

- [1] H. D. Dörfner, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 197.
- [2] E. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 28–30.
- [3] H. Kuhn, H. Rehage, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 1485–1492.
- [4] P. Hoogerbrugge, J. Koelman, *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 155–160.
- [5] J. Koelman, P. Hoogerbrugge, *Europhys. Lett.* **1993**, *21*, 363–368.
- [6] P. Espanol, P. Warren, *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191–196.
- [7] R. Groot, T. Madden, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713–8724.
- [8] P. Coveney, K. Novik, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5134–5141.
- [9] E. Boek, P. Coveney, H. Lekkerkerker, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 9509–9512.
- [10] S. Jury, P. Blandon, M. Cates, S. Krishna, M. Hagen, N. Ruddock, P. Warren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2051–2056.
- [11] H. Sun, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 7338–7364.
- [12] Molecular Simulations Inc., Programm Cerius2\_4.1.
- [13] M. Blanko, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 237–247.
- [14] C. Fan, B. Olafson, M. Blanco, S. Hsu, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3667–3676.
- [15] R. Groot, P. Warren, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423–4435.
- [16] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**, S. 12.
- [17] V. Garamus, K. Kameyama, R. Kakehashi, H. Maeda, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 868–874.

## Ein hocheffizienter Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen: die erste Synthese eines Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplexes\*\*

Ralf Jackstell, Mario Gómez Andreu, Anja Frisch, Kumaravel Selvakumar, Alexander Zapf, Holger Klein, Anke Spannenberg, Dirk Röttger, Oliver Briel, Ralf Karch und Matthias Beller\*

Professor Bernhard Lücke zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit begannen wir ein Programm zur Entwicklung atomeffizienter homogenkatalytischer Reaktionen, die besonders für die Feinchemikalienindustrie von Interesse

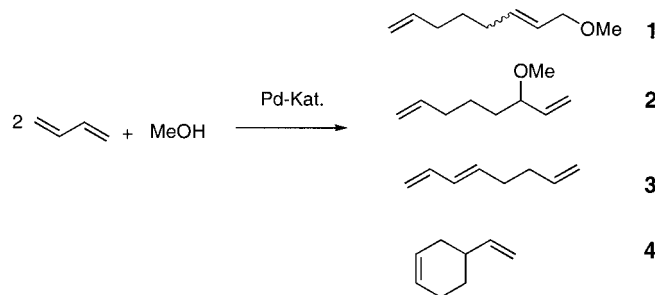
[\*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. R. Jackstell, Dr. M. Gómez Andreu, Dipl.-Chem. A. Frisch, Dr. K. Selvakumar, Dr. A. Zapf, Dipl.-Chem. H. Klein, Dr. A. Spannenberg  
Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. (IfOK)  
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-466 9324  
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

Dr. D. Röttger  
Degussa AG  
OXENO C4-Chemie, FEA/PS 1061/14  
Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)  
Dr. O. Briel, Dr. R. Karch  
OMG dmc<sup>2</sup> division  
Rodenbacher Chaussee 4, 63403 Hanau (Deutschland)

[\*\*] Die Arbeiten zu den Telomerisationen wurden durch die Degussa AG (Oxeno Olefinchemie GmbH) und die Synthese des Monocarbenpalladium(0)-Komplexes durch die OMG (früher DMC<sup>2</sup>) unterstützt. K.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Weiterhin danken wir dem Land Mecklenburg-Vorpommern für die finanzielle Unterstützung. Für den exzellenten analytischen Service danken wir Frau S. Buchholz und Dr. C. Fischer (IfOK).

