

RHODIUM(I)-MONO- UND -DIAZADIENKOMPLEXE, SYNTHESE, SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG, OXIDATIVE ADDITIONSREAKTIONEN UND EINSATZ IN DER HOMOGENEN KATALYSE ZUR HYDROSILYLIERUNG

MONIKA BROCKMANN, HEINDIRK tom DIECK* und JÜRGEN KLAUS

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

(Eingegangen den 16. August 1985)

Summary

The reaction of $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ with di- and monoazadienes gives planar, four-coordinated rhodium(I) complexes $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{DAD})$ (III) and $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MAD})_2$ (V), respectively, which catalyse the hydrosilylation of alkenes and alkynes. In a stereoselective *cis*-addition symmetric internal alkynes give the corresponding silyl alkenes, while the catalytic addition of silane to terminal alkynes leads to the 2-silyl and *cis*- and *trans*-1-silyl-alkenes; their ratio depends on the controlling ligand and on the reaction conditions.

With a stoichiometric amount of the silane the complexes III react under oxidative addition to give the rhodium(III) complexes $\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{DAD})\text{Cl}$ (VI), which also catalyse the hydrosilylation.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit Di- bzw. Monoazadienen liefert die planaren, vierfach koordinierten Rhodium(I)-Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{DAD})$ (III) bzw. $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{MAD})_2$ (V), die die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen katalysieren. Symmetrische, innenständige Alkine ergeben in einer stereoselektiven *cis*-Addition entsprechende Silylalkene, während die katalytische Addition von Silanen an terminale Alkine 2-Silyl- sowie *cis*- und *trans*-1-Silylalkene liefert, deren Verhältnis von Steuerliganden und Reaktionsbedingungen beeinflusst wird.

Die Komplexe III reagieren mit stöchiometrischen Mengen Silan unter oxidativer Addition zu den Rhodium(III)-Komplexen $\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{DAD})\text{Cl}$ (VI), die ebenfalls die Hydrosilylierung katalysieren.

Einleitung

Der überwiegende Teil der in den letzten Jahren erschienenen Veröffentlichungen über den Einsatz von Rhodium(I)-Verbindungen bei der homogenkatalysierten Hydrosilylierung ungesättigter Substrate befasst sich mit phosphorhaltigen Co-Katalysatoren [1–6].

Mit diesen Liganden sind auch Steuereffekte bezüglich der Regio- und Stereoselektivität bei der Hydrosilylierung von Alkinen untersucht worden [7–9].

Von Lappert erschien eine Arbeit über die Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen – unter anderem von Alkinen – mit dem System $[\text{Rh}(\text{acac})_3]/\text{AlEt}_3$ [10]. Allerdings gelang ihm nicht die Umsetzung terminaler Alkine.

Stickstoffhaltige Steuerliganden wurden bisher nur von Brunner et al. bei der Hydrosilylierung von Ketonen eingesetzt [11], wobei sie sogar gute Enantioselektivität in Gegenwart überschüssiger chiraler Liganden beobachteten. Dort wird allerdings nichts über die katalytische Umsetzung von Alkenen und Alkinen berichtet.

Wir konnten bereits zeigen, dass für verschiedene homogen-katalytische Reaktionen mit ungesättigten Stickstoffchelatligenanden vom Typ der 1,4-Diaza-1,3-diene, $\text{R}'\text{N}=\text{CR}-\text{CR}=\text{NR}'$ (I), (DAD) und der verwandten 2-Pyridylimine sehr gute Steuerungsergebnisse erzielt werden können, so bei der linearen Dimerisierung von Isopren an Chrom [12], der Cyclotetramerisierung von 1-Alkinen an Nickel [13a–c], der Cyclodimerisierung von Dienen an Eisen [14] und der Codimerisierung von Dienen und Alkinen an Eisen [15].

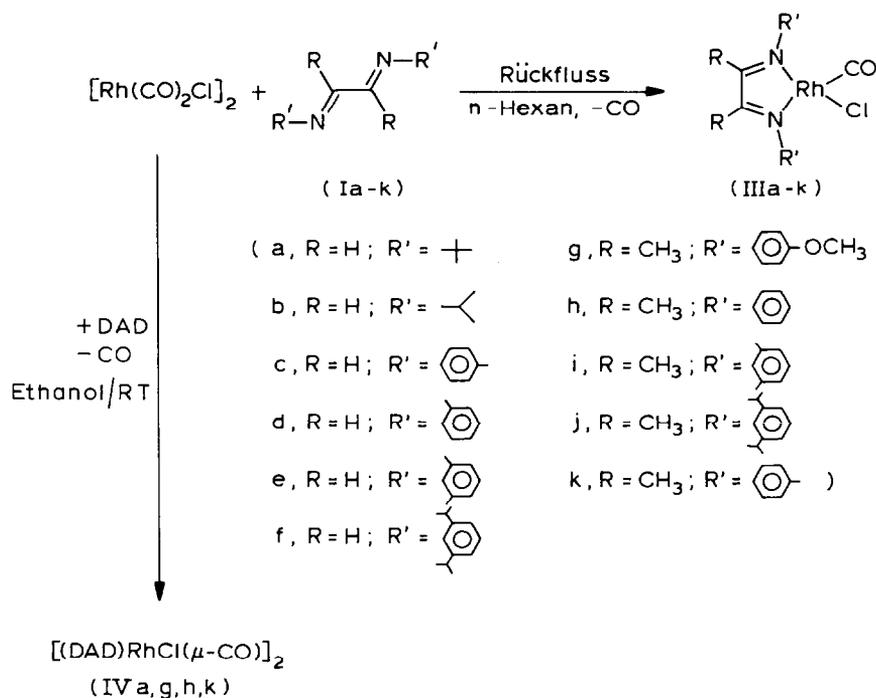
Diazadiene zeigen unter allen Vierzentren- π -Systemen die grösste Koordinationsvielfalt [16], und speziell am Rhodium wurden nicht nur koordinationschemische Besonderheiten [17], sowie leichte Ligandenübertragung zwischen Rh^{I} -Zentren [18a] gefunden, sondern es wurde sogar die Spaltung der zentralen C–C-Bindung unter oxidativer Addition nachgewiesen [18b]. Rh^{III} sollte, wie andere Metalle in mittleren Oxidationsstufen, Diazadiene als normale Chelatliganden binden.

Da 1-Monoazadiene des Typs $\text{R}'\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$ (II), (MAD) bei Koordination über den Stickstoff ähnliche Steuereigenschaften wie DAD-Liganden ausüben könnten, wenn schon die Koordinationsmöglichkeiten vielfältig sein können [16,19], haben wir unsere Untersuchungen zur Homogenkatalyse auf Rhodium-(DAD)- und -(MAD)-Komplexe ausgedehnt.

Im folgenden werden neue Rhodium-(DAD)- und -(MAD)-Komplexe beschrieben, ihre Reaktionen mit Hydrosilanen untersucht und die katalytische Hydrosilylierung detailliert dargestellt.

Darstellung und Charakterisierung von Rhodium-(DAD)- und -(MAD)-Komplexen und ihre Reaktionen

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ reagiert mit Diazadienen Ia–k in der Siedehitze in n-Hexan im Molverhältnis 1/2 unter CO-Entwicklung zu starkfarbigen Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{DAD})\text{Cl}]$ (III) die nach Leitfähigkeitsmessungen als Neutralkomplexe vorliegen. Bei der gleichen Reaktion in Ethanol bei Raumtemperatur entstehen mit einigen sterisch nicht zu anspruchsvollen DAD, wie z.B. Ia, g, h, k, kinetisch kontrolliert Zwischenprodukte gleicher Zusammensetzung (Schema 1). Bei diesen Komplexen IV handelt es sich nach Ausweis des IR-Spektrums (Nujol) um



SCHEMA 1

Verbindungen, die keine endständigen CO-Liganden sondern Brückencarbonyl enthalten. Bereits im KBr-Pressling, besonders aber in allen Lösungsmitteln, erfolgt eine Umlagerung zu den Komplexen III.

In Tabelle 1a sind IR- und UV-Daten der Verbindungen III, in Tabelle 1b die IR-Daten der Verbindungen IV zusammengestellt.

Die Struktur der in die katalytischen Reaktionen eingebrachten Komplexe III (s. unten) wird durch ¹H-NMR-Spektren deutlich. Infolge unterschiedlicher *trans*-ständiger Liganden in den planar-quadratischen Komplexen werden die beiden Hälften des koordinierten DAD inäquivalent. Ferner wird im Falle von DAD-Liganden, die sich vom Glyoxal ableiten (R = H), z.B. Ia–f, eine Rhodium–Wasserstoffkopplung ³J(Rh–H) beobachtet, die für die beiden H-Substituenten unterschiedlich ist.

