

## Synthesemethoden

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508879  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508879

## Transferhydrosilylierung

Martin Oestreich\*

Cyclohexa-1,4-diene · Hydrosilylierung · Kationen ·  
Radikale · SilanübertragungProfessor Siegfried Blechert  
zum 70. Geburtstag gewidmet

**E**s steht außer Frage, dass Transferhydrierung ein gängiges Verfahren in der Industrie und der akademischen Welt ist. Trotz ihrer Vielfältigkeit war die konzeptionell verwandte Transferhydrosilylierung bis zur jüngsten Entwicklung einer radikalischen und einer ionischen Variante im Grunde unbekannt gewesen. Die neuen Methoden basieren beide auf dem Motiv eines siliciumsubstituierten Cyclohexa-1,4-diens und hängen von der Aromatisierung der entsprechenden radikalischen bzw. kationischen Cyclohexadienylzwischenstufen begleitet von homo- oder heterolytischer Spaltung der Si-C-Bindung ab. Die radikalische und ionische Transferhydrosilylierung werden in diesem Kurzaufsatz miteinander in Bezug gesetzt, und frühe Hinweise auf die Möglichkeit einer Transferhydrosilylierung werden auch berücksichtigt. Der derzeitige Stand der Forschung befindet sich zweifellos noch in den Anfängen, aber die jüngsten Fortschritte lassen das vielversprechende Potenzial von Transferhydrosilylierungen bereits erkennen.

## 1. Konzept und Strategie

Ein naiver Ansatz, die Chemie von Diwasserstoff zu verstehen, ist, einen Blick auf Hydrosilane zu werfen. Eine extreme Sichtweise ist, dass das Siliciumatom nichts anderes als ein „fettes“ Wasserstoffatom darstellt. Das ist ganz offensichtlich eine überzogene Vereinfachung, aber die Si-H-Bindung dient oft als nützliches Modell der stärkeren H-H-Bindung, gerade in Fällen, bei denen beide an der gleichen Gesamtreaktion teilnehmen.

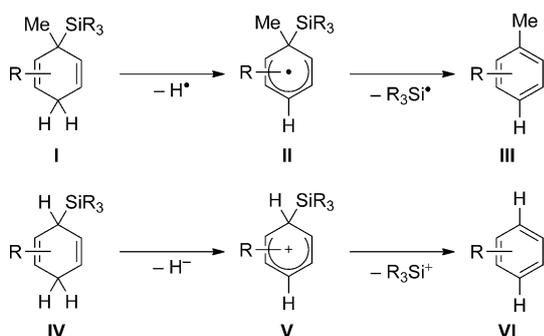
Ein „Kerngeschäft“ des Diwasserstoffs ohne sein Gegenstück in der Siliciumchemie ist die seit mehr als einem Jahrhundert bekannte Transferhydrierung. Heterogene und gleichermaßen homogene Methoden fanden seitdem weit-

reichende Anwendung in industriellen und akademischen Umfeldern.<sup>[1]</sup> Konzeptionell verwandte Transferhydrosilylierungsprozesse waren hingegen weitgehend unbekannt geblieben, bis Studer und Oestreich unabhängig voneinander über radikalische und ionische Transferhydrosilylierungen berichteten. Beide basieren auf siliciumsubstituierten Cyclohexa-1,4-dienen und nutzen deren Aromatisierung als Triebkraft aus (Schema 1). Die schrittweise Freisetzung des Hydrosilans entspricht Äquivalenten homolytisch (**I** → **II** → **III**, oben) oder heterolytisch (**IV** → **V** → **VI**, unten) gebrochener Si-H-Bindungen. Die radikalische Sequenz wird durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der Methylengruppe in **I** eingeleitet (**I** → **II**), gefolgt von einer Fragmentierung von **II** (**II** → **III**).<sup>[2]</sup> Der ionische Reaktionspfad besteht aus einer Hydridabstraktion von **IV** unter Bildung des siliciumstabilisierten Cyclohexadienylkations **V**<sup>[3]</sup> (**IV** → **V**) und einer formalen Dissoziation des Siliciumkations (**V** → **VI**). Im Gegensatz zur heterolytischen Spaltung der Si-C-Bindung (**V** → **VI**), erfordert die selektive Si-C-Bindungshomolyse einen Substituenten am siliciumtragenden Kohlenstoffatom des Cyclohexadienylradikals **II** (**II** → **III**), da dieser Schritt ansonsten mit der Abspaltung eines Wasserstoffatoms in Konkurrenz tritt.<sup>[4]</sup>

Obige Strategie ist die Grundlage der Entwicklung radikalischer sowie ionischer Transferhydrosilylierungen. Dieser Kurzaufsatz diskutiert und vergleicht diese beiden Ansätze