sind.<sup>[1]</sup> Dabei beschäftigten wir uns speziell mit palladiumkatalysierten Telomerisationen, da diese Reaktionen einfache Ausgangsverbindungen in 100% atomeffizienter Weise zu vielseitigen Produkten umsetzen.<sup>[2]</sup> Im Allgemeinen versteht man unter einer Telomerisation die Dimerisierung zweier 1,3-Dienmoleküle in Gegenwart eines geeigneten Nucleophils HX, z. B. eines Alkohols,<sup>[3]</sup> zu substituierten Octadienen (1-substituierte 2,7-Octadiene, 3-substituierte 1,7-Octadiene). Die entstehenden Verbindungen sind sowohl nützliche Zwischenprodukte in der Totalsynthese verschiedener Naturstoffe<sup>[4]</sup> als auch Vorstufen für Weichmacher,<sup>[5]</sup> Monomere, Lösungsmittel, Korrosionsinhibitoren und nichtflüchtige Herbizide in der Chemischen Industrie.<sup>[6]</sup>

Aufgrund ihrer einfachen Verfügbarkeit und des günstigen Preises<sup>[7]</sup> sind 1,3-Butadien und Methanol besonders attraktive Ausgangsverbindungen für die Telomerisation (Schema 1). Als Hauptprodukt erhält man 8-Methoxyocta-1,6-dien **1**. Das 3-substituierte Octa-1,7-dien **2** (verzweigtes Produkt), 1,3,7-Octatrien **3** (lineare Dimerisierung von 1,3-Butadien) und 4-Vinylcyclohexen **4** (Diels-Alder Reaktion von zwei Molekülen Butadien) sind Nebenprodukte dieser Reaktion.



Schema 1. Produkte der Telomerisation von Butadien mit Methanol.

Der Mechanismus der palladiumkatalysierten Telomerisation ist aufgrund der Studien von Jolly<sup>[8]</sup> und unserer Untersuchungen<sup>[9]</sup> bekannt. Aus dem Katalysezyklus der Reaktion wird offensichtlich, dass ein einziger gebundener und sterisch gehinderter Ligand am Palladiumzentrum ausreicht, ein hochselektives Katalysatorsystem zu bilden. Zusätzlich sollte in Gegenwart nur eines stark koordinierten Liganden die Aktivität des Katalysators wesentlich höher sein, da freie Koordinationsstellen am Metallzentrum für die Katalysereaktionen leichter verfügbar sind.

Vor diesem Hintergrund hatten wir die Idee, dass Monophosphanpalladium-Komplexe zu verbesserten Katalysatoren für Telomerisationen führen. Leider waren die getesteten Monophosphan-1,6-dienpalladium-Komplexe<sup>[10]</sup> in Telomerisationen dem Standardsystem Palladium/Triphenylphosphan nicht überlegen.<sup>[11]</sup> Daraufhin untersuchten wir, inwiefern Monocarbenpalladium(0)-Komplexe geeigneter Katalysatoren sein könnten. Carbenpalladium-Komplexe haben in den letzten fünf Jahren enorme Bedeutung als Katalysatoren für Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen, Copolymerisationen und Aminierungen von Arylhalogeniden erlangt.<sup>[12]</sup> Bis dato wurden sie jedoch nicht als Katalysatoren für Telomerisationen beschrieben.<sup>[13]</sup> Trotz des wachsenden Interesses für diese Komplexklasse sind nur wenige charakterisierte Carbenpalladium(0)-Komplexe bekannt.<sup>[14]</sup>

Nach unserem Kenntnisstand ist noch kein Monocarben-palladium(0)-Komplex ohne stabilisierenden Phosphanliganden synthetisiert und charakterisiert worden. Uns gelang nun die Synthese eines Monocarben(diolefin)palladium(0)-Komplexes aus einem Diallyletherpalladium(0)-Komplex und einem Imidazolylidencarben. Dazu setzten wir  $[\text{Pd}_2(\text{dae})_3]$ <sup>[15]</sup> mit 1,3-Dimesitylimidazol-2-ylidencarben (dmi)<sup>[16]</sup> in 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan (dvds) bei  $-30^\circ\text{C}$  um.<sup>[17a]</sup> Kristalle für die röntgenographische Analyse wurden durch Kristallisation aus Pentan bei  $-70^\circ\text{C}$  erhalten. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Produkts (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden)( $\eta^2, \eta^2$ -1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan)palladium(0) **5** ( $[(\text{dmi})\text{Pd}^0(\text{dvds})]$ ) im Kristall.<sup>[17b]</sup>