Maitlis hat bereits früher die Reaktion von Rhodiumcarbonylchlorid mit Zimtaldehydanilen beschrieben [20]. Arbeitet man mit einem leichten Überschuss an Monoazadien, wird ausschliesslich das *trans*-[Rh(CO)(MAD)₂Cl] (V) gebildet (Schema 2). Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren erlauben ausser der Feststellung der *trans*-Stereochemie weitere Aussagen:

(i) Wie bei den Komplexen des Typs III zeigt sich auch hier eine Kopplung von Rhodium zum Azomethin-Wasserstoff H², die für eine *N*-Koordination der MAD typisch ist. Bei C=C- π -koordinierten MAD an Phosphan–Nickel-Fragmenten findet man keine P–H-Kopplung, hingegen findet man sie wohl bei *N*-Koordination am P–Ni-Fragment [16].

TABELLE 1A
ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UND IR-DATEN VON III

Komplex	Elektronenspektren in CH ₂ Cl ₂				IR-Spektren in KBr	
	λ_{\max} (nm)				$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	
IIIa	564	404	392	288		1960
IIIb						1975br
IIIc	800	615	430	363	334	1990
IIIe	800	616	454			1997
IIIf	800	620	455	368		2000
IIIg	726	580	408	386		1970
IIIh						1990
IIIi	740	578	432	288		1980
IIIk	740	580	420	358	293	1970

TABELLE 1B
IR-DATEN VON IV

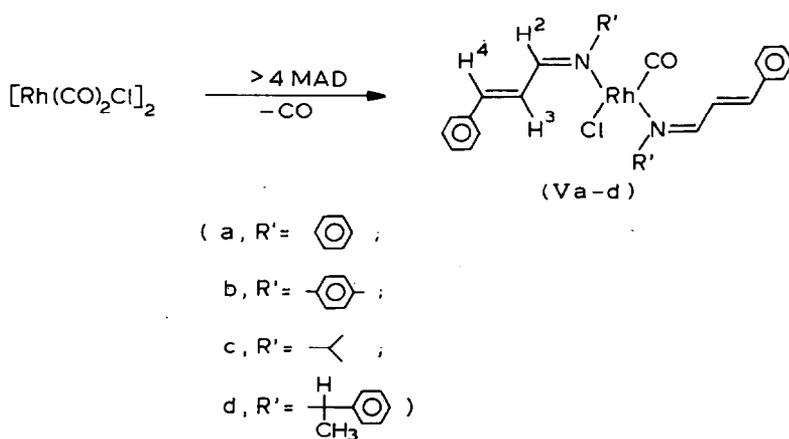
Komplex	IR-Spektren in KBr					
	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)					
IVa	1915;	1828				
IVg	2065;	1987;	1906;	1850		
IVh	1855;	1835				
IVk	2070;	1990;	1925;	1865;	1842;	1825

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN VON [Rh(CO)Cl(DAD)] (III)

Komplex	δ (ppm) in CDCl ₃	
IIIb	8.4; 7.9 (glyoxal. H)	4.7; 3.9 (N-CH) 1.24; 1.35 (CH ₃)
IIIc	8.8; 8.7 (glyoxal. H)	7.2–6.9 (aromat. H) 2.4 (CH ₃)
IIIe	8.8; 8.1 (glyoxal. H)	7.2–7.1 (aromat. H) 2.3 (CH ₃)
IIIf	8.8; 8.1 (glyoxal. H)	7.3–7.2 (aromat. H) 3.3 (CH) 1.4–1.1 (CH ₃)
IIIg	7.1; 7.0 (aromat. H)	3.8 (OCH ₃) 2.1 (CCH ₃)
IIIi	7.3; 7.2 (aromat. H)	2.3; 2.2 (Ar-CH ₃) 1.8; 1.5 (CCH ₃)
IIIk	7.4; 6.9 (aromat. H)	2.4; 2.3 (Ar-CH ₃) 2.1; 2.0; 1.4 (CCH ₃)

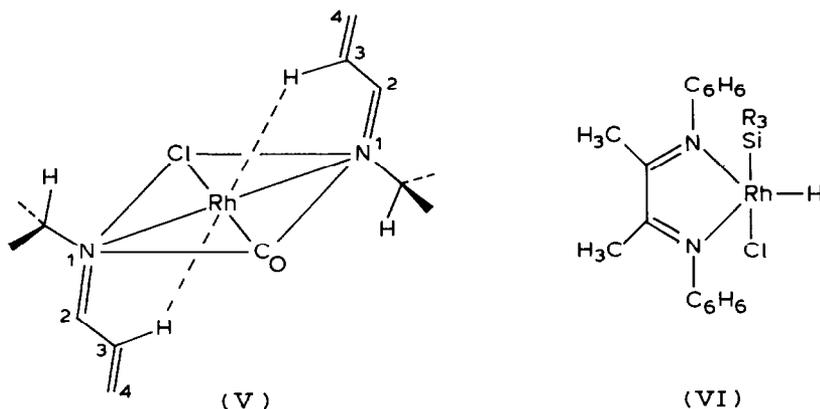
TABELLE 3
IR- (cm⁻¹) UND ¹H-NMR-DATEN (δ in ppm; *J* in Hz) VON *trans*-[Rh(CO)Cl(MAD)₂] (V)

Komplex	Infrarotspektrum			¹ H-NMR-Spektrum		
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$	$\delta(\text{H}^2)$	$\delta(\text{H}^3)$	$\delta(\text{H}^4)$
Va [20]	1950	1620	1570	8.16 (d) ³ <i>J</i> (Rh,H) 3.2	8.73 (d) ³ <i>J</i> (3,4) 15.7; ³ <i>J</i> (2,3) 9.5	7.27 (d)
Vb [20]	1950	1625	1575	8.15 (d) ³ <i>J</i> (Rh,H) 3.1	8.74 (d) ³ <i>J</i> (3,4) 15.8; ³ <i>J</i> (2,3) 9.4	Signal liegt unter den Aromatensign.
Vc	1940	1630	1595	8.06 (d) ³ <i>J</i> (Rh,H) 3.0	8.53 (d) ³ <i>J</i> (3,4) 15.7; ³ <i>J</i> (2,3) 9.1	7.08 (d)
Vd	1930	1619	1592	7.90 (d) ³ <i>J</i> (Rh,H) 2.9	8.40 (d) ³ <i>J</i> (3,4) 15.8; ³ <i>J</i> (2,3) 9.1	7.01 (d)



SCHEMA 2

(ii) Zum anderen zeigt H^3 , im Gegensatz zum freien Liganden, ein Signal bei tiefem Feld, wie dies für eine d^8 -Metall-H-Wechselwirkung senkrecht zur Koordinationsebene bereits mehrfach beobachtet wurde [21a-c]. In einem sterisch vergleichbaren DAD-Rh-Komplex konnte gezeigt werden [17], dass die infolge dieser Wechselwirkungen ausgezeichnete Ligandenkonformation bei tiefer Temperatur auch in Lösung fortbesteht. Auch hier lässt sich bei Vc bei niedriger Temperatur Diastereotopie der Isopropyl-Methylgruppen nachweisen. Die Vorzugskonformation der Komplexe V soll demnach die folgende sein:



Die DAD-Komplexe III reagieren mit einer Vielzahl von Substraten XY unter oxidativer Addition, wie am raschen Farbwechsel der dunklen Suspension von III in Tetrahydrofuran zu einer klaren, gelben Lösung erkennbar ist. Diese Reaktion erfolgt z.B. mit Chlor, Chlorwasserstoff, Methyljodid und mit Silanen HSiR_3 . IR-spektroskopisch wird manchmal der Verlust von CO angezeigt; bei der Reaktion mit Silanen ist häufig das Entweichen von gasförmigem CO direkt erkennbar. Versuche zur Charakterisierung der Additionsverbindungen wurden insbesondere mit Triethoxysilan $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und IIIh durchgeführt. Das CO-freie Additionsprodukt VI zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Rh-gekoppeltes Hydridsignal bei

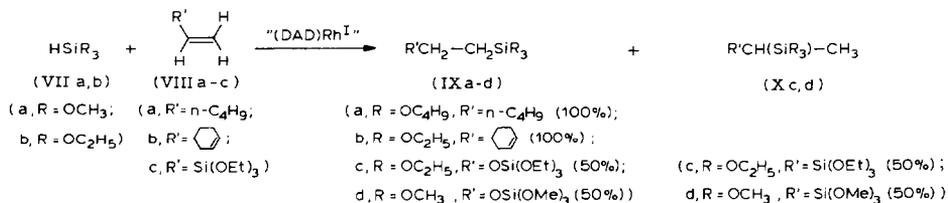
–13.5 ppm ($^1J(\text{Rh}-\text{H})$ 19.7 Hz), sowie die Si–O–CH₂–CH₃-Resonanzen bei 1.2 und 3.8 ppm und das DAD-CH₃-Signal bei 2.2 ppm. Obschon eine Verbindung VI chiral sein könnte, zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Diastereotopie der O–CH₂-Protonen und ebenso keine Inäquivalenz der DAD-CH₃-Gruppen. Eine fünffach koordinierte Verbindung, wie sie für phosphorhaltige Rh^{III}-Komplexe bekannt ist [22], könnte entweder die skizzierte achirale Stereochemie haben oder aber eine fluktuierende Struktur. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl₃ und CD₂Cl₂ zeigt allerdings zusätzlich das Auftreten einer hydridfreien Verbindung.