[\*] Prof. Dr. M. Oestreich  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: martin.oestreich@tu-berlin.de  
Homepage: <http://www.organometallics.tu-berlin.de>

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



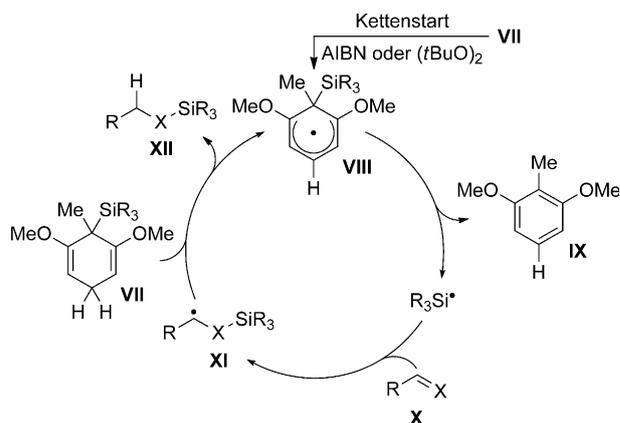
**Schema 1.** Siliciumsubstituierte Cyclohexa-1,4-diene als Hydrosilanersatz in radikalischen und ionischen Sequenzen.

und hebt vormals fast übersehene experimentelle Beobachtungen hervor.

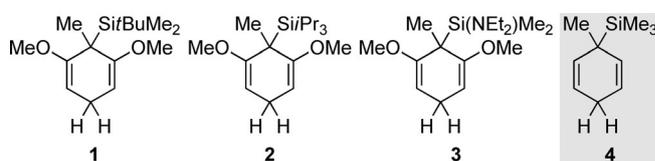
## 2. Radikalische Transferhydrosilylierung

Studer und Mitarbeiter etablierten siliciumsubstituierte Cyclohexa-1,4-diene der allgemeinen Struktur **VII** als Reduktionsmittel in Radikalkettenreaktionen (siehe Schema 2).<sup>[5]</sup> Die Reagentien **VII** ermöglichen als Alternative zu den althergebrachten Zinnhydriden verschiedene reduktive Defunktionalisierungen.<sup>[2,5,6]</sup> Amrein und Studer erkannten außerdem, dass ungesättigte Radikalakzeptoren, z. B. **X**, die formale Übertragung eines Hydrosilans vom Cyclohexa-1,4-dien **VII** auf das  $\pi$ -System von **X** erlauben (Schema 2).<sup>[7,8]</sup> Nach Radikalstart überträgt das Cyclohexadienylradikal **VIII** das Siliciumfragment auf den Akzeptor **X** unter Bildung des  $\beta$ -siliciumsubstituierten Radikals **XI** (**VII**  $\rightarrow$  **VIII**  $\rightarrow$  **XI**). **XI** ist dann der Radikalkettenträger, der ein Wasserstoffatom von **VII** abstrahiert (**VII**  $\rightarrow$  **VIII**) und zugleich den hydrosilylierten Akzeptor **XII** bildet (**XI**  $\rightarrow$  **XII**).

Repräsentative **VII** stellen die Resorcinol-abgeleiteten Cyclohexa-1,4-diene **1–3** mit Trialkylsilyl- oder heteroatomsubstituierten Dialkylsilylgruppen dar; **4** ist ein attraktiver Ersatz für gasförmiges  $\text{Me}_3\text{SiH}$  (Abbildung 1). Die Methylgruppe am siliciumtragenden Kohlenstoffatom in jedwedem **1–4** ist entsprechend der obigen Erläuterung notwendig, um



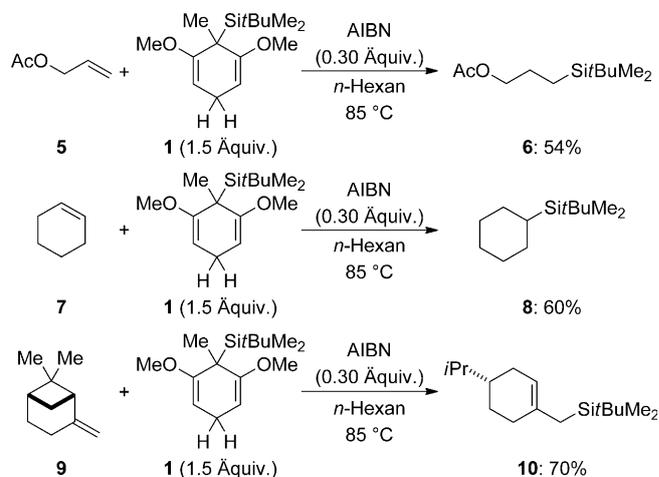
**Schema 2.** Radikalkettenreaktion der radikalischen Transferhydrosilylierung. X =  $\text{CH}_2$  (Alkene) und O (Aldehyde). AIBN = Azobisisobutyronitril.



