

- $J(\text{CP}) = 130$ Hz; CP_2 ; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 ext.); $\delta = 24.8$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2112$, 2047, 1939 cm^{-1} (CN, CO). – **11** ($2R = (\text{CH}_2)_4$: farblose Nadeln (71%), $F_p = 95^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.98$, 3.49 (2m, 2H und 6H; NCH_2), 1.97 (m, 8H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 240.4$ (C(Carben)), 223.0 (*trans*-CO), 218.0 (*cis*-CO), 126.1 (N=C(Cl)), 55.0, 50.6, 49.3 (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 cm^{-1} (C=N); MS (80 eV): m/z 405 (M^+ , 9%), 265 ($[M^+ - 5\text{CO}]$, 100). – **16** ($R = \text{H}$): rote Blättchen (50%), $F_p = 100^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.66$ (s; CH_2); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 315.5$ (C(Carben), 224.8 (*trans*-CO), 215.5 (*cis*-CO), 46.4 (CH_2); IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu} = 2062$, 1990, 1957 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, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; ω -Scan; Strukturlösungen 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*

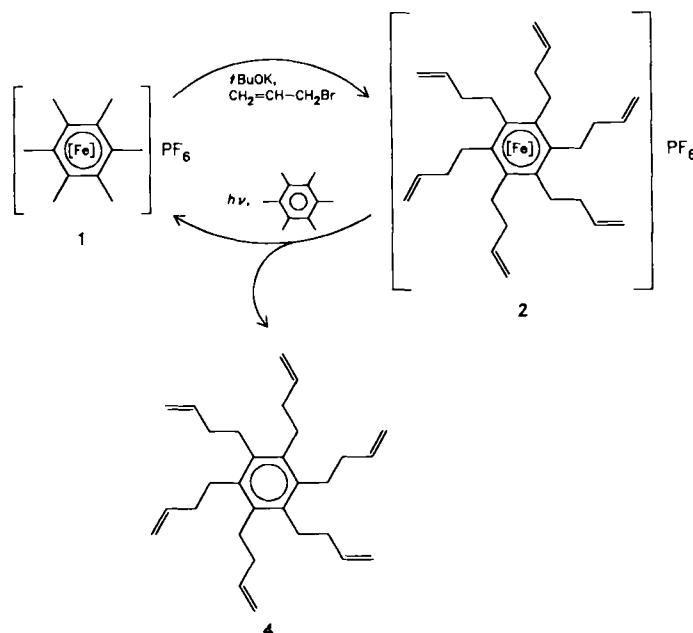
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit über 50 Jahren beschäftigt man sich mit der Synthese von hexaalkylsubstituierten Benzolen^[1-4a]. Hierzu setzte man zunächst die Friedel-Crafts-Reaktion, später Reagentien wie Hexakis(brommethyl)benzol oder Hexakis(thiomethyl)benzol^[1b] ein oder wählte den Weg über die übergangsmetallkatalysierte Trimerisierung von Alkinen^[2]. 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 $[\text{Fe}^{II}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ **1** zu $[\text{Fe}^{II}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Et}_6)]\text{PF}_6$ gelingt mit $t\text{BuOK}$ und CH_3I ^[4a,b]; bei Alkylhalogeniden mit β -H-Atomen jedoch ist die Dehydrohalogenierung schneller^[4c]. Setzt man dagegen den leicht zugänglichen Komplex **1** in THF mit $t\text{BuOK}$ und Allylbromid um, so erhält man quantitativ den Hexabutenylbenzolkomplex **2** (Schema 1, 4mmol-Maßstab)^[5], der nach Chromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_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.

[*] 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.



