

- $J(\text{CP})=130 \text{ Hz}$ ;  $\text{CP}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta=24.8$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}=2112, 2047, 1939 \text{ cm}^{-1}$  (CN, CO). - 11 ( $2\text{R}=(\text{CH}_2)_4$ ): farblose Nadeln (71%),  $\text{Fp}=95^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.98, 3.49$  (2m, 2H und 6H;  $\text{NCH}_2$ ), 1.97 (m, 8H;  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=240.4$  (C(Carben)), 223.0 (*trans*-CO), 218.0 (*cis*-CO), 126.1 (N=CCl), 55.0, 50.6, 49.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 25.2, 24.6, 23.2 ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}=2053, 1956, 1916, 1889$  (CO), 1678  $\text{cm}^{-1}$  (C=N); MS (80 eV):  $m/z$  405 ( $M^+$ , 9%), 265 ( $[M^+-5\text{CO}]$ , 100). - 16 ( $\text{R}=\text{H}$ ): rote Blättchen (50%),  $\text{Fp}=100^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.66$  (s;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=315.5$  (C(Carben)), 224.8 (*trans*-CO), 215.5 (*cis*-CO), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (*n*-Hexan):  $\tilde{\nu}=2062, 1990, 1957 \text{ cm}^{-1}$  (CO); MS (80 eV):  $m/z$  296 ( $M^+$ , 30%), 156 ( $[M^+-5\text{CO}]$ , 100).
- [4] W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 214.
- [5] G. Zinner, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 979.
- [6] a) G. Zinner, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1988; b) W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 193.
- [7] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [8] STOE-Vierkreis-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $\omega$ -Scan; Strukturösungen mit direkten Methoden. Verwendete Programme: X-Ray, Multan-77, ORTEP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3365; b) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *ibid.* 118 (1985) 643.
- [10] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2080.
- [11] J. B. Moffat, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1001; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3949; *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771.
- [12] M. Dobler, W. Retter, *Cryst. Struct. Commun.* 7 (1978) 321.
- [13] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 57.

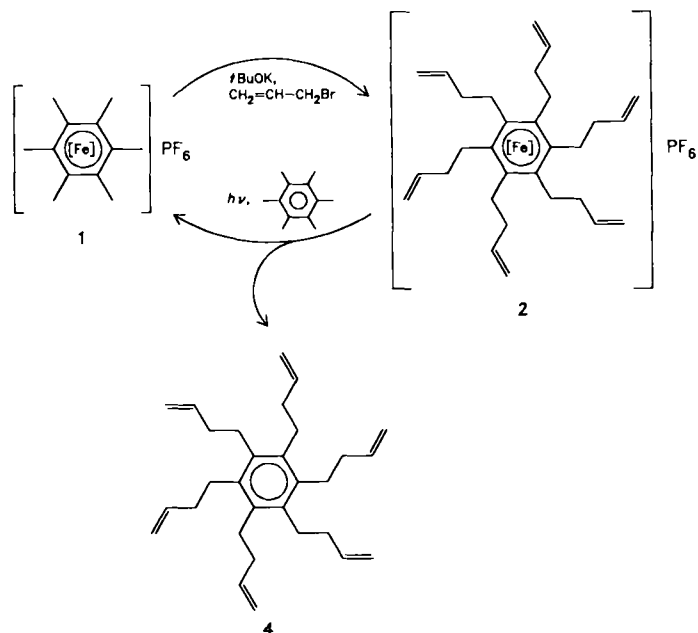
## Tentakel-Sandwichkomplexe des Eisens\*\*

Von Françoise Moulines\* und Didier Astruc\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit über 50 Jahren beschäftigt man sich mit der Synthese von hexaalkylsubstituierten Benzolen<sup>[1-4a]</sup>. Hierzu setzte man zunächst die Friedel-Crafts-Reaktion, später Reagentien wie Hexakis(brommethyl)benzol oder Hexakis(thiomethyl)benzol<sup>[1]</sup> ein oder wählte den Weg über die Übergangsmetallkatalysierte Trimerisierung von Alkinen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die erste einstufige Hexafunktionalisierung eines Arenübergangsmetallkomplexes und veranschaulichen die Möglichkeiten eines gezielten Kettenaufbaus anhand einer Reihe von Tentakel-Sandwichmolekülen mit einem reversibel reduzierbaren Metallzentrum.

Die Hexaalkylierung von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$  1 zu  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Et}_6)]\text{PF}_6$  gelingt mit  $t\text{BuOK}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$ <sup>[4a,b]</sup>; bei Alkylhalogeniden mit  $\beta$ -H-Atomen jedoch ist die Dehydrohalogenierung schneller<sup>[4c]</sup>. Setzt man dagegen den leicht zugänglichen Komplex 1 in THF mit  $t\text{BuOK}$  und Allylbromid um, so erhält man quantitativ den Hexabuterylbenzolkomplex 2 (Schema 1, 4mmol-Maßstab)<sup>[5]</sup>, der nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisieren aus Aceton/Pentan (1/3) in Form gelber Kristalle anfällt (75%). In Tabelle 1 sind die wesentlichen spektroskopischen und elektrochemischen Daten der neuen Verbindungen zusammengefaßt.



Schema 1.  $[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$ .

Tabelle 1. Spektroskopische und elektrochemische Daten [a] der neuen Verbindungen, von denen für 2-7 korrekte Elementaranalysen vorliegen.

2: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta=5.8\text{--}6.1$ (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.1-5.28 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) [b], 4.65 (5H; $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.9-3 (12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 2.35-2.45 (12H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ) [c]. - $^{13}\text{C}$ -NMR (22.63 MHz, $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): $\delta=137.7$ ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 116.03 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 103.9 ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 79.2 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 35.7, 30.5 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ). - $E^0 = -1.42 \text{ V}$ [d]
3 (als Stereoisomerenmischung): $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta=4.88, 4.87, 4.85, 4.80$ (5H; $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.54 (br., 6H; $\text{CHBr}$ ), 4.05, 3.9 (br., 12H; $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.15, 2.94 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 2.44, 2.25 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ). - $^{13}\text{C}$ -NMR (22.63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=103.1\text{--}103.6$ ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 79.74, 79.58 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 62.34, 52.72 ( $\text{CHBr}$ ), 38.75, 37.94 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ), 29.80 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ )
4: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=5.89\text{--}5.98$ (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.01-5.17 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.63-2.71 (12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 2.24-2.29 (12H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ) [c]. - $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) [e]: $\delta=138.4$ ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 136.8 ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 114.78 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 35.9 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ), 29.7 ( $\text{ArylCH}_2$ )
5: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), Signale durch Vergleich mit dem Spektrum von $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ zugeordnet: $\delta=4.55$ (s, 5H; $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.75 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 1.58 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ), 1.27 (br., 72H; $-(\text{CH}_2)_6$ ), 0.88 (t, 18H; $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ), 0.56 (br., 24H; $\text{CH}_2\text{--SiCH}_3$ ), 0.01 (36H; $\text{CH}_3\text{--Si--CH}_3$ ). - $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=2.85$ . - $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) [e]: $\delta=103.45$ ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 77.9 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 33.99, 32.33, 29.66, 29.59, 29.14, 22.95 ( $(\text{CH}_2)_6$ ), 36.02, 25.22 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ), 30.75 ( $\text{ArylCH}_2$ ), 15.56, 15.50 ( $\text{CH}_2\text{--Si--CH}_3$ ), 14.37 ( $\text{CH}_2\text{--CH}_3$ ), 3.11 ( $\text{CH}_3\text{--Si--CH}_3$ ). - $E^0 = -1.34 \text{ V}$ [d]
6: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): $\delta=4.85$ (5H; $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.9 (br., 6H; $\text{OH}$ ), 3.63 (br., 12H; $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.97 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 1.76 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ). - $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) [e]: $\delta=104.43$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 78.53 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 61.49 ( $\text{CH}_2\text{--OH}$ ), 30.94 ( $\text{ArylCH}_2$ ), 33.77 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ), 28.84 ( $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ). - $E^0 = -1.475 \text{ V}$ [d], -1.72 V [f]
7: $^{13}\text{C}$ -NMR (22.63 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=166.8$ (O-CO), 133.5 ( <i>p</i> -C von CO- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133.2 ( <i>i</i> -C), 129.8 ( <i>m</i> -C), 128.8 ( <i>o</i> -C), 102.75-103.75 ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 78.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 64.4 ( $\text{CH}_2\text{--O}$ ), 30.9, 29.7, 28.6 ( $\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$ ). - $E^0 = -1.45 \text{ V}$ [d]
8: $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) [e]: $\delta=173.8$ (O-CO), 103.5 ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 81.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 64.1 ( $\text{CH}_2\text{--O}$ ), 36.6 (CO- $\text{CH}_2$ ), 33.2, 29.7, 28.13 ( $\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$ ), 18.7 (CO- $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ). - [g]
9: $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): $\delta=3.4\text{--}3.7$ (br., 18H; $\text{CH}_2\text{--OH}$ ), 2.5-2.8 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2$ ), 1.1-1.9 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ). - $^{13}\text{C}$ -NMR (22.63 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ): $\delta=137.7$ ( $\text{C}_6\text{R}_6$ ), 62.7 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 34.24, 30.47, 29.63 ( $\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$ )