**Abbildung 1.** Typische siliciumsubstituierte Cyclohexa-1,4-diene für die radikalische Transferhydrosilylierung.

die Kettenreaktion aufrechtzuerhalten.<sup>[2]</sup> Arylsubstituenten am Siliciumatom werden ebenfalls toleriert (nicht gezeigt).

Ein paar ausgewählte Beispiele veranschaulichen die Verwendung von **1** (1.5 Äquiv.) als Transferreagens (Schema 3).<sup>[7]</sup> Terminale und auch interne Alkene reagieren in ansprechenden Ausbeuten (**5**  $\rightarrow$  **6** und **7**  $\rightarrow$  **8**). Die Acetatgruppe ist mit der radikalischen Reaktionsführung vereinbar, wäre aber zu Lewis-basisch für die ionische Variante (siehe unten). Die 1,1-disubstituierte Doppelbindung in  $\beta$ -Pinen nimmt das Siliciumradikal ebenfalls auf, die zunächst gebildete radikalische Zwischenstufe geht aber vor der Reduktion durch **1** eine schnelle Ringöffnung ein (**9**  $\rightarrow$  **10**). Diese Um-



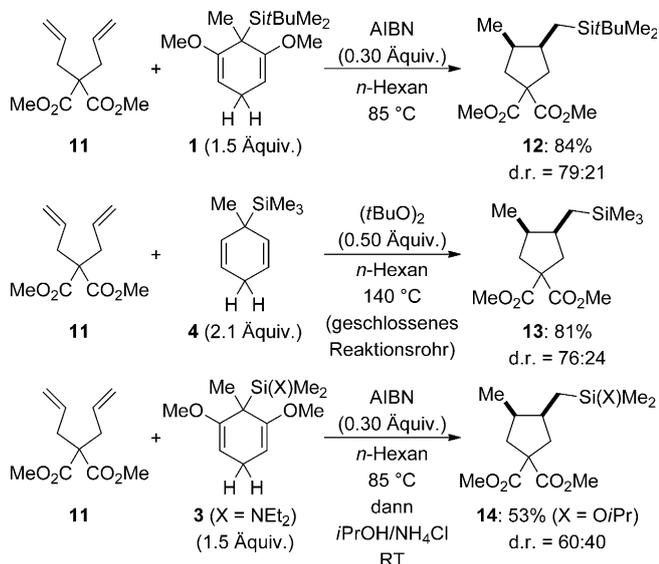
**Schema 3.** Radikalische Transferhydrosilylierung von Alkenen.



Martin Oestreich (1971 in Pforzheim geboren) ist Professor für Organische Chemie an der Technischen Universität Berlin. Er erwarb sein Diplom bei Paul Knochel (Marburg, 1996) und wurde bei Dieter Hoppe promoviert (Münster, 1999). Nach einem zweijährigen Aufenthalt bei Larry E. Overman (Irvine, 1999–2001) fertigte er seine Habilitation im Umfeld von Reinhard Brückner an (Freiburg, 2001–2005). Danach wurde er zum Professor für Organische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster ernannt (2006–2011). Hinzu kommen Gastaufenthalte an der Cardiff University in Wales (2005) und der Australian National University in Canberra (2010).

setzungen gelten als die frühen Paradebeispiele der Transferhydrosilylierung. Die Bedeutung dieses Prozesses ist, dass damit radikalische Hydrosilylierungen möglich werden, die normalerweise wegen der im Vergleich zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$  starken Si-H-Bindung mit Trialkylsilanen nicht gelingen.

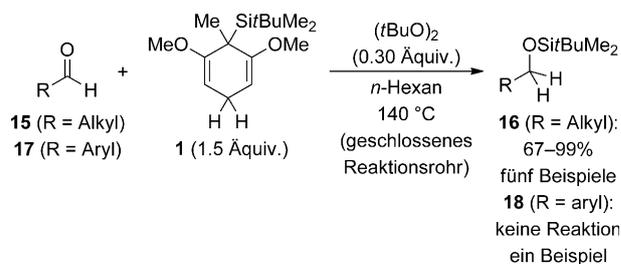
Die radikalische Transferhydrosilylierung verbunden mit 5-*exo-trig*-Cyclisierungen ist für verschiedene Übertragungsreagentien gezeigt (Schema 4).<sup>[7,8]</sup> Die Diastereokontrolle ist



