

## SYNTHESE SILYLIERTER ENAMINE DURCH RHODIUM-KATALYSIERTE HYDROSILYLIERUNG VON 1-AZA- UND 1,4-DIAZA-1,3-DIENEN

MONIKA BROCKMANN und HEINDIRK tom DIECK \*

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

(Eingegangen den 14. April 1986)

### Summary

The catalytic hydrosilylation of 1,4-diaza-1,3-dienes and 1-monoazadienes is performed with rhodium(I) complexes, carrying unsaturated *N*-containing control ligands as cocatalysts. Under mild conditions *N*-silylated enamines (VII, VIII and XI) are formed as the main products. Reactions of 1-alkyl-4-aryl-1-aza-1,3-dienes with triethoxysilane proceed quantitatively and give, with good stereoselectivity, the corresponding *trans*-1-silyl-1-aza-2-butene (VIII) together with a *C*-silylated enamine (X). Diazadienes are less readily hydrosilylated at ambient temperature. From glyoxalbis(isopropylimine) the *N*-silylated en-diamine (XI) is formed together with the tautomeric amino-imine (XII). The products VII, VIII and X–XII are characterized by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

### Zusammenfassung

Die katalytische Hydrosilylierung von 1,4-Diaza-1,3-dienen und 1-Monoazadienen lässt sich mit Rhodium(I)-Komplexen durchführen, die *N*-haltige, ungesättigte Steuerliganden als Cokatalysatoren tragen. Unter milden Bedingungen werden die *N*-silylierten Enamine (VII, VIII und XI) als Hauptprodukte gebildet. Die Reaktionen von 1-Alkyl-4-aryl-1-aza-1,3-dienen mit Triethoxysilan verlaufen quantitativ und führen mit guter Stereoselektivität zu den entsprechenden *trans*-1-Silyl-1-aza-2-butenen (VIII), neben *C*-silylierten Enaminen (X). Die Hydrosilylierung von Diazadienen verläuft bei Raumtemperatur weniger leicht. Aus Glyoxalbis(isopropylimin) wird das *N*-silylierte En-diamin (XI) sowie das tautomere Amino-imin (XII) gebildet. Die Produkte VII, VIII, und X–XII werden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

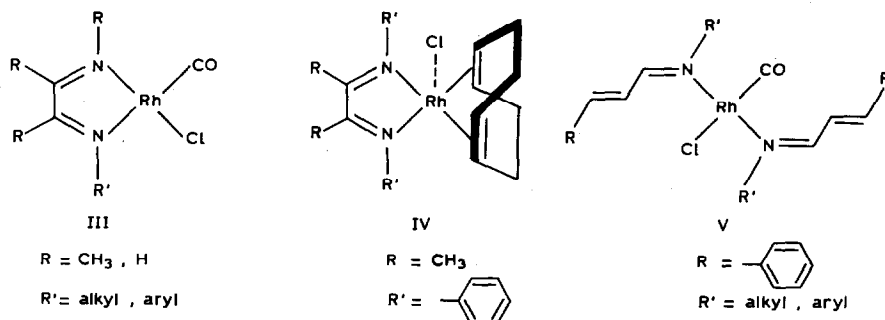
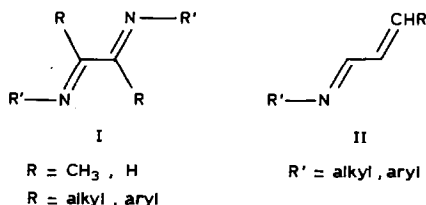
### Einleitung

Rhodium(I)-Verbindungen wurden bei der homogenkatalytischen Hydrosilylierung von Alkinen, Alkenen oder Dienen in den letzten Jahren zahlreich

eingesetzt; dabei fanden überwiegend phosphorhaltige Cokatalysatoren Verwendung [1–10].

Wir konnten zeigen, dass für verschiedene homogenkatalytische Reaktionen mit ungesättigten Stickstoffchelatligenanden vom Typ der 1,4-Diaza-1,3-Diene (DAD) ( $R'N=CR=NR'$ ) (I) einschliesslich der 2-Pyridylimine, und der 1-Monoazadiene (MAD) ( $R'N=CHCH=CHR$ ) (II) sehr gute Steuerresultate erzielt werden können [11–18].

