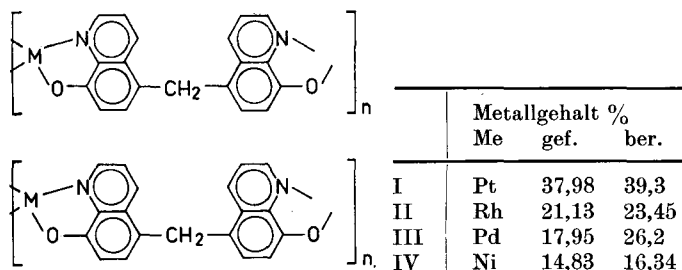


Polymere Edelmetallchelate des Bis-(8-hydroxy-5-chinoly)-methans als Hydrosilylierungskatalysatoren¹⁾

In der Literatur sind eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen der VIII. Gruppe beschrieben, welche die Hydrosilylierung ungesättigter organischer Verbindungen katalysieren (Übersichtsarbeiten vgl. [1] u. [2]). Soweit uns bekannt ist, wurden dabei bis auf eine Ausnahme [3] keine Chelatbildner mit Donatoratomen unterschiedlicher Elektronegativität verwendet. Wir stellten einen derartigen Typ, die Koordinationspolymeren des Nickels, Platins, Palladiums und Rhodiums mit Bis-(8-hydroxy-5-chinoly)-methan her, denen formal die folgende Struktureinheit zugrunde liegt:



Die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren zeigen das für diese Klasse bekannte IR-Spektrum [4] mit einer charakteristischen Bande im Bereich von 1100 cm⁻¹, die mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms leicht nach höheren Frequenzen verschoben ist (Ni 1098,0, Rh 1102,5, Pd 1107,5, Pt 1106,5). Eine Ausnahme macht Platin. Die Abweichungen der Metallgehalte von der Theorie, besonders bei Pd, weisen auf eine kompliziertere Struktur hin, als sie oben angegeben ist.

Die katalytische Aktivität wurde an Hand der Addition verschiedener Silane unterschiedlicher Polarität der Si-H-Bindung an mehrere Olefine mit abgestuften elektronischen Eigenschaften ausgeprüft (1-Hexen, Styrol, 1,3-Butadien, Allylchlorid und Acrylnitril). Wegen der Unlöslichkeit der Katalysatoren in den üblicherweise zur Hydrosilylierung verwendeten Lösungsmitteln wurde auf diese ganz verzichtet. Die gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten sind in Tab. 1 enthalten, wobei die Reaktionsbedingungen denen in früheren Arbeiten vergleichbar sind und keineswegs als optimal angesehen werden können.

So wurde mit I bei 25 °C nach 20stündiger Reaktionszeit in 81%iger Ausbeute 1-Hexyltrichlorsilan erhalten. Auch die Verringerung der Katalysatorkonzentration um eine Zehnerpotenz gab in einigen Fällen zufriedenstellende Ausbeuten. Die Hydrosilylierung des 1-Hexens führte zu dem erwarteten n-Alkylderivat, wobei die Reaktivitätsreihenfolge der einzelnen Siliciumhydride qualitativ mit unseren früheren Ergebnissen übereinstimmt [5]–[7]. Die Palladiumverbindung katalysiert die Hydrosilylierung des Hexens nicht. Bisher

¹⁾ XIX. Mitteilung der Reihe: Katalyse mit Metallkomplexen; XVIII. Mitteilung vgl. [14]

Tabelle 1 Hydrosilylierungsaktivität der Katalysatoren I–IV: Reaktionsbedingungen: 2 Std. bei 100 °C, Katalysatorkonzentration 0,005 g-Atom Metall/l, Molverhältnis Alken: Silan = 2:1

Olefin	Silan	Ausbeute ^{a)} in %			
		I	II	III	IV
1-Hexen	HSiCl ₃ ^{b)}	70 ^{c)}	0 ^{d)}	0	5
1-Hexen	HSi(OC ₂ H ₅) ₃ ^{b)}	85	92	0	0
1-Hexen	HSi(C ₂ H ₅) ₃	12	15	0	0
Styrol	HSiCl ₃ (A/B) ^{e)}	0/92	0/95	19/0	0
1-Hexen	HSi(OC ₂ H ₅) ₃ ^{f)}	91	—	—	—

a) bezogen auf das Silan

b) Reaktionsprodukt ist das entsprechende 1-Hexylsilan

c) Ausbeute 81% bei 25 °C nach 20 Std.