**Schema 4.** Radikalische Transferhydrosilylierung gekoppelt mit radikalischer Cyclisierung.

generell eher gering, jedoch lässt sich die geringfügige Bevorzugung der *cis*-Relativkonfiguration mit dem Beckwith-Houk-Modell für diese Ringschlüsse erklären. Die Übertragung von aus **1** freigesetztem  $t\text{BuMe}_2\text{SiH}$  gelingt unter den vorher eingesetzten Reaktionsbedingungen (AIBN bei 85 °C; **11**→**12**). Die Reaktion des in doppeltem Überschuss verwendeten  $\text{Me}_3\text{SiH}$ -Ersatzes **4** bedurfte drastischerer Reaktionsbedingungen [( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub> bei 140 °C; **11**→**13**]. Es ist erwähnenswert, dass selbst die Übertragung von Tamaos  $(\text{Et}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiH}$  aus **3** in anständigen Ausbeuten funktioniert, was einen Anknüpfungspunkt für weitere Umwandlungen dieser funktionellen Gruppe bietet (**11**→**14** nach Umsetzung mit Isopropylalkohol). Ausgewählte Dreifachbindungen nehmen auch an der radikalischen Transferhydrosilylierung teil (nicht gezeigt).<sup>[8]</sup>

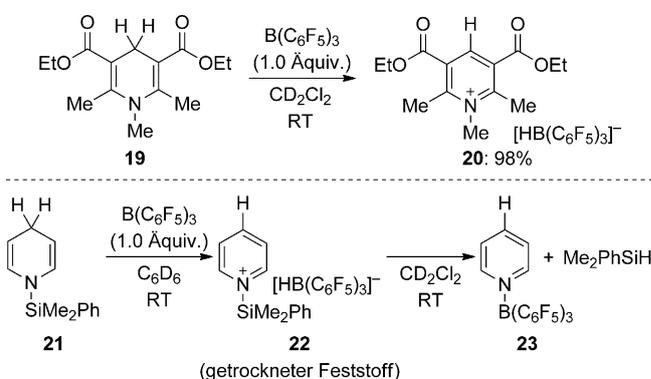
Im Zuge ihrer Untersuchungen zeigten Amrein und Studer auch die Möglichkeit einer radikalischen Transferhydrosilylierung von Aldehyden auf (Schema 5).<sup>[8]</sup> Diese Reaktionen mussten bei 140 °C in einem geschlossenen Reaktionsrohr mit Di-*tert*-butylperoxid als Radikalstarter durchgeführt werden. Alkylsubstituierte Aldehyde **15** und selbst Cyclohexanon (nicht gezeigt) reagierten bereitwillig nach dieser Reaktionsvorschrift (**15**→**16**). Arylsubstituierte Aldehyde **17**, z. B. Benzaldehyd, wurden hingegen nicht zu **18** umgesetzt. Der Grund dafür ist vermutlich die Stabilität des intermediär gebildeten benzylichen Radikals, welches nicht durch Cyclohexa-1,4-dien **1** reduziert werden kann.



**Schema 5.** Radikalische Transferhydrosilylierung von Aldehyden.

### 3. Ionische Transferhydrosilylierung

Den Ursprung der ionischen Transferhydrosilylierung könnte man in der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -vermittelten Hydridabstraktion von 1,4-Dihydropyridinen sehen (Schema 6). Stephan, Crudden und Mitarbeiter untersuchten die Abstraktion eines

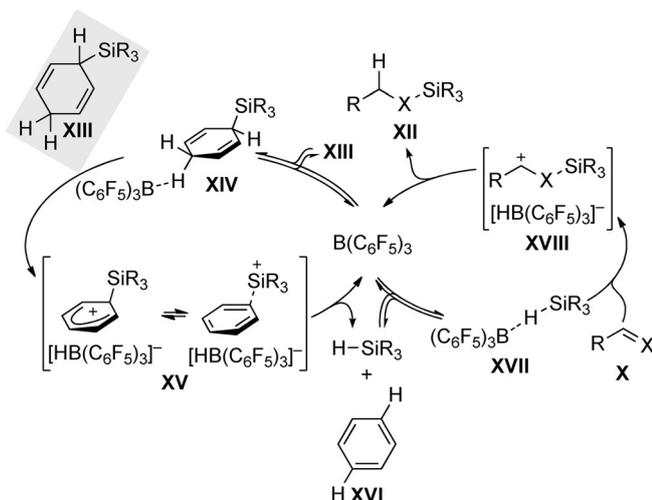


**Schema 6.** Hydridabstraktion von 1,4-Dihydropyridinen durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Hydrids von Hantzsch-artigen Dihydropyridinen durch die starke Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  systematisch.<sup>[9]</sup> Die glatte Bildung des Pyridiniumions mit  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Gegenanion wurde für Hantzsch-Hydriddonoren mit einer NMe- anstatt einer freien NH-Gruppe gefunden (**19**→**20**, Schema 6, oben). Ein Experiment, das sich in Publikationen von Nikonov und Mitarbeitern verbirgt, ist noch relevanter für die ionische Transferhydrosilylierung.<sup>[10]</sup> Die Hydridabstraktion von dem *N*-silylierten 1,4-Dihydropyridin **21** erzeugte das Ionenpaar **22** (Schema 6, unten). Das Addukt **22** ist ein (reversibles) frustriertes Lewis-Paar/Hydrosilan-System<sup>[11]</sup> zusammengesetzt aus Pyridin/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{Me}_2\text{PhSiH}$ , das langsam das Hydrosilan freisetzt (**22**→**23**, Schema 6, unten).