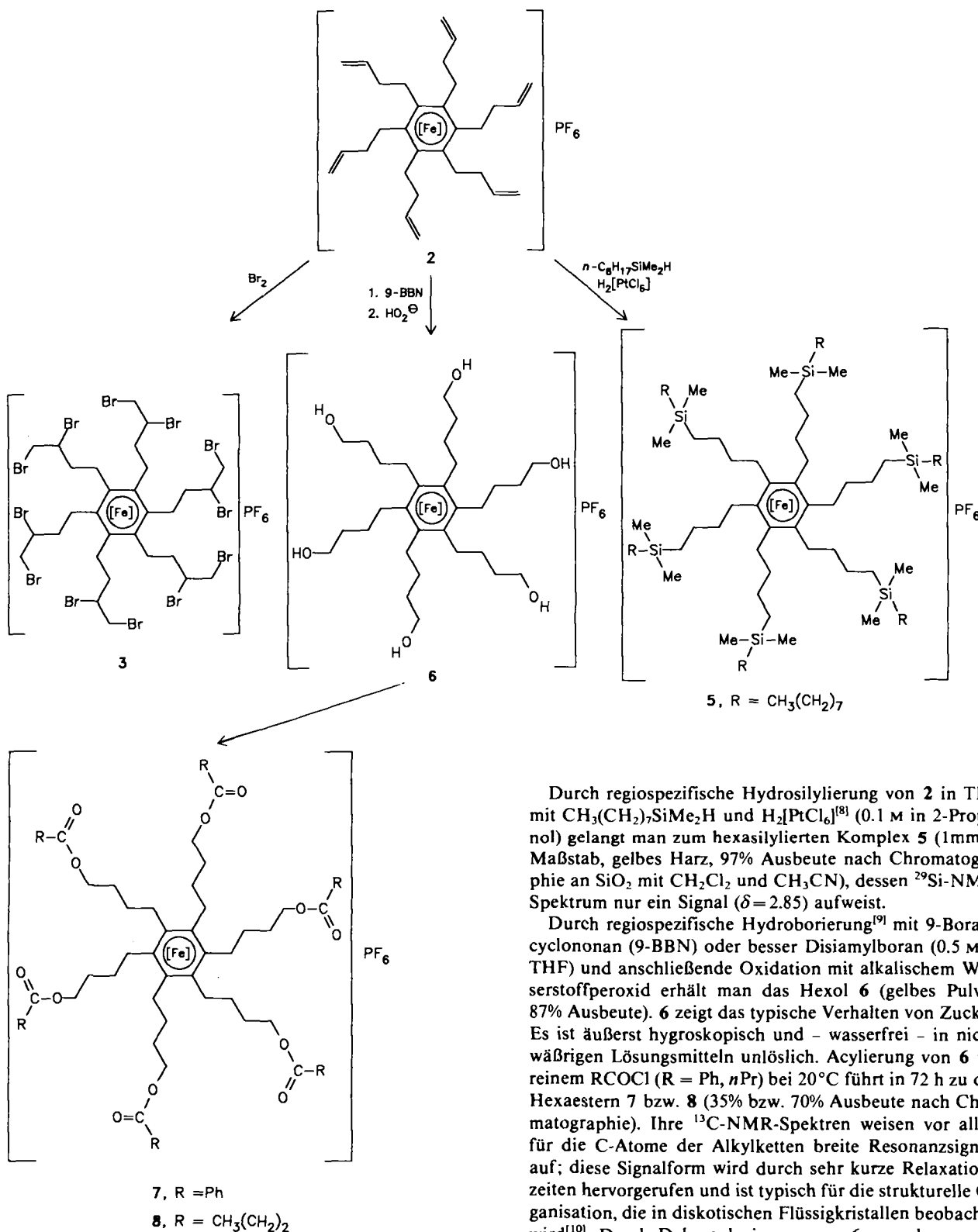
[a] 200MHz- $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und 39.73MHz- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren,  $\delta$  relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  als Standard, von 2, 3 und 9 wurden zusätzlich Off-Resonance- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen; Cyclovoltammetrie vs. SCE, reversibel. [b] Nach Spinentkopplung für die Protonen der  $\beta$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe wird das ABX-Muster der Protonen der endständigen Doppelbindung sichtbar. [c] Spinentkopplung. [d] Hg- oder Pt-Kathode, Dimethylformamid, 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ . [e] INEPT und selektive Spinentkopplung. [f] Hg-Kathode,  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 M LiOH. [g] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse deuten auf eine geringfügige Dekomplexierung hin.

