Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) C1–C2
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21932PC

Preliminary communication

Die Rh-katalysierte Synthese eines polycyclischen Silacyclobutans aus Norbornadien und Diphenylsilan

Henri Brunner * und Franz Prester

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, W-8400 Regensburg (Deutschland)

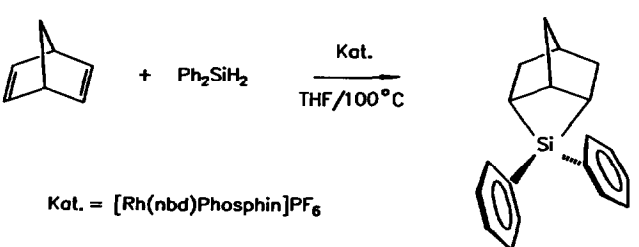
(Eingegangen den 17. April 1991)

Abstract

Rh-based catalysts containing phosphine ligands mediate the addition of diphenylsilane to norbornadiene to give 8,8-diphenyltricyclo[2.2.1.1^{3,5}]8-silaoctane.

Rhodiumkomplexe katalysieren die Addition der CH-Bindung von monosubstituierten Acetylenen an Norbornadien unter Bildung acetylensubstituierter Nortricyclene [1]. Auch die SiH-Bindung von Silanen wird durch Rhodiumkomplexe für eine Reaktion mit Norbornadien aktiviert [2].

Bei der Umsetzung von Diphenylsilan mit Norbornadien entsteht ein 1 : 1-Addukt der beiden Substrate, wie der Massenpeak bei 276 und die CH-Analyse zeigen. Ein monohydrosilyliertes Produkt kann aufgrund IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischer Messungen ausgeschlossen werden. So treten z.B. im ^{1}H-NMR-Spektrum zwischen 5 und 7 ppm keine Signale auf, die einem Silanfragment zugeordnet werden könnten, an dem sich noch Wasserstoff befindet. Nach dem ^{13}C-NMR-Spektrum, das durch die Symmetrie des Moleküls auf wenige Signale reduziert wird,



Kat. = [Rh(nbd)Phosphin]PF_6

Phosphin: DPPE
(+)-Norphos [3, 4]
(−)-Diop [5, 6]

Schema 1.

0022-328X/91/$03.50 © 1991 – Elsevier Sequoia S.A.

wird das Produkt als 8,8-Diphenyltricyclo[2.2.1.$1^{3,5}$]8-silaoctan identifiziert (Schema 1). Es kann im Hochvakuum bei 180 °C destilliert werden. Man erhält in 59 %iger Ausbeute ein farbloses Öl in einer Reinheit von ca. 95%, das durch präparative Gaschromatographie gereinigt werden kann [2].

Die Bildung von 8,8-Diphenyl[2.2.1.$1^{3,5}$]8-silaoctan, bei der das Siliciumatom als Teil eines Vierrings in den Polycyclus eingebaut wird, kann man sich in folgenden Einzelschritten vorstellen. Zuerst wird in einer Hydrosilylierungsreaktion eine Doppelbindung reduziert. Dann hydrosilyliert die noch freie SiH-Funktion die zweite olefinische Bindung intramolekular.

Das monofunktionelle Silan Triethoxysilan reagiert in Gegenwart von Rhodium/Phosphinkatalysatoren mit Norbornadien bei Überschuß an Silan (2 Tage, 100 °C) unter zweifacher Hydrosilylierung, wie Massenspektrum und ^{1}H-NMR-Spektrum belegen. Für das zweifach hydrosilylierte Norbornadien bewegen sich die Ausbeuten in einem Rahmen von 35 bis 55%, je nach der Art des eingesetzten Rhodiumkomplexes. Für das Hydrosilylierungsprodukt ist kein Drehwert meßbar, auch wenn der Rhodiumkomplex mit den optisch aktiven Liganden (−)-Diop und (+)-Norphos eingesetzt wird. Bei der Verwendung von Dichlormethylsilan und Norbornadien kann mit Pt-Katalysatoren das entsprechende substituierte Nortricyclen dargestellt werden [7].

Experimentelles

In einem 100-ml-Laborautoklaven werden 0.1 mmol Rhodiumkomplex unter Stickstoffschutz in 2 ml THF gelöst. Dann gibt man 1.0 ml (10.0 mmol) Norbornadien und 5.5 ml (30.0 mmol) Diphenylsilan zu. Der Autoklav wird zwei Tage auf 100 °C erhitzt. Die entstandene zähflüssige Masse wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen, die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird bei 180 °C im Hochvakuum in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

Farbloses Öl; Ausbeute: 59%. ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$/TMS): δ 7.33–7.69 (10H, m); 2.99 (1H, m); 2.48 (1H, s breit); 1.74–1.94 (6H, m); 1.56 (2H, s) ppm. {^{1}H}-^{13}C-NMR (22.64 MHz, $CDCl_3$): 136.7, 134.6, 134.7, 134.5, 129.23, 129.18, 127.9, 127.8, 41.3, 41.1, 39.3, 33.4, 26.5 ppm. EI-MS: *m/e* 276. Elementaranalyse: Gef.: C, 82.79; H, 7.13. $C_{19}H_{20}Si$ (276.46) ber.: C, 82.55; H, 7.29%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1 H. Brunner und F. Prester, Tetrahedron: Asymmetry, 1 (1990) 589.
2 F. Prester, Dissertation, Universität Regensburg, 1991.
3 H. Brunner und W. Pieronczyk, Angew. Chem., 91 (1977) 655; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18 (1979) 620.
4 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, Chem. Ber., 114 (1981) 1137.
5 H.B. Kagan und T.P. Dang, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 6429.
6 B.A. Murrer, J.M. Brown, P.A. Chaloner, P.D. Nicholson und D. Parker, Synthesis, (1979) 350.
7 H.G. Kuivita und C.R. Warner, J. Org. Chem., 29 (1964) 2845.