

# Hydrosilylierung von Alkinen mit einem $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -stabilisierten Silicium(II)-Hydrid\*\*

Miriam Stoelzel, Carsten Präsang, Shigeyoshi Inoue, Stephan Enthaler und Matthias Driess\*

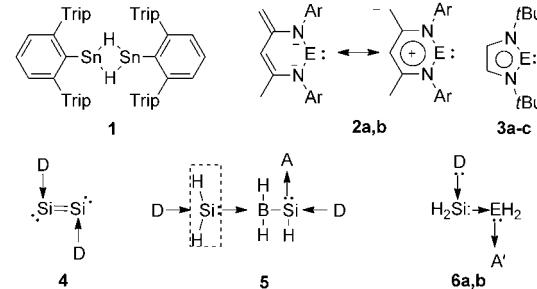
Professor Robert West gewidmet

Die Chemie der niedervalenten schweren Elemente der 14. Gruppe ist bereits seit Jahrzehnten ein bedeutendes und faszinierendes Themenfeld.<sup>[1a,b]</sup> Durch den Einsatz von sterischer Abschirmung mit sperrigen Substituenten am niedervalenten Zentrum und/oder Donor-Akzeptor-Stabilisierungen wurden in den letzten 30 Jahren großartige Fortschritte erzielt. Dennoch sind zweiwertige Spezies mit Element(II)-Wasserstoff-Bindungen [ $\text{H}_2\text{E}$ : und  $\text{R}(\text{H})\text{E}$ ;  $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{R}$  = organische Reste, Amine] aufgrund mangelnder sterischer Abschirmung besonders schwer zu stabilisieren.<sup>[1c,g]</sup> Das erste Zinn(II)-Hydrid **1** ohne Donorsubstituenten wurde im Jahr 2000 von Power et al.<sup>[2]</sup> beschrieben, und obwohl sehr große Terphenylgruppen eingesetzt wurden, liegt **1** als Dimer mit verbrückenden Hydridoliganden vor.

Gut kombinieren kann man die sperrigen Substituenten auch mit der oben bereits erwähnten nützlichen Methode der Donor-Akzeptor-Stabilisierung. Die N-heterocyclischen schweren Carbenanaloga der 14. Gruppe **2a,b**<sup>[3a,b]</sup> und **3a-c**<sup>[4]</sup> (Schema 1) tragen N-gebundene organische Reste von beachtlicher Größe und profitieren zusätzlich von einer  $6\pi$ -Elektronenendelokalisierung.<sup>[5]</sup>

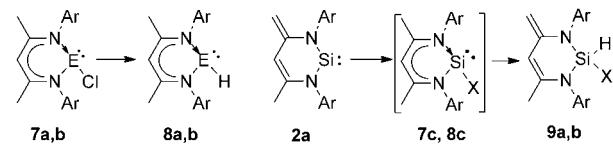
Kürzlich wurde durch intra- und intermolekulare Donor-Akzeptor-Stabilisierung die Isolierung und Charakterisierung verschiedener schwer zugänglicher niedervalenter Verbindungen der 14. Gruppe realisiert, wie das Disilicium **4**,<sup>[6]</sup> das Silylen **5**<sup>[7]</sup> und die Alkenanaloga **6a,b**<sup>[8]</sup> ( $\text{E} = \text{Ge, Sn}$ ; Schema 1). Hauptgruppen- und Übergangsmetallhydride sind wegen ihrer Schlüsselrolle in zahlreichen Reaktionen (z.B. Hydrometallierungen von ungesättigten organischen Substraten) im Labor- und Industriemaßstab und als Zwischenprodukte in diversen Synthesen von besonderem Interesse.<sup>[9]</sup>

Unter Berücksichtigung aller Hydrometallierungsreaktionen der Hydride der 14. Gruppe hat sich die Hydrosilylierung zu einer der wichtigsten und vielseitigsten Synthesemethoden für Materialien und Feinchemikalien entwickelt.<sup>[10]</sup>



