mMol) HSiEt₃ gegeben. Der Ansatz wird einen Tag bei Raumtemperatur gerührt, gaschromatographisch verfolgt und nach dem vollständigen Umsatz der Edukte destillativ im Vakuum aufgearbeitet. Umsatz: 99% (davon 85% VIb). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.10 (qt, olef. H, 1H, ⁴J 1.0 Hz); 1.50–1.79 (m, CH₂, CH₃, 8H); 0.30–1.06 (m, SiCH₂CH₃, 15H) ppm.

(Z)-2-Methyl-1-trimethoxysilyl-2-buten (VIc)

5 ml (50 mMol) Isopren werden zu 0.14 mMol Rh^I-Katalysator in 60 ml THF gegeben. Dazu werden unter Rühren bei Raumtemperatur 6.5 ml (50 mMol) HSi(OMe)₃ gegeben. Der Ansatz wird einige Stunden gerührt und gaschromatographisch verfolgt. Anschliessend wird destillativ aufgearbeitet. Umsatz: ~ 100% (davon 87% VIc). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.18 (qt, olef. H, 1H, ⁴J 1.1 Hz); 3.45 (s, OCH₃, 9H); 1.60–1.84 (m, 7 Linien, CH₃, CH₂) ppm.

*Hydrosilylierung von Isopren mit Ru^{II}-Komplexen**Allgemeine Darstellung der Komplexe XIII*

Mit überschüssigem Piperidin wird zunächst aus dem polymeren Ru(1,5-cyclooctadien)Cl₂ das [Ru(COD)(pip)₂(H)Cl] dargestellt [18]. 830 mg (2 mMol) dieses Hydrides werden mit der gleichen Molmenge des Diazadiens IV (s. Tabelle 2) unter Stickstoff bei Temperaturen < 25°C in 50 ml Diethylether 1–2 d gerührt. Die in Ether recht schlecht löslichen, dunkelvioletten Komplexe XIII [17] werden von der violetten Lösung abfiltriert und gegebenenfalls aus Dichlormethan/Pentan unter Vermeidung höherer Temperaturen umkristallisiert. Ausbeute: 70–80%. Bei höheren Temperaturen sinkt die Ausbeute infolge der Bildung von Komplexen [(DAD)₂-RuCl₂] [19] und anderen Produkten.

Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von Isopren mit Ru^{II}-Komplexen

5 ml Isopren (50 mMol) werden zu 0.1 mMol Ru^{II}-Katalysator XIII in 20 ml CH₂Cl₂ unter Rühren gegeben. Dazu werden ebenfalls 50 mMol Silan getropft. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Im Verlauf der Reaktion kommt es zu einer Aufhellung der rotbraunen Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt nach dem vollständigen Umsatz der Edukte destillativ im Vakuum (Ausbeute und Charakterisierung: s. Tabelle 2 und 3).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der Wacker-Chemie GmbH und der DEGUSSA AG danken wir für die freundliche Überlassung von Chemikalien. Der Herbert Quandt-Stiftung Bad Homburg sind wir für die grosszügige Förderung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 I. Ojima und M. Kumagai, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 359.
- 2 M.F. Lappert, T.A. Nile und S. Takahashi, J. Organomet. Chem., 72 (1974) 425.

- 3 J. Tsuji, M. Hara und K. Ohno, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2143.
- 4 K. Yamamoto, T. Hayashi und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) C37.
- 5 (a) I. Ojima, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) C1; (b) I. Ojima und M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) C6.
- 6 A.J. Cornish, M.F. Lappert, J.J. Macquitty und R.K. Maskell, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 153.
- 7 M. Brockmann, H. tom Dieck und J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 209.
- 8 H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 324 (1979).
- 9 R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1913.
- 10 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893.
- 11 R. Diercks und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 428.
- 12 H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694. *Angew. Chem.*, 97 (1985) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 781.
- 13 H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 778.
- 14 R.A. Benkenser, F.M. Merritt und R.T. Roche, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) 235.
- 15 L.M. Shorr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1390.
- 16 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B.* 36 (1981) 823.
- 17 I. Kleinwächter und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 18 C. Potvin, J.M. Manoli, G. Pannetier und R. Chevalier, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 57.
- 19 H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2685.