

Hydrosilylierung von symmetrisch disubstituierten Alkinen und Butadiinen mit $L_2Ni(0)$ -Butadiin-Komplexen [$L = Ph_3P, (o-Tol-O)_3P$] als Katalysatoren

A. Tillack^{a,*}, S. Pulst^a, W. Baumann^a, H. Baudisch^b, K. Kortus^b, U. Rosenthal^a

^a Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekatalyse" an der Uni erstiit Rostock, Buchbinderstr. 5–6, D-18055 Rostock, Germany

^b Institut für Organische Katalysforschung an der Uni erstiit Rostock e. V., Buchbinderstr. 5–6, D-18055 Rostock, Germany

Eingegangen den 9 Juli 1996; in revidierter Form den 13 August 1996

Abstract

The hydrosilylation of ⁿPr–C≡C–ⁿPr, Ph–C≡C–Ph, Me₃Si–C≡C–SiMe₃, Ph–C≡C–C≡C–Ph, ^tBu–C≡C–C≡C–^tBu and Me₃Si–C≡C–C≡C–SiMe₃ with Ph₃SiH₂, PhMe₂SiH and Et₃SiH in the presence of L₂Ni(0)-butadiene catalysts [L = Ph₃P, (o-Tol-O)₃P] has been studied. In all cases the hydrosilylation proceeds via a *cis*-addition of the silanes. The disubstituted alkynes (ⁿPr–C≡C–ⁿPr, Ph–C≡C–Ph) give hydrosilylated ethene, butadiene and hexatriene derivatives as well as non-hydrosilylated benzene derivatives. In the case of Me₃Si–C≡C–SiMe₃, no reaction was observed. The hydrosilylation of disubstituted butadiynes proceeds stepwise to give at first the 1,2-adducts. In dependence on the butadiynes either a 1,4-addition (^tBu–C≡C–C≡C–^tBu, Me₃Si–C≡C–C≡C–SiMe₃) to the corresponding allene derivatives (**11**, **13**, **15**) or a 3,4-addition (Ph–C≡C–C≡C–Ph) to the 1,3-butadiene **19** takes place subsequently. The reaction products were characterized by mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Hydrosilylierung von ⁿPr–C≡C–ⁿPr, Ph–C≡C–Ph, Me₃Si–C≡C–SiMe₃, Ph–C≡C–C≡C–Ph, ^tBu–C≡C–C≡C–^tBu und Me₃Si–C≡C–C≡C–SiMe₃ mit Ph₃SiH₂, PhMe₂SiH und Et₃SiH in Gegenwart von L₂Ni(0)-Butadiin-Katalysatoren [L = Ph₃P, (o-Tol-O)₃P] wurde untersucht. In allen Fällen verläuft die Hydrosilylierung über eine *cis*-Addition der Silane. Die disubstituierten Alkine (ⁿPr–C≡C–ⁿPr, Ph–C≡C–Ph) ergeben hydrosilylierte Ethen-, Butadien- und Hexatrien-Derivate und nicht hydrosilylierte Benzol-Derivate. Im Falle des Me₃Si–C≡C–SiMe₃ wurde keine Hydrosilylierung beobachtet. Die Hydrosilylierung von disubstituierten Butadiinen verläuft stufenweise und gibt zuerst die 1,2-Addukte. In Abhängigkeit von den Butadiinen erfolgt dann entweder eine 1,4-Addition (^tBu–C≡C–C≡C–^tBu, Me₃Si–C≡C–C≡C–SiMe₃) zu den entsprechenden Allen-Derivaten (**11**, **13**, **15**) oder eine 3,4-Addition (Ph–C≡C–C≡C–Ph) zum 1,3-Butadien (**19**). Die Reaktionsprodukte wurden über Massenspektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Keywords: Hydrosilylation; Nickel catalysts; Alkynes; Butadiynes; Allenes

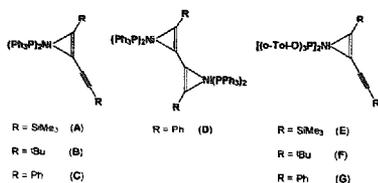
1. Einleitung

Die Hydrosilylierung von Alkinen ist eine direkte und immer noch die bequemste Methode zur Darstellung von Vinylsilanen, die als Reagenzien in der organischen Chemie und als Intermediate für vernetzte Silicone bedeutsam sind [1].

Im allgemeinen verläuft die Hydrosilylierung von monosubstituierten Alkinen unter *cis*-Addition des Hydrosilans und Bildung von *trans*-Isomeren, wobei die *trans-cis*-Isomerisierung zur Bildung von *cis*-Isomeren führen kann [2,3]. Nickel-Komplexe katalysieren unter bestimmten Reaktionsbedingungen ebenfalls diese Addition, allerdings kann die Alkin-Oligomerisation als Konkurrenzreaktion nicht immer ausgeschlossen werden [4–7].