d) nicht geprüft

e) A: 1-Trichlorsilyl-phenyläthan, B: 2-Trichlorsilyl-1-phenyläthan

f) Katalysator wiederholt eingesetzt

konnte eine Hydrolysierung von offenkettigen Alkenen nur mit phosphinhaltigen Pd-Komplexen verwirklicht werden [8]. Versuche unter Verwendung weiterer Palladiumverbindungen, wie (C₆H₅CN)₂PdCl₂, [(π-C₃H₅)PdCl]₂ und (tert.-C₄H₉NC)₂PdCl₂, verliefen ebenfalls erfolglos [9.] Ein ausgeprägter Ligandeneinfluss ist bei der Addition von Trichlorsilan an Styrol zu beobachten. Die Hydrosilylierung in Gegenwart von I–III verläuft mit einer hohen Selektivität, die sonst nur gelegentlich beobachtet wurde (vgl. [10] und die dort zitierte Literatur). Das Ergebnis unterstreicht die Beobachtung, daß ähnlich wie in einer Reihe weiterer Fälle [11] auch bei der Hydrosilylierung die Palladium- eher den Nickel- als den Platinkomplexen ähneln [12], [13].

Die Trichlorsilanaddition an Acrylnitril und Allylchlorid ist gering (I u. II 8–12%, 1-Cyanoäthyltrichlorsilan, I 59%, 3-Chlorpropylsilan, II 15% Silylierungsprodukt).

Die aufgetretenen Selektivitätseffekte ermutigten zur Untersuchung der Hydrosilylierung des 1,3-Butadien. Im allgemeinen treten neben monosilylierten Butenen (1:1-Addukte), disilylierte Butane (1:2-Addukte) auf und, wie kürzlich [13] festgestellt wurde, auch das monosilylierte Octadien (2:1-Addukt). Der Reaktionsverlauf hängt vom Katalysatortyp [13] und der Struktur des eingesetzten Silans ab [14]. Im vorliegenden Fall wurde zur Unterdrückung der 1:2-Adduktbildung mit einem doppeltmolaren Überschuß an Dien gearbeitet. Die Ergebnisse enthält Tab. 2.

Tabelle 2 Zusammensetzung des Produktgemisches^{a)} der mit I–III katalysierten Hydrosilylierungen von 1,3-Butadien nach 2 Stunden bei 100 °C (Katalysatorkonzentration 5 · 10⁻³ m, Molverhältnis Alkadien:Silan = 2:1, Stickstoffatmosphäre)

Katalysator	1-Silylbutene, Ausbeute b) in %			1, 4-Disilylbutan Ausbeute in %
	cis-2-	trans-2-	3-	
	HSiCl ₃			
I	16	37	14	4
II	23	10	5	0
III	86 ^{c)}	0	0	0
	HSi(OC ₂ H ₅) ₃			
I	28	16	0	8
II	68	12	0	0
III	30	61	0	0
	(CH ₃) ₃ SiH			
I	30	16	0	22
II	31	18	9	21
III	— d)	— d)	— d)	24 ^{e)}

a) gaschromatographisch bestimmt, auf Grund des Vergleichs der Retentionszeiten mit denen authentischer Stoffe, die in diesem Labor in anderem Zusammenhang [15] zubereitet wurden

b) bezogen auf das siliciumhaltige Hydrid

c) Ausbeute 93% bei 25 °C nach 20 Stunden

d) Infolge der niedrigen Gesamtausbeuten der 1:1-Addukte (etwa 2%) konnte das in Frage kommende Isomere nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

e) 1-Trimethylsilyl-2,6-octadien

Der Katalysator I begünstigt die Trichlorsilanaddition zum trans-Isomeren des 1-Silylbuten, wobei das cis-Isomere und das 3-Butenylderivat etwa in vergleichbaren Mengen auftreten. Die Produktverteilung verschiebt sich zum cis-Isomeren, wenn Alkoxy- oder Alkylsilane eingesetzt werden. Mit Trimethylsilan werden erhöhte Mengen 1,4-Disilylbutan erhalten (I und II), die vermutlich über das 1-Silyl-3-buten entstanden sind und dessen geringe Konzentration im Produktgemisch erklären würden. Schon früher war festgestellt worden, daß terminale Olefine gegenüber mittelständigen mit wesentlich größerer Reaktionsgeschwindigkeit reagieren. Dagegen ist die mögliche Isomerisierung des terminalen Olefins zum thermodynamisch stabileren mittelständigen Olefin weniger wahrscheinlich [14], würde aber ebenfalls die geringen Anteile an 3-Butenylderivaten erklären.

