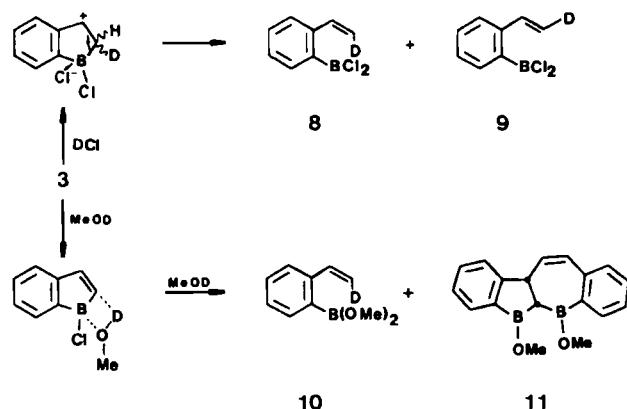


borols zugeordnet werden kann^[10]. Eine Totalzuordnung aller Banden war bisher nicht möglich, da der Umsatz selbst bei dieser Temperatur zu gering war, um alle Banden von 2 und 3 zu separieren.

Abfangreaktionen in der Matrix sichern die Bildung von 3 weiter ab. Während 3 mit Alkenen wie Z-Buten oder Cyclopentadien nicht abgefangen werden konnte (Dimerisierung ist rascher), reagiert es mit 2-Butin glatt zum 1-Chlor-2,3-dimethyl-1-benzoborepin 5. Diese Reaktion eröffnet einen ersten Zugang zu den 10π-aromatischen 1-Benzoborepinen; 3-Benzoborepine sind bekannt^[11].

Die Umsetzung mit elektrophilen Reagentien wie DCI führte unter ausschließlicher B-C_{Viny}-Bindungsspaltung zu einem 1:1-Gemisch der Z- und E-[2-(β-deuteriovinyl)phenyl]borane 8 bzw. 9. Ihre Bildung lässt sich durch primäre Addition von D⁺ an die 2,3-Doppelbindung von 2 erklären, gefolgt von einer Addition des Chlorid-Ions an das Boratom und Öffnung der B-C₂-Bindung.



Cokondensation mit dem bedeutend schwächeren aciden [D₁]Methanol bei 77 K führte dagegen nach Aufwärmen der Matrix zu einem Gemisch aus dem Z-[2-(β-Deuteriovinyl)phenyl]boran 10 (73%) und dem doppelt methoxylierten Dimer 11 (27%). Die stereospezifische Bildung von 10 lässt sich nur durch Spaltung der B-C₂-Bindung von 2 er-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen 4, 5, 8–10 und 11. NMR-Spektren: δ-Werte, J in Hz, ¹H-NMR bei 270 MHz.

4: Ausb. 56%, farblose Kristalle, Fp (zugeschmolzenes Röhrchen) = 78°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): 3.60 (d, ³J_{4a,1a} = 5.6, 1 H, 11a-H), 3.66 (dd, ³J_{4b,5} = 8.4, 1 H, 4b-H), 6.03 (dd, ³J_{5,6} = 11.6, 1 H, 5-H), 6.31 (d, 1 H, 6-H), 6.64 (m, 2 H), 6.78 (m, 2 H), 7.06 (t, 1 H), 7.14 (d, 1 H), 7.52 (d, 1 H), 7.61 (d, 1 H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): 47.6, 68.5 (br.), 124.7, 126.5, 126.7, 129.4, 131.1, 132.0, 133.6, 134.3, 134.7, 135.0, 138.4 (br.), 140.6, 140.9 (br.), 166.5. – ¹¹B-NMR (Toluol): 67.4. – MS (70 eV): m/z (%) 296 (M⁺, 100), 187 (47), 156 (35), 142 (75), 141 (61), 115 (33)

5: Ausb. 10%, farblose Flüssigkeit, umkondensiert bei 70°C/0.005 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): 1.95 (q, ⁵J_{10,11} = 0.7, 3 H, CH₃), 2.36 (q, ⁵J_{10,11} = 0.7, 3 H, CH₃), 6.25 (d, ³J_{4,5} = 12.8, 1 H, 5-H), 6.98 (d, ³J_{4,5} = 12.8, 1 H, 4-H), 7.32 (m, 2 H), 7.40 (d, 1 H), 9.02 (d, 1 H). – ¹¹B-NMR (C₆H₆): 53.6. – MS (70 eV): m/z (%) 202 (M⁺, 100), 187 (47), 156 (35), 142 (75), 141 (61), 115 (33)