Nikonovs Experiment ist vor dem Hintergrund interessant, dass das elektronenarme Boran, welches bei der Freisetzung des Hydrosilans aus dem partiell reduzierten, siliciumsubstituierten Heterocyclus zum Einsatz kam, eine ebenso ausgezeichnete Lewis-Säure für die Aktivierung von Si-H-Bindungen ist.<sup>[12]</sup> Ein breites Spektrum an Hydrosilylierungsreaktionen wird nämlich von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  katalysiert.<sup>[13]</sup> Pyridin und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  bilden jedoch das Lewis-Paar **23**, welches die anschließende Si-H-Bindungsaktivierung hemmt. Diese Hürde wäre mit der Verwendung 3-silylierter Cyclohexa-1,4-diene anstelle *N*-silylierter 1,4-Dihydropyridine ge-

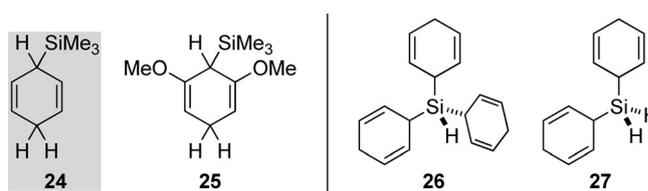
nommen. Das im Zuge der Hydrosilanfreisetzung als Abfall gebildete Aren wäre keine Beeinträchtigung etwaiger  $B(C_6F_5)_3$ -katalysierter Hydrosilylierungen. Die Gesamtstrategie setzt sich daher aus zwei aufeinanderfolgenden, jeweils von  $B(C_6F_5)_3$  vermittelten Katalysezyklen zusammen (Schema 7).<sup>[14]</sup> Eine quantenchemische Arbeit von Sakata und Fujimoto bestätigte später den von Simonneau und Oestreich vorgeschlagenen Mechanismus für  $\pi$ -basische Alkene.<sup>[15]</sup> Es muss noch abgeklärt werden, ob diese Reaktionsabfolge auch für  $\sigma$ -basische Aldehyde gilt, denn diese könnten das Siliciumelektrophil schon zu einem früheren Zeitpunkt in einer Konkurrenzreaktion abfangen, was wiederum den Zyklus der Hydrosilanfreisetzung unterbräche.



**Schema 7.** Aufeinanderfolgende Katalysezyklen der ionischen Transferhydrosilylierung. X =  $CH_2$  (Alkene) und O (Aldehyde).

Der Zyklus der Hydrosilanfreisetzung (Schema 7, links) beginnt mit der Koordination des  $B(C_6F_5)_3$  an die Methylene-C-H-Gruppe auf der der Siliciumgruppe abgewandten Seite (XIII  $\rightarrow$  XIV).<sup>[15]</sup> Diese reversible Wechselwirkung führt letztendlich zur Hydridabstraktion und Bildung des siliciumstabilisierten Cyclohexadienylkations XV (XIV  $\rightarrow$  XV).<sup>[3]</sup> Die Zwischenstufe XV war unser Ideengeber, denn wir waren ursprünglich an der Erzeugung arenstabilisierter Siliciumkationen vom Typ XV durch Hydridabstraktion von Cyclohexa-2,5-dien-1-yl-substituierten Silanen XIII mit dem Tritylkation interessiert gewesen (das „Cyclohexadienyl-Abgangsgruppen“-Verfahren).<sup>[16]</sup> Das neutrale  $B(C_6F_5)_3$  ergibt jedoch  $[HB(C_6F_5)_3]^-$ , welches das Siliciumkation im Ionenpaar XV reduziert und damit das Hydrosilan und das Aren XVI liefert. Dieses Hydrosilan tritt dann in den Zyklus der Hydrosilylierung ein (Schema 7, rechts) und bildet Addukt XVII<sup>[12]</sup> im Gleichgewicht. Das  $B(C_6F_5)_3$ -aktivierte Hydrosilan XVII reagiert mit verschiedenen  $\pi$ - und  $\sigma$ -basischen Substraten X, z. B. Alkenen<sup>[17]</sup> und Aldehyden<sup>[18]</sup>. Der formale Übertragung des Siliciumkations auf die Lewis-Base folgt die Borhydridreduktion (X  $\rightarrow$  XVIII  $\rightarrow$  XII).