So gelingt mit  $Rh^I$ -Komplexen des Typs  $[Rh(CO)Cl(DAD)]$  (III),  $[Rh(COD)Cl(DAD)]$  (IV) oder  $[Rh(CO)Cl(MAD)_2]$  (V) [17] die homogenkatalytische Hydrosilylierung von terminalen oder innenständigen Alkinen sowie von terminalen Olefinen des Typs  $RCH=CH_2$  oder von Isopren [18] in guten Ausbeuten.



Die Frage, ob konjugierte C=N-Doppelbindungen der katalytischen Silanaddition zugänglich sind, ist von Interesse, da es sich bei den als Steuerliganden verwendeten Di- bzw. Monoazadienen um Systeme mit C=N-Doppelbindungen handelt, die mit einer weiteren C=N-Doppelbindung bzw. mit einer C=C-Doppelbindung in Konjugation stehen.

Besonders im Hinblick auf mechanistische Überlegungen ist es von Bedeutung zu wissen, ob die freien oder die an das Rhodium(I) koordinierten Liganden selber in Gegenwart des Rhodium(I)-DAD- oder -MAD-Systemes einer Silanaddition zugänglich sind.

Die bei der Hydrosilylierung von DAD bzw. MAD zu erwartende *N*-silylierten Enamine sollten in ihrem Reaktionsverhalten ähnlich vielseitig sein, wie die von Bruder und Zettlitzer durch Reduktion konjugierter Schiffscher Basen und anschliessender Reaktion mit Silylhalogeniden dargestellten zyklischen bzw. *cis*- oder *trans*-offenkettigen *N*-silylierten En-Diamine [19,20]. Wie Zettlitzer zeigte [20], lassen sich die silylierten En-Diamine sowohl als Liganden bei metallorganischen Synthesen als auch als Substrate für Cycloadditionen einsetzen. Darüber hinaus sollten die zu erwartenden Katalyseprodukte als silylgeschützte Enamine eine präparativ wichtige Verbindungsgruppe darstellen [21–24].

Während die katalytische Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen intensiv untersucht wurde [25], finden sich nur wenige Hinweise auf die entsprechende Reaktion mit C=N-Doppelbindungen [26–29]. Während Brunner [25] über die katalytische Reduktion von Oximen mit Silan berichtet, beschäftigen sich die Arbeiten von Ojima [26] und Kagan [27,28] mit der Hydrosilylierung von Iminen, die bei anderen Bedingungen auch von Calas et al. der Silylierung unterworfen wurden [29]. Weder Kagan noch Ojima isolierten die primär gebildeten *N*-silylierten Verbindungen, sondern wandelten sie durch Hydrolyse in das entsprechende Amin um. Beim Einsatz prochiraler Imine erhält Kagan in Gegenwart optisch aktiver Phosphane als Steuerliganden eine optische Induktion [28].

Bisher wurde in der Literatur weder über den Einsatz *N*-haltiger Steuerliganden bei der Hydrosilylierung von C=N-Doppelbindungen noch über die katalytische Silanaddition an Di- oder Monoazadiene berichtet.

