

Durch Benkeser-Reaktion, die unter  $H_2PtCl_6$ -Katalyse gezielt zum Me/Cl-Austausch mit  $HSiCl_3$  führt<sup>[11]</sup>, werden Sb und Sc quantitativ in **5a** umgewandelt. Umsetzung von **5a** mit LiNp in Toluol (anstelle von DME) liefert nach Protolyse **5d**. Diese chemische Beweisführung lässt wenig Zweifel daran, daß die Verbindungen **5a**–**5d** das gleiche Si<sub>8</sub>-Gerüst haben. Deshalb vermag die Ermittlung der Molekülstruktur von **5a** durch Röntgenbeugung (Abb. 2)<sup>[10]</sup> den Aufbau aller Verbindungen **5** zu sichern. Zudem sind diese Strukturen mit den aus den NMR-Daten (Tabelle 1) abgeleiteten Symmetrien in Einklang.

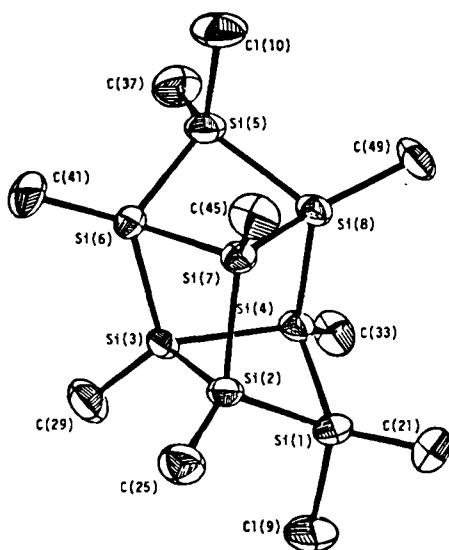


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall (ORTEP, ohne H-Atome; die *tert*-Butylgruppen sind jeweils nur durch ein C-Atom repräsentiert). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wegen des Vorliegens von zwei (enantiomeren) Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind jeweils zwei SiSi-Bindungslängen (Standardabweichungen) [Å] für die einander entsprechenden Bindungen angeführt: Si1-Si2 2.335(2), 2.337(2), Si5-Si6 2.335(2), 2.342(2), Si1-Si4 2.371(2), 2.383(2), Si5-Si8 2.370(2), 2.371(2), Si2-Si3 2.376(2), 2.375(2), Si6-Si7 2.378(2), 2.377(2), Si2-Si7 2.395(2), 2.393(2), Si3-Si6 2.393(2), 2.397(2), Si3-Si4 2.438(2), 2.452(2), Si7-Si8 2.447(2), 2.445(2), Si4-Si8 2.362(2), 2.363(2).

Die Struktursicherung macht auch die Bildung dieser Produkte verständlich. Der letzte Schritt zu den tri- und tetracyclischen Systemen, eine intramolekulare Ringschlußreaktion, ist durch gestrichelte Linien in den Gerüsten von **3** und **5** angedeutet. Bisher gibt es keinen Hinweis auf das Vorliegen auch nur geringster Mengen an Octasilacuban<sup>[12]</sup> und Hexasilaprisman-Derivaten unter den Reduktionsprodukten von **1**.

Es ist anzumerken, daß das Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexan-Gerüst interessanterweise häufig bei anorganischen Polycyclen anzutreffen ist<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 5. Juli 1988 [Z 2848]

Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2564; e) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; Spiro[2.2]pentasilane: f) P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 777; Bicyclo[2.2.0]hexasilane: g) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *ibid.* 1987, 1316; theoretische Behandlung einiger  $(SiH)_{2n}$ -Systeme: h) A. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 98 (1986) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 651; i) D. A. Clabo, H. F. Schaffer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4344; j) B. F. Yates, D. A. Clabo, H. F. Schaffer, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 421; k) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; l) A. F. Sax, J. Kalcher, *ibid.* 1987, 809.

[3] Verbindung **1** wurde durch reduktive Kupplung von käuflichem *tert*-Butylchloridphenylsilan zu 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetraphenylsilan und nachfolgenden  $AlCl_3$ -katalysierten Ph/Cl-Austausch erhalten. **1** und **2** wurden auch von Prof. R. West dargestellt (persönliche Mitteilung).