Katalytische Hydrosilylierung von Alkinen

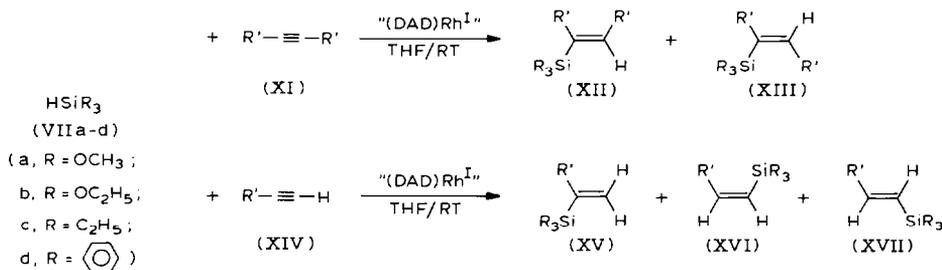
Während Brunner die Hydrosilylierung von Ketonen mit Rh^I-Verbindungen in Gegenwart eines Überschusses stickstoffhaltiger Steuerliganden beschreibt [11], reagieren die beschriebenen Komplexe III nicht als Katalysatoren für die Reaktion von Ketonen mit Silanen wie HSi(OEt)₃, HSiEt₃ und HSiPh₃.

In ersten Testversuchen bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran reagieren lediglich terminale Olefine des Typs R'HC=CH₂ mit Silanen HSiR₃ unter Rh^I-Katalyse zu silylierten Alkanen, wobei in Abhängigkeit vom Rest R' am Olefin ein unterschiedliches Verhältnis an 1- und 2-Silylprodukt gebildet wird. Bei R' = n-C₄H₉ wird z.B. regioselektiv nur das entsprechende 1-silylierte Alkan erhalten (Schema 3).

Dagegen werden unter den gewählten Reaktionsbedingungen die in den Tabellen 4 und 5 aufgeführten Alkine in allen Fällen einfach hydrosilyliert. Die resultierenden Silylalkene unterliegen keiner weiteren Hydrosilylierung. Somit stellt die katalytische Umsetzung von Alkinen mit Silanen eine bequeme Methode zur Synthese von Silylalkenen dar. Wie aus den Tabellen 4 und 5 hervorgeht, können sowohl Alkine mit terminalen als auch solche mit innenständigen Dreifachbindungen in die Reaktion eingebracht werden (Schema 4).



SCHEMA 3



SCHEMA 4

TABELLE 4
HYDROSILYLIERUNG INNENSTÄNDIGER ALKINE

Katalysator	Alkin	Silan	Produkt (%)		Ausbeute (%)	HSi(OEt) ₄ (%)
			XII	XIII		
IIIh	(MeOCH ₂ C≡) ₂	HSi(OMe) ₃	100	0	98	–
IIIh	(MeOCH ₂ C≡) ₂	HSi(OEt) ₃	100	0	98	2
IIIh	(MeOCH ₂ C≡) ₂	HSiEt ₃	91	9	97	–
IIIh	(MeOCH ₂ C≡) ₂	HSiPh ₃	100	0	98	–
IIIh	(EtOCH ₂ C≡) ₂	HSi(OEt) ₃	100	0	96	2
IIIh	(MeOCH(CH ₃)C≡) ₂	HSi(OEt) ₃	70	50	98	1
IIIh	(EtOCH(CH ₃)C≡) ₂	HSi(OEt) ₃	50	50	97	2
IIIh	(C ₂ H ₅ C≡) ₂	HSi(OEt) ₃	100	0	98	2
IIIh	(C ₂ H ₅ C≡) ₂	HSiEt ₃	100	0	95	2
IIIh	(MeO ₂ CC≡) ₂	HSi(OEt) ₃	0	0	0	15
IIIh	(H ₅ C ₆ C≡) ₂	HSi(OMe) ₃	100	0	91	–

Aus den Tabellen 4 und 5 wird deutlich, dass die Hydrosilylierung von Alkinen in Gegenwart der katalytisch aktiven Komplexe III eine grössere Anwendungsbreite bezüglich der eingesetzten Alkine und Silane besitzt als das von Lappert vorgestellte Rh^{III}/AlEt₃-System, das weder die Umsetzung terminaler Alkine noch den Einsatz von Alkoxysilanen gestattet [10].

Elektronenreichere Alkine XI (z.B. R' = CH₂OMe, CH₂OEt) werden innerhalb von 3–6 h bei Raumtemperatur vollständig zum entsprechenden Silylalken umge-

TABELLE 5
HYDROSILYLIERUNG ENDSTÄNDIGER ALKINE

Katalysator	Alkin	Silan	Produkte (%)			Ausbeute (%)	Si(OEt) ₄ (%)
			XV	XVI	XVII		
IIIh	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	36	32	32	94	4
IIIh	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OMe) ₃	35	20	45	95	–
IIIh	HC≡CC ₆ H ₅	HSiEt ₃	39	27	34	92	–
IIIh	HC≡C(COO-i-C ₃ H ₇)	HSi(OEt) ₃	46	0	54	25	15
IIIh	HC≡C(COO-i-C ₃ H ₇)	HSiEt ₃	54	0	46	25	–
IIIh	HC≡C(COOMe)	HSi(OEt) ₃	37	12	51	17	19
IIIh	HC≡C(COOMe)	HSiEt ₃	55	0	45	30	–
IIIh	HC≡C(n-C ₄ H ₉)	HSi(OEt) ₃	32	25	43	92	1
IIIh	HC≡C(n-C ₄ H ₉)	HSi(OEt) ₃	39	10	51	68	4
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	16	45	39	82	15
III d	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	26	26	48	95	3
III e	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	18	50	32	93	5
III f	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	30	30	41	93	5
III h	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	36	32	32	94	4
III i	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	37	18	45	90	8
III i	HC≡CC ₆ H ₅	HSiEt ₃	39	16	45	96	–
III i	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OMe) ₃	38	12	50	97	–
V b	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	29	25	46	96	2
V c	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	33	12	55	95	2
XVIII	HC≡CC ₆ H ₅	HSi(OEt) ₃	15	74	11	97	2

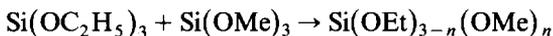
setzt. Dabei steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Elektronegativität des Restes R am Silan. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen reagiert z.B. das Alkin XI, $\text{MeOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$, mit dem Silan VIIb innerhalb von 4 h unter stereoselektiver *cis*-Addition zum Silylalken XII mit $\text{R}' = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ und $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$. Elektronenarme Alkine werden langsamer umgesetzt als elektronenreiche.

Während beim katalytischen Einsatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ohne Steuerliganden ein erheblicher Anteil an $\text{Si}(\text{OEt})_4$ als Nebenprodukt bei der Hydrosilylierung mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ gebildet wird, kann die $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -Bildung bei Verwendung von DAD- und MAD-Steuerliganden vollständig unterdrückt werden. Mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit steigt allerdings auch hier der Anteil an $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Der Substitutionsgrad am Silicium hat ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So reagiert $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ schneller als $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, während bei Raumtemperatur $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}_3$ keine Addition an Alkine mehr zeigt.