**Schema 1.** Das dimere Zinn(II)-Hydrid **1** und N-heterocyclische Carbenanaloga **2a,b** ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) und **3a-c** der schweren Elemente der 14. Gruppe mit einem  $6\pi$ -Elektronensystem. Donorstabilisiertes ( $\text{Si}^0$ ) **4** und Donor-Akzeptor-stabilisiertes  $\text{H}_2\text{Si}^{\cdot}$  **5** und  $\text{H}_2\text{Si}^{\cdot}=\text{EH}_2$  **6a,b**,  $\text{D} = \text{C}\{\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{CH}\}_2$ ,  $\text{A} = \text{B}_3\text{H}_7$ ,  $\text{A}' = \text{W}(\text{CO})_5$ . **3a-c**:  $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ , **6a,b**:  $\text{E} = \text{Ge, Sn}$ . Trip = 2,4,6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, Ar = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

Folglich ist die Eignung von vierwertigen Elementhydriden der 14. Gruppe (z.B.  $\text{R}_3\text{E-H}$ ) für Hydrometallierungen gut erforscht, wohingegen zweiwertige Hydride der 14. Gruppe weit weniger untersucht sind.<sup>[1g,11]</sup> Roesky et al.<sup>[12,13]</sup> berichteten in den letzten Jahren über die ersten terminalen, monomeren Hydride mit  $\text{Ge}^{\text{II}}$  und  $\text{Sn}^{\text{II}}$  in  $\text{LGeH}$  (**8a** in Schema 2;  $\text{L} = \text{HC}(\text{CMeNAr})_2$ , Ar = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und  $\text{LSnH}$  (**8b**) und deren Reaktivität gegenüber homo- und heteronuklearen Mehrfachbindungen. Beide Verbindungen sind jeweils aus dem entsprechenden Germanium(II)- oder Zinn(II)-chlorid,  $\text{LGe}^{\text{II}}\text{Cl}$  **7a** bzw.  $\text{LSn}^{\text{II}}\text{Cl}$  **7b**, durch eine Cl-H-Metathese erhältlich (Schema 2).



**Schema 2.** Monomeres  $\text{Ge}^{\text{II}}$ - und  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Chlorid **7a,b** und -Hydrid **8a,b**. Synthese von Silicium(IV)-Verbindungen **9a,b** aus Silylen **2a** über die instabilen 1,4-Addukte **7c, 8c**. **7a, 8a**:  $\text{E} = \text{Ge}$ ; **7b, 8b**:  $\text{E} = \text{Sn}$ ; **7c, 9a**:  $\text{X} = \text{Cl}$ , **2a** +  $\text{HCl}$ . **7c, 9b**:  $\text{X} = \text{H}$ , **2a** +  $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ .

Die gleiche Strategie kann für die Synthese des analogen Silicium(II)-Hydrids **8c** nicht angewendet werden, da die entsprechende Silicium(II)-Vorstufe **7c** nicht isolierbar ist. Die Reaktion des stabilen Silylens **2a** mit HCl-Lösungen in  $\text{Et}_2\text{O}$  liefert bei Raumtemperatur nahezu quantitativ über das 1,4-Addukt **7c** als Zwischenstufe das Chlorsilan **9a**. Ebenso liefert die direkte Hydrierung des Germylenanalogons **2b**<sup>[3b]</sup>

[\*] M. Stoelzel, Dr. C. Präsang, Dr. S. Inoue, Dr. S. Enthaler, Prof. Dr. M. Driess

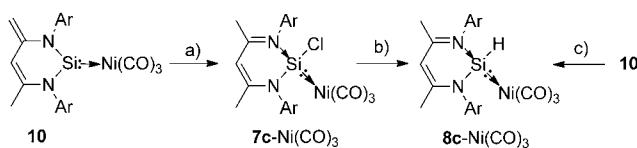
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie: Metallorganik und Anorganische Materialien  
Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de  
Homepage: <http://www.metallorganik.tu-berlin.de/>

[\*\*] Wir danken dem Exzellenzcluster „UniCat“ (finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und verwaltet durch die TU Berlin) für finanzielle Unterstützung. S.I. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für eine Sofja-Kovalevskaja-Förderung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105722> zu finden.

mit Amminboran ( $H_3B-NH_3$ ) ausschließlich das 1,4-Addukt  $LG_3H$  (**8a**),<sup>[14]</sup> wohingegen die gleiche Hydrierung des Silylens **2a** mit Amminboran lediglich zum entsprechenden 1,1-Additionsprodukt, dem Silicium(IV)-Dihydrid **9b** (Schema 2), führt.