8 und 9: Ausb. 50%, farblose, sehr empfindliche Flüssigkeit, die sich nicht destillativ reinigen lässt. – ¹H-NMR (C₆D₆): 5.09 (–CH=CHD_(trans), ³J_{trans} = 17.4, 1 H), 5.34 (–CH=CHD_(cis), ³J_{cis} = 10.9, 1 H) und 7.15 (–CH=CHD, 2 H, AB-Systeme), 6.79 (t, 2 H), 7.70 (d, 2 H), 8.02 (d, 2 H), 8.10 (t, 2 H). – ¹¹B-NMR (C₆H₆): 49.8

10: Ausb. 35%, farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆): 5.10 (–CH=CHD_(cis)) und 6.85 (–CH=CHD, AB-System, 2 H), 7.10 (t, 1 H), 7.15 (t, 1 H), 7.28 (d, 1 H), 7.88 (d, 1 H)

11: Ausb. 15%, farblose Kristalle, Fp (zugeschmolzenes Röhrchen) = 55°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): 2.82 (d, 1 H, 11a-H), 3.64 und 3.73 (br. s, je 3 H, OCH₃), 3.85 (dd, 1 H, 4b-H), 6.37 (dd, 1 H, 5-H), 6.57 (d, 1 H, 6-H), 6.75–6.95 (m, 4 H), 7.10 (t, 1 H), 7.33 (m, 2 H), 7.48 (d, 1 H). – ¹¹B-NMR (n-Hexan): 49.3. – MS (70 eV): m/z (%) 288 (M⁺, 88), 273 (54), 245 (25), 213 (78), 144 (44), 73 (100)

klären. 11, das unabhängig durch Methanolysen von 4 bei 0°C gewonnen werden konnte, dürfte so auch in der Matrix entstanden sein, da kein E-[2-(β-Deuteriovinyloxy)phenyl]dimethoxyboran nachweisbar war. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die pyrolytische Dehydrierung von 2-Chlor-2-boraindan^[7] zu dem entsprechenden 2-Benzoborol gelang dagegen nicht.

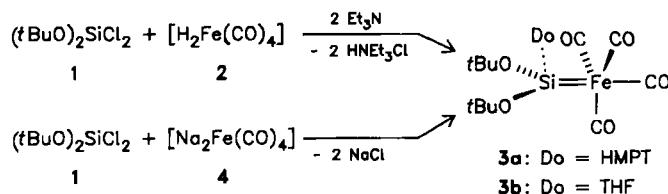
Eingegangen am 9. März,
veränderte Fassung am 10. April 1987 [Z 2129]

- [1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [2] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 137; b) G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *ibid.* 195 (1980) 253; c) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 379.
- [3] a) R. A. Köster, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 169; b) K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 28 (1970) 131; c) G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4303.
- [4] O. L. Chapman, C. C. Chang, N. R. Rosenquist, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 261.
- [5] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] Die Synthese von 2 wurde erwähnt, ohne die Eigenschaften des Borans zu beschreiben: [3a].
- [7] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.
- [8] M. Avram, D. Dinu, G. Matescu, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1789.
- [9] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1701.
- [10] Wir danken Frau Dr. S. Eibel, Universität Hamburg, für die PES-Messungen.
- [11] a) A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1263; b) G. Axelrad, D. Halpern, *J. Chem. Soc. D* 1971, 291.

Synthese und Struktur von [(OC)₄Fe=Si(OrBu)₂·HMPT], einem donorstabilisierten Silandiy(„Silylen“)-Komplex**

Von Christian Zybill* und Gerhard Müller

Die Existenz stabiler, monomerer Silandiy(„Silylen“)-Komplexe galt lange Zeit als fraglich^[1]. Eine Koordination freier Silandyle^[2] an Übergangsmetalle wurde bisher nur für reaktive Intermediate, etwa bei der Platin-katalysierten Si-Si-Bindungsknüpfung, angenommen^[3] oder mittels Molekularstrahlexperimenten in der Gasphase^[4] beobachtet. Im Gegensatz dazu ist die Chemie der noch schwereren Homologen^[5] der Carbenkomplexe weiterentwickelt; insbesondere bei Sn sind sowohl donorstabilisierte^[6] als auch donorfreie Stannandiy(„Stannylen“)-Komplexe realisiert worden^[7]. Wir fanden nun, daß sich Silylenkomplexe durch sperrige Heteroatomsubstituenten thermodynamisch und kinetisch stabilisieren lassen.