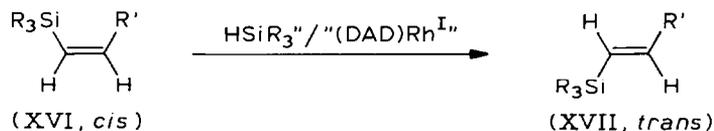
Wie die Daten der Tabelle 5 ausweisen, findet man bei terminalen Alkinen meist alle drei Produkte XV, XVI und XVII, wobei das Produktverhältnis vom Katalysator, der Reaktionszeit, dem Alkin/Substrat-Verhältnis und vom Alkin selbst abhängt. Je grösser der Silanüberschuss ist, desto mehr *trans*-Produkt XVII wird meist gebildet. Ziemlich unabhängig von den genannten Bedingungen wird meist nur 30% geminal-substituiertes Alkin XV gebildet. Geht man statt von III von dem Cyclooctadienkomplex $[(1,5\text{-COD})\text{Rh}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCH}_3)_2\text{Cl}]$ (XVIII) aus, lässt sich der Anteil von XV auf 15% senken und der *cis*-Anteil (XVI) überwiegt stark.

In zusätzlichen Experimenten kann gezeigt werden, dass die bereits gebildete *cis*-Verbindung XVI in Gegenwart von Silan zur *trans*-Verbindung XVII isomerisiert. Für diese Isomerisierung ist gleichfalls die Anwesenheit des Rhodium-Katalysators erforderlich. Kreuzexperimente mit einem anderen Trialkylsilan HSiR'_3 zeigen keinen Austausch der SiR'_3 -Reste, wie aus Schema 5 hervorgeht. Für diese Kreuzexperimente dürfen allerdings keine unterschiedlichen Trialkoxysilane Verwendung finden, da unabhängig von der Isomerisierung der Alkene ein Austausch der Silylsubstituenten, z.B. gemäss



stattfindet, wie gaschromatographisch leicht gezeigt werden kann. Trotz der durch Silanüberschuss nachgewiesenen *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung ist es bislang nicht gelungen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen (z.B. verlangsamte Silanzugabe) die Ausbeute an *cis*- gegenüber *trans*-Silylalkenen mit Katalysatoren vom Typ III deutlich zu erhöhen.

Die Breite der Reaktion durch Variation der Alkinsubstituenten bei innenständigen Dreifachbindungen wurde bisher nur an symmetrischen Alkinen $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ untersucht: In der Reihenfolge zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit



SCHEMA 5

können Dialkylacetylene, Diarylacetylene und Butindiolialkylether und Analoga zur Reaktion gebracht werden, während Acetylendicarbonsäureester und 2-Butin-1,4-diol nicht reagieren.

Im Gegensatz zu terminalen Alkinen werden mit den untersuchten innenständigen Alkinen nur die *cis*-Additionsprodukte XII gebildet, wie durch NOE-NMR-Experimente nachweisbar ist.

Bei sterisch anspruchsvollen Alkindioldiethern wie $\text{EtO}(\text{CH}_3)\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{HOEt}$ und $\text{H}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ wurde die Bildung der isomeren Reaktionsprodukte XII und XIII beobachtet.

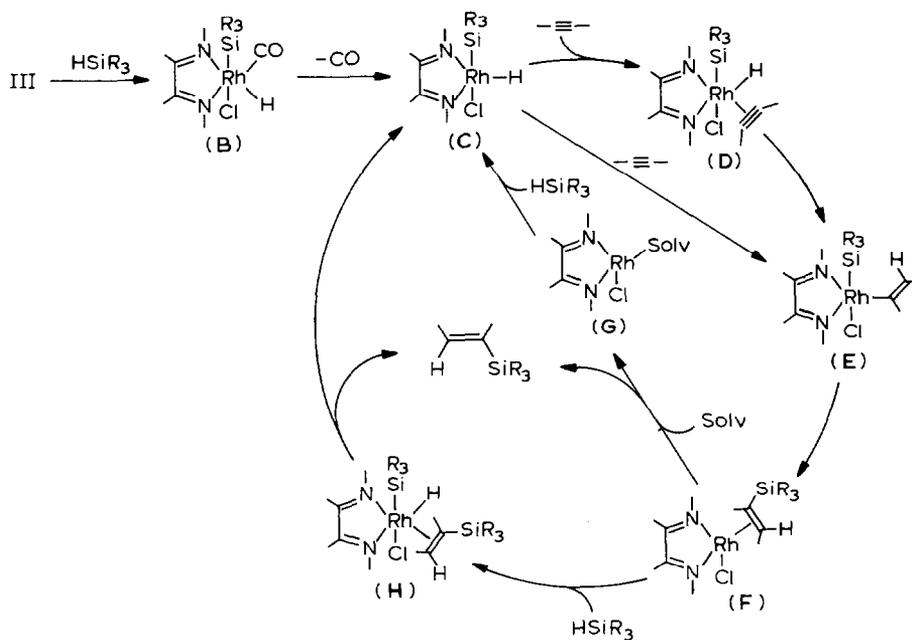
Um den Einfluss der Steuerliganden DAD und MAD zu studieren, wurde die Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit einer Reihe verschiedener Katalysatoren und Silane genauer untersucht. Die Ergebnisse sind im unteren Teil der Tabelle 5 dargestellt. Je nach DAD variiert der Anteil des geminalen Produktes XV zwischen 17 und 38%. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit wachsendem sterischen Anspruch des DAD. Der reaktionsfördernde Einfluss überstöchiometrischer Ligandenmengen, wie für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen von Brunner gefunden, wurde bisher nicht untersucht. Immerhin werden mit verschiedenen Komplexen III zwischen 50 und 16% *cis*-Silylalken XVI gebildet.

Diskussion der Ergebnisse

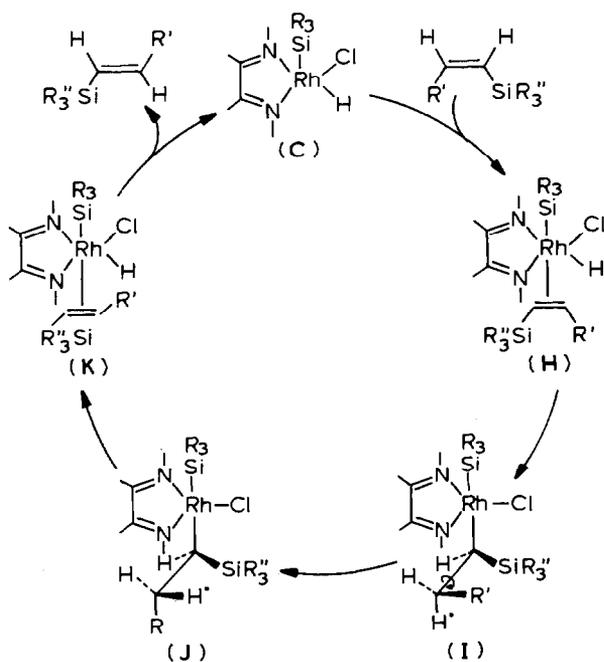
Die Reaktion von III mit Silanen HSiR_3 legt nahe, dass der Primärschritt der katalytischen Hydrosilylierung die oxidative Addition ist. Das stimmt mit der Tatsache überein, dass in Abwesenheit von Alkin und nur mit Silan gleiche Farbänderungen der Reaktionslösung von Violett bzw. Blaugrün ($\text{Rh}^{\text{I}}\text{DAD}$) nach Gelb ($\text{Rh}^{\text{III}}\text{DAD}$) beobachtet werden, wie sie bei der Hydrosilylierung beobachtet werden. Dagegen zeigen die hydrosilylierbaren Alkine mit Rh^{I} unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Farbreaktion. Lediglich die stark elektrophilen Alkine, z.B. die Acetylendicarbonsäureester, reagieren mit III, werden aber, wie zuvor berichtet, nicht hydrosilyliert.

Allerdings sollten Olefine, da deutlich basischer als Alkine, besser an Rh^{III} gebunden werden als Alkine, so dass die Produktablösung des gebildeten Silylalkens kaum durch einen nukleophilen Angriff des Alkins erfolgen sollte. Die nachgewiesene Isomerisierung der *cis*-Produkte XVI am Rhodium belegt klar, dass Wechselwirkungen der Silylalkene mit dem Metall stattfinden, aber nicht zu besonders stabilen Komplexen führen. Es muss demnach auch die Möglichkeit diskutiert werden, dass die Addition der Rh–H-Bindung von VI (ggf. der Rh–Si-Bindung) an das $\text{C}\equiv\text{C}$ -System intermolekular, d.h. ohne zwischenzeitliche Koordination des Alkins verläuft, wie etwa bei unkatalysierten Additionen an Alkine, die durch einen nukleophilen Angriff eingeleitet werden [23]. Im Schema 6, das den angenommenen Katalysemechanismus darstellt, entspricht dieser Schritt der Reaktion von C nach E.