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

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

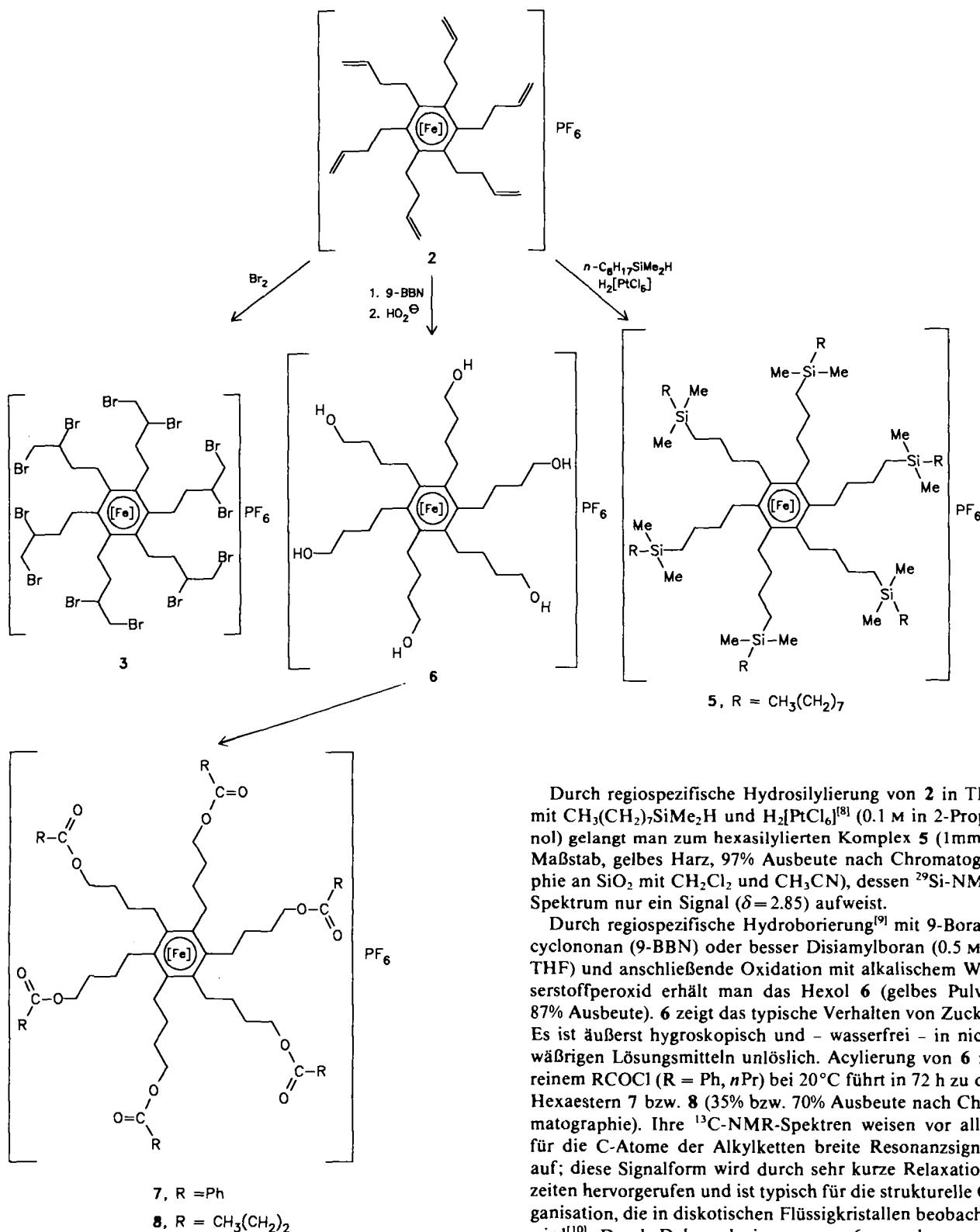
2:	^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.8$ –6.1 (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.1–5.28 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$) [b], 4.65 (5H; C_5H_5), 2.9–3 (12H; ArlyCH_2), 2.35–2.45 (12H; $\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2-$) [c]. – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 137.7$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.03 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 103.9 (C_6R_6), 79.2 (C_5H_5), 35.7, 30.5 ($\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$). – $E^0 = -1.42$ V [d]
3 (als Stereoisomerengemisch):	^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 4.88$, 4.87, 4.85, 4.80 (5H; C_5H_5), 4.54 (6H; CHBr), 4.05, 3.9 (br., 12H; CH_2Br), 3.15, 2.94 (br., 12H; ArlyCH_2), 2.44, 2.25 (br., 12H; $\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 103.1$ –103.6 (C_6R_6), 79.74, 79.58 (C_5H_5), 52.72 (CHBr), 38.75, 37.94 ($\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$), 29.80 (CH_2Br)
4:	^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.89$ –5.98 (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01–5.17 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.63–2.71 (12H; ArlyCH_2), 2.24–2.29 (12H; $\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$) [c]. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 138.4$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.8 (C_6R_6), 114.78 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 35.9 ($\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$), 29.7 (ArylCH ₂)
5:	^1H -NMR (CDCl_3 , Signale durch Vergleich mit dem Spektrum von $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ zugeordnet): $\delta = 4.55$ (s, 5H; C_5H_5), 2.75 (br., 12H; ArlyCH_2), 1.58 (br., 24H; $\text{ArlyCH}_2-(\text{CH}_2)_2$), 1.27 (br., 72H; $-(\text{CH}_2)_6$), 0.88 (t, 18H; CH_2-CH_3), 0.56 (br., 24H; $\text{CH}_2-\text{SiCH}_3$), 0.01 (36H; $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.85$. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 103.45$ (C_6R_6), 77.9 (C_5H_5), 33.99, 32.33, 29.66, 29.59, 29.14, 22.95 ($(\text{CH}_2)_6$), 36.02, 25.22 ($\text{ArlyCH}_2-(\text{CH}_2)_2$), 30.75 (ArlyCH_2), 15.56, 15.50 ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2$), 14.37 (CH_2-CH_3), 3.11 ($\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$). – $E^0 = -1.34$ V [d]
6:	^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 4.85$ (5H; C_5H_5), 3.9 (br., 6H; OH), 3.63 (br., 12H; CH_2OH), 2.97 (br., 12H; ArlyCH_2), 1.76 (br., 24H; $\text{ArlyCH}_2-(\text{CH}_2)_2$) [c]. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3COCD_3) [e]: $\delta = 104.43$ (C_6R_6), 78.53 (C_5H_5), 61.49 (CH_2-OH), 30.94 (ArylCH ₂), 33.77 ($\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 28.84 ($\text{ArlyCH}_2-\text{CH}_2$). – $E^0 = -1.475$ V [d], –1.72 V [f]
7:	^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.8$ ($\text{O}-\text{CO}$), 133.5 ($p\text{-C}$ von $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 133.2 (<i>i-C</i>), 129.8 (<i>m-C</i>), 128.8 (<i>o-C</i>), 102.75–103.75 (C_6R_6), 78.5 (C_5H_5), 64.4 (CH_2-O), 30.9, 29.7, 28.6 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$). – $E^0 = -1.45$ V [d]
8:	^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 173.8$ ($\text{O}-\text{CO}$), 103.5 (C_6R_6), 81.5 (C_5H_5), 64.1 (CH_2-O), 36.6 ($\text{CO}-\text{CH}_2$), 33.2, 29.7, 28.13 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$), 18.7 ($\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 14.0 (CH_3). – [g]
9:	^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 3.4$ –3.7 (br., 18H; CH_2-OH), 2.5–2.8 (br., 12H; ArlyCH_2), 1.1–1.9 (br., 24H; $\text{ArlyCH}_2-(\text{CH}_2)_2$). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CD_3OD): $\delta = 137.7$ (C_6R_6), 62.7 (CH_2OH), 34.24, 30.47, 29.63 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$)