[4] Während (Carbo)Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexan-Derivate beschrieben werden sind [J. A. Uliana, *Diss. Abstr. Int. B* 37 (10) (1977) 5099], ist das (Carbo)Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octan-System offensichtlich unbekannt.

[5] M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 12.

[6] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden durch Kristallisation aus DME in einen Handschuhkasten erhalten. **2**: Orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.057(2)$ ,  $b = 14.854(2)$ ,  $c = 13.698(2)$  Å,  $V = 2656$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.20$  g cm<sup>-3</sup>, 1433 gemessene Reflexe [ $2\theta \leq 63^\circ$ ,  $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$ ] (Rigaku-Vierkreisdiffraktometer,  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN 80) [7]. Die großen Schweratome (Si, Cl) lieferten eine zufriedenstellende Lösung für das Si-Gerüst. Allerdings führte die starke Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen nur zu einer mäßigen Qualität der Verfeinerung [8].

[7] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson: *MULTAN 80, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, University of York (England) und Louvain-la-Neuve (Belgien), 1980.

[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53324, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] D. Wittenberg, D. Aoki, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5933.

[10] Zur Durchführung siehe [6]. **4**: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 22.517(4)$ ,  $b = 14.448(2)$ ,  $c = 12.485(2)$  Å,  $\beta = 90.47(1)^\circ$ ,  $V = 4061$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , 4824 gemessene Reflexe,  $R = 0.0633$ . **5a**: Triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 11.502(2)$ ,  $b = 40.484(8)$ ,  $c = 11.219(1)$  Å,  $\alpha = 87.51(3)$ ,  $\beta = 119.10(1)$ ,  $\gamma = 95.54(3)^\circ$ ,  $V = 4543$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.10$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , 10771 gemessene Reflexe,  $R = 0.0741$  [8].

[11] a) K. R. Beck, R. A. Benkeser, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) P35; b) R. West, *Abstr. Int. Symp. Organosilicon Chem. 5th Karlsruhe* (1978) 132; c) E. Hengge, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C22.

[12] Anmerkung der Redaktion: Nach Einreichung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung über die Synthese eines Octasilacubans: H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshima, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083.

[13] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.

## <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Fernkopplungen in gespannten cyclischen Polysilanen\*\*

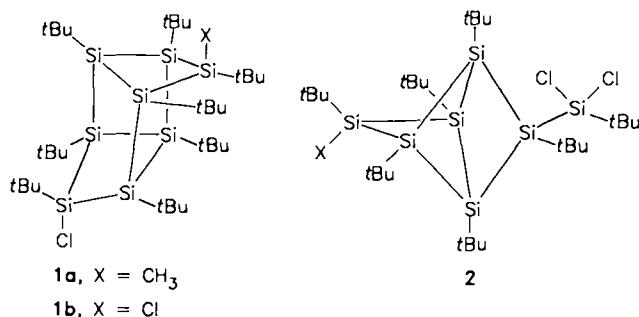
Von **Mutsumi Kuroda**, **Yoshio Kabe\***,  
**Masayuki Hashimoto** und **Satoru Masamune\***

Da durch <sup>13</sup>C-2D-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie aufgezeigt werden kann, wie die Kohlenstoffatome in einem Molekül miteinander verknüpft sind, hat diese Technik breite Anwendung bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen gefunden<sup>[1]</sup>. Sie ist dann außerordent-

[\*] Dr. Y. Kabe, M. Kuroda, Dr. M. Hashimoto  
Institute for Fundamental Research and  
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation  
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)  
Prof. Dr. S. Masamune  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Der am MIT durchgeführte Teil dieser Arbeit wurde durch die National Science Foundation (USA) gefördert. Den Mitarbeitern der Jeol Ltd. danken wir für die wertvolle technische Unterstützung.