### Katalytische Darstellung *N*-silylierter Enamine

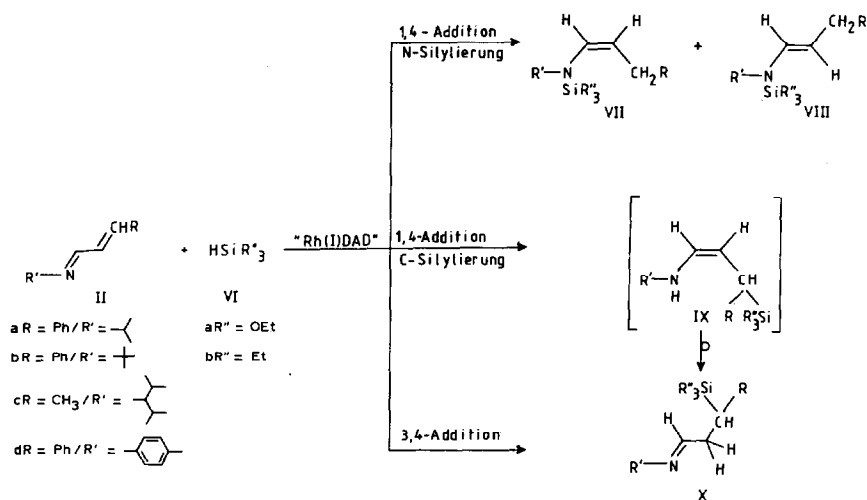
Es zeigte sich in ersten Testversuchen, dass Heterobutadiene des Typs der Diazadiene I und der Monoazadiene II bei Raumtemperatur in THF unter Rh<sup>I</sup>-Katalyse zu den entsprechenden *N*-silylierten Enaminen hydrosilyliert werden. Dabei kommt es nach der Silanzugabe zu der blauviolettten Suspension des Präkatalysators III oder V in THF zum Entstehen einer gelben Lösung. Die Farbreaktion lässt auf die oxidative Addition des Silans schliessen, wie sie bereits bei der Hydrosilylierung von Alkinen, Olefinen und Isopren nachgewiesen werden konnte [17,18].

Bei der anschliessenden Substratzugabe ändert sich die Lösungsfarbe nicht gleich, wird aber im Verlauf der Reaktion dunkler. Die Reaktivität hängt – wie aus der Tabelle 1 hervorgeht – sowohl von den Substituenten des Heterobutadiens als auch von denen des Silans ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Elektronegativität des Restes R'' am Silan. Während 1-alkyl-4-aryl-substituierte Monoazadiene II schnell und mit zum Teil guten Ausbeuten reagieren (Schema 1), können lediglich *N*-alkyl-substituierte DAD in die Reaktion eingebracht

TABELLE 1

HYDROSILYLIERUNG VON MONOAZADIENEN UND DIAZADIENEN IN THF BEI 25°C MIT Rh(DAD)-KATALYSATOR

	MAD		HSiR' <sub>3</sub> R''	Umsatz (%)	Ausbeute (%)		
	R	R'			VII	VIII	X
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100	–	68	32
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100	–	70	30
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	32	48	20
d	CH <sub>3</sub>	CH( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42	–	71	29
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	–	83	17
	DAD				XI	XII	
a	H	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	57	43	
b	H	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–	–	–	
c	H	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	100	–	
d	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–	–	–	



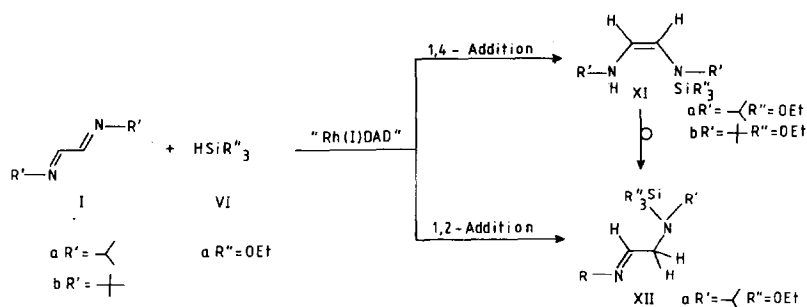
SCHEMA 1

werden (Schema 2); allerdings liefern auch diese Diazadiene bisher schlechten Umsatz (< 20%).

Die MAD-Umsetzung liefert überwiegend die 1,4-Additionsprodukte, wobei zum Teil ausschliesslich das *N*-silylierte *trans*-Enamin entsteht (Tabelle 1). Als Nebenprodukte, deren Ausbeute von den Resten am eingesetzten Monoazadien und Silan abhängen (Tabelle 1), werden die *C*-silylierten Imine X gebildet, die entweder aus dem 1,4-Additionsprodukt IX durch Umlagerung (Schema 1) analog den Umlagerungen XI  $\rightleftharpoons$  XII (s. u.) [30] entstehen oder durch direkte 3,4-Addition.

Die Stereoselektivität der Monoazadien-Hydrosilylierung ist vom eingesetzten Silan abhängig, wie die Umsetzung von Cinnamyliden-*t*-butylamin mit unterschiedlichen Silanen zeigt. Während mit R'' = OEt selektiv das *trans*-Isomer VIII gebildet wird, entstehen mit R'' = Et das *cis*-Produkt (VII) und das *trans*-Produkt VIII im Verhältnis 2/3.

Bei der Hydrosilylierung von Diazadienen wird nur *N*-Silylierung beobachtet (Schema 2). Das 1,4-Additionsprodukt XI ist *cis*-konfiguriert, wie dies für verschiedene Endiamine gefunden wurde, die ausser einer NHR- eine NRR'-Gruppe tragen (R = Alkyl [30], SiMe<sub>3</sub> [19]). Das ebenfalls gebildete Imin XII (Schema 2)



SCHEMA 2

kann durch Umlagerung aus XI oder einem nicht gefundenen und möglicherweise instabilen *trans*-XI entstanden sein, könnte aber auch, wie für X diskutiert, durch 1,2-Addition gebildet worden sein.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Produkte

Die Hydrosilylierungsprodukte lassen sich in ihrer Konstitution und Konfiguration <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sicher charakterisieren. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2 niedergelegt.

Im 80 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen die olefinischen Protonen der Produkte VII, VIII und XI deutlich voneinander separiert.

Für 1,4-Additionsprodukte aus Monoazadienen (VII, VIII) zeigt H<sup>b</sup> (siehe Tabelle 2) eine typische *trans*-Kopplung mit dem benachbarten olefinischen Proton (H<sup>a</sup>) und eine zusätzliche Triplettfeinstruktur, die durch Fernkopplung mit der CH<sub>2</sub>-Gruppe (H<sup>c</sup>) entsteht. H<sup>a</sup> erscheint entsprechend als Dublett von Triplets mit einer typischen Kopplungskonstante zu den Protonen H<sup>c</sup>.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der DAD-Hydrosilylierungsprodukte XI erscheint das olefinische Proton H<sup>a</sup> als Dublett von Dubletts. Die Struktur entsteht durch *cis*-Kopplung mit dem olefinischen Proton H<sup>b</sup> und mit dem *N*-ständigen Proton H<sup>c</sup>.

Die Iminprotonen der Nebenprodukte X bzw. XII erscheinen bei ca. 7.7 ppm als Triplett, bedingt durch die Kopplung mit der CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $J \approx 4.6$  Hz). Die Signalgruppe der CH<sub>2</sub>- und CH-Protonen an *sp*<sup>3</sup>-C-Atomen des NCCC-Gerüsts fallen in X beinahe zusammen, zusätzlich sind die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe diastereotop. Solche komplexen Spinsysteme sind für einige ähnliche Substanzen gelöst worden [31], weshalb hier darauf verzichtet wurde. Alkyl-Analoga zu XII wurden bereits durch *N*-Alkylierung von DAD erhalten und sind spektroskopisch charakterisiert worden [30].

### Schlussbemerkung

Durch die homogenkatalytische Hydrosilylierung von Monoazadienen gelingt selektiv und in guten Ausbeuten die Darstellung der im Hinblick auf die Folgereaktionen interessanten Verbindungsklasse der *N*-silylierten Enamine. Die Ausbeute konnte in einigen Fällen auf 85% gesteigert werden. Durch die Variation des Restes R'' am Silan gelingt eine Steigerung der Selektivität auf 100%.











Durch die stöchiometrische Umsetzung von Silanen mit koordinierten Monoazadienen konnte gezeigt werden, dass nur die freien Liganden, nicht aber die an das Zentralmetall gebundenen Liganden der Hydrosilylierung zugänglich sind.