Die nach Übertragung der Silylgruppe entstehende intermediäre Rh^{I} -Verbindung F könnte selbst eine oxidative Addition durch Silanangriff erleiden und so das gebundene Olefin labilisieren. Andererseits könnte die Produktabspaltung von F aber auch dissoziativ, ggf. unter Lösungsmiteleinfluss, erfolgen, wodurch G gebildet würde. Bei Reaktionen von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ konnte bisher kein monomeres, stabiles Produkt vom Typ F nachgewiesen werden [18b].



SCHEMA 6



SCHEMA 7

Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesenen Zwischenprodukte C sind ebenfalls schnelle Hydrosilylierungskatalysatoren. In Gegenwart von Silan erfolgt mit C auch eine Isomerisierung der *cis*-Silylalkene zur den *trans*-Silylalkenen. Die postulierten Rh-vinyl-Zwischenprodukte E konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

Für den Schritt der Produktablösung scheint der Weg über G realistischer, da das Zwischenprodukt H – sofern nicht unterschiedliche Stereochemien auftreten – auch das Zwischenprodukt für die Silan/Rh-katalysierte *cis-trans*-Isomerisierung sein muss. Diese muss wohl – wie im Schema 7 dargestellt – über die Addition von Silylolefin XV an C zu H, Übertragung eines Hydridions auf das Olefin (I), Rotation um die C–C-Einfachbindung (J) und Rückübertragung des Hydridions (K) erfolgen.

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 Stickstoff gesättigt. Die eingesetzten Olefine, Alkine und Silane wurden unter Stickstoff umkondensiert.

NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AM 360; IR-Spektren: Perkin–Elmer Gitterspektrograph 577; Gaschromatogramme: Hewlett–Packard 5840 A; Elektronenspektren: Perkin–Elmer Spektrometer 554.

Die Darstellung der Alkine [24] und Silane [25] erfolgte nach literaturbekannten Methoden.

Die Di- und Monoazadiene wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach literaturbekannten Methoden durchgeführt [26a–d].

Darstellung der Komplex IIIa–k

Die Komplexe IIIa–k lassen sich durch mehrstündiges Erhitzen in n-Hexan unter Rückfluss aus einem Mol $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und zwei Mol DAD darstellen. Sie fallen als dunkelblaue bis blaugüne Niederschläge aus, werden filtriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Lediglich IIIf wird bei Raumtemperatur in Ethanol dargestellt.

Carbonylchloroglyoxalbis(t-butylimin)rhodium(I) (IIIa). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 438 mg (2.6 mMol) Glyoxalbis(t-butylimin) werden in 40 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 818 mg (94%). IR (KBr) 1960 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). Gef.: C, 39.38; H, 6.05; N, 8.41. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (334.6) ber.: C, 39.49; H, 6.02; N, 8.37%.

Carbonylchloroglyoxalbis(isopropylimin)rhodium(I) (IIIb). 500 g (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 614 (2.6 mMol) Glyoxalbis(isopropylimin) werden in 40 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 765 mg (96%). IR (KBr) 1975 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.4 (d, N=CH, 1H); 7.9 (d, N=CH, 1H); 4.3 (q, NCH, 1H); 1.39 (d, CH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 35.26; H, 5.51; N, 8.85. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (306.6) ber.: C, 35.26; H, 5.56; N, 9.14%.

Carbonylchloroglyoxalbis(2-methylphenylimin)rhodium(I) (IIIc). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 614 mg (2.6 mMol) Glyoxalbis(2-methylphenylimin) werden in 60 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.04 g (99%). IR (KBr) 1990 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.83 (d, N=CH, 1H); 8.16 (d, N=CH, 1H); 7.24–6.91 (m, arom. H, 8H); 2.42 (s, CH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 50.33; H, 3.98; N, 6.80. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (402.7) ber.: C, 50.70; H, 4.01; N, 6.96%.

Carbonylchloroglyoxalbis(4-methoxyphenylimin)rhodium(I) (IIIg). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 771 mg (2.6 mMol) Glyoxalbis(4-methoxyphenylimin) werden in 80 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.2 g (98%). IR (KBr) 1970 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.01, 6.95 (aromat. H, 8H); 3.81 (s, OCH_3 , 6H); 2.14 (s, CCH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 50.00; H, 4.44; N, 6.11. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Rh}$ (478.74) ber.: C, 49.32; H, 4.36; N, 6.05%.

Carbonylchlorodiacetylbis(phenylimin)rhodium(I) (IIIh). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 614 mg (2.6 mMol) Diacetylbis(phenylimin) werden in 60 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.03 g (98%). IR (KBr) 1990 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). Gef.: C, 49.28; H, 4.07; N, 6.66. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (402.7) ber.: C, 50.70; H, 4.01; N, 6.96%.

Carbonylchlorobis(2,6-dimethylphenylimin)rhodium(I) (IIIi). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 760 mg (2.6 mMol) Diacetylbis(2,6-dimethylimin) werden in 60 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.2 g (99%). IR (KBr) 1980 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.26, 7.15 (aromat. H, 6H); 2.31, 2.27 (ar- CH_3 , 12H); 1.82, 1.54 (CCH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 54.05; H, 5.28; N, 6.01. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (458.7) ber.: C, 54.94; H, 5.28; N, 6.11%.

Carbonylchlorodiacetylbis(2,6-diisopropylimin)rhodium(I) (IIIj). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 1.05 g (2.6 mMol) Diacetylbis(2,6-diisopropylphenylimin) werden in 80 ml n-Hexan gelöst und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.5 g (99%). Gef.: C, 60.89; H, 7.11; N, 4.97. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OCIRh}$ (571.01) ber.: C, 61.00; H, 7.06; N, 4.91%.

Carbonylchlorodiacetylbis(4-methylphenylimin)rhodium(I) (IIIk). 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 687 mg (2.6 mMol) Diacetylbis(4-methylphenylimin) werden in 60 ml n-Hexan über Nacht unter Rückfluss gekocht. Ausbeute 1.09 g (97%). IR (KBr) 1970 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.38–6.93 (aromat. H, 8H); 2.36; 2.34 (Ar- CH_3 , 6H); 2.13; 1.97; 1.36 (CCH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 52.47; H, 4.71; N, 6.37. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (430.7) ber.: C, 52.95; H, 4.69; N, 6.50%.

μ -Dicarbonyldichlorobis[glyoxalbis(t-butylimin)]dirhodium(I) (IVa). 200 mg (0.51 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ werden in 10 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.79 g (1.07 mMol) Glyoxalbis(t-butylimin) in 15 ml Ethanol gegeben. Dabei tritt eine rötliche Verfärbung der Lösung auf. Nach 1 h Rühren wird die Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt. Das Produkt kristallisiert bei -20°C als ockerfarbene Substanz aus. Ausbeute 297 mg (87%). IR (KBr): 2085, 1980br, 1915, 1828 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . Gef.: C, 40.03; H, 6.25; N, 7.54. $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ (669.31) ber.: C, 39.48; H, 6.02; N, 8.37%.

μ -Dicarbonyldichlorobis[glyoxalbis(4-methoxyphenylimin)]dirhodium(I) (IVg). 130 mg (0.33 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 200 mg (0.68 mMol) Glyoxalbis(4-methoxyphenylimin) werden jeweils in 20 ml Ethanol gelöst und zusammengegeben. Dabei entsteht eine rotbraune, klare Lösung, aus der sich allmählich ein rotbrauner Niederschlag abscheidet. Es wird über Nacht gerührt, der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 247 mg (81%). IR (KBr): 2065, 1987, 1906, 1850, 1835, 1825 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . Gef.: C, 49.03; H, 4.25; N, 5.83. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{Rh}_2$ (925.5) ber.: C, 49.32; H, 4.36; N, 6.05%.

μ -Dicarbonyldichlorobis[diacetylbis(phenylimin)]dirhodium(I) (IVh). 161 mg (0.4 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, gelöst in 10 ml Ethanol, und 195 mg (0.8 mMol) Diacetylbis(phenylimin) in 25 ml Ethanol werden zusammengegeben. Aus der rotbraunen Lösung scheidet sich langsam ein ockerfarbener Niederschlag ab, der

nach einer Stunde Reaktion abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 322 mg (91%). IR (KBr): 2070, 1960, 1925, 1855, 1835 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . Gef.: C, 49.89; H, 3.92; N, 6.65. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ (805.4) ber.: C, 50.71; H, 4.01; N, 6.96%.