lich nützlich, wenn die direkte  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung ( $^1J$ ) deutlich größer ist als die Fernkopplungen ( $^nJ$ ,  $n \geq 2$ ), was üblicherweise in den bisher untersuchten offenkettigen und ungespannten alicyclischen Systemen der Fall ist<sup>[2]</sup>. Mit einer speziell für  $^{29}\text{Si}$ -Kerne modifizierten INEPT-INADEQUATE-Technik<sup>[3]</sup> haben wir die  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungen in einigen Cyclosilanen untersucht. Dabei ergaben sich zwei allgemeine Trends: 1) Die Abnahme der Ringgröße von sechs auf drei führt zu einer Verkleinerung von  $^1J_{\text{Si},\text{Si}}$  und zu einer Vergrößerung von  $^2J_{\text{Si},\text{Si}}$ ; 2) in gespannten polycyclischen Verbindungen wie etwa den Tetracyclo-[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>]octasilan-Derivaten **1a, b** und dem Tricyclo-[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilan-Derivat **2**<sup>[4]</sup> sind nicht nur die Größen von  $^1J$  und  $^2J$  vergleichbar, sondern selbst Kerne, die durch drei oder sogar vier Bindungen getrennt und stereochemisch ungewöhnlich angeordnet sind, zeigen noch beträchtliche Wechselwirkungen.



Über die Größe von  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten ist bisher wenig bekannt<sup>[5]</sup>. In den Tabellen 1 und 2 sind  $^1J$  und  $^nJ$  mehrerer ausgewählter Siliciumverbindungen angeführt (3–7 bzw. **1a, b** und **2**). Einige physikalische Daten der Polysilane 3–7 sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der offenkettigen Verbindung 3 liegen die  $^1J$ -Werte im Bereich von 55–70 Hz; die  $^2J$ - und  $^3J$ -Werte sind eine Größenordnung kleiner (2.5–5 Hz). In den (vergleichsweise) spannungsfreien Sechs- und Fünfringen 4 bzw. 5 nehmen die  $^1J$ -Werte geringfügig ab, die  $^2J$ -Werte dagegen beträchtlich zu. Dieser Trend verstärkt sich in gespannten Ringsystemen, beispielsweise in **6** und **7**. Während  $^1J$  bei **6** noch ungefähr doppelt so groß ist wie  $^2J$ , beträgt die beobachtete Kopplungskonstante  $^1J$  von **7** nur noch 24.1 Hz. Diese Zunahme von  $^1J$  mit wachsender Ringgröße ist mit der Annahme in Einklang, daß  $^1J$  und der Anteil an s-Charakter der an der Ringbildung beteiligten Si-Orbitale sich ungefähr gleichsinnig ändern<sup>[6]</sup>.

Das 2D-NMR-Spektrum des Tetracyclus **1a**<sup>[4]</sup> (Abb. 1) weist 15  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungen mit Werten von ca. 20 bis 40 Hz auf. Da das System elf SiSi-Bindungen enthält, müssen vier dieser Kopplungen Fernkopplungen ( $^nJ$ ) sein. Wie eine etwas lange, jedoch logische Argumentation deutlich macht<sup>[7]</sup>, sind die Signale 1 bis 8 in der in Tabelle 2 angeführten Weise den  $^{29}\text{Si}$ -Kernen von **1a** zuzuordnen. Diese Festlegung erleichtert die entsprechende Zuordnung bei **1b**, das zudem eine  $C_2$ -Achse enthält. Diese Verbindung weist drei Paare an beobachteten Fernkopplungen auf, von denen ein Paar eine Kopplungskonstante von lediglich 5.8 Hz hat. Auch im Spektrum des Tricyclus **2** (Abb. 2) treten zwei zahlenmäßig große Fernkopplungen auf; bei nur neun SiSi-Bindungen werden elf Kopplungen mit  $J$ -Werten zwischen ungefähr 15 und 40 Hz beobachtet. Die bestmögliche Zuordnung der chemischen Verschiebungen von **2** ist in Abbildung 2 angeführt<sup>[7]</sup>.