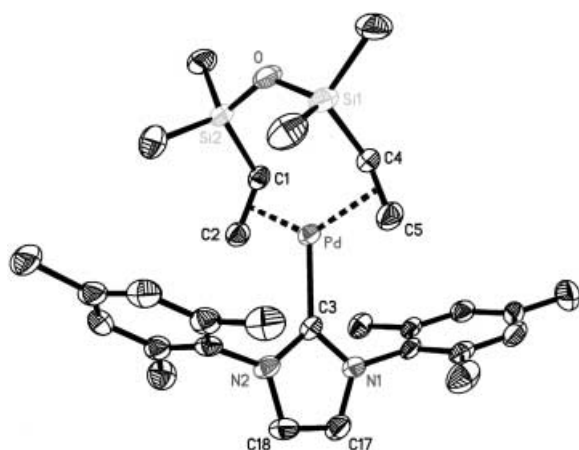


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** (Ellipsoide entsprechen 30 % Wahrscheinlichkeit). Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3-N1 1.373(5), C3-N2 1.369(6), C17-C18 1.320(6), C1-C2 1.408(6), C4-C5 1.388(6), Pd-C3 2.076(5), Pd-C1 2.156(5), Pd-C2 2.137(5), Pd-C4 2.190(5), Pd-C5 2.141(6); N1-C3-N2 102.0(4), N2-C18-C17 106.7(5), N2-C3-Pd 129.3(3), CE1-Pd-CE2 130.3, C3-Pd-CE1 115.3, C3-Pd-CE2 114.3 (CE = Mittelpunkte der koordinierten C=C-Bindungen).

Das zentrale Palladiumatom ist durch  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{HC}=\text{CH}_2$  und den Carbenliganden koordiniert (trigonal-planare Koordination). Die Ebene des Carbenheterocyclus und die Koordinationsebene schließen einen Winkel von  $64.7^\circ$  ein. Der Abstand zwischen dem Palladium- und dem Carbenatom liegt mit 2.076(5) Å in dem für Carbenpalladium-Komplexe üblichen Bereich.<sup>[18]</sup>

Als Nächstes setzten wir den Monocarbenpalladium(0)-Komplex **5** in der Telomerisation von 1,3-Butadien mit

Methanol ein. Im Hinblick auf praktische Anwendungen verwendeten wir nur geringe Mengen des Katalysators (1,3-Butadien:Katalysator = 100000:1 – 300000:1). Unter den bekannten optimierten Reaktionsbedingungen ( $90^\circ\text{C}$ , Methanol/Butadien = 2:1, 1 Mol-% NaOH) ergab das bisher beste Katalysatorsystem  $(\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3)$  eine Produktausbeute von 79 %, eine Chemo Selektivität von 90 %, und ein *n*/*iso*-Verhältnis (l/b (linear/branched)) von 12:1 (Tabelle 1, Eintrag 1). Bei  $50^\circ\text{C}$  ist dieser Katalysator nicht aktiv. Mit  $\text{PnBu}_3$  als Ligand anstelle von  $\text{PPh}_3$  sind Produktausbeute (57 %) und l/b-Verhältnis (10:1) geringer und die Chemo Selektivität (90 %) gleich (Tabelle 1, Eintrag 4).