Im folgenden berichten wir über die Hydrosilylierung

* Corresponding author.



Schema 1.

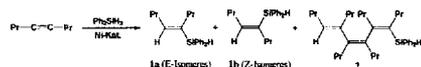
von verschiedenen disubstituierten Alkinen (ⁿPr-C≡C-ⁿPr, Ph-C≡C-Ph, Me₃Si-C≡C-SiMe₃) und Butadiinen (Me₃Si-C≡C-C≡C-SiMe₃, ^tBu-C≡C-C≡C-^tBu, Ph-C≡C-C≡C-Ph) mit verschiedenen Silanen (Ph₂SiH₂, PhMe₂SiH, Et₂SiH) in Gegenwart von Ni(0)-Katalysatoren.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Hydrosilylierung von symmetrisch disubstituierten Alkinen

Bei der Hydrosilylierung von 4-Octin mit Ph₂SiH₂ in Gegenwart der Ni(0)-Katalysatoren A–G [8,9] (siehe Schema 1) entsteht das Hydrosilylierungsprodukt (E)-4-Diphenylsilyl-4-octen (**1a**) als Hauptprodukt neben geringen Mengen des (Z)-Isomeren (**1b**) (siehe Tabelle

Tabelle 1
Anteil der Hydrosilylierungsprodukte der Ni(0)-katalysierten Reaktion von 4-Octin mit Diphenylsilan

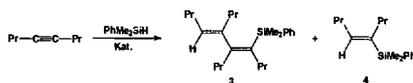


Ni-Katalysator	1a + 1b (%) (E/Z) ^a	2 (%) für 100% Umsatz (h)	Reaktionszeit
A	71 (10/1)	6	2
B	75 (12/1)	3	2
C	72 (10/1)	8	2
D	71 (9/1)	7	2
E	62 (4/1)	28	6
F	62 (6/1)	32	6
G	58 ^b	35	6

^a Verhältnis gaschromatographisch bestimmt.

^b Keine reproduzierbaren E/Z-Werte.

1). Die unterschiedlichen Butadiin-Reste am Nickel haben keinen bemerkenswerten Einfluß auf das Hydrosilylierungsergebnis. Dagegen beeinflussen die Phosphorliganden die Chemo Selektivität der Reaktion signifikant. So findet man bei den Phosphit-Ni-Katalysatoren neben einer geringeren Reaktivität einen hohen Anteil an monosilylierten linearen Trimeren (2). Monosilylierte Dimere konnten bei allen Reaktionen nur in Spuren nachgewiesen werden. Da der Butadiin-Ligand in den Ni-Katalysatoren keinen wesentlichen Einfluß auf das Hydrosilylierungsergebnis hat, wurden alle weiteren Reaktionen nur mit Katalysator A durchgeführt. PhMe₂SiH gibt mit 4-Octin nach 23 stündiger Reaktionszeit bei einem Umsatz von 95% ein Gemisch aus monosilyliertem Dimeren ((Z,E)-4-Dimethylphenylsilyl-5,6-dipropyl-4,6-decadien) (3) als Hauptprodukt (62%) und dem Hydrosilylierungsprodukt (E)-4-Dimethylphenylsilyl-4-octen (4) (33%).



Mit Et₂SiH wurde nur ein geringer Umsatz (30% in 21 Std.) beobachtet. Massenspektrometrisch charakterisiert wurde das Cyclotrimerisierungsprodukt Hexapropyl-benzol (5) (9%, MS: *m/z* 330 (M⁺)). Das Hydrosilylierungsprodukt selbst konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Bei der Hydrosilylierung von 1,2-Diphenylacetylen ist die Produktverteilung ebenfalls von der Reaktivität der Silane abhängig (siehe Tabelle 2). Ph₂SiH₂ liefert in hoher Selektivität das Hydrosilylierungsprodukt (E)-1-Diphenylsilyl-1,2-diphenyl-ethen (6). Bei der Reaktion mit PhMe₂SiH findet man neben dem Hydrosilylierungsprodukt (7) ein monosilyliertes Dimeres (8) und das Cyclotrimerisierungsprodukt Hexaphenyl-benzol (9) [10]. Keine Hydrosilylierung, sondern nur eine Cyclotrimerisierung zum Hexaphenyl-benzol (9), tritt beim Et₂SiH auf.

1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen reagiert mit keinem der drei Silane. Hier könnten sterische Ursachen eine Rolle spielen [7].