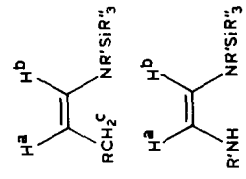
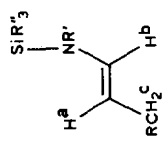
Ebensowenig wurde bei der katalytischen Hydrosilylierung von Alkinen oder Olefinen in Gegenwart der Rh<sup>I</sup>-DAD- bzw. -MAD-Komplexe des Typs III–V im GLC das Auftreten des freien Liganden bzw. seines Hydrosilylierungsproduktes beobachtet.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die an das Rhodium koordinierten *N*-Heterobutadiene auch als Steuerliganden unter Katalysebedingungen stabil sind. Das könnte nahelegen, dass diese Systeme als Substrate anders gebunden werden als die Steuerliganden, z.B. im Falle der MAD über C=C, im Falle der DAD über N. Ebensogut ist es aber möglich, dass nur in Gegenwart relativ

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER N-SILYLIERUNGSPRODUKTE VII, VIII UND XI (in CDCl<sub>3</sub>/TMS; δ in ppm; J in Hz)

Produkte	R	R'	R''	δ(H <sup>a</sup> )	δ(H <sup>b</sup> )	δ(H <sup>c</sup> )	<sup>3</sup> J <sub>a,b</sub> (Hz)	<sup>3</sup> J <sub>a,c</sub>	<sup>3</sup> J <sub>c,b</sub>
VIIa	Ph		OEt	4.83	6.17	3.30	14.0	7.0	1.1
VIIb	Ph		OEt	5.22	6.01	3.33	13.6	7.0	1.0
VIIc	Ph		Et	4.66	6.00	3.27	14.0	7.0	1.1
VIIId	Me		Et	4.60	5.85	<sup>a</sup>	14.1	7.0	1.0
VIIe	Ph		OEt	4.46	6.38	3.24	13.7	7.1	
<sup>b</sup>	H	Ph	Me	4.24	6.33	1.57	13.6	6.4	1.0
VIIIc	Ph		Et	5.18	5.90	3.44	7.1	6.4	1.2
XIa			OEt	5.67	4.74	-	5.8	12.1	
<sup>c</sup>			Me	5.7	4.7	-	6	13	



<sup>a</sup> Signal liegt unter dem Multiplett der CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si-Gruppe. <sup>b</sup> H. Albrecht und E.O. Dürer, Synth. Commun., (1980) 630; Synth. Commun., (1983) 56. H. Albrecht, D. Lieschig, Synth. Commun., (1976) 747. <sup>c</sup> Siehe Literaturstelle [19].

nukleophiler Substratmoleküle Hydrosilylierungsprodukte der MAD oder DAD vom Metall abgelöst werden. Die Stabilität der Steuerliganden bei der Hydrosilylierung von Alkinen und Alkenen liesse sich dann durch die grössere Reaktionsgeschwindigkeit dieser Substrate erklären.

### 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 [32], ebenso die Synthesen der als Katalysatoren eingesetzten Komplexe [17].

#### *Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von MAD bzw. DAD*

11 mMol Mono- bzw. Diazadien werden zu 0.14 mMol  $Rh^I$ -Katalysator in 40 ml THF gegeben. Dazu werden bei Raumtemperatur 11 mMol Silan getropft. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Nach dem vollständigen Verbrauch des Silans wird der Ansatz destillativ aufgearbeitet.

Im Falle der aus der Umsetzung von 1,4-diaryl-substituierten Monoazadienen mit Silan hervorgehenden Enamine wird wegen des hohen Siedepunktes wie folgt aufgearbeitet: Der Ansatz wird im Vakuum eingeengt und in n-Pentan aufgenommen. Das in n-Pentan lösliche Produkt wird durch Filtration von den ungelösten Katalysatorrückständen abgetrennt. Nach dem Einengen des Filtrats erhält man das gereinigte, aus VIII d und X d bestehende Produktgemisch.

*Hydrosilylierung von Cinnamylidenisopropylamin zu trans-1-Isopropyl-4-phenyl-1-triethoxysilyl-1-aza-2-buten (VIII a und X a).* Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Silan vollständig verbraucht. Ausbeute: 100%, davon 68% VIII a und 32% X a.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): (a) VIII a:  $\delta$  7.15–7.30 (m,  $H_{arom}$ , 5H); 6.17 (d,  $H_{olef}$ , 1H); 4.83 (dt,  $H_{olef}$ , 1H); 3.76 (q,  $OCH_2$ , 6H); 3.30 (d,  $CH_2$ , 2H); 1.17 (t,  $OCH_2CH_3$ , 9H); 1.16 (d,  $CH_3$ , 6H) ppm. (b) X a:  $\delta$  7.67 (t, =NH, 1H,  $^3J$  4.8 Hz); 7.15–7.30 (m,  $H_{arom}$ , 5H); 3.85 (q,  $H_{isop}$ , 1H); 3.78 (q,  $OCH_2$ , 6H); 2.60–2.38 (m,  $CH_2$ , CH, 3H); 1.19 (t,  $OCH_2CH_3$ , 9H); 1.18 (d,  $CH_3$ , 6H) ppm. MS (75 eV): (a) VIII a: Molpeak 338; 295 (100%); (b) X a: Molpeak 338; 295 (100%).

*Hydrosilylierung von Cinnamyliden-t-butylamin zu trans-1-t-butyl-4-phenyl-1-triethoxysilyl-1-aza-2-buten (VIII b und X b).* Die Umsetzung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 100%, davon 70% VIII b und 30% X b.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): (a) VIII b:  $\delta$  7.12–7.30 (m,  $H_{arom}$ , 5H); 6.01 (d,  $H_{olef}$ , 1H); 5.22 (dt,  $H_{olef}$ , 1H); 3.30 (q,  $OCH_2$ , 6H); 3.32 (d,  $CH_2$ , 2H); 1.19 (t,  $OCH_2CH_3$ , 9H); 1.22 (s,  $CH_3$ , 9H) ppm. (b) X b:  $\delta$  7.67 (t, =NH, 1H,  $^3J$  4.7 Hz); 7.12–7.30 (m,  $H_{arom}$ , 5H); 3.31 (q,  $OCH_2$ , 6H); 2.68–2.38 (m,  $CH_2$ , CH, 3H); 1.20 (t,  $OCH_2CH_3$ , 9H); 1.23 (s,  $CH_3$ , 9H) ppm.

*Hydrosilylierung von Cinnamyliden-t-butylamin zu cis- und trans-1-t-Butyl-4-phenyl-1-triethylsilyl-1-aza-2-buten, (VII c und VIII c), sowie zu X c.* Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 50%, davon 16% VII c, 24% VIII c

und 10% Xc.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (a) VIIc:  $\delta$  5.90 (d,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 5.18 (dt,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 3.44 (d,  $\text{CH}_2$ , 2H) ppm. (b) VIIc:  $\delta$  6.00 (d,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 4.66 (dt,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 3.27 (d,  $\text{CH}_2$ , 2H) ppm. (c) Xc:  $\delta$  7.68 (t,  $=\text{NH}$ , 1H,  $^3J$  4.6 Hz); 2.38–2.97 ppm (m,  $\text{CH}_2$ , CH, 3H) ppm. Die übrigen Signale der Isomeren erschienen im folgenden Bereich: 7.11–7.26 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ , 5H); 1.24–0.30 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 24H) ppm.

*Hydrosilylierung von Crotonyliden-(2,4-dimethyl-3-pentylamin) zu trans-1-(2,4-dimethyl-3-pentyl)-1-aza-2-penten (VIIIId), sowie Xd.* Die katalytische Reaktion erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 42%, davon 30% VIIIId und 12% Xd.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): VIIIId  $\delta$  5.85 (dt,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 4.60 (dt,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 2.41–1.50 (m,  $\text{H}_{\text{isop}}$ ,  $\text{CH}_2$ , 3H); 1.14–0.56 (m,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 18H); 0.80 (d,  $\text{CH}_3$ , 12H) ppm.

*Hydrosilylierung von Cinnamyliden(4-methylphenylimin) zu trans-1-(4-methylphenyl)-4-phenyl-triethoxysilyl-1-aza-2-buten (VIIIe).* Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 55%, davon 45% VIIIe und 10% Xe.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): VIIIe  $\delta$  7.20–7.05 (m,  $\text{H}_{\text{arom}}$ , 9H); 6.38 (d,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 4.46 (dt,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 3.24 (d,  $\text{CH}_2$ , 2H); 2.29 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H); 1.15 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , 9H); 2.77 (q,  $\text{OCH}_2$ , 6H) ppm.

*Hydrosilylierung von Glyoxal-bis(isopropylimin) zu cis-1,4-diisopropyl-1-triethoxysilyl-1,4-diaza-2-buten (XIa) und zu XIIa.* Die Umsetzung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift. Ausbeute: 35%, davon 20% XIa und 15% XIIa.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (a) XIa:  $\delta$  5.67 (dd,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 4.74 (d,  $\text{H}_{\text{olef}}$ , 1H); 3.79–3.94 (m,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{U}_{\text{isop}}$ , 7H); 3.03 (sept.,  $\text{H}_{\text{isop}}$ , 1H); 1.23–1.07 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 27H) ppm.

(b) XIIa:  $\delta$  7.63 (t, 1H,  $=\text{NH}$ ,  $^3J$  4.3 Hz); (die anderen Signale liegen unter denen des Isomeren XIa) ppm.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- 1 J.L. Speier, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 407.
- 2 R.L. Pruett, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 1.
- 3 I. Ojima und M. Kumagai, J. Organomet. Chem., 66 (1974) C14.
- 4 H.M. Dickers, R.N. Haszeldine, A.P. Mather und R.V. Parish, J. Organomet. Chem., 161 (1978) 91.
- 5 K.A. Brady und T.A. Nile, J. Organomet. Chem., 206 (1981) 299.
- 6 H. Watanabe, M. Asami und Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 195 (1980) 363.
- 7 H. Watanabe, T. Kitahara und Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 139 (1977) 215.
- 8 V.B. Pukhnavich, L.I. Kopylova, M. Čapka, J. Heflejš, É.N. Satsuk, M.V. Sigalov, V. Chvalovsky und M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim., 50 (1980) 1259.
- 9 L.I. Kopylova, V.B. Pukhnavich, I.I. Tsykhanskaya, É.N. Satsuk, B.V. Timokhin, D.I. Dmitriev, V. Chvalovsky, M. Čapka, A.V. Kalabina und M.G. Voronkov, Zh. Obshch. Khim., 51 (1981) 1588.
- 10 A.J. Cornish und M.F. Lappert, J. Organomet. Chem., 271 (1984) 153.
- 11 H. tom Dieck und A. Kinzel, Angew. Chem., 91 (1979) 344; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 324.
- 12 R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, Chem. Ber., 117 (1984) 1913.
- 13 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, Angew. Chem., 96 (1984) 891; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 893.
- 14 R. Diercks und H. tom Dieck, Chem. Ber., 118 (1985) 428.
- 15 H. tom Dieck und J. Dietrich, Chem. Ber., 117 (1984) 694.
- 16 H. tom Dieck und R. Diercks, Angew. Chem., 95 (1983) 801; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 778.



- 17 M. Brockmann, H. tom Dieck und J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 209.
- 18 M. Brockmann, H. tom Dieck und I. Kleinwächter, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 345.
- 19 H. tom Dieck, B. Bruder und K.-D. Franz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 136.
- 20 H. tom Dieck, M. Zettlitzer, *Z. Naturforsch.*, z. Publ. angenommen; Dissertation M. Zettlitzer, Universität Hamburg 1985; teilweise vorgestellt auf der 3. OMCOS, Kyoto July 1985.
- 21 J.F. Klebe, J.B. Bush, Jr. und J.E. Lyans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4400.
- 22 N. Duffant und J.P. Dupin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3205.
- 23 Y.I. Bankov, G.S. Burlachenko, A.S. Kotyuk und I.E. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1859; *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 65576z.
- 24 K. Itoh, Z. Nozawa und Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 1421. L. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 701.
- 25 H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 39. I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumada, in R. Ugo (Hrsg.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, D. Reidel Publ. New York, 1977, p. 186. R.J. Cornish und J.J. Moreau, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C15; 85 (1975) 19. W. Dumont, J. Poulin, T.P. Dang und H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.
- 26 I. Ojima, T. Kogure und Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2475.
- 27 N. Langlois, T.P. Dang und H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4865.
- 28 H.B. Kagan, N. Langlois, T.P. Dang, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) 353.
- 29 R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 11.
- 30 L. Stamp und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 297.
- 31 H. tom Dieck und E. Haupt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1540.
- 32 L.M. Shorr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1390.