Der zu **5** analoge Monophosphan(dvds)palladium(0)-Komplex **6**<sup>[10]</sup> mit einem sterisch gehinderten, basischen Phosphan als Ligand ( $\text{PCy}_3$ ) ist relativ aktiv, aber es werden eine geringere Chemo- und Regio Selektivität (l/b) erreicht (Tabelle 1, Eintrag 5). Dagegen zeigt der Monocarbenpalladium(0)-Komplex **5** eine höhere Katalysatorproduktivität und hohe Selektivitäten (Chemo Selektivität = 99 %; l/b = 36:1) und liefert das gewünschte Produkt in 98 % Ausbeute (Tabelle 1, Eintrag 6). Bei  $50^\circ\text{C}$  sind neben dem gewünschten Octadien **1** keine anderen Produkte nachweisbar ( $\leq 1\%$ ). Selbst mit einem Substrat:Katalysator-Verhältnis von 300000:1 wird ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht (Tabelle 1, Eintrag 8, Katalysatorwechselzahl TON = 267000). Bei einer weiteren Verringerung der Katalysatorkonzentration geht der Umsatz zurück. Trotzdem ist dies die höchste Katalysatorproduktivität, die bisher für eine Telomerisationsreaktion beschrieben ist.

Nachdem die Überlegenheit von **5** bei der industriell wichtigsten Telomerisationsreaktion gezeigt war, interessierten wir uns auch für die Kupplung von 1,3-Butadien mit anderen Alkoholen. Prinzipiell reagieren andere Alkohole in Gegenwart bekannter Katalysatorsysteme schlechter als Methanol oder Ethanol. In allen unseren Reaktionen wurden die oben beschriebenen Standardbedingungen verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bei der Verwendung aliphatischer Alkohole ist der Monocarbenpalladium-Komplex **5** aktiver und selektiver als das Standardsystem  $(\text{Pd}(\text{OAc})_2/3\text{PPh}_3)$  **7**. So ergeben 1-Hexanol und 2-Propanol in Gegenwart von 0.001 bzw. 0.005 Mol-% **5** die Telomerisationsprodukte in 92 bzw. 73 % Ausbeute (Tabelle 2, Einträge 5 und 7). Mit dem Standardsystem entstehen bei gleicher Katalysatorkonzentration die Octadienylether nur in 1 bzw. 5 % Ausbeute (Tabelle 2, Einträge 6 und 8). Auch bei Phenol als Alkohol ist der neue Katalysator

Tabelle 1. Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol.<sup>[a]</sup>

Nr.	Pd-Kat.	Pd [Mol-%]	<i>T</i> [°C]	L	Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>	Chemo Selektivität [%] <sup>[c]</sup>	l/b	TON
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.001	90	$\text{PPh}_3$	79	90	12:1	78 700
2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.001	50	$\text{PPh}_3$	2	–	13:1	2 000
3	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.00033	90	$\text{PPh}_3$	75	88	13:1	225 000
4	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.001	90	$\text{PnBu}_3$	57	90	10:1	57 000
5	<b>6</b>	0.001	90	–	60	77	10:1	60 000
6	<b>5</b>	0.001	90	–	$\geq 98$	99	36:1	98 000
7	<b>5</b>	0.001	50	–	57	$> 99$	82:1	57 000
8	<b>5</b>	0.00033	90	–	89	98	41:1	267 000

[a] Allgemeine Bedingungen: 16 h, 1 Mol-% NaOH, MeOH:Butadien = 2:1, Pd:L = 1:3. [b] Ausbeute von **1** + **2**. [c] Chemo Selektivität =  $100 \times \text{Ausbeute}(\mathbf{1} + \mathbf{2}) / \text{Ausbeute}(\mathbf{1} + \mathbf{2} + \mathbf{3} + \mathbf{4})$ .

Tabelle 2. Telomerisation von 1,3-Butadien mit verschiedenen Alkoholen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Pd-Kat.	ROH	Pd [Mol-%]	Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>	Chemoselektivität [%] <sup>[c]</sup>	l/b	TON
1	<b>5</b>	CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH <sup>[d]</sup>	0.001	97	97	39:1	97 000
2	<b>7</b>	CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH <sup>[d]</sup>	0.001	35	47	16:1	35 000
3	<b>5</b>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH <sup>[e]</sup>	0.001	91	96	52:1	91 000
4	<b>7</b>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH <sup>[e]</sup>	0.001	17	35	16:1	17 000
5	<b>5</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH <sup>[f]</sup>	0.001	92	93	37:1	92 000
6	<b>7</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH <sup>[f]</sup>	0.001	≤ 1	–	–	–
7	<b>5</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sup>[e]</sup>	0.005	73	73	4:1	14 600
8	<b>7</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH <sup>[e]</sup>	0.005	5	11	1:1	1 000
9	<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>[g]</sup>	0.005	56	98	8:1	12 000
10	<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>[g]</sup>	0.005	38	97	19:1	7 600

[a] Allgemeine Bedingungen: 16 h, 90 °C, 1 Mol-% Base, ROH:1,3-Butadien = 2:1, **7** = Pd(OAc)<sub>2</sub>/3 PPh<sub>3</sub>. [b] Ausbeute von 1 + b. [c] Chemoselektivität = 100 × Ausbeute (1 + b)/Ausbeute (1 + b + **3** + **4**). [d] Base: CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ONa. [e] Base: NaOH. [f] Base: *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ONa. [g] Base: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (46 %) in THF.

produktiver, dabei jedoch weniger regioselektiv (l/b), wofür wir bisher noch keine Erklärung haben.

Wir haben hier die Synthese und Charakterisierung des ersten Monocarbenolefinpalladium(0)-Komplexes beschrieben. Dieser Komplex erwies sich in einer Reihe von Telomerisationsreaktionen als bemerkenswert produktiver und selektiver Katalysator. Wir gehen davon aus, dass diese Katalysatorklasse auch für andere palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen interessant ist. Weitere Studien in dieser Richtung und auch zur Synthese anderer Monocarbenpalladium(0)-Komplexe werden zurzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Telomerisation: 1.6 mg ( $2.77 \times 10^{-6}$  mol) [(dmf)Pd<sup>0</sup>(dvds)] **5** werden in 17.8 g ( $5.55 \times 10^{-1}$  mol) Methanol unter Argon gelöst (0.62 mg ( $2.77 \times 10^{-6}$  mol) Pd(OAc)<sub>2</sub> und 2.2 mg ( $8.33 \times 10^{-6}$  mol) PPh<sub>3</sub> in den anderen Fällen). Danach werden 111 mg NaOH ( $2.77 \times 10^{-3}$  mol) zugesetzt. Die Mischung wird unter Argon in einen 100-mL-Edelstahlautoklaven (Parr) überführt. Der Autoklav wird anschließend mit Trockeneis gekühlt. 15 g ( $2.77 \times 10^{-1}$  mol) 1,3-Butadien werden in einen separaten 75-mL-Druckzylinder (Massenkontrolle) kondensiert. Das 1,3-Butadien wird in den gekühlten Autoklaven überführt, der anschließend auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Nach Beendigung der Reaktion wird der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt und nicht umgesetztes 1,3-Butadien entfernt. Es werden 5 mL Isooctan als interner Standard zugesetzt. Die Ausbeute an Telomerisationsprodukten wird gaschromatographisch bestimmt (HP-6869A-Gaschromatograph). Zur Isolierung der Octadienylether wird das Produktgemisch im Vakuum destilliert.

*cis/trans*-**1**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.49 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.68–2.76 (m, 4H), 3.31 (s, 3H), 3.86 (dd, *J* = 6, *J* = 2 Hz, 2H), 4.95–4.99 (m, 2H), 5.49–5.61 (m, 1H), 5.64–5.87 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 26.9, 28.3, 28.7, 31.6, 33.2, 57.6, 57.9, 68.1, 73.2, 114.5, 126.30, 126.4, 133.2, 134.4, 138.5, 138.6.

**2**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.34–1.68 (m, 4H), 2.01–2.10 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.46–3.54 (m, 1H), 4.90–5.20 (m, 2H), 5.14–5.22 (m, 1H), 5.58–5.87 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 24.6, 33.7, 34.8, 56.1, 82.9, 114.5, 117.0, 138.7, 138.8.

Eingegangen am 1. Oktober 2001 [Z18005]

- [1] a) M. Beller, W. Moradi, M. Eckert, H. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4523–4526; b) M. Beller, M. Eckert, H. Geissler, B. Napierski, H.-P. Rebenstock, E. W. Holla, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 935–941; c) M. Beller, M. Eckert, E. W. Holla, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5658–5661; d) M. Beller, M. Eckert, W. Moradi, H. Neumann, *Angew.*

*Chem.* **1999**, 111, 1562–1565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1454–1457; e) M. Beller, M. Eckert, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1026–1044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1010–1027; f) B. Zimmermann, J. Herwig, M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2515–2518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2372–2375; g) C. Döbler, G. Mehlretter, M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3211–3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3026–3028; h) C. Döbler, G. M. Mehlretter, U. Sundermeier, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10289–10297.

- [2] Übersichtsartikel zu Telomerisationen: a) W. Keim, A. Behr, M. Röper in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 372; b) A. Behr in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, **1984**, S. 3; c) N. Yoshimura in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 351.
- [3] a) P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, I. Tkatchenko, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 796–797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 767–770; b) R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal.* **1998**, 129, 179–189; c) M. Basato, L. Crociani, F. Benvenuti, A. M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal.* **1999**, 145, 313–316.
- [4] a) J. Tsuji, H. Yasuda, T. Mandai, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3606–3607; b) J. Tsuji, Y. Kobayashi, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 483–486.
- [5] N. Yoshimura, M. Tamura (Kuraray Company, Ltd.), US 4356333, **1981**.
- [6] J. Falbe, H. Bahrman, W. Lipps, D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1 (Hrsg.: W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville), VCH, Weinheim, **1985**, S. 279.
- [7] Der gegenwärtige Industriepreis für 1,3-Butadien liegt bei ca. 0.25–0.35 US-\$ pro kg; Mischungen von 1,3-Butadien mit anderen C<sub>4</sub>-Olefinen sind noch preiswerter.
- [8] P. W. Jolly, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 279–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 283.
- [9] F. Vollmüller, J. Krause, S. Klein, W. Mägerlein, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1825–1832.
- [10] M. Gómez Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2000**, 2475–2476.
- [11] F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 29–33.
- [12] a) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93–96; b) D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 165–178; c) M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 239–247; d) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, 18, 4082–4089; e) C. M. Zhang, J. K. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804–3805; f) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 741–748; g) J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1773–1780; h) S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, 2,

- 1423–1426; i) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 546–560; j) A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 2, 290–292; k) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617/618, 616–628; l) S. Cadick, F. Geoffrey, N. Cloke, G. K. B. Clentssmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617/618, 635–639; m) D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4029–4040; n) D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2001**, 20, 995–1000; o) C. L. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1511–1514; p) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, 20, 3848–3850; q) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- [13] Prof. K. J. Cavell und Mitarbeiter verwendeten parallel zu unseren Arbeiten Carbenpalladium(II)-Komplexe (0.2 Mol-%) für Telomerisationsreaktionen mit Methanol. Die Aktivitäten waren 40–50 h<sup>-1</sup> bei 60–80 °C. Wir danken Prof. K. J. Cavell für diese Information.
- [14] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, 18, 1596–1605; b) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186–190.
- [15] J. Krause, G. Cestanic, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9807–9823.
- [16] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
- [17] a) 405 mg (0.8 mmol) [Pd<sub>2</sub>(dae)<sub>3</sub>] (dae = Diallylether) wurden in 5 mL dvds suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde sofort auf –30 °C gekühlt, und 340 mg (1.1 mmol) dmi wurden zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung noch eine Stunde gerührt. Der gebildete Komplex wurde abfiltriert, mit 2 × 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. b) Struktur von **5** im Kristall: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Göttingen, Germany, **1993**), graphische Darstellung: XP (Siemens); 0.4 × 0.3 × 0.2 mm, gelbe Prismen, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, monoklin, a = 13.100(3), b = 18.235, c = 13.467 Å, β = 105.07(3)°, V = 3106.3(12) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.277 g cm<sup>-3</sup>, 6157 gemessene Reflexe, 3279 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2412 beobachtet (I > 2σ(I)), R = 0.033, wR2 (alle Daten) = 0.076, 316 Parameter. CCDC-171440 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [18] L. Xu, W. Chen, J. F. Bickley, A. Steiner, J. Xiao, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 409–416, zit. Lit.

## Einfache Synthese von Oligosilyl- $\alpha,\omega$ -dikaliumverbindungen\*\*

Christian Kayser, Guido Kickelbick und  
Christoph Marschner\*

Während die Chemie elektrophiler Siliciumverbindungen ein sehr gut etabliertes und intensiv bearbeitetes Gebiet ist, erfreuten sich ihre nucleophilen Gegenstücke, die so genannten Silylanionen, lange Zeit nur geringer Aufmerksamkeit. Dies ist eigentlich erstaunlich, wenn man die hohe Popularität der meist über ein Silylanion eingeführten Tris(trimethylsilyl)silylgruppe sowohl in der Haupt- wie auch der Nebengruppenchemie bedenkt. In den letzten Jahren hat sich die Situation jedoch geändert, und silylanionische Verbindungen werden nun vermehrt untersucht.<sup>[1]</sup> Kürzlich haben wir über die Synthese von Oligosilylanionen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen mit Kalium-*tert*-butoxid berichtet.<sup>[2]</sup> Diese Reaktion kann als Variante der von Gilman et al. entwickelten Methode zur Herstellung von Oligosilyllithiumverbindungen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen mit Methyllithium betrachtet werden.<sup>[3]</sup> Ein Vorteil der Verwendung von Kaliumalkoxiden gegenüber Alkylolithiumverbindungen zeigt sich bei der Verwendung von höheren Oligosilanen, bei denen neben der Si-Si-Bindung zwischen einem zentralen Siliciumatom und den äußeren Trimethylsilylgruppen auch noch innere Si-Si-Bindungen vorliegen. Bei der Umsetzung mit Methyllithium werden ausschließlich diese inneren Si-Si-Bindungen gespalten,<sup>[3]</sup> während mit Kalium-*tert*-butoxid auch in diesem Fall stets nur Trimethylsilylgruppen abgespalten werden, was den Aufbau höherer Oligosilylanionen erlaubt.<sup>[2, 4]</sup> Durch die Bildung dieser Verbindungen eröffnete sich die Möglichkeit zum Studium der Herstellung von mehrfach metallierten Oligosilanen, worüber wir hier berichten.<sup>[4, 5]</sup>

Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-Verbindungen, verbrückt mit einer (**1a**)<sup>[2, 6]</sup> oder zwei Dimethylsilylen-Einheiten (**2a**),<sup>[7]</sup> wurden mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid in THF unter Erhitzen umgesetzt (Schema 1). Nach einem schnellen ersten Metallierungsschritt<sup>[2, 5, 8]</sup> erfolgt die Umsetzung zum Dianion um so einfacher, je weiter die negativen Ladungen voneinander entfernt sind. Während die Umsetzung von **2a** zum Dianion, wenn auch sehr langsam, sogar bei Raumtemperatur erfolgt, erfordert die Reaktion von **1a** längeres Erhitzen auf 60 °C.

Bezüglich ihrer Reaktivität verhalten sich **1c** und vor allem **2c** beinahe wie isolierte Silylanionen, und sehr sauber gelingen Derivatisierungsreaktionen (Schema 2) wie Hydro-

[\*] Prof. Dr. C. Marschner, Dr. C. Kayser

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz  
Stremayrgasse 16, 8010 Graz (Österreich)

Fax: (+43) 316-873-8701

E-mail: [marschner@anorg.tu-graz.ac.at](mailto:marschner@anorg.tu-graz.ac.at)

Dr. G. Kickelbick

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien  
Getreidemarkt 9/153, 1060 Wien (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (FWF) gefördert. C.M. dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für ein APART-Stipendium.