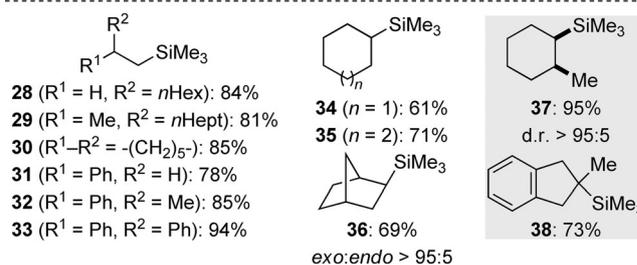
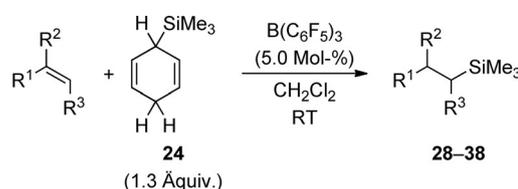
Um die obige Strategie zu testen, wurden mehrere Hydrosilanersatzstoffe auf der Basis von Cyclohexa-1,4-dien synthetisiert (z. B. 24 und 25, Abbildung 2, links).<sup>[14,19]</sup> Ab-



**Abbildung 2.** Siliciumsubstituierte Cyclohexa-1,4-diene für die ionische Transferhydrosilylierung.

wandlungen des Substitutionsmusters am Siliciumatom wurden auch untersucht, aber Oestreich und Mitarbeiter legten ihr Hauptaugenmerk auf die Übertragung von ansonsten gasförmigen Hydrosilanen wie  $Me_3SiH$ ,  $Me_2SiH_2$  und schwer handhabbarem  $SiH_4$ . 26 und 27 stellen einen solchen Ersatz für Monosilan dar (Abbildung 2, rechts).<sup>[20]</sup>

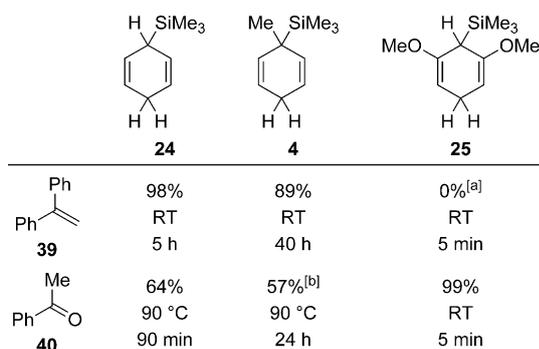
Die ionische Transferhydrosilylierung stellte sich in Bezug auf unfunctionalisierte Alkene als breit anwendbar heraus (Schema 8).<sup>[14]</sup> Die Reaktionsbedingungen waren mild, und es



**Schema 8.** Ionische Transferhydrosilylierung von Alkenen.

reichte aus, die Reaktionspartner zusammen mit dem Katalysator in  $CH_2Cl_2$ <sup>[15]</sup> bei Raumtemperatur zu halten. Terminale, also mono- und 1,1-disubstituierte, Alkene reagierten problemlos ( $\rightarrow$ 28-33), und das galt auch für interne Alkene ( $\rightarrow$ 34-38). Die im Fall von Norbornen erhaltene *exo*-Selektivität ( $\rightarrow$ 36) und die überwiegende *cis*-Diastereoselektivität in der Hydrosilylierung von 1-Methylcyclohexen ( $\rightarrow$ 37) belegten die Beteiligung von Carbeniumionen als Zwischenstufen. Die Hydrosilylierung eines weiteren dreifach substituierten Alkens, 2-Methyl-1*H*-inden, brachte die bessere Stabilisierung eines benzyliischen gegenüber einem tertiären Carbeniumion zur Geltung ( $\rightarrow$ 38).

Oestreich und Mitarbeiter berichteten kürzlich über eine systematische Untersuchung der ionischen Transferhydrosilylierung.<sup>[19,21]</sup> Diese Arbeit umfasst Screenings repräsentativer  $\pi$ - und  $\sigma$ -donierender Substrate, elektronisch und sterisch abgewandelter Surrogate und anteilig oder vollständig fluorierter Triarylborane. Eine Datenauswahl ist stellvertretend in Schema 9 abgebildet. Die Reduktion von  $\sigma$ -basischem