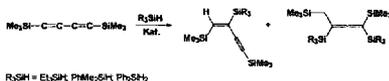
2.2. Hydrosilylierung von symmetrisch disubstituierten Butadiinen

Nach Hiyama et al. [11–13] verläuft die Hydrosilylierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin im ersten Schritt über eine 1,2-*cis*-Addition des Silans, an die sich nach längerer Reaktionszeit eine 1,4-Addition zum

Tabelle 2
Anteil der Hydrosilylierungs- und Cyclotrimerisierungsprodukte bei der Umsetzung von Tolan mit Ph_2SiH_2 , PhMe_2SiH und Et_3SiH in Gegenwart von Katalysator A

R_3Si				Reaktionszeit (h)	Umsatz (%)
	$\text{R}_3\text{Si} = \text{HPh}_2\text{Si}$ 6 $\text{R}_3\text{Si} = \text{PhMe}_2\text{Si}$ 7	$\text{R}_3\text{Si} = \text{PhMe}_2\text{Si}$ 8	9		
HPh_2Si	96	—	—	1	100
PhMe_2Si	47	25	20	6	96
Et_3Si	—	—	35	6	35

1,3-Disilyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-butadien abschließt.



Bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$ mit Ph_2SiH_2 in Gegenwart der Ni-Katalysatoren A–E wurden in Spuren das 1,2-Addukt (**10**) und als Hauptprodukt 1,3-Bis(diphenylsilyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-butadien (**11**) gefunden (siehe Tabelle 3). Die Phosphin-Nickel-Katalysatoren sind reaktiver als die Phosphit-Nickel-Katalysatoren, und der Butadien-Rest am Nickel hat auch hier keinen wesentlichen Einfluß auf

das Hydrosilylierungsergebnis. Bei den Reaktionen mit Phosphit-Komplexen läßt sich das 1,2-Addukt (**10**) in größeren Mengen gaschromatographisch nachweisen. Bei der Katalyse mit Phosphin-Komplexen erzielt man einen höheren Anteil an 1,2-Addukt (**10**), wenn der Silanüberschuß verringert wird (siehe Tabelle 3). Et_3SiH und PhMe_2SiH reagieren mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien nicht.

'Bu-C≡C-C≡C-Bu reagiert mit Ph_2SiH_2 in Gegenwart von A zum 1,2-Butadien-Derivat (**13**) als Hauptprodukt (siehe Tabelle 4). PhMe_2SiH ergibt zwei Silylierungsprodukte, das Mono- (**14**) und Dihydrosilylierungsprodukt (**15**). Et_3SiH reagiert nur zum 1,2-Addukt (**16**).

Bei der Umsetzung von Ph-C≡C-C≡C-Ph sowohl mit PhMe_2SiH als auch mit Et_3SiH in Gegenwart von Katalysator A in Toluol wurde keine Hydrosilylierung, sondern eine Cyclotrimerisierung beobachtet. Das unsymmetrische 1,2,4-Tris(phenylethynyl)-3,5,6-triphenyl-

Tabelle 3
Anteil der Hydrosilylierungsprodukte der Ni(0)-katalysierten Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien mit Diphenylsilan

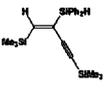
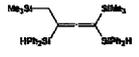
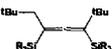
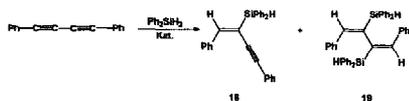
Ni-Katalysator			Umsatz (%)	Reaktionszeit (h)	Silan/Butadien
	10	11			
A	2	91	100	2	3.5
	20	61	92	2	2.5
B	—	92	100	6	3.5
C	—	92	100	6	3.5
D	—	90	100	6	3.5
E	20	59	87	12	3.5

Tabelle 4

Anteil der Hydrosilylierungsprodukte bei der Umsetzung von 1,4-Di-tert-butyl-1,3-butadiin mit Ph_2SiH_2 , PhMe_2SiH und Et_3SiH in Gegenwart von Katalysator A

R_3Si			Umsatz (%)	Reaktionszeit (h)
	$\text{R}_3\text{Si} = \text{HPh}_2\text{Si}$ 12	$\text{R}_3\text{Si} = \text{HPh}_2\text{Si}$ 13		
	$\text{R}_3\text{Si} = \text{PhMe}_2\text{Si}$ 14	$\text{R}_3\text{Si} = \text{PhMe}_2\text{Si}$ 15		
	$\text{R}_3\text{Si} = \text{Et}_3\text{Si}$ 16			
HPh_2Si	3	78	100	1
	1	80	100	6
PhMe_2Si	51	31	100	2
	53	33	100	6
Et_3Si	59	—	66	6
	89	—	100	30

benzol (**17**) [**14**] wurde in einer Ausbeute bis zu 85% isoliert. Dagegen verläuft die Umsetzung mit Ph_2SiH_2 unter Hydrosilylierung. Bereits nach 1 Std. Reaktionszeit hat sich das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt. Im IR-Spektrum wurde keine kumulierte Doppelbindung gefunden. In diesem Fall verläuft die Hydrosilylierung im zweiten Schritt nicht über eine 1,4-, sondern eine 3,4-Addition zum (E,E)-1,4-Diphenyl-2,3-bis(diphenylsilyl)-1,3-butadien (**19**). Ein 1,2-Addukt (**18**) findet man in Spuren. Verringert man den Silanüberschuß (Silan/Butadien-Derivat 2:1), so kann man den Anteil an 1,2-Addukt (**18**) erhöhen. Auch unter diesen Bedingungen ist nach 2 Std. die Reaktion beendet. Längeres Erhitzen hat keinen Einfluß auf die Produktzusammensetzung.



Die Bildung der Allene **11**, **13** und **15** könnte nach dem von Hiyama [12] diskutierten Mechanismus für die Hydrosilylierung von silylsubstituierten Buteninen verlaufen. Ersetzt man die Me_3Si - bzw. die ^tBu -Gruppe durch die elektronenziehende Ph-Gruppe, so verläuft die Silanaddition im zweiten Schritt über eine 3,4-Addition, d. h. die Silylgruppe wird an das elektronenreichere innere Kohlenstoffatom übertragen.

Die synthetisierten Allene besitzen axiale Chiralität (die Methylenprotonen erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum diastereotop). Eine Trennung in die Enan-

tiomeren ist bei **11** und **13** über HPLC gelungen. Somit ergibt sich ein neuer Weg, über die asymmetrische Hydrosilylierung von Diinen in Gegenwart von optisch aktiven Katalysatoren chirale Allene zu synthetisieren, was derzeit bearbeitet wird.

3. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter Argon durchgeführt. Für spektroskopische Messungen und Analysen wurden folgende Geräte verwendet: Nicolet Magna 550-IR-Spektrometer; Bruker ARX 400-NMR-Spektrometer (CDCl_3 als Lösungsmittel); AMD 402/3-Massenspektrometer bzw. ENGINE 59827 A mit GC-Kopplung (HP 5890 Serie II, 25 m Säule HP-101); GC-Messungen mit HP 5890 Serie II (Trägergas: Argon, 1 ml min^{-1} , FID), GC-Bedingungen für Alkine und Butadiene: 25 m Se 54 fused silica, Temperaturprogramm: 35°C (10 min) $15^\circ\text{C min}^{-1}$ 260°C .

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Hydrosilylierung

3.1.1. Hydrosilylierung von Alkinen

0,0094 mmol Ni-Katalysator und 1,5 mmol Silan wurden 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 1,25 mmol Alkin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren bei 80°C erhitzt und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte über GC-MS, IR und NMR, wobei die *cis*-Addition der Silane für die Verbindungen **1a**, **4**, **6**, **7**, **14**, **16** und **19** durch $^1\text{H-NOE}$ -Experimente belegt wurde. Die Umsätze wurden gaschromatographisch unter Zusatz von Unde-

can als Standard bestimmt. Die Reaktionszeiten sind den Tabellen zu entnehmen. Im Falle des 1,2-Diphenylacetylens wurde 1 ml Toluol zugefügt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden alle Messungen 2-3 mal wiederholt. In Einzelfällen wurden die Reaktionsprodukte isoliert, indem der Überschuss an Silan abdestilliert und der Rückstand durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt wurde.

3.1.2. Hydrosilylierung von Butadien

0,0094 mmol Ni-Komplex und 4,4 mmol (bzw. 3,1 mmol) Silan wurden 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 1,25 mmol Butadiin versetzt. Die weitere Reaktionsführung erfolgte wie in Sektion 3.1.1 beschrieben. Im Falle des 1,4-Diphenyl-1,3-butadiins wurde 1 ml Toluol zugegeben. In Einzelfällen wurden die Reaktionsprodukte isoliert, indem der Überschuss an Silan abdestilliert und der Rückstand durch Destillation gereinigt wurde.

3.2. Identifizierung der Reaktionsprodukte

3.2.1. (E)-4-Diphenylsilyl-4-octen (1a)

Ausbeute: 24%. Sdp. 128-130 °C/2 mm. IR (kapillar, cm^{-1}): 2118 ($\nu(\text{Si-H})$), 1610 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 803 ($\delta(\text{Si-H})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 294 (22, M^+), 251 (45, $\text{M}^+ - \text{Pr}$), 183 (100, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 110 (13, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{SiPh}_2$). $^1\text{H-NMR}$: δ/ppm 0.86 (1-H), 0.95 (8-H), 1.35 (2-H), 1.44 (7-H), 2.20 (6-H), 2.24 (3-H), 5.11 (Si-H), 5.95 (5-H), 7.38 (meta-H), 7.41 (para-H), 7.59 (ortho-H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm 13.9 (C8), 14.3 (C1), 22.6 (C7), 23.0 (C2), 30.9 (C6), 32.6 (C3), 127.8 (meta-C), 129.4 (para-C), 134.3 (ipso-C), 135.1 (C4), 135.7 (ortho-C), 146.6 (C5). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ/ppm -17.4 ($J_{\text{Si,H}} = 195 \text{ Hz}$). Gef.: C, 81.45; H, 8.76. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Si}$ (294,51) ber.: C, 81.57; H, 8.90%.

3.2.2. 4-Diphenylsilyl-4,5,6,7,8-pentapropyl-4,6,8-duodecatrien (2)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 514 (2, M^+), 471 (1, $\text{M}^+ - \text{Pr}$), 403 (4, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}$), 183 (100, $(\text{HSiPh}_2)^+$). Elementarzusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{Si}$ durch GC/AED (Atomemissionsdetektor) bestätigt.

3.2.3. (Z,E)-4-Dimethylphenylsilyl-5,6-dipropyl-4,6-decadien (3)

IR (kapillar, mit 4 verunreinigt, cm^{-1}): 1427 und 1110 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 1246 ($\delta(\text{CH}_2\text{-Si})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 356 (5, M^+), 313 (2, $\text{M}^+ - \text{Pr}$), 221 (5, $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{Ph}$), 135 (100, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$). NMR (mit 4 verunreinigt): $\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$ 0.32 (Si-CH₃), 0.83, 0.84, 0.88, 0.90 (4 CH₃), 1.26, 1.27, 1.33, 1.38 (4 Me-C-H₂), 1.81, 1.86, 2.06, 2.10 (4 =C-H₂), 5.00 (7-H), 7.26 (meta/para-H), 7.45 (ortho-H). $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ 0.6 (Si-CH₃), 14.1, 14.2, 14.6, 15.0 (4 CH₃), 21.7, 22.0, 22.6, 24.1 (4

Me-CH₂), 30.1, 33.0, 33.2, 34.3 (4 =C-CH₂), 127.3 (para-C), 128.0 (meta-C), 129.0 (C7), 131.8 (C4), 133.9 (ortho-C), 141.9 (ipso-C), 142.4 (C6), 158.1 (C5). $\delta(^{29}\text{Si})/\text{ppm}$ -11.1.

3.2.4. (E)-4-Dimethylphenylsilyl-4-octen (4)

IR (kapillar, mit 3 verunreinigt, cm^{-1}): 1610 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1428 und 1110 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 1247 ($\delta(\text{CH}_2\text{-Si})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 246 (17, M^+), 231 (21, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 203 (11, $\text{M}^+ - \text{Pr}$), 135 (100, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$). $^1\text{H-NMR}$: δ/ppm 0.37 (Si-CH₃), 0.86 (1-H), 0.95 (8-H), 1.24 (2-H), 1.44 (7-H), 2.11 (3-H), 2.14 (6-H), 5.84 (5-H), 7.36 (meta/para-H), 7.54 (ortho-H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm -2.5 (Si-CH₃), 13.9 (C8), 14.4 (C1), 22.7 (C7), 23.4 (C2), 30.7 (C6), 32.1 (C3), 127.5 (meta-C), 128.6 (para-C), 134.0 (ortho-C), 138.8 (C4), 139.4 (ipso-C), 142.6 (C5). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ/ppm -8.4.

3.2.5. Hexapropyl-bevizol (5)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 330 (35, M^+), 301 (100, $\text{M}^+ - \text{Et}$), 287 (3, $\text{M}^+ - \text{Pr}$), identisch mit Bibliotheksspektrum [CAS Nr. 002456-68-0].

3.2.6. (E)-1-Diphenylsilyl-1,2-diphenyl-ethen (6)

Ausbeute: 73% (Hexan, farblose Mikrokristalle). Fp. 81 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2123 ($\nu(\text{Si-H})$), 797 ($\delta(\text{Si-H})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 362 (27, M^+), 284 (87, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 183 (61, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 181 (100). $^1\text{H-NMR}$: δ/ppm 5.31 (Si-H), 7.04 (2-H), 7.04 (1-Ph ortho), 7.23 (1-Ph meta), 7.20 (1-Ph para), 7.03 (2-Ph ortho), 7.12 (2-Ph meta), 7.13 (2-Ph para), 7.60 (Si-Ph ortho), 7.39 (Si-Ph meta), 7.44 (Si-Ph para). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm 140.2 (C1), 142.8 (C2), 136.9 (1-Ph ipso), 128.0 (1-Ph ortho), 128.6 (1-Ph meta), 126.1 (1-Ph para), 141.6 (2-Ph ipso), 129.6 (2-Ph ortho), 127.9 (2-Ph meta), 127.5 (2-Ph para), 133.0 (Si-Ph ipso), 135.8 (Si-Ph ortho), 128.0 (Si-Ph meta), 129.8 (Si-Ph para). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ/ppm -14.8 ($J_{\text{Si,H}} = 201 \text{ Hz}$). Gef.: C, 85.52; H, 6.31. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Si}$ (362,55) ber.: C, 86.14; H, 6.12%.

3.2.7. (E)-1-Dimethylphenylsilyl-1,2-diphenyl-ethen (7)

IR (KBr, mit 8 verunreinigt, cm^{-1}): 1427 und 1112 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 1248 ($\delta(\text{CH}_2\text{-Si})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 314 (66, M^+), 299 (30, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 135 (100, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$). NMR (mit 8 verunreinigt, nicht alle Resonanzen konnten zugeordnet werden): $\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$ 0.40 (Si-CH₃), 6.83 (2-H), 6.90 (1-Ph ortho), 6.95 (2-Ph ortho), 7.09 (2-Ph meta), 7.18 (1-Ph para), 7.25 (1-Ph meta), 7.36 (Si-Ph meta), 7.39 (Si-Ph para), 7.55 (Si-Ph ortho). $\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$ -3.1 (Si-CH₃), 125.7 (1-Ph para), 127.6 (1-Ph ortho), 127.7 (Si-Ph meta), 127.9 (2-Ph meta), 128.5 (1-Ph meta), 129.1 (Si-Ph para), 129.5 (2-Ph ortho), 134.3 (Si-Ph ortho), 137.2 (2-Ph ipso), 139.1 (C2). $\delta(^{29}\text{Si})/\text{ppm}$ -7.1.

3.2.8. 1-Dimethylphenylsilyl-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadien (8)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 492 (9, M^+), 356 (78, $M^+ - \text{HSiMe}_2\text{Ph}$), 135 (100, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$).

3.2.9. Hexaphenyl-benzol (9)

Ausbeute: 35%. Fp. > 280°C [10]. Gef.: C, 93.57; H, 5.67. $\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ (534.70) ber.: C, 94.34; H, 5.66%. MS (Cl, Isobutan): m/z 535 ($M + H$)⁺.

3.2.10. (E)-2-Diphenylsilyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-butadien (10)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 378 (5, M^+), 363 (10, $M^+ - \text{Me}$), 305 (30, $M^+ - \text{SiMe}_3$), 183 (30, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 73 (100, $(\text{SiMe}_3)^+$).

3.2.11. 1,3-Bis(diphenylsilyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-butadien (11)

Ausbeute: 49%. Sdp. 240–245°C/2 mm. IR (kapillar, cm^{-1}): 2123 ($\nu(\text{Si-H})$), 1887 ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$), 1429 und 1114 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 1247 ($\delta(\text{CH}_3-\text{Si})$), 807 ($\delta(\text{Si-H})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 562 (5, M^+), 488 (19, $M^+ - \text{HSiMe}_3$), 183 (60, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 73 (100, $(\text{SiMe}_3)^+$). ¹H-NMR: δ/ppm -0.07 (1-SiMe₃), -0.03 (4-SiMe₃), 1.07 und 1.31 (AB, ²J = 14.8 Hz, CH₂), 5.08 (3-SiH), 5.12 (1-SiH), 7.30–7.52 (4 Ph). ¹³C-NMR: δ/ppm -0.8 (4-SiMe₃), -0.1 (1-SiMe₃), 16.0 (C4), 69.1 (C3), 73.9 (C1), 127.7 (2 meta-Ph), 127.8 (2 meta-Ph), 129.5 (4 para-Ph), 133.4 und 133.5 (3-Ph ipso), 134.2 und 134.3 (1-Ph ipso), 135.7 (3 ortho-Ph), 135.8 (ortho-Ph), 210.7 (C2). ²⁹Si-NMR: δ/ppm -20.5 (1-Si, ¹J_{Si,H} = 201 Hz), -14.0 (3-Si, ¹J_{Si,H} = 201 Hz), -1.7 (1-SiMe₃), 2.5 (4-SiMe₃). Gef.: C, 72.58; H, 7.56. $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Si}_4$ (563.05) ber.: C, 72.53; H, 7.52%.

3.2.12. (E)-4-Diphenylsilyl-2,2,7,7-tetramethyl-3-octen-5-in (12)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 346 (13, M^+), 331 (3, $M^+ - \text{Me}$), 289 (11, $M^+ - \text{tBu}$), 183 (100, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 57 (14, ¹Bu⁺).

3.2.13. 3,5-Bis(diphenylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4-octadien (13)

Ausbeute: 78%. Sdp. 244–250°C/2 mm. IR (kapillar, cm^{-1}): 2129 ($\nu(\text{Si-H})$), 1882 ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$), 1428 und 1115 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 807 ($\delta(\text{Si-H})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 530 (6, M^+), 473 (8, $M^+ - \text{tBu}$), 347 (1, $M^+ - \text{HSiPh}_2$), 183 (100, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 57 (50, ¹Bu⁺). ¹H-NMR: δ/ppm 0.84 (8-H), 1.03 (1-H), 1.73 und 1.92 (AB, ²J = 13.8 Hz, CH₂), 5.14 (5-SiH), 5.23 (3-SiH), 7.18–7.64 (4 Ph). ¹³C-NMR: δ/ppm 30.0 (C8), 31.2 (C1), 32.6 (C7), 34.9 (C2), 43.7 (C6), 83.7 (C5), 94.1 (C3), 127.7 (2 meta-Ph), 127.8 (2 meta-Ph), 129.4 (2 para-Ph), 129.5 (2 para-Ph), 133.5 und 133.6 (5-Ph ipso), 134.4 und 134.9 (3-Ph ipso), 135.7 (5-Ph ortho), 135.9 (3 ortho-Ph), 210.1 (C4). ²⁹Si-NMR: δ/ppm -21.0 (3-Si, ¹J_{Si,H} = 199 Hz), -13.7 (5-Si, ¹J_{Si,H} =

203 Hz). Gef.: C, 79.51; H, 7.78. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Si}_2$ (530.90) ber.: C, 81.45; H, 7.97%.

3.2.14. (E)-4-Dimethylphenylsilyl-2,2,7,7-tetramethyl-3-octen-5-in (14)

Ausbeute: 50%. Sdp. 122–124°C/2 mm. IR (kapillar, cm^{-1}): 1428 und 1113 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 1250 ($\delta(\text{CH}_2-\text{Si})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 298 (10, M^+), 241 (8, $M^+ - \text{tBu}$), 163 (4, $M^+ - \text{SiPhMe}_2$), 135 (100, $(\text{SiPhMe}_2)^+$), 57 (8, ¹Bu⁺). ¹H-NMR: δ/ppm 0.38 (Si-CH₃), 1.18 und 1.19 (1-H, 8-H), 5.92 (3-H), 7.33 (meta-/para-H), 7.56 (ortho-H). ¹³C-NMR: δ/ppm -3.1 (Si-CH₃), 28.5 (C7), 29.6 (C1), 30.8 (C8), 36.8 (C2), 78.6 (C5, ³J_{C,H} = 17 Hz), 109.6 (C6), 120.2 (C4), 127.5 (meta-Ph), 128.9 (para-Ph), 134.1 (ortho-Ph), 138.2 (ipso-Ph), 159.2 (C3, ³J_{C,H} = 153 Hz). ²⁹Si-NMR: δ/ppm -7.3. Gef.: C, 78.85; H, 9.90. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}$ (298.54) ber.: C, 80.46; H, 10.13%.

3.2.15. 3,5-Bis(dimethylphenylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4-octadien (15)

IR (kapillar, mit 14 verunreinigt, cm^{-1}): 1879 ($\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 434 (2, M^+), 377 (1, $M^+ - \text{tBu}$), 299 (3, $M^+ - \text{SiPhMe}_2$), 135 (100, $(\text{SiPhMe}_2)^+$), 57 (16, ¹Bu⁺). NMR (mit 14 verunreinigt): $\delta(\text{H}^+)/\text{ppm}$ 1.59 und 1.71 (AB, ²J = 14.4 Hz, CH₂); $\delta(^{13}\text{C}^+)/\text{ppm}$ 205.2 (C4); $\delta(^{29}\text{Si})/\text{ppm}$ -11.7 (3-Si), -1.2 (5-Si).

3.2.16. (E)-2,2,7,7-Tetramethyl-4-triethylsilyl-3-octen-5-in (16)

Ausbeute: 74%. Sdp. 80–82°C/2 mm. IR (kapillar, cm^{-1}): 1578 ($\nu(\text{C}=\text{C})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 278 (26, M^+), 263 (17, $M^+ - \text{Me}$), 249 (35, $M^+ - \text{Et}$), 221 (9, $M^+ - \text{tBu}$), 115 (69, $(\text{SiEt}_3)^+$), 87 (100, $(\text{HSiEt}_3)^+$), 57 (30, ¹Bu⁺). ¹H-NMR: δ/ppm 0.63 (Si-CH₂), 0.96 (Si-CH₃), 1.21 (1-H), 1.25 (8-H), 5.86 (3-H). ¹³C-NMR: δ/ppm 2.9 (Si-CH₂), 7.4 (Si-CH₃), 28.4 (C7), 29.7 (C1), 30.9 (C8), 35.6 (C2), 78.9 (C5, ³J_{C,H} = 18 Hz), 108.3 (C6), 118.8 (C4), 158.5 (C3, ³J_{C,H} = 152 Hz). ²⁹Si-NMR: δ/ppm 3.2. Gef.: C, 77.57; H, 12.24. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Si}$ (278.55) ber.: C, 77.61; H, 12.30%.

3.2.17. 1,2,4-Tris(phenylethynyl)-3,5,6-triphenyl-benzol (17)

Ausbeute: 85%. Fp.: 229–230°C [11]. IR (KBr, cm^{-1}): 2211 ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 606 (100, M^+), 605 (17, $M^+ - \text{H}$), 529 (63, $M^+ - \text{Ph}$). Summenformel durch Peak Matching bestätigt. Gef.: C, 94.53; H, 5.06. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}$ (606.77) ber.: C, 95.02; H, 4.98%.

3.2.18. (E)-2-Diphenylsilyl-1,4-diphenyl-1-buten-3-in (18)

MS: m/z [rel. Int. (%)] 386 (40, M^+), 308 (49, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 202 (30, $M^+ - \text{H}_2\text{SiPh}_2$), 183 (67, $(\text{HSiPh}_2)^+$), 105 (100).

3.2.19. (*E,E*)-1,4-Diphenyl-2,3-bis(diphenylsilyl)-1,3-butadien (**19**)

Ausbeute: 37% (gelber Feststoff). IR (KBr, cm^{-1}): 2131 ($\nu(\text{Si-H})$), 1428 und 1116 ($\nu(\text{Ph-Si})$), 797 ($\delta(\text{Si-H})$). MS: m/z [rel. Int. (%)] 570 (5, M^+), 492 (2, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 386 (12, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{SiPh}_2$), 183 (100, $(\text{HSiPh}_2)^+$). $^1\text{H-NMR}$: δ/ppm 4.79 (Si-H), 6.89 (1,4-H), 7.20 und 7.23 (Si-Ph *meta*), 7.21 (C-Ph *meta/para*), 7.29 und 7.32 (Si-Ph *para*), 7.33 und 7.34 (Si-Ph *ortho*), 7.52 (C-Ph *ortho*). $^{13}\text{C-NMR}$: δ/ppm 127.6 (2 Si-Ph *meta*), 127.9 (C-Ph *para*), 128.2 (C-Ph *meta*), 128.9 (C-Ph *ortho*), 129.3 und 129.4 (Si-Ph *para*), 133.0 und 133.9 (Si-Ph *ipso*), 135.7 und 135.8 (Si-Ph *ortho*), 138.6 (C-Ph *ipso*), 141.3 (C2/3), 141.3 (C1/4). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ/ppm -17.8 ($^1J_{\text{Si,H}} = 205 \text{ Hz}$).

Dank

Der Max-Planck-Gesellschaft und den Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau Ch. Mewes für die sorgfältige Durchführung der Hydrosilylierungsversuche und Frau Dr. K. Thurow für die GC/AED-Messung.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Marciniak und J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.*, 446 (1993) 15; B. Marciniak (Hrsg.), *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [2] K.A. Brady und T.A. Nile, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 299.
- [3] I. Ojima, in S. Patai und Z. Rappaport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, S. 1479.
- [4] T. Bartik, G. Nagy, P. Kvintovics und B. Happ, *J. Organomet. Chem.*, 453 (1993) 29.
- [5] Y. Kiso, M. Kumada, K. Tamao und M. Umeno, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 297.
- [6] M.F. Lappert, T.A. Nile und S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1974) 425.
- [7] K. Tamao, N. Miyake, Y. Kiso und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5603.
- [8] U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack und R. Kempe, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) 377.
- [9] U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack und R. Kempe, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) 368.
- [10] W. Hübel und C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 103.
- [11] T. Kusumoto und T. Hiyama, *Chem. Lett.*, (1985) 1405.
- [12] T. Kusumoto, K. Ando und T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65 (1992) 1280.
- [13] A. Kunai, E. Toyoda, I. Nagamoto, T. Horio und M. Ishikawa, *Organometallics*, 15 (1996) 75.
- [14] W. Hübel und R. Merenyi, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 930.