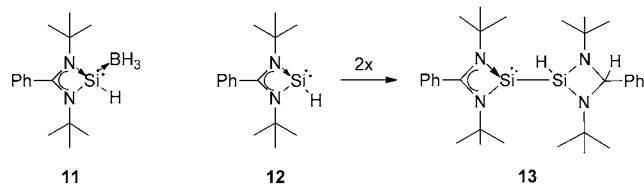
Kürzlich haben wir gezeigt, dass die Bildung des thermodynamisch begünstigten 1,1-Addukts des Silylens **2a** aus dem anfangs gebildeten, kinetisch bevorzugten 1,4-Additionsprodukt durch Koordination des  $Si^{II}$ -Donorzentrums von **2a** an ein  $Ni(CO)_3$ -Komplexfragment verhindert wird, was zu der entsprechenden Vorstufe, dem Silylenkomplex **10**, führt.<sup>[15]</sup> Die Anwendung dieses chemischen Kniffs ermöglicht uns die Synthese des ersten isolierbaren Silicium(II)-Hydrid-Nickel(0)-Komplexes **8c-Ni(CO)\_3** (Schema 3), der, wie sich herausstellte, für Silicium(II)-Hydrosilylierungen von Alkinen geeignet ist.



**Schema 3.** Synthese des Donor-Akzeptor-stabilisierten Silicium(II)-Hydrids **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** aus dem Silylen-Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplex **10** in einem Schritt oder in zwei Schritten über das Donor-Akzeptor-stabilisierte Silicium(II)-chlorid **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>**. a) HCl, b) Li[BEt<sub>3</sub>H], c) NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>.

Es konnten zwei Synthesewege mit jeweils akzeptablen Ausbeuten für den neuen Silicium(II)-Hydrid-Nickel(0)-Komplex **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>**, ausgehend von **10**, gefunden werden. Einerseits kann ein zweistufiger Syntheseweg genutzt werden, der mit einer 1,4-Addition von HCl an den Komplex **10** beginnt. Man erhält zunächst den gewünschten  $LSi(Cl)-Ni(CO)_3$ -Komplex **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>**. Anschließend substituiert man das Chlorid durch Hydrid unter Bildung des isolierbaren Silicium(II)-Hydrid-Komplexes **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>**. Andererseits ist **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** auch direkt mit Amminboran als Wasserstoffquelle aus **10** unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten erhältlich (Schema 3).

Das ähnliche,  $BH_3$ -geschützte Silicium(II)-Hydrid  $L'Si^{II}(H)BH_3$  (**11**)<sup>[16]</sup> mit einem anderen Ligandsystem wurde kürzlich aus  $L'Si^{II}(Cl)BH_3$  ( $L' = PhC(NtBu)_2$ ) durch Reaktion mit K-Selectrid ( $K[B(sBu)_3H]$ ) synthetisiert (Schema 4). Über die Reaktivität des Hydrids **11** wurde bis heute allerdings nichts berichtet. Eine analoge Reaktion der ungeschützten Vorstufe  $L'Si^{II}Cl$  ergibt die dimere Silici-



**Schema 4.** Das  $BH_3$ -geschützte Silicium(II)-Hydrid **11** und Bildung von Silylen **13** über intermolekulare Hydrosilylierung des „freien“ Silicium(II)-Hydrids **12**.