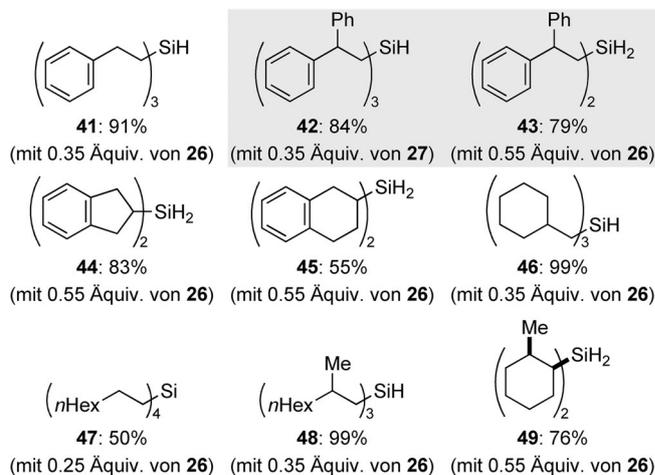
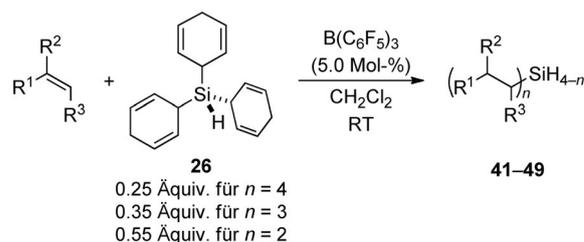
**Schema 9.** Abschätzung der Reaktivität von Surrogat/Substrat-Kombinationen in der ionischen Transferhydrosilylierung. [a] **25** vollständig umgesetzt. [b] Anteilige Desoxygenierung zu Styrol.

Acetophenon (**40**) mit dem üblichen **24** erfordert eine höhere Temperatur als die von  $\pi$ -basischem 1,1-Diphenylethylen (**39**), weil **40** ein stärkeres Lewis-Säure/Base-Addukt mit  $B(C_6F_5)_3$  bildet (Spalte 1). Das vormalig von Studer und Mitarbeitern in der radikalischen Transferhydrosilylierung eingesetzte Derivat **4**<sup>[7]</sup> mit einer zusätzlichen Methylgruppe am siliciumtragenden Kohlenstoffatom ist weniger reaktiv (Spalte 2). Das Resorcinol-abgeleitete **25**, welches Studers Reagentien nachahmt (vgl. Abbildung 1), ist wegen seiner gesteigerten Hydrizität erheblich reaktiver als **24** (Spalte 3). Die Lewis-basischen Methoxygruppen in **25** konkurrieren allerdings mit dem Substrat um die Übertragung des Siliciumelektrophils (vgl. **XVII**  $\rightarrow$  **XVIII**, Schema 7). Das  $\pi$ -basische Alken ist nicht hinreichend nukleophil, und Demethylierung des Resorcinoldimethylethers wurde beobachtet. Demgegenüber war die Carbonylhydrosilylierung innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur beendet.

Eine Nagelprobe für die Transferhydrosilylierung ist, ob mit ihr die Übertragung von Monosilan möglich ist. Die beträchtlichen Sicherheitsfragen, die mit der Handhabung von  $SiH_4$  einhergehen, haben Syntheschemiker von seiner Verwendung abgeschreckt, weshalb die herkömmliche Hydrosilylierung mit diesem gefährlichen Gas kaum erforscht ist. Simonneau und Oestreich führten festes **26** und flüssiges **27** als Ersatz für Monosilan in der ionischen Transferhydrosilylierung ein (Abbildung 2, rechts und Schema 10).<sup>[20]</sup> Es wurde gezeigt, dass  $B(C_6F_5)_3$  vor der  $n$ -fachen Hydrosilylierung von typischen Alkenen  $SiH_4$  freisetzt. Die Chemoselektivität ist vom sterischen Anspruch bestimmt und nicht über das Verhältnis der Reaktanden kontrollierbar. In einem Fall aber führte der Einsatz von **27** (0.35 Äquiv.) oder **26** (0.55 Äquiv.) zur selektiven Bildung von Monohydrosilan **42** ( $n=3$ ) bzw. Dihydrosilan **43** ( $n=2$ ) (grauer Kasten). Ein  $\alpha$ -Olefin lieferte das Tetraorganosilan ( $\rightarrow$ **47**), aber die anderen Übertragungsreaktionen ergaben entweder Mono- oder Dihydrosilane mit synthetisch nützlichen Selektivitäten, was selbst für Styrol galt ( $\rightarrow$ **41**).

#### 4. Ausblick

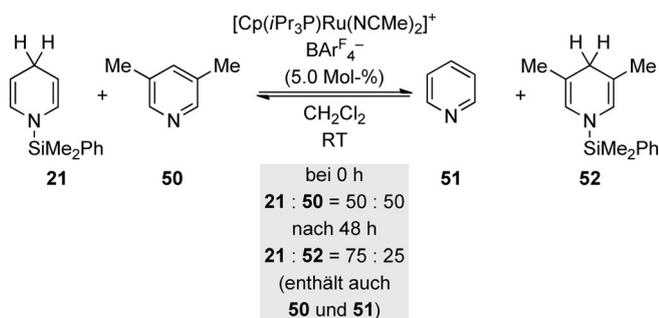
Die Transferhydrosilylierung steht am Anfang ihrer Entwicklung, aber die von Studer<sup>[7,8]</sup> und Oestreich<sup>[14,19,20]</sup> ein-



**Schema 10.** Ionische Transferhydrosilylierung von Alkenen mit Monosilan.

geführten Varianten zeigen bereits ihr Potenzial auf. Das radikalische Verfahren ist der  $B(C_6F_5)_3$ -Katalyse wegen seiner Vereinbarkeit mit Lewis-basischen funktionellen Gruppen, besonders Carboxylgruppen, überlegen. Zudem ist der ionische Pfad nicht in der Lage, Siliciumgruppen mit sperrigen Substituenten, z. B.  $tBuMe_2Si$  und  $iPr_3Si$ , zu übertragen.<sup>[14]</sup> Die Reaktionstemperatur des kationischen Verfahrens ist hingegen ein Vorteil bei der Übertragung gasförmiger und damit schwer handhabbarer Hydrosilane, z. B.  $Me_3SiH$ ,  $Me_2SiH_2$  und  $SiH_4$ . Der Schwerpunkt der Arbeiten von Simonneau und Oestreich liegt auf diesen pyrophoren und explosiven Hydrosilanen, und die Surrogate für Monosilan erlauben nun endlich eine sichere Syntheschemie mit diesem gefährlichen, kleinsten Mitglied der Hydrosilanfamilie.

Diese Transferhydrosilylierungen sind übergangsmetallfrei, und das wirft natürlich die Frage auf, ob Übergangsmetalle auch die Übertragung eines Hydrosilans von einem Molekül auf ein anderes katalysieren können. Die Reversibilität der Hydrosilylierung wäre dafür eine Grundvoraussetzung. Es waren wieder Nikonov<sup>[10]</sup> und später Oestreich,<sup>[22]</sup> die eine solche Reversibilität für eine 1,4-selektive Hydrosilylierung von Pyridinen zeigten (Schema 11). Nikonovs grundlegende Entdeckung ist abermals in seinen methodenorientierten Publikationen verborgen (vgl. Schema 6, unten). Ein Rutheniumkatalysator vermittelt die Übertragung eines Hydrosilans von einem  $N$ -silylierten 1,4-Dihydropyridin auf 3,5-Lutidin (**21**  $\rightarrow$  **52**, Schema 11); ein Nitril diene auch als ein Akzeptor (nicht gezeigt).<sup>[10]</sup> Dieser Machbarkeitsnachweis einer übergangsmetallkatalysierten Transferhydrosilylierung könnte sich zukünftig auch als tragfähig erweisen.



**Schema 11.** Reversible Hydrosilylierung von Pyridinen: Ein Beispiel einer übergangsmetallkatalysierten Transferhydrosilylierung. BA r F<sub>4</sub><sup>-</sup> = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Oe 249/11-1) gefördert. M.O. dankt der Einstein-Stiftung (Berlin) für eine Stiftungsprofessur sowie Dr. Antoine Simonneau und Sebastian Keeß für ihren Enthusiasmus und ihr Engagement.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 494–499  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 504–509

- [1] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.  
[2] A. Studer, S. Amrein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3080–3082; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3196–3198.  
[3] Diese siliciumsubstituierten Cyclohexadienylkationen sind niederenergetische Wheland-Komplexe oder, aus dem Blickwinkel der Siliciumchemie, arenstabilisierte Siliciumkationen: J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.  
[4] M. Kira, H. Sugiyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6436–6442.  
[5] A. Studer, S. Amrein, F. Schleth, T. Schulte, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5726–5733.  
[6] J. C. Walton, A. Studer, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 794–802.

- [7] a) S. Amrein, A. Timmermann, A. Studer, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2357–2360; b) S. Amrein, A. Studer, *Chem. Commun.* **2002**, 1592–1593.  
[8] S. Amrein, A. Studer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3559–3574.  
[9] J. D. Webb, V. S. Laberge, S. J. Geier, D. W. Stephan, C. M. Crudden, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4895–4902.  
[10] a) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423; b) S.-H. Lee, D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2013**, *32*, 4457–4464.  
[11] Verwandte Hydrosilanaddukte von Phosphin/Boran-Systemen: a) D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187 (intermolekular); b) W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 987–994 (intramolekular).  
[12] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; c) K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512; d) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.  
[13] M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.  
[14] A. Simonneau, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11905–11907; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12121–12124.  
[15] K. Sakata, H. Fujimoto, *Organometallics* **2015**, *34*, 236–241.  
[16] A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929.  
[17] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.  
[18] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.  
[19] S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.  
[20] A. Simonneau, M. Oestreich, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 816–822.  
[21] Verwandte Transfersilylierung von Alkoholen: A. Simonneau, J. Friebe, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2077–2083.  
[22] a) C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10076–10079; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10260–10263; b) S. Wübbolt, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201508181; *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201508181.

Eingegangen am 22. September 2015

Online veröffentlicht am 24. November 2015