μ -Dicarbonyldichlorobis[diacetylbis(4-methylphenylimin)]dirhodium(I) (IVk). 176 mg (0.45 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und 238 mg (0.9 mMol) Diacetylbis(4-methylphenylimin) werden jeweils in 10 ml Ethanol gelöst. Beim Zusammengeben kommt es zu einer Gasentwicklung. Aus der entstandenen roten Lösung fällt allmählich ein roter Niederschlag aus. Es wird über Nacht gerührt, filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 345 mg (89%). IR (KBr): 2070, 1990, 1925, 1865, 1842, 1825 ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . Gef.: C, 52.45; H, 5.05; N, 5.92. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}$ (861.5) ber.: C, 52.98; H, 4.68; N, 6.50%.

Cinnamylidenisopropylamin (IIc). Zu 42.0 ml (0.33 Mol) Zimtaldehyd in 100 ml Ethanol werden bei Raumtemperatur 28.3 ml (0.33 Mol) Isopropylamin in 100 ml Ethanol getropft. Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Das Imin wird unter Schutzgasatmosphäre im Vakuum destilliert. Ausbeute 53.7 g (94%). IR (Film): 1635 ($\nu(\text{CN})$), 1630 ($\nu(\text{CC})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 8.05 (d, N=CH, 1H, 3J 6.6, 4J_1 1.5, 4J_2 0.7 Hz); 7.62–7.14 (m, arom. H, C=CHC, 6H); 6.90 (d, C=CHPh, 1H); 3.38 (s, isopropyl-H, 1H); 1.15 (d, CH_3 , 6H) ppm.

(-)-Cinnamyliden-2-phenylethylamin (IIId). Zu 42.0 ml (0.33 Mol) Zimtaldehyd in 100 ml Ethanol werden bei Raumtemperatur 43.0 ml (0.33 Mol) (-)-Phenylethylamin in 100 ml Ethanol getropft. Dabei kommt es zu einer leichten Erwärmung. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wird vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein gelbbrauner Öl, das bei -4°C zur Kristallisation gebracht wird. Ausbeute 76.1 g (97%). $[\alpha]_D^{20} -7^\circ\text{C}$ ($c = 1.8$ in CHCl_3). IR (KBr): 1630 ($\nu(\text{CN})$); 1625 ($\nu(\text{CC})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.06 (d, C=CHC, 1H, 3J 3.2, 3J 5.1 Hz); 7.6–7.3 (m, arom. H, 10H); 7.0 (d, N=CH, 1H); 6.9 (d, CHPh, 1H); 4.40 (q, CH, 1H); 1.56 (d, CH_3 , 3H, 3J 6.7 Hz) ppm.

Carbonylchlorobis(cinnamylidenisopropylamin)rhodium(I) (Va). Zu 500 mg (1.3 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 20 ml n-Hexan werden bei Raumtemperatur 1.0 ml (5.9 mMol) Cinnamylidenisopropylamin (IIc) gegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 580 mg (44%). IR (KBr): 1927, 1940 ($\nu(\text{C=O})$), 1630 ($\nu(\text{C=N})$), 1605, 1595 ($\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.53 (d, C=CHC, 1H, 3J_1 9.1, 3J_2 15.7 Hz); 8.06 (d, N=CH, 1H, 3J 9.1, $^3J(\text{Rh-H})$ 3.0 Hz); 7.99–7.22 (m, arom. H, 5H); 7.08 (d, C=CHPh, 1H), 4.04 (s, isoprop. H, 1H); 1.30 (d, CH_3 , 6H). Gef.: C, 58.83; H, 6.05; N, 5.48. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (512.89) ber.: C, 58.54; H, 5.90; N, 5.46%.

(+)-Carbonylchlorobis(cinnamyliden-2-phenylethylamin)rhodium(I) (Vd). 462 mg (1.2 mMol) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 16 ml n-Hexan und 1.25 g (5.3 mMol) Cinnamyliden-2-phenylethylamin in 80 ml Benzol werden zusammengegeben und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Dabei bildet sich anfangs eine gelbe Suspension. Nach einigen Stunden entsteht eine orangerote Lösung mit wenig dunklem Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Die Lösung wird eingengt und der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Durch Zugabe von n-Pentan wird ein gelbes Pulver ausgefällt. Das Pulver wird abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 750 mg (46%). IR (KBr): 1930 ($\nu(\text{C=O})$), 1619 ($\nu(\text{C=N})$), 1592 ($\nu(\text{C=C})$) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.40 (d, $\text{C}=\text{CHC}$, 1H, 3J_1 15.8, 3J_2 9.1 Hz); 7.90 (d, $\text{N}=\text{CH}$, 1H, 3J 9.1, $^3J(\text{Rh}-\text{H})$ 2.9 Hz); 7.59–7.35 (m, arom. H, 10H); 7.01 (d, $\text{C}=\text{CHPh}$, 1H); 5.47 (q, CH, 1H); 1.93 (d, CH_3 , 3H). Gef.: C, 64.41; H, 5.27; N, 4.16. $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{ORh}$ (637.03) ber.: C, 65.99; H, 5.38; N, 4.40%.

Chlorohydridodiacetylbis(phenylimin)triethoxysilylrhodium(I) (VI). Zu einer Suspension von 600 mg (1.49 mMol) Carbonylchlorodiacetylbis(phenylimin)rhodium(I) (IIIh) in 70 ml THF wird 1 ml (5.4 mMol) Triethoxysilan gegeben. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich eine gelbe Lösung. Diese wird auf 10 ml eingeeengt; zum Ausfällen des Produktes wird n-Pentan zugegeben. Dabei fällt ein grünelbes Pulver aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und getrocknet. IR (KBr) 2027 ($\nu(\text{Rh}-\text{H})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.43–7.32 (m, arom. H, 10H); 3.81 (q, OCH_2 , 6H); 2.28 (s, diacet. CH_3 , 3H); 2.23 (s, diacet. H, 3H); 1.21 (t, CH_3 , 9H); –13.58 (d, $\text{Rh}-\text{H}$, 1H, 1J 19.7 Hz) ppm. Gef.: C, 47.08; H, 5.40; N, 4.92. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{RhSi}$ (538.96) ber.: C, 49.03; H, 5.98; N, 5.20%.

Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von Alkenen

Zu einer Suspension des Katalysators IIIa–k bzw. IVa–d in THF werden nacheinander das Silan und das Alken gegeben. Beim Einsatz sterisch ungehinderter Katalysatoren bildet sich bereits sofort nach der Silanzugabe eine gelborange Lösung. Andernfalls bildet sich erst nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur eine gelbe bis braune Lösung. Die Ansätze werden über Nacht gerührt. Die Produktbildung wird gaschromatographisch verfolgt. Nach der Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert.

1-Triethoxysilylhexan (IXa). Zu 0.14 mMol Rh^I -Katalysator in 70 ml THF werden 7.4 ml (40 mMol) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ und 5 ml (40 mMol) 1-Hexan gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur sind die Edukte vollständig umgesetzt. Ausbeute 12.0 g (97%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.90 (q, OCH_2 , 6H); 1.44 bis 0.57 (m, hexyl-H, 13H); 1.21 (t, CH_3 , 9H) ppm. Gef.: C, 57.89; H, 11.39. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$ (248.2) ber.: C, 58.01; H, 11.36%.

4-(2-Triethoxysilyl)ethylcyclohexen (IXb). Die Umsetzung erfolgt analog zu der von 1-Hexen. Allerdings verläuft die Reaktion nicht vollständig. Ausbeute 35%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.6 (m, H_{olef} , 2H); 3.8 (q, OCH_2 , 6H); 2.1–0.6 (m, CH_2 , 11H); 1.2 (t, OCH_2CH_3 , 9H) ppm.

Hydrosilylierung von Triethoxyvinylsilan mit Triethoxysilan. Die Umsetzung erfolgt analog zu der von 1-Hexen. Nach 3 h bei Raumtemperatur ist das Silan vollständig umgesetzt. Das erhaltene Produkt (Gesamtausbeute 98%) besteht zu jeweils 50% aus 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (IXc) und 1,1-Bis(triethoxysilyl)ethan (Xc). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) IXc: δ 3.82 (q, OCH_2 , 6H), 1.21 (t, OCH_2CH_3 , 18H), 1.12 (s, CH_2 , 4H) ppm. (b) Xc: δ 3.79 (q, OCH_2 , 6H), 1.21 (t, OCH_2CH_3 , 18H), 1.09 (d, CH_3 , 3H, 3J 7.4 Hz); 0.19 (q, CH, 1H) ppm.