Am markantesten macht sich der Struktureinfluss des Silans in Gegenwart des Palladiumkomplexes III bemerkbar. Während mit Trichlorsilan nur das cis-Isomere erhalten wird, führt die Addition von Trimethylsilan, allerdings nur in re-

lativ geringer Ausbeute, selektiv zum 2,6-Octadienylderivat. Eine ähnliche Situation wird auch mit weiteren Palladium-komplexen beobachtet (s. [14] und dort zitierte Literatur). Die bisherigen Resultate erlauben keinerlei Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen, ein Problem, das Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

Literatur

- [1] Lukevits, E. Y., u. M. G. Voronkov: Organic Insertion Reactions of Group IVb Elements, Consultants Bureau, New York 1966
- [2] Pomerantsevaya, M. G., Belyakova, Z. V., Golubtsov, S. A., u. N. S. Shwarts: Darstellung carbofunktioneller Organosiliciumverbindungen durch Additionsreaktionen [russ.], Moskau 1971
- [3] Panov, V. V., Khidkel, M. L., u. J. A. Tshepinov: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1968, 2397
- [4] Horowitz, E., u. T. P. Perros: J. inorg. nuclear Chem. 26, 139 (1964)
- [5] Čapka, M., Svoboda, P., Bažant, V., u. V. Chvalovský: Collect. czechoslov. chem. Commun. 36, 2785 (1971)
- [6] Svoboda, P., Čapka, M., Hetflejš, J., u. V. Chvalovský: Collect. czechoslov. chem. Commun. 37, 1585 (1972)
- [7] Svoboda, P., Čapka, M., u. J. Hetflejš: Collect. czechoslov. chem. Commun. 37, 3059 (1972)
- [8] Hara, M., Ohno, K., u. J. Tsuji: Chem. Commun. 1971, 247
- [9] Vaisarová, V., u. J. Hetflejš: nicht veröffentlichte Resultate
- [10] Čapka, M., Svoboda, O., u. J. Hetflejš: Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck
- [11] Maillie, P. M.: The Organic Chemistry of Palladium, Academic Press, New York 1971
- [12] Bennett, E. W., u. P. J. Orenski: J. Organometal. Chem. 28, 137 (1971)
- [13] Takahashi, S., Shibano, T., Kojima, H., u. N. Hagihara: Organometal. Chem. Synth. 1, 193 (1971/1972)
- [14] Vaisarová, V., Langová, J., Hetflejš, J., Oehme, G., u. Pracejus, H.: Z. Chem. 14, 64 (1974)
- [15] Čapka, M., Langová, J., Rejhan, J., u. J. Hetflejš: zur Veröffentlichung vorbereitet

Vera Vaisarová und Jiri Hetflejš, Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Praha, ČSSR, und Hans-Walter Krause und Horst Pracejus, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Komplexkatalyse, Rostock, DDR

eingegangen am 3. Dezember 1973

ZCM 4382

ESR-Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen in fünffach koordinierten neutralen Niedrigspin-Kobalt-Dithiolenen, $[\text{Co}(\text{PR}_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von fünffach koordinierten Co-Dithiolenen $[\text{Co}(\text{L})\text{S}_4\text{C}_4\text{R}_4]^z$ mit $\text{R} = \text{CN}$, CF_3 , C_6H_5 sowie substituierten Arylresten und $z = 0, -1$ beschrieben [1]–[8]. Zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse und der magnetischen Eigenschaften dieser Chelate wurden u. a. auch ESR-Untersuchungen hinzugezogen, die aber bis auf 2 Arbeiten [2], [3] lediglich in flüssigen Lösungen durchgeführt wurden und somit kein umfassendes Bild der Bindungsverhältnisse zu liefern vermögen. Wir berichten über ESR-Untersuchungen an verschiedenen Phosphin- bzw. Phosphit-„Addukten“ am neutralen Co-d⁷-Chelat des Stammliganden der Dithiolene $[\text{Co}(\text{PR}_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, OC_6H_5 , OC_4H_9 und OC_2H_5 (I).

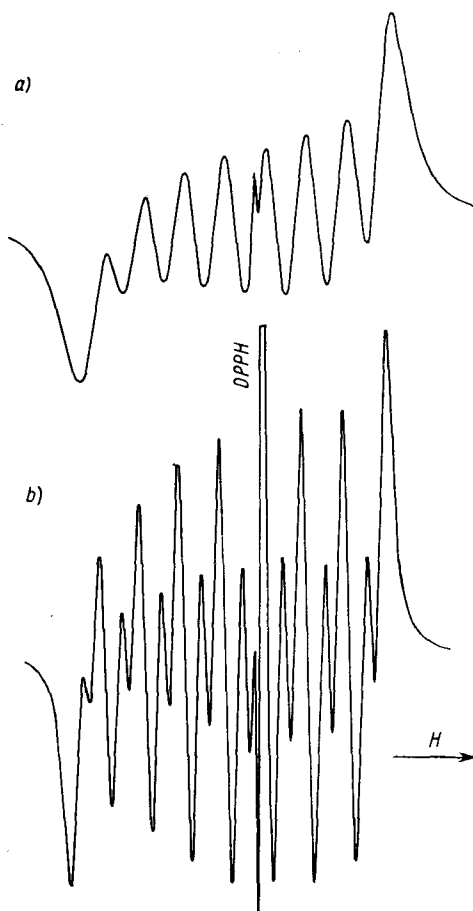
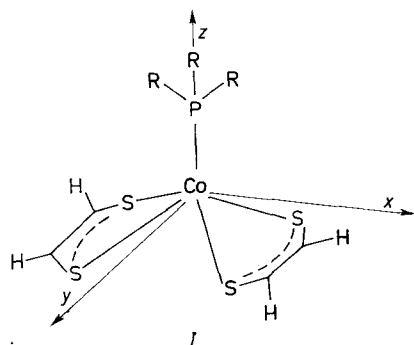


Bild 1 X-Band-ESR-Spektren von $[\text{Co}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$ (a) und $[\text{Co}(\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$ (b), aufgenommen in C_6H_6 bei Raumtemperatur

In diesen Komplexen liegt eine niedrige Symmetrie (C_{2v} , C_2) und ein verhältnismäßig starkes Ligandenfeld vor, so daß die Verbindungen vom Niedrigspintyp sind und ein Dublett-Grundzustand ($S = 1/2$) vorliegt, der das Beobachten der ESR bei Raumtemperatur ermöglicht.

In den Lösungsspektren ist bei Raumtemperatur, mit Ausnahme der Triphenylphosphin-Verbindung, die vom ^{59}Co ($I = 7/2$) herrührende 8-Linien-Hyperfeinstruktur klar aufgelöst. Im Falle des Triäthyl- und Tri-n-butylphosphits ist jede der Kobaltlinien durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Phosphorkern (^{31}P , $I = 1/2$) zusätzlich in ein Dublett aufgespalten.

Bild 1 zeigt die Raumtemperatur-ESR-Spektren von $[\text{Co}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$ und $[\text{Co}(\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$; die Parameter aller untersuchten Chelate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die isotropen g_0 - und a_0 -Werte liegen in den für Phosphin- bzw. Phosphit-„Addukte“ von Co-Dithiolenen üblichen Größenordnungen: $g_0 = 2,009 - 2,021$ und $a_0 = 23,0 - 32,0$ G [2]–[8] und sind als Indikatoren für Änderungen in den Bindungsverhältnissen der Chelate wenig geeignet. Die Größe der ^{31}P -shfs dagegen liefert direkte Information über das Aus-

Tabelle 1 ESR-Parameter der bei Raumtemperatur untersuchten Chelate $[\text{Co}(\text{PR}_3)_2\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4]^0$

PR_3	Lösungs- mittel	g_0 $\pm 0,0005$	a_0^{Co} in G $\pm 0,05$	a_0^{P} in G $\pm 0,1$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	C_6H_6	2,0130	— ^{a)}	—
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	H_2CCOCH_3	2,0115	23,8	—
$\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	C_6H_6	2,0106	23,7	—
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	C_6H_6	2,0154	24,4	10,3
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	C_6H_6	2,0140	24,3	10,3

^{a)} nicht aufgelöst