\* Ing. F. Moulines, Prof. Dr. D. Astruc  
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique  
Université de Bordeaux I  
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)

\*\* Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken M. Petraud und B. Barbe (CESAMO) für ihre Hilfe bei den NMR-Untersuchungen sowie M.-H. Desbois für hilfreiche Experimente.

Das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum<sup>[6]</sup> in **2** läßt sich chemisch und elektrochemisch reversibel bei  $E^0 = -1.42 \text{ V}$  zu  $\text{Fe}^{\text{I}}$  reduzieren. Die  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies kann auch mit  $\text{Na/Hg}$  in THF erzeugt werden [ESR-Spektroskopie (77 K):  $g_x = 2.0087$ ,  $g_y = 2.0414$ ,  $g_z = 1.8475$ ]. Dagegen erweist sich die Verbindung gegen Oxidationsversuche als bemerkenswert widerstandsfähig. So führt die Reaktion mit  $\text{Br}_2$  nicht zur Dekomplexierung des Arenliganden, sondern quantitativ zu einem Gemisch der vierzehn Stereoisomere des goldfarbe-

nen Hexakis(3,4-dibrombutyl)benzoleisen(II)-Komplexes **3** (Schema 2). Die Dekomplexierung der hexasubstituierten Arenliganden erreicht man durch Photolyse von **2** mit Licht im sichtbaren Bereich in Gegenwart von  $\text{C}_6\text{Me}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Rückbildung von **1**, Schema 1) oder in Gegenwart von  $\text{dppe}$  ( $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ <sup>[7]</sup>) und erhält so aus **2** das neue Aren **4** (weiße Kristalle, 94%, Fp =  $47-48^\circ\text{C}$ ).



Schema 2.  $[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{II}}$ .

Durch regiospezifische Hydrosilylierung von **2** in THF mit  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiMe}_2\text{H}$  und  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ <sup>[8]</sup> (0.1 M in 2-Propanol) gelangt man zum hexasilylierten Komplex **5** (1 mmol-Maßstab, gelbes Harz, 97% Ausbeute nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), dessen  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal ( $\delta = 2.85$ ) aufweist.

Durch regiospezifische Hydroborierung<sup>[9]</sup> mit 9-Borabicyclononan (9-BBN) oder besser Disiamylboran (0.5 M in THF) und anschließende Oxidation mit alkalischem Wasserstoffperoxid erhält man das Hexol **6** (gelbes Pulver, 87% Ausbeute). **6** zeigt das typische Verhalten von Zucker: Es ist äußerst hygroskopisch und – wasserfrei – in nichtwässrigen Lösungsmitteln unlöslich. Acylierung von **6** mit reinem  $\text{RCOCl}$  (R = Ph, *n*Pr) bei  $20^\circ\text{C}$  führt in 72 h zu den Hexaestern **7** bzw. **8** (35% bzw. 70% Ausbeute nach Chromatographie). Ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen vor allem für die C-Atome der Alkylketten breite Resonanzsignale auf; diese Signalform wird durch sehr kurze Relaxationszeiten hervorgerufen und ist typisch für die strukturelle Organisation, die in diskotischen Flüssigkristallen beobachtet wird<sup>[10]</sup>. Durch Dekomplexierung von **6** – analog zu der von **2** – erhält man das hygroskopische, in nichtwässrigen

Lösungsmitteln unlösliche Hexol  $C_6[(CH_2)_3CH_2OH]_6$  9  
(weiße Kristalle, Fp = 115–120°C, 76% Ausbeute).