[a] 200MHz- ^1H -, $^{13}\text{C}[\text{H}]$ - und 39.73MHz- $^{29}\text{Si}[\text{H}]$ -NMR-Spektren, δ relativ zu Me_3Si als Standard, von **2**, **3** und **9** wurden zusätzlich Off-Resonance- ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen; Cyclovoltammetrie vs. SCE, reversibel.

[b] Nach Spinentkopplung für die Protonen der β -ständigen 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, H_2O , 1 M LiOH. [g] Das ^{13}C -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse deuten auf eine geringfügige Dekomplexierung hin.

Das Fe^{II}-Zentrum^[6] in **2** lässt sich chemisch und elektrochemisch reversibel bei $E^{\circ} = -1.42$ V zu Fe^I reduzieren. Die Fe^I-Spezies kann auch mit 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 Br₂ 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 C₆Me₆ in CH₂Cl₂ (Rückbildung von **1**, Schema 1) oder in Gegenwart von dppe (Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂) in CH₃CN (Bildung von [Fe^{II}Cp(dppe)(CH₃CN)]PF₆^[7]) und erhält so aus **2** das neue Aren **4** (weiße Kristalle, 94%, Fp = 47–48 °C).



Durch regiospezifische Hydrosilylierung von **2** in THF mit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiMe}_2\text{H}$ und $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ^[8] (0.1 M in 2-Propanol) gelangt man zum hexasilylierten Komplex **5** (1mmol-Maßstab, gelbes Harz, 97% Ausbeute nach Chromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 und CH_3CN), dessen $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal ($\delta = 2.85$) aufweist.

Durch regiospezifische Hydroborierung^[9] mit 9-Borabicyclonanon (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 RCOCl ($\text{R} = \text{Ph}$, $n\text{Pr}$) bei 20 °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^[10]. Durch Dekomplexierung von **6** – analog zu der von **2** – erhält man das hygroskopische, in nichtwässrigen

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

Lösungsmitteln unlösliche Hexol $C_6[(CH_2)_3CH_2OH]_6$ 9 (weiße Kristalle, $F_p = 115\text{--}120^\circ C$, 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 $60^\circ C$ und dann zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 h auf $40^\circ C$ 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.

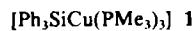
Phosphanstabilisierte Cu^I- und Ag^I-Silane

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^[1], Phosphide^[2] und Alkylverbindungen^[3] 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 [(R₃Si)₂Cu]Li^[4], die immer mehr Verwendung als organische Reagenzien 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^[5].

Beim Versuch, Cu^I-Silane durch Reaktion von (Me₃Si)₃SiLi oder PPh₃SiLi mit CuCl in THF herzustellen, entstanden keine isolierbaren Produkte. Erst die Umsetzung von CuCl in THF mit einem Äquivalent Ph₃SiLi und drei Äquivalenten Me₃P führte nach Umkristallisation aus Toluol zu gelben Kristallen einer Verbindung der Zusammensetzung 1. Das ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = -43.4$ weist



auf koordinierte Me₃P-Liganden und das ²⁹Si-NMR-Signal bei $\delta = -21.5$ auf eine Ph₃Si-Metall-Einheit hin^[6].

[*] 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)

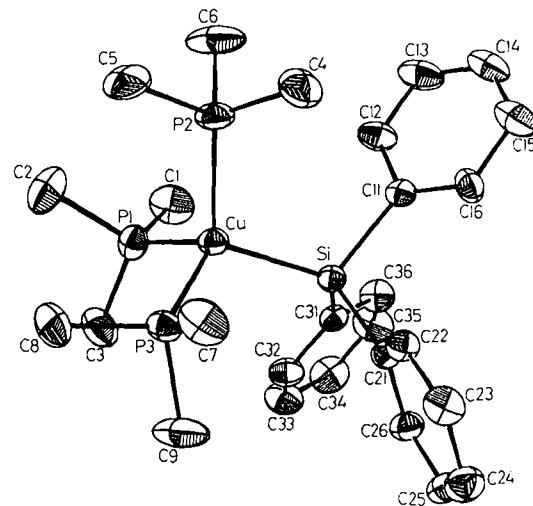
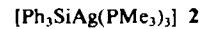


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu-Si 2.340(2), Cu-P1 2.278(3), Cu-P2 2.278(2), Cu-P3 2.273(2); P1-Cu-P2 107.0(1), P1-Cu-P3 108.11, P1-Cu-Si 112.09(7), P2-Cu-P3 105.70(8), P2-Cu-Si 111.38(8), P3-Cu-Si 112.17(8), Cu-Si-C11 113.6(2), Cu-Si-C21 114.9(2), 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^[7]. Das Cu-Ion ist durch drei Me₃P-Liganden und einer Ph₃Si-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 Me₃P- 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 Me₃P-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 [(Me₃P)₃NiPPh₃]^[8] wäre interessant, ist aber nicht möglich, da die Strukturdaten dieses Ni-Komplexes nicht vorliegen.

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



-21.5) denen der Verbindung 1 sehr ähnlich, und ¹³C- sowie ¹H-NMR-Spektrum stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Darüber hinaus treten im EI-Massenspektrum (70 eV) von 2 Signale für die Fragmente (Me₃P)₃Ag und Ph₃Si auf.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung aus 0.7 g (7.07 mmol) CuCl in 40 mL THF wurden gleichzeitig 7.02 mmol Ph₃SiLi und 21.06 mmol Me₃P, 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 eingeeignet. Bei $-20^\circ C$ kristallisierten gelbe Kristalle von 1 (Ausbeute: 65%). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, TMS ext.): $\delta = 0.74$ (s, 27 H; Me), 7.1, 7.2, 7.7 (je br. m, 15 H; C₆H₅). ¹³C^[1]H-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, TMS ext.): $\delta = 18.5$ (br.; Me), 125.4, 126.8, 136.6 (je s, C₆H₅). ³¹P^[1]H-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ ext.): $\delta = -43.4$ (br. s). ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆, TMS ext.): $\delta = -21.5$ (s).