Hydrosilylierung von Trimethoxyvinylsilan mit Trimethoxysilan. Die Umsetzung erfolgt analog zu der von 1-Hexen und liefert nach 3 h bei Raumtemperatur ein Produkt (Gesamtausbeute 95%), das zu jeweils 50% aus 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethan (IXd) und 1,1-Bis(trimethoxysilyl)ethan (Xd) besteht. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) IXd: δ 3.59 (s, OCH_3 , 18H), 1.13 (d, CH_3 , 3H, 3J 7.5 Hz), 0.28 (q, CH, 1H) ppm. (b) Xd: δ 3.56 (s, OCH_3 , 18H), 0.66 (s, CH_2 , 4H) ppm.

Allgemeine Vorschrift für die Hydrosilylierung von Alkinen

Zu einer Suspension des Katalysators (IIIa–k bzw. IVa–d) in THF werden nacheinander das Silan und das Alkin gegeben. Beim Einsatz sterisch ungehinderter Katalysatoren entsteht bei der Silanzugabe eine gelborange Lösung, während beim Einsatz sterisch gehinderter Komplexe diese Farbreaktion erst nach einigen Stunden auftritt. Die Ansätze werden gaschromatographisch verfolgt. Nach dem Reaktionsende wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert. Lediglich die Produkte der Hydrosilylierung mit Triphenylsilan sind für eine destillative Aufarbeitung zu hochsiedend. Sie werden nach der unten beschriebenen Methode isoliert.

(*E*)-1,4-Dimethoxy-1-trimethoxysilyl-2-buten (XIIa). Zu 14 mMol Rh^I-Katalysator in 40 ml THF werden 3.2 ml (25 mMol) HSi(OMe)₃ und 2.5 ml (22 mMol) 1,4-Dimethoxy-2-buten gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Alkin vollständig verbraucht. Ausbeute 5.1 g (98%). IR (Film) 1622 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.31 (t, H_{olef}, 1H, ³J 5.3, ⁴J 1.3 Hz), 4.08 (d, CH₂, 2H), 4.04 (s, CH₂, 2H), 3.57 (s, OCH₃, 9H); 3.34 (s, OCH₃, 6H) ppm.

(*E*)-1,4-Dimethoxy-1-triethoxysilyl-2-buten (XIIb). Zu 14 mMol Rh^I-Katalysator in 40 ml THF werden 4.6 ml (25 mMol) HSi(OEt)₃ und 2.5 ml (22 mMol) 1,4-Dimethoxy-2-buten gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Alkin vollständig verbraucht. Ausbeute 5.9 g (97%). IR (Film) 1626 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.33 (t, H_{olef}, 1H, ³J 5.5, ⁴J 1.2 Hz), 4.09 (d, CH₂, 2H), 4.01 (s, CH₂, 2H), 3.83 (q, OCH₂, 6H), 3.33 (s, OCH₃, 3H), 3.31 (s, OCH₃, 3H), 1.22 (t, CH₃, 9H) ppm.

(*E*)-1,4-Dimethoxy-1-triethylsilyl-2-buten (XIIc). Die Umsetzung erfolgt analog zu der mit Trimethoxysilan. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. IR (Film) 1617 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.93 (t, C=CH, 1H, ³J 5.5, ⁴J 1.2 Hz); 4.07 (d, OCH₂, 2H); 4.00 (s, OCH₂, 2H); 3.33 (s, OCH₃, 3H); 3.27 (s, OCH₃, 3H); 0.48–0.99 (m, CH₂CH₃, 15H) ppm.

(*E*)-1,4-Dimethyl-1-triphenylsilyl-2-buten (XIId). 0.14 mMol Rh^I-Katalysator und 5.2 g (20 mMol) Triphenylsilan werden in 60 ml THF gelöst. Man erhält eine gelbe Lösung, zu der 2.5 ml (22 mMol) Alkin gegeben werden. Nach wenigen Minuten Reaktionszeit erwärmt sich die Lösung. Nach 1 Tag Rühren bei Raumtemperatur ist das Silan vollständig umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das verbleibende Öl in 50 ml n-Pentan aufgenommen. Dabei fallen die Katalysatorrückstände als Niederschlag aus. Es wird von diesem Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und das Hydrosilylierungsprodukt bei –20°C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7.0 g (94%). IR (KBr) 1620 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.32–7.71 (m, arom. H, 15H); 6.23 (t, C=CH, 1H, ³J 6.7 Hz); 4.22 (d, CH₂, 2H); 4.10 (s, CH₂, 1H); 3.34 (s, OCH₃, 3H); 3.10 (s, OCH₃, 3H) ppm.

cis-Trimethoxysilylstilben (XIIe). Zu 0.14 mMol Rh^I-Katalysator und 1.6 g (9 mMol) Tolan in 40 ml THF werden 1.2 ml (9 mMol) HSi(OMe)₃ angegeben. Bei der Silanzugabe entsteht sofort eine braune Lösung. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Alkin vollständig verbraucht. Ausbeute 2.5 g (91%). IR (Film) 1605 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.26–7.06 (m, H_{aromat.}, H_{olef.}, 11H); 3.56 (s, OCH₃, 9H) ppm.

cis-Triethylsilylstilben (XII f). Die Katalyse wird analog zu der mit Trimethoxysilan durchgeführt. Ausbeute 93%. IR (Film) 1601 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃):

δ 7.47–7.01 (m, $H_{\text{aromat.}}$, 10H); 6.99 (s, $H_{\text{olefin.}}$, 1H); 1.10–0.58 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm.

(*E*)-3-Triethoxysilyl-3-hexen (XIIg). 0.14 mMol Rh^{I} -Katalysator in 40 ml THF werden mit 4 ml (22 mMol) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ versetzt. Dazu werden 2 ml (18 mMol) 3-Hexin gegeben. Nach 1 Tag Rühren bei Raumtemperatur ist das Alkin vollständig verbraucht. Ausbeute 5.2 g (98%). IR (Film) 1612 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.07 (t, $H_{\text{olef.}}$, 1H, 3J 6.9 Hz), 3.82 (q, OCH_3 , 6H), 2.18 (q, CH_2 , 4H), 1.23 (t, OCH_2CH_3 , 9H), 1.00 (t, CH_3 , 6H) ppm.

(*E*)-3-Triethylsilyl-3-hexen (XIIIh). Die Umsetzung verläuft analog zu der mit Triethoxysilan. Ausbeute 95%. IR (Film) 1609 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.65 (t, $H_{\text{olef.}}$, 1H, 3J 6.9 Hz), 2.09 (m, CH_2 , 4H); 1.07–0.40 (m, CH_2 , CH_3 , 21H) ppm.

Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethoxysilan

Zu 0.14 mMol Rh^{I} -Katalysator in 40 ml THF werden 4.6 ml (25 mMol) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ und 2.4 ml (22 mMol) Phenylacetylen gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur ist das Alkin vollständig umgesetzt. Es werden 5.6 g (96%) Produkt isoliert, das zu jeweils 33% die drei möglichen Isomere enthält. IR (Film) 1600 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) 2-Triethoxysilylstyrol (XVa): δ 7.58–7.31 (m, $H_{\text{aromat.}}$, 5H); 6.12 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H, 3J 3.0 Hz), 5.95 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H); 3.82 (q, OCH_2 , 6H); 1.20 (t, CH_3 , 9H) ppm. (b) *cis*-1-Triethoxysilylstyrol (XVIa): δ 7.58–7.25 (m, $H_{\text{aromat.}}$, $\text{C}=\text{CHPh}$, 6H), 5.57 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H, 3J 15.5 Hz), 3.82 (q, OCH_2 , 6H), 1.20 (t, CH_3 , 9H) ppm. (c) *trans*-1-Triethoxysilylstyrol (XVIIa): δ 7.58–7.25 (m, $H_{\text{aromat.}}$, $\text{C}=\text{CHPh}$, 6H), 6.14 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H, 3J 19.3 Hz), 3.82 (q, OCH_2 , 6H), 1.20 (t, CH_3 , 9H) ppm.

Isomerisierung von *cis*-1-Triethoxysilylstyrol (XIa) zu *trans*-1-Triethoxysilylstyrol (XIIa)

Zu 0.14 mMol Rh^{I} -Katalysator werden 1 ml (5.4 mMol) $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ und 5.6 ml des Triethoxysilylstyrol-Isomerengemisches gegeben. Nach 1 Tag Reaktion bei Raumtemperatur ist das *cis*-1-Isomer (XIa) vollständig zum *trans*-1-Isomer isomerisiert. Die Lösung besteht nach der Reaktion aus 33% 2-Triethoxysilylstyrol und 66% *trans*-1-Triethoxysilylstyrol.

Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan

Die Umsetzung erfolgt ebenso wie die mit Triethoxysilan. Das erhaltene Produkt (Gesamtausbeute 92%) besteht aus 39% 2-Triethylsilylstyrol (XVb), 27% *cis*-1-Triethylsilylstyrol (XVIb) und 34% *trans*-1-Triethylsilylstyrol (XVIIb). IR (Film) 1602 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) 2-Isomer (XVb): δ 7.54–7.10 (m, $H_{\text{aromat.}}$, 5H), 5.85 (d, $H_{\text{olef.}}$, 1H, 3J 3.1 Hz), 5.85 (d, $H_{\text{olef.}}$, 1H), 0.99–0.48 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm. (b) *cis*-1-Triethylsilylstyrol: δ 7.58 bis 7.25 (m, $H_{\text{aromat.}}$, $\text{C}=\text{CHPh}$, 6H); 5.74 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H, 3J 15.1 Hz), 0.99–0.48 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm. (c) *trans*-1-Triethylsilylstyrol: δ 7.58–7.25 (m, $H_{\text{aromat.}}$, 5H), 6.92 (d, $\text{C}=\text{CHPh}$, 3J 19.4 Hz), 6.37 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H), 0.99–0.48 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm.

Hydrosilylierung von 1-Hexin mit Triethoxysilan

Die Umsetzung erfolgt in der für Phenylacetylen beschriebenen Weise. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Dabei ist zu beobachten, dass anfangs nur das 2-Isomer und das *trans*-1-Isomer gebildet werden. Durch ein rechtzeitiges

Abbrechen der Reaktion nach 6 h gelingt es, nur diese beiden Isomere zu isolieren. Das erhaltene Produkt (Gesamtausbeute 69%) besteht aus 43% 2-Triethoxysilyl-1-hexen (XVc) und 57% *trans*-1-Triethoxysilylhexen (XVIIc). IR (Film) 1618 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) 2-Isomer: δ 5.65 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 2H); 3.82 (q, OCH_2 , 6H); 2.14 ($=\text{CCH}_2$, 2H); 1.23 (t, CH_3 , 9H); 1.41–0.91 (m, C_3H_7 , 7H) ppm. (b) *trans*-1-Isomer: δ 6.42 (t, $\text{C}=\text{CHC}$, 1H, 3J_1 18.7, 3J_2 6.1 Hz); 5.39 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H); 3.82 (q, OCH_2 , 6H); 2.14 ($=\text{CCH}_2$, 2H); 1.23 (t, CH_3 , 9H); 1.41–0.91 (m, C_3H_7 , 7H) ppm.

Hydrosilylierung von 1-Hexin mit Trimethoxysilan

Die Umsetzung verläuft analog zu der mit Triethoxysilan, es werden aber gleichzeitig alle drei Isomere gebildet. IR (Film): 1603 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) 2-Trimethoxysilyl-1-hexen (XVd): δ 5.73 (t, H_{olef} , 1H, 3J 3.1, 4J 1.0 Hz), 5.55 (t, H_{olef} , 4J 1.4 Hz), 3.55 (s, OCH_3 , 9H), 2.30–0.91 (m, C_4H_9 , 15H) ppm. (b) *cis*-1-Trimethoxysilyl-1-hexen (XVIId): δ 6.65 (t, $\text{C}=\text{CHC}$, 1H, 3J_1 14.0, 3J_2 7.5 Hz), 5.25 (t, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H, 4J 1.2 Hz), 3.55 (s, OCH_3 , 9H), 2.30–0.91 (m, C_4H_9 , 15H) ppm. (c) *trans*-1-Trimethoxysilyl-1-hexen (XVIIId): δ 6.43 (t, $\text{C}=\text{CHC}$, 1H, 3J_1 18.8, 3J_2 6.2 Hz); 5.35 (t, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H, 4J 1.5 Hz); 3.55 (s, OCH_3 , 9H); 2.30 bis 0.91 (m, C_4H_9 , 15H) ppm.

Hydrosilylierung von Propargylmethylether mit Triethoxysilan

Die Umsetzung erfolgt analog zu der von Phenylacetylen. Das erhaltene Produkt (Gesamtausbeute 96%) besteht zu 66% aus 3-Methoxy-2-triethoxysilyl-1-propen (XVe) und 33% *trans*-3-Methoxy-1-triethoxysilyl-1-propen (XVIIe). IR (Film) 1609 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) XVe: δ 5.97 (m, $\text{C}=\text{CH}$, 1H), 5.77 (m, $\text{C}=\text{CH}$, 1H), 4.00 (m, CH_2 , 2H), 3.83 (q, OCH_2 , 6H), 3.35 (s, OCH_3 , 3H), 1.23 (t, CH_3 , 9H) ppm. (b) XVIIe: δ 6.45 (t, $\text{C}=\text{CHC}$, 1H, 3J_1 19.0, 3J_2 4.4 Hz), 5.87 (d, $\text{C}=\text{CHSi}$, 1H), 4.00 (m, CH_2 , 2H), 2.83 (q, OCH_2 , 6H), 3.35 (s, OCH_3 , 3H), 1.23 (t, CH_3 , 9H) ppm.

Hydrosilylierung von Propargylmethylester mit Triethylsilan

Die Reaktion erfolgt analog zu den vorher beschriebenen. Sie verläuft allerdings wesentlich langsamer und unvollständig. Das erhaltene Produkt (15% Gesamtausbeute) besteht zu 43% aus 2-Triethylsilylpropensäuremethylester (XVf) und *trans*-1-Triethylsilylpropensäuremethylester (XVIIIf). IR (Film): 1608 ($\nu(\text{C}=\text{C})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (a) XVf: δ 6.73 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H, 3J 3.0 Hz), 5.90 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H), 3.65 (s, OCH_3 , 3H), 0.99–0.50 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm. (b) XVIIIf: δ 7.15 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H, 3J 19.0 Hz), 6.17 (d, $\text{C}=\text{CH}$, 1H), 3.65 (s, OCH_3 , 3H), 0.99–0.50 (m, CH_2CH_3 , 15H) ppm.

Chloro(1,5-cyclooctadien)diacetylbis(4-methylphenylimin)rhodium(I) (XVIII)

101 mg (0.2 mMol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ werden in 20 ml *n*-Hexan und 6 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 105 mg (0.4 mMol) Diacetylbis(4-methylphenylimin), gelöst in 20 ml *n*-Hexan, versetzt. Es wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete blaue Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 195 mg (95%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.21–7.06 ($\text{H}_{\text{aromat.}}$), 3.46 (olef. COD-H, 4H), 2.4; 1.6 (COD-H, 8H), 2.24 (Ar-CH_3 , 6H), 1.76 (CCH_3 , 6H) ppm. Gef.: C, 61.71; H, 6.48; N, 5.58. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{Rh}$ (510.9) ber.: C, 61.12; H, 6.31; N, 5.48%.

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, T. Motegi und Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 215.
- 8 V.B. Pukhnavich, L.I. Kopylova, M. Čapka, J. Hetflejš, 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, V.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. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369.
- 12 H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 344.
- 13 (a) R. Diercks, L. Stamp und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1913; (b) R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; (c) R. Diercks und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 428.
- 14 H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694; *Angew. Chem.*, 97 (1985) 795.
- 15 H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 778.
- 16 H. tom Dieck, L. Stamp, R. Diercks und C. Müller, *Nouv. J. Chim.*, 9 (1985) 289.
- 17 H. tom Dieck und J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 301.
- 18 (a) J. Kopf, J. Klaus und H. tom Dieck, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 783; (b) H. tom Dieck, J. Klaus und J. Kopf, *Chem. Commun.*, (1982) 574.
- 19 C. Müller, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1983.
- 20 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 897.
- 21 (a) H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes und C.H. Stam, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 197; (b) H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) C21; (c) H. van der Poel, G. van Koten und K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1145.
- 22 F. de Charentenay, J.A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 787.
- 23 (a) H.M.J. Creemers, A.J. Leusink, J.G. Noltes und G.J.M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3167; (b) H.C. Brown und G. Zweifel, *Org. React.*, 13 (1963) 1.
- 24 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1971.
- 25 L.M. Shorr, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1390.
- 26 (a) H. tom Dieck und M. Svoboda, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1657; (b) H. tom Dieck, M. Svoboda und T. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823; (c) H. tom Dieck und W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 92; (d) J.L. Kligman und R.K. Barnes, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 314.