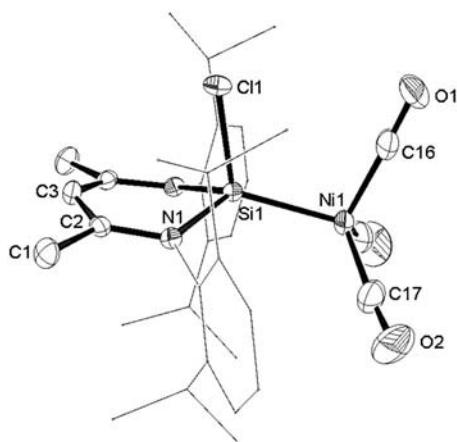
um(II)-Verbindung **13**. So et al. schlugen die Bildung eines Silicium(II)-Hydrids **12** als Zwischenprodukt vor, das über eine Hydrosilylierung zu **13** dimerisiert.<sup>[17]</sup>

Die Synthese von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** aus **10** mit HCl-Lösungen in  $Et_2O$  erfolgt bereits bei tiefer Temperatur ( $-78^\circ C$ ). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** stimmt mit dem vorgeschlagenen 1,4-Additionsprodukt überein. Demzufolge ist auch die chemische Verschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals ( $\delta = 44.1$  ppm) vergleichbar mit bekannten  $Ni(CO)_3$ -Komplexen.<sup>[15a]</sup> In einem anschließenden Schritt kann **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** mit Li[BH<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] zum gewünschten Silicium(II)-Hydrid **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** reagieren, sowie zu LiCl und Triethylboran, die durch Filtration bzw. Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden können. Andererseits kann das Silicium(II)-Hydrid **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** auch direkt aus **10** mit Amminboran als geeignetes Hydrierungsreagens synthetisiert werden;<sup>[16,18]</sup> letztere Hydrierung des Silylenkomplexes **10** erfolgt bei Raumtemperatur. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** zeigt eine neuen Singulett bei  $\delta = 6.15$  ppm ( $J_{Si,H} = 154$  Hz), das dem Si-H-Proton zugeordnet werden kann. Die <sup>29</sup>Si-Verschiebung bei  $\delta = 45.1$  ppm ist der des Komplexes **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** sehr ähnlich. Die Si-H-Streckschwingung kann nicht genau zugeordnet werden, da diese von den starken CO-Banden im Bereich von  $\tilde{\nu} = 2050-1950$   $cm^{-1}$  überlagert wird, dennoch kann daraus geschlossen werden, dass die Si-H-Streckschwingung im Vergleich zu **9a,b** ( $\tilde{\nu} = 2238, 2168$   $cm^{-1}$ ; Schema 2) und den meisten typischen  $Si^{IV}$ -Hydriden ( $\tilde{\nu} = 2300-1950$   $cm^{-1}$ ) zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Der Vergleich der CO-Streckschwingungen von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** und **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** [ $\tilde{\nu}(A_1\text{-Mode}) = 2057$  (**7c-Ni(CO)<sub>3</sub>**) bzw. 2045 (**8c-Ni(CO)<sub>3</sub>**)  $cm^{-1}$ ] weist deutlich auf ein stärkeres Donorpotenzial des Hydridosilicium(II)-Liganden in **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** gegenüber dem Chlorosilicium(II)-Liganden in **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** hin. Die Banden der CO-Streckschwingungen von **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** sind weiter zu kleineren Wellenzahlen verschoben als für Verbindungen dieses Typs bis heute beobachtet wurde; somit ist **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** der bisher stärkste  $\sigma$ -Donorligand seiner Art.<sup>[15a]</sup>

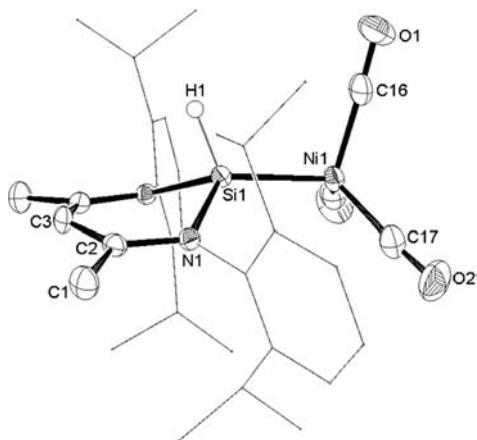
Die Strukturen von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** und **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** im Festkörper konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.<sup>[19]</sup> Geeignete Kristalle von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** (Abbildung 1) und **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** (Abbildung 2) wurden aus konzentrierten Toluollösungen bei  $-20^\circ C$  erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Atome der  $C_3N_2$ -Rückgrate von **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** und **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** sind annähernd coplanar.

Das Siliciumatom ist jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert und befindet sich für **7c-Ni(CO)<sub>3</sub>** und **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** um 69.4 pm bzw. 71.2 pm außerhalb der Hauptebene der Ligandenrückgrate. Die etwas kleineren N-Si-N-Winkel von  $96^\circ$  (**7c-Ni(CO)<sub>3</sub>**) und  $95^\circ$  (**8c-Ni(CO)<sub>3</sub>**) weisen auf einen erhöhten p-Charakter der Si-N-Bindungen hin, wohingegen die größeren Ni-Si-N-Winkel von  $122-123^\circ$  auf einen verstärkten s-Charakter der Si-Ni-Bindung hindeuten.

Wie oben erwähnt, können die  $Ge^{II}$ - und  $Sn^{II}$ -Hydride **8a,b** bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Katalysators an Hydrometallierungsreaktionen teilnehmen (z. B. mit Alkinen und  $CO_2$ ).<sup>[13]</sup> Der leichte Zugang zu **8c-Ni(CO)<sub>3</sub>** veranlasste

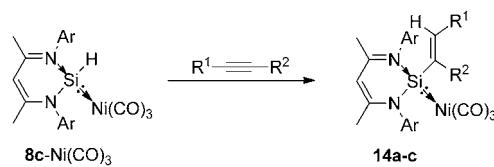


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **7c**-Ni(CO)<sub>3</sub>. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von **7c**-Ni(CO)<sub>3</sub>: Si1–Ni1 223.6(1), Si1–Cl1 214.3(1), Si1–N1 183.0(2), N1–C2 134.1(3), C1–C2 150.4(3), C2–C3 138.9(3); N1–Si1–N1 95.95(9), N1–Si1–N11 122.85(7), N1–Si1–Cl 97.65(7), Ni–Si–Cl 114.40(5).



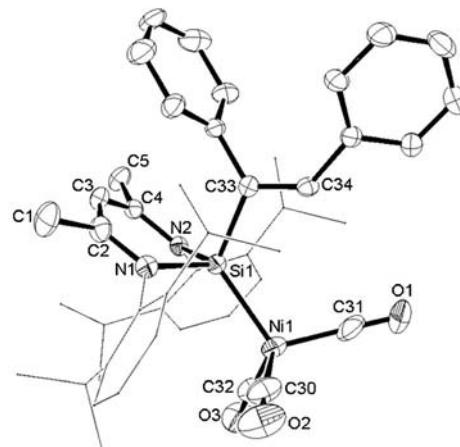
**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **8c**–Ni(CO)<sub>3</sub>. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome, außer an Si1, sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und Winkel [°] von **8c**–Ni(CO)<sub>3</sub>: Si1–Ni1 225.24(8), Si1–N1 183.43(16), N1–C2 134.0(3), C1–C2 150.4(3), C2–C3 139.1(2); N1–Si1–N1 95.42(8), N1–Si1–Ni1 121.67(6).

uns zu untersuchen, ob der Silicium(II)-Hydrid-Komplex mit stöchiometrischen Mengen eines Alkins ohne den Einsatz eines externen Katalysators eine Hydrosilylierungsreaktion eingeht. Tilleys,<sup>[20]</sup> Tobitas<sup>[21]</sup> und andere Arbeitsgruppen nutzten Silicium(II)-Hydride und Silylen-Metall-Komplexe sowohl direkt in Hydrosilylierungen von C-C- und C-N-Mehrfachbindungen oder beschrieben sie als naheliegende Zwischenprodukte auf der Grundlage von experimentellen Daten und DFT-Rechnungen. Obwohl der Raum um die Si-H-Bindung mit zwei sperrigen Arylliganden und einem  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Fragment stark ausgefüllt ist, reagiert **8c**- $\text{Ni}(\text{CO})_3$  direkt mit Diarylalkinen bei 90°C in Toluol (Schema 5). Die Hydrosilylierung des symmetrischen Diphenylacetylens mit **8c**- $\text{Ni}(\text{CO})_3$  verläuft stereoselektiv und ergibt lediglich das



**Schema 5.** Hydrosilylierung von Diarylacetylenen mit **8c**-Ni(CO)<sub>4</sub>; Ar = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, **14a**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, **14b**: R<sup>1</sup> = *p*-Tol, R<sup>2</sup> = Ph, **14c**: R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = *p*-Tol.

*cis*-Additionsprodukt ( $\text{LSi}(\text{PhC}=\text{CHPh})\text{-Ni}(\text{CO})_3$  (**14a**) mit einer  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Alkenyl-Einheit (siehe das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse<sup>[19]</sup> in Abbildung 3). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14a** zeigt ein neues Singulett bei  $\delta = 8.14$  ppm, das dem Proton des Alkenylrests zugeordnet werden kann. Die Resonanz im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum tritt bei  $\delta = 64.9$  ppm auf.



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **14a**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ] von **14a**: Si1–N1 227.5(1), Si1–N1 185.3(4), Si1–N2 184.6(3), N1–C2 133.9(5), N2–C4 135.6(5), C1–C2 149.4(5), C2–C3 140.5(5), C3–C4 136.4(5), C4–C5 151.3(5), Si1–C33 193.8(5), C33–C34 134.1(7); N1–Si1–N2 95.6(1), N1–Si1–N1 115.8(1), N2–Si1–N1 118.2(1), N1–Si1–C33 100.5(2), N2–Si1–C33 101.5(2), N1–Si1–C33 121.0(1).

Geeignete Kristalle von **14a** (Abbildung 3) konnten bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden. Die Verbindung **14a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1. Die Metrik des Rückgrats von **14a** ist vergleichbar mit der von **8c**-Ni(CO)<sub>3</sub> und demzufolge auch annähernd coplanar. Bemerkenswert ist, dass die Insertion des Alkins in die Si-H-Bindung von **8c**-Ni(CO)<sub>3</sub> lediglich einen geringen Einfluss auf den N-Si-N-Winkel im Vergleich zur Vorstufe hat. Jedoch verursacht der sterische Anspruch der Alkenyleinheit einen kleineren Ni-Si-N-Winkel (115°, 118°). Die Si-Ni-Bindungslänge von 227.5(1) nach der Hydrosilylierung verweist auf eine etwas schwächere Bindung.

Um eine bessere Einsicht in den Mechanismus der Hydrosilylierung von Alkinen mit dem Silicium(II)-Hydrid-Komplex **8c**-Ni(CO)<sub>3</sub> zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformation für weitere De-

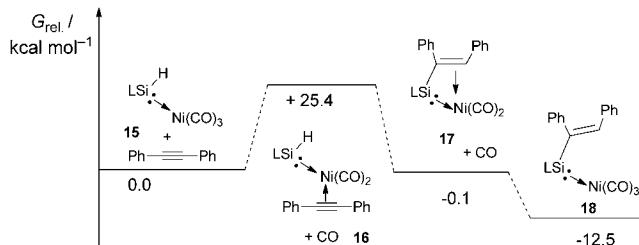


Abbildung 4. Relative Energien für die Modellverbindungen 15–18, abgeleitet aus DFT-Rechnungen. L = HC(MeCNPh)<sub>2</sub>.

tails) für die Modellverbindungen **15–18** (Abbildung 4) mit dem Programm Gaussian03 durchgeführt (Basissatz 6-31G(d) für die Si-, N-, C-, O- und H-Atome auf B3LYP-Niveau und dem LANL2DZ-Niveau für das Ni-Atom). Da für die direkte Annäherung des Alkins an die Si-H-Bindung der Modellverbindung **15** kein vernünftiger Reaktionspfad gefunden werden konnte, schlagen wir vor, dass die Hydrosilylierung durch das Nickelzentrum vermittelt wird. Dieser Vorschlag deckt sich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen, die zeigen, dass im ersten Schritt der Reaktion ein einfacher Ligandenaustausch von CO durch ein Alkin am Ni-Zentrum stattfindet. Dieser Schritt benötigt 25.4 kcal mol<sup>-1</sup> und ergibt die Modellverbindung **16**, die eine Ni(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -Alkinyl)-Einheit trägt. Anschließend kann die koordinierende C-C-Dreifachbindung in die Si-H-Bindung inserieren, was den Ni(CO)<sub>2</sub>(Si<sup>II</sup>-Alkenyl)-Olefinkomplex **17** in einer schwach exothermen Reaktion ergibt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die metallkatalysierte Hydrosilylierung von Ethenen mit einem Ruthenium-Silylen-Komplex vorgeschlagen.<sup>[24]</sup> Abschließend kann der Si<sup>II</sup>-Olefinligand in einer exothermen Reaktion ( $\Delta G_{\text{rel}} = -12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wieder durch CO verdrängt werden, und dies liefert den Komplex **18** (Abbildung 4). Eine Nickelhydridspezies, die als Intermediat die Verbindungen **16** und **17** in direkten Zusammenhang bringen könnte, wurde auf der Hyperfläche identifiziert, doch diese Struktur hat eine so hohe Energie ( $\Delta G_{\text{rel}} = +44.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), dass sie für die Reaktion nicht relevant zu sein scheint (siehe die Hintergrundinformation).

Um den vorgeschlagenen Mechanismus abzusichern, wurde die Hydrosilylierungsreaktion unter den gleichen Bedingungen in einer CO-Atmosphäre untersucht. Der Überschuss an CO (ungefähr 60 Äquivalente, abgeschätzt über das Volumen des Reaktionsgefäßes; siehe die Hintergrundinformation) unterbindet die Bildung von **14a** vollständig, was durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überprüft wurde. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei der Dissoziation des CO-Liganden und der Koordination der C-C-Dreifachbindung an das Nickelatom um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Reaktion handelt.

Eingegangen am 12. August 2011,  
veränderte Fassung am 27. September 2011  
Online veröffentlicht am 21. November 2011

**Stichwörter:** Hydride der 14. Gruppe · Hydrosilylierungen · Katalysatorfreie Reaktion · Niedervalente Verbindungen · Silylene

- [1] a) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511; b) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396; c) S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5728–5730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5614–5615; d) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767; e) K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121; f) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcom, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 777–779; g) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.201105639; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201105639.
- [2] B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8785–8786.
- [3] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629; b) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4455–4458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349–4352.
- [4] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488; c) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Niegler, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966–1969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888–1891.
- [5] a) M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405–2410; b) R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1639–1640; c) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [6] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [7] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874–8876.
- [8] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8504–8507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8354–8357.
- [9] a) H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281; b) G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 383–392; c) C. D. Beard, J. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7950–7954; d) W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665–683; e) N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3984–3986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3856–3858.
- [10] a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**, S. 401–422; b) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979; c) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65–C67.
- [11] a) D. A. Armitage, *Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone), The Chemical Society, London, **1980**, S. 110–175; b) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 896–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 837–846; siehe auch Lit. [1g].
- [12] L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2664–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2602–2605.
- [13] a) A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1288–1293; b) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 132–138; c) A. Jana, G. Tavčar, H. W. Roesky, M. John, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9487–9489; d) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, A. Döring, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1126–1129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106–1109; e) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9543–9548.

[14] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.

[15] a) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046; b) C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.

[16] A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463.

[17] S.-H. Zhang, H.-X. Yeong, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10250–10254.

[18] a) A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.

[19] Die Daten für **7c**, **8c** und **14a** wurden an einem Oxford Diffraktion Xcalibur S Sapphire bei 150(2) K mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem SHELX-97-Softwarepaket<sup>[22]</sup> gegen  $F^2$  verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und isotrop verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SCALE3 ABSPACK<sup>[23]</sup> durchgeführt. CCDC-837329 (**7c**), -837327 (**8c**) und -837328 (**14a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

[20] a) P. G. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640–13641; b) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712–719; c) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226–9227.

[21] a) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 220–223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 218–221; b) T. Watanabe, H. Hashimoto, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2176–2177; c) M. Ochiai, H. Hashimoto, H. Tobita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8340–8342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8192–8194.

[22] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1997**.

[23] CrysAlis RED, Oxford Diffraction, Ltd., Version 1.171.29.10.

[24] C. Beddie, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13564–13565.