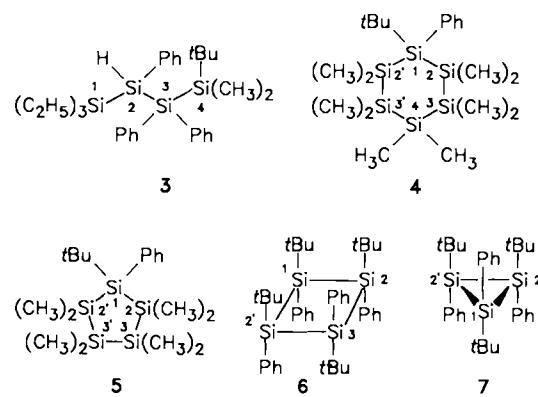


Tabelle 1.  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten in den offenkettigen oder monocyclischen Polysilanen 3–7.

Verb.	$\delta$ (gegen TMS) [a]	$^1J$ [Hz]	$^nJ$ ( $n \geq 2$ ) [Hz]
<b>3</b>	– 1.55 (1) [b]	68.4 (3–4)	4.9 (2–4)
	– 3.92 (4)	65.4 (1–2)	2.9 (1–3)
	– 37.54 (3)	57.6 (2–3)	2.9 (1–4)
	– 63.78 (2)		
<b>4</b>	– 22.90 (1)	62.1 (3–4, 3'–4)	9.4 (2–4, 2'–4)
	– 40.33 (3 und 3')	57.4 (1–2, 1–2')	8.2 (1–3, 1–3')
	– 42.21 (2 und 2')	[c] (2–3, 2'–3')	
	– 42.59 (4)		
<b>5</b>	– 18.50 (1)	57.6 (1–2, 1–2')	9.8 (1–3, 1–3')
	– 41.73 (2 und 2')	[c] (2–3, 2'–3')	9.8 (2–3', 3–2')
	– 43.22 (3 und 3')		
<b>6</b>	9.11 (1 oder 3)	46.9 (1–2, 1–2')	27.3 (1–3)
	1.40 (3 oder 1)	46.9 (2–3, 2'–3)	
	– 8.02 (2 und 2')		
<b>7</b>	– 33.42 (2 und 2')	24.1 (1–2, 1–2')	
	– 37.33 (1)		

[a]  $^{29}\text{Si}$ -NMR: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (25 °C) bei 53.7 MHz. [b] Die in Klammern nachgestellten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Siliciumatome in den Formeln 3–7. [c] Die chemischen Verschiebungen dieser  $^{29}\text{Si}$ -Kerne liegen so dicht beieinander, daß eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

Tabelle 2.  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten in den polycyclischen Polysilanen **1a**, **1b** und **2**.

Verb. [a]	$^1J$ [Hz]	$^nJ$ ( $n \geq 2$ ) [Hz]
<b>1a</b>	42.2 (2–6)	41.8 (1–5)
	41.0 (2–3)	33.4 (1–4)
	30.8 (4–7)	28.9 (3–8)
	28.3 (3–7)	25.7 (4–8)
	25.7 (5–6)	18.0 (5–7)
	17.3 (6–8)	
<b>1b</b>	41.0 (1–3, 1'–3')	23.5 (1–2', 1'–2)
	35.1 (1–2, 1'–2')	23.5 (2–3, 2'–3')
	29.3 (2–4, 2'–4, 2–4', 2'–4')	5.8 (1–4, 1'–4')
	17.5 (3–4, 3'–4')	
<b>2</b>	43.0 (2–3)	36.1 (1–4)
	34.1 (2–6)	32.2 (2–7)
	29.3 (1–5)	27.4 (5–7)
	24.5 (4–6)	23.4 (4–7)
	[b] (5–6)	

[a] Die Siliciumatome in diesen Verbindungen sind nach den in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Abfolgen ihrer chemischen Verschiebungen numeriert. [b] Die chemischen Verschiebungen dieser  $^{29}\text{Si}$ -Kerne liegen so dicht beieinander, daß eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

Tabelle 3. Einige physikalische Daten der Polysilane 3-7.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{29}\text{Si-NMR}$  (53.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