[*] Dr. C. Zybill, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Ausgehend von Di(*tert*-butoxy)dichlorsilan **1** sind die Silylenkomplexe **3a,b** (THF = Tetrahydrofuran) nach zwei Varianten zugänglich, bei denen jeweils das Tetracarbonylferrat-Ion als Schlüsselreagens fungiert^[8,9]. Die farblosen, im Hochvakuum sublimierbaren Verbindungen **3a,b** sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper monomer. Das Eisenatom ist jeweils starr trigonal-bipyramidal (tbp) koordiniert. Nach den ¹³C-NMR-Daten ist die Fe-Si-Bindung bis –30°C unbehindert drehbar; Untersuchungen bei tieferen Temperaturen werden durch die verminderte Löslichkeit von **3a,b** erschwert^[10].

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3a**^[11] (Abb. 1) belegt diesen Strukturvorschlag. Der Silylen-Ligand besetzt eine apicale Position des tbp-koordinierten Fe-Fragments, was unmittelbar auf seine starken σ-Donoreigenschaften hinweist^[12]. Das HMPT-O-Atom ist an das „ungesättigte“ Si-Atom koordiniert und komplettiert dessen verzerrt tetraedrische Koordination. Der Si-O3-Abstand (1.730(3) Å) ist deutlich größer als die Si-O1- und Si-O2-Abstände (1.610(3) bzw. 1.636(4) Å). Der Fe-Si-Abstand beträgt 2.289(2) Å. Ein Vergleich mit Standard-Fe-Si-Einfachbindungen wird durch das Fehlen von Vergleichsverbindungen, bei denen das Fe-Atom ähnliche Koordination und Oxidationsstufe aufweist, erschwert^[13].

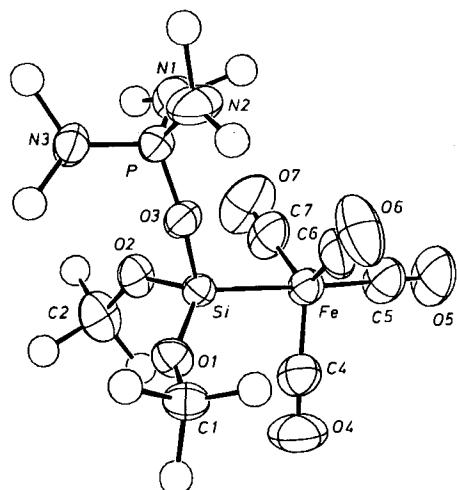


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Methyl-C-Atome mit willkürlichen Radien, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-Si 2.289(2), Si-O1 1.610(3), Si-O2 1.636(4), Si-O3 1.730(3), P-O3 1.524(3), Fe-C4 1.754(7), Fe-C5 1.758(6), Fe-C6 1.769(7), Fe-C7 1.761(7); Fe-Si-O1 120.5(1), Fe-Si-O2 117.6(1), O1-Si-O2 104.0(2), O3-Si-Fe 112.1(1), O3-Si-O1 101.8(2), O3-Si-O2 97.5(2).

Die Abweichungen bei den Si-Bindungswinkeln von der Tetraedernorm weisen erstaunliche Parallelen zu denen der Donoraddukte von Silaethenen und Silaketiminen auf, die ebenfalls lange Bindungen zu den Donoratomen bilden^[14]. Wie dort dürfte die Donorstabilisierung von **3a** zu einer deutlich verlängerten Si-Fe-Bindung im Vergleich zu einem „freien“ Silylenkomplex führen. In **3a** dürften darüber hinaus auch die *t*BuO-Substituenten zu einer Verlängerung der Fe-Si-Bindung beitragen.

Unsere Befunde sind in Einklang mit den Ergebnissen theoretischer Arbeiten: Nach ab-initio-SCF-MO-Rechnungen wird für den nucleophilen Angriff am Si-Atom von $[(OC)_5Cr=SiH(OH)]$ ein im Vergleich zum Carbenkomplex

erhöhtes Acceptorvermögen vorausgesagt^[11]. Dieses erklärt die Stabilität der Addukte **3a** und **3b**, die durch nucleophilen Angriff am donorfreien System **3** entstanden sein dürften.

Eingegangen am 10. März,
veränderte Fassung am 21. April 1987 [Z 2130]

- [1] H. Nakatsuji, J. Ushio, T. Yonezawa, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C1; G. Schmid, E. Welz, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 929; H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *Angew. Chem.* 90 (1978) 676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 674.
- [2] P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Wiley, New York 1981, S. 335; R. S. Grey, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5804; G. Raabe, H. Vančík, R. West, J. Michl, *ibid.* 108 (1986) 671.
- [3] K. A. Brown-Wensely, *XIX. Organosilicon Symposium 1985*, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, USA.
- [4] H. Kang, D. B. Jacobson, S. K. Shin, J. L. Beauchamp, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5668.
- [5] P. Jutzl, B. Hampel, K. Stroppel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2789; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [6] T. J. Marks, A. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 769; D. Uhlig, H. Behrens, E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 401 (1973) 233; M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4529.
- [7] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 859; P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268.
- [8] K. Farmery, M. Kilner, *J. Chem. Soc. A* 1970, 634.
- [9] *Arbeitsvorschrift:* Eine Lösung von 5.0 g (14.8 mmol) **1** in 80 mL THF wird bei –40°C gleichzeitig mit 3.6 g (14.8 mmol) **1** in 20 mL THF sowie 1.1 g (14.8 mmol) Et₃N in 10 mL THF versetzt. Nach Tieftemperaturfiltration wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einer auf –10°C gekühlten Säule über aktiviertes Silicagel (Durchmesser 2.5 cm, Schichthöhe etwa 45 cm) gereinigt. Die Elution erfolgt mit THF, wobei die schnellwandernde, farblose Zone gesammelt wird. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte im Vakuum erhält man **3b** als farbloses Pulver. Ausbeute 0.76 g (12%), *Fp* = 153°C. Nach Zugabe von 0.5 mL HMPT zur THF-Lösung von **3b** kristallisiert **3a**. Ausbeute 0.96 g (12%), *Fp* = 163°C. – Die Verbindungen **3a, b** können auch durch Versetzen einer Suspension von 1.7 g (5.0 mmol) **4** + 0.5 Dioxan in 50 mL THF bei –40°C mit 1.2 g (5.0 mmol) **1** dargestellt werden. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute 12%.
- [10] **3a:** ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 1.6 (s, 18 H), 2.2 (d, 18 H, ³J(³¹P)¹H) = 10.4 Hz; ¹³C-NMR (36.0 MHz, C₆D₆): δ = 31.9 (s, (H₃C)₃C), 36.1 (d, ²J(³¹P)¹³C) = 5.9 Hz, (H₃C)₂N), 72.5 (s, H₃C), 224.0 (s, CO_{up}), 228.9 (s, CO_{up}); ²⁹Si-NMR (53.54 MHz, C₆D₆): δ = 7.1 (d, ²J(³¹P)²⁹Si) = 26.4 Hz; IR (KBr, cm^{–1}) 2005 (w), 1920 (vs, br), 1883 (vs, br) (νCO), 1000 (s) (νPO), 633 (s) (νPN). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si, Fe). – **3b:** ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 1.6 (s, 18 H), 1.8 (m, 4 H), 3.6 (m, 4 H); ¹³C-NMR (36.0 MHz, C₆D₆): δ = 32.0 (s, (H₃C)₃C), 71.9 (s, (H₃C)₃C), 223.5 (s, CO_{up}), 229.1 (s, CO_{up}), 25.1, 68.5 (s, THF); ²⁹Si-NMR (53.54 MHz, C₆D₆): δ = –9.4; MS (70 eV): *m/z* 414 (M⁺, 7.3%). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si, Fe).
- [11] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, T = 23°C. Monoklin, *P*2₁/*n*, *a* = 10.069(1), *b* = 16.950(1), *c* = 15.986(1) Å, β = 94.17(1)°, *V* = 2721.1 Å³, ρ_{ber} = 1.273 g cm^{–3}, Z = 4, μ(Mo_{Kα}) = 6.9 cm^{–1}. 4761 unabhängige Reflexe, davon 2812 mit *I* ≥ 2.0σ(*I*) „beobachtet“ (9–2.9-Scan, Δω = 0.8 + 0.35 tan θ, *hkl*: +11, +20, ±18, (*sin θ/λ*)_{max} = 0.593). Lp-, isotrope Zerfalls- und empirische Absorptionskorrektur; Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86), *R* = 0.054, *R_w* = 0.044, *w* = 1/σ²(*I*) für 280 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SHELX-76); *Δρ_{fin}*(max./min.) = +0.50/–0.37 eÅ^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52415, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 365.
- [13] Sechsach koordinierte Fe^{II}-Silylverbindungen weisen typische Fe-Si-Bindungslängen von 2.22–2.45 Å auf, wobei die kürzeren Bindungen zu Halogensilyl-Resten auftreten: M. Knorr, J. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* 120 (1987), in Druck; L. Vancea, M. J. Bennett, C. E. Jones, R. A. Smith, W. A. Graham, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 897, zit. Lit.
- [14] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 6 (1987) 35; N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 591; G. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 778.