Eingegangen am 14. März 1988 [Z 2661]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 54 (1935) 833, 905; *ibid.* 55 (1936) 17; b) E. Weber, *Angew. Chem.* 95 (1983) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 616; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 840; c) F. Vögtle, E. Weber, *ibid.* 91 (1979) 813 bzw. 18 (1979) 753; d) A. D. U. Hardy, D. D. MacNicol, S. Swanson, D. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 999, 1011.
- [2] a) C. W. Bird: *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Logos Press, Academic Press, New York 1967, S. 1; b) P. W. Jolly, G. Wilke in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, New York 1982, S. 649; c) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539; d) U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Prakt. Chem.* 328 (1986) 335.
- [3] Vergleiche mit den Dendrimeren bei D. A. Tomalia, M. Hall, D. M. Hedstrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1601.
- [4] a) J. R. Hamon, J. Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7549; b) die Reaktion verläuft über eine Reihe von Deprotonierungs-Alkylierungs-Sequenzen; c) das ist beispielsweise der Fall, wenn statt Iodmethan Iodethan oder 1,2-Diodethan verwendet wird. Der Komplex 1 wird dann unverändert zurückgewonnen.
- [5] Minimale Menge THF (15 mL pro Mol); die Reaktionsmischung wird zunächst 3 h auf 60°C und dann zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 h auf 40°C erhitzt.
- [6] N. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 1.
- [7] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3007.
- [8] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974.
- [9] H. C. Brown: *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York 1975, S. 29 und 52 (Disiamylboran), 32 und 56 (9-BBN).
- [10] G. R. Luckhurst in G. W. Grey, P. A. Windsor (Hrsg.): *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 2, Ellis Horwood, Chichester 1974, S. 144.

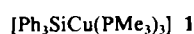
## Phosphanstabilisierte $Cu^I$ - und $Ag^I$ -Silane

Von Alan H. Cowley\*, Tammy M. Elkins,  
Richard A. Jones\* und Christine M. Nunn

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die Synthese der Amide<sup>[1]</sup>, Phosphide<sup>[2]</sup> und Alkylverbindungen<sup>[3]</sup> von  $Cu^I$  sowie deren tetramere Struktur im festen Zustand schon seit längerem bekannt sind, wurde über die entsprechenden  $Cu^I$ -Silane noch nicht berichtet. Wohlbekannte Verbindungen mit Si-Cu-Bindungen sind die Silylcuprate des Typs  $[(R_3Si)_2Cu]Li^{[4]}$ , die immer mehr Verwendung als organische Reagentien finden. Sie werden jedoch in situ hergestellt, so daß ihre Strukturen noch weitgehend unerforscht sind. Dagegen sind unseres Wissens Verbindungen mit Ag-Si-Bindungen noch völlig unbekannt<sup>[5]</sup>.

Beim Versuch,  $Cu^I$ -Silane durch Reaktion von  $(Me_3Si)_3SiLi$  oder  $PPh_3SiLi$  mit  $CuCl$  in THF herzustellen, entstanden keine isolierbaren Produkte. Erst die Umsetzung von  $CuCl$  in THF mit einem Äquivalent  $Ph_3SiLi$  und drei Äquivalenten  $Me_3P$  führte nach Umkristallisation aus Toluol zu gelben Kristallen einer Verbindung der Zusammensetzung 1. Das  $^{31}P$ -NMR-Signal bei  $\delta = -43.4$  weist



auf koordinierte  $Me_3P$ -Liganden und das  $^{29}Si$ -NMR-Signal bei  $\delta = -21.5$  auf eine  $Ph_3Si$ -Metall-Einheit hin<sup>[6]</sup>.

[\*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones,  
T. M. Elkins, Dr. C. M. Nunn  
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

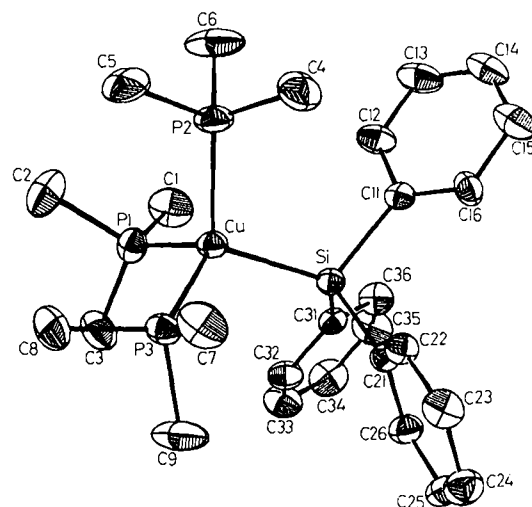
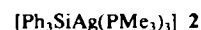


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu-Si 2.340(2), Cu-P1 2.278(3), Cu-P2 2.278(2), Cu-P3 2.273(2); P1-Cu-P2 107.0(1), P1-Cu-P3 108.11, P1-Cu-Si 112.09(7), P2-Cu-P3 105.70(8), P2-Cu-Si 111.38(8), P3-Cu-Si 112.17(8), Cu-Si-C11 113.6(2), Cu-Si-C21 114.9(2), Cu-Si-C31 117.5(3), C11-Si-C21 104.1(3), C11-Si-C31 102.8(3), C21-Si-C31 102.2(3).

Röntgenstrukturanalytisch wurde nachgewiesen, daß 1 (Abb. 1) im festen Zustand monomer, ohne kurze intermolekulare Abstände vorliegt<sup>[7]</sup>. Das Cu-Ion ist durch drei  $Me_3P$ -Liganden und einer  $Ph_3Si$ -Gruppe annähernd tetraedrisch koordiniert, und auch die Koordination von Si ist fast tetraedrisch. Die unseres Wissens erstmals bestimmte Länge einer Cu-Si-Bindung ist in 1 mit 2.340(2) Å etwas größer als die Summe der kovalenten Radien (2.28 Å). Ursache hierfür sind wohl zumindest teilweise sterische Wechselwirkungen zwischen den  $Me_3P$ - und den Phenylgruppen, die auch ungewöhnlich große Cu-P-Abstände und kleine Bindungswinkel P-Cu-P und C-Si-C bewirken.

Die Koordination der drei  $Me_3P$ -Liganden in 1 führt an Cu zu einer 18-Elektronenkonfiguration und macht die Bildung einer (vermutlich schwachen) 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung Cu-Si-Cu unnötig. Ein Vergleich mit dem isoelektronischen Komplex  $[(Me_3P)_3NiPPh_3]^{[8]}$  wäre interessant, ist aber nicht möglich, da die Strukturdaten dieses Ni-Komplexes nicht vorliegen.

Die zu 1 analoge Ag-Verbindung 2 wurde auf ähnlichem Weg erhalten, lieferte jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Jedoch sind die chemischen Verschiebungen von 2 ( $\delta(^{31}P) = -48.2$ ,  $\delta(^{29}Si) =$



$-21.5$ ) denen der Verbindung 1 sehr ähnlich, und  $^{13}C$ - sowie  $^1H$ -NMR-Spektrum stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Darüber hinaus treten im EI-Massenspektrum (70 eV) von 2 Signale für die Fragmente  $(Me_3P)_3Ag$  und  $Ph_3Si$  auf.

## Experimentelles

1: Zu einer Lösung aus 0.7 g (7.07 mmol)  $CuCl$  in 40 mL THF wurden gleichzeitig 7.02 mmol  $Ph_3SiLi$  und 21.06 mmol  $Me_3P$ , jeweils gelöst in THF, bei  $-78^\circ C$  gegeben. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung gelbbraun und ein schwarzer Niederschlag entstand. Nach 1 h Rühren bei  $0^\circ C$  wurde die Reaktionsmischung auf  $25^\circ C$  erwärmt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt; der Rückstand wurde in Toluol gelöst, die Lösung filtriert und eingedunstet. Bei  $-20^\circ C$  kristallisierten gelbe Kristalle von 1 (Ausbeute: 65%). -  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , TMS ext.):  $\delta = 0.74$  (s, 27H: Me), 7.1, 7.2, 7.7 (je br. m, 15H:  $C_6H_5$ ). -  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz,  $C_6D_6$ , TMS ext.):  $\delta = 18.5$  (br.; Me), 125.4, 126.8, 136.6 (je s,  $C_6H_5$ ). -  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ , 85proz.  $H_3PO_4$  ext.):  $\delta = -43.4$  (br. s). -  $^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz,  $C_6D_6$ , TMS ext.):  $\delta = -21.5$  (s).