- 3: Öl;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.10$  (s, 3 H), 0.22 (s, 3 H), 0.58 (q,  $J = 7$  Hz, 6 H), 0.78 (s, 9 H), 0.83 (t,  $J = 7$  Hz, 9 H), 4.73 (s, 1 H), 7.11-7.24 (m, 9 H), 7.55-7.58 (m, 2 H), 7.77-7.85 (m, 4 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -63.78$ , -37.54, -3.92, -1.55; MS (EI, 20 eV):  $m/z$  518 ( $M^+$ ), 461 ( $M^+ - t\text{Bu}$ )
- 4: Glasartiger Feststoff;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -0.03$  (s, 6 H), 0.00 (s, 3 H), 0.20 (s, 3 H), 0.21 (s, 6 H), 0.45 (s, 6 H), 0.53 (s, 6 H), 1.13 (s, 9 H), 7.14-7.17 (m, 3 H), 7.61-7.64 (m, 2 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -42.59$ , -42.21, -40.33, -22.90; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  452 ( $M^+$ ), 395 ( $M^+ - t\text{Bu}$ )
- 5: Glasartiger Feststoff;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.01$  (s, 6 H), 0.22 (s, 6 H), 0.38 (s, 6 H), 0.43 (s, 6 H), 1.10 (s, 9 H), 7.14-7.17 (m, 3 H), 7.58-7.62 (m, 2 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -43.22$ , -41.73, -18.50; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  394 ( $M^+$ ), 337 ( $M^+ - t\text{Bu}$ )
- 6:  $F_p = 176^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.99$  (s, 9 H), 1.14 (s, 9 H), 1.55 (s, 18 H), 6.80-7.27 (m, 12 H), 7.05-8.16 (m, 8 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -8.02$ , 1.40, 9.11; MS (EI, 20 eV):  $m/z$  648 ( $M^+$ ), 591 ( $M^+ - t\text{Bu}$ )
- 7:  $F_p = 246^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.00$  (s, 9 H), 1.21 (s, 18 H), 7.04-7.24 (m, 9 H), 7.54-7.89 (m, 4 H), 8.02-8.05 (m, 2 H);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -37.33$ , -33.42; MS (EI, 20 eV):  $m/z$  486 ( $M^+$ ), 429 ( $M^+ - t\text{Bu}$ )

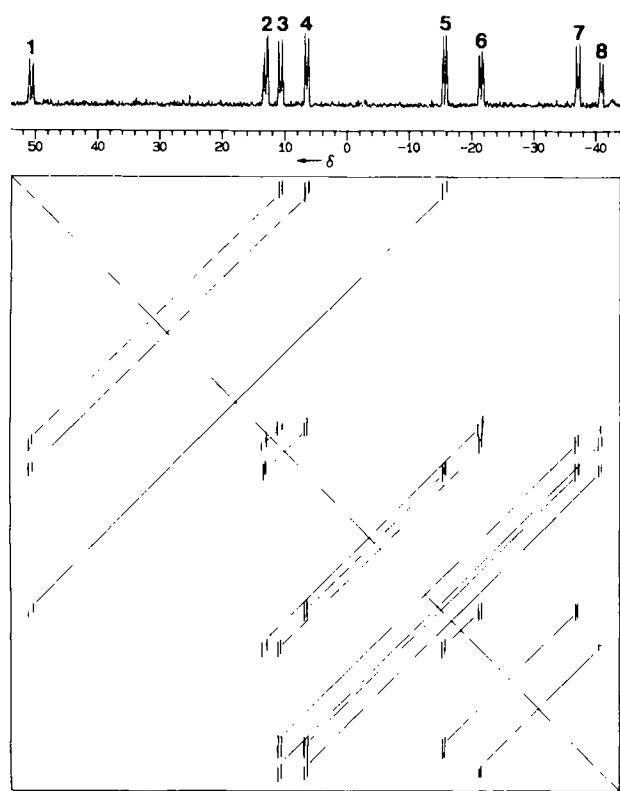


Abb. 1. 53.7MHz  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -2D-INEPT-INADEQUATE-Spektrum des Tetraacyclus **1a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und Projektion des 2D-Spektrums auf die  $F_2$ -Achse (oben). Durchgezogene Linien zwischen den Signalen entsprechen direkten Kopplungen ( $J$ ), gestrichelte Linien Fernkopplungen ( $J'$ ).

In gespannten Systemen wie **1** und **2** können die Kopplungen nicht mehr einfach durch die Zahlenwerte der Kopplungskonstanten unterschieden werden, da  $^1J$  kleiner als  $^2J$  sein kann. Inzwischen liegt umfangreiches Material über  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Fernkopplungen sowohl in spannungsfreien als auch in gespannten Systemen vor<sup>[8,9]</sup>. Ein Vergleich dieser Daten mit denen in den Tabellen 1 und 2 zeigt mehr oder weniger ähnliche Trends bei den  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ - und den  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Fernkopplungen auf, wobei in gespannten Systemen die Zahlenwerte der  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Wechselwirkungen wohl noch beachtlicher sind. Bemerkenswert ist besonders der Wert für  $^4J$  in **2**.

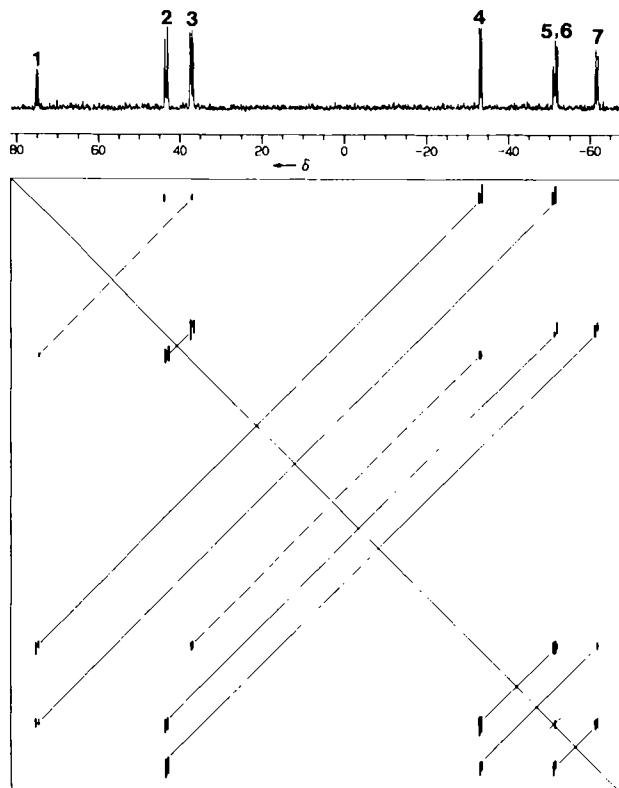


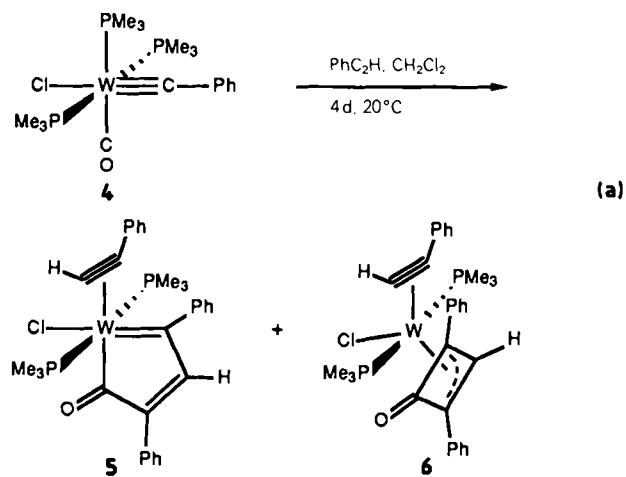
Abb. 2. 53.7MHz  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -2D-INEPT-INADEQUATE-Spektrum des Triacyclus **2** in  $\text{CDCl}_3$  ( $40^\circ\text{C}$ ) und Projektion des 2D-Spektrums auf die  $F_2$ -Achse (oben). Durchgezogene Linien zwischen den Signalen entsprechen direkten Kopplungen ( $J$ ), gestrichelte Linien Fernkopplungen ( $J'$ ).

Eingegangen am 5. Juli 1988 [Z 2849]

- [1] a) A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, Delft 1982, Kap. 5; b) W. E. Hull in W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson (Hrsg.): *Two-Dimensional NMR Spectroscopy. Applications for Chemists and Biochemists*, VCH Publishers, New York 1987, Kap. 2.  
 [2] Beispiele: a) A. Bax, S. P. Kempell, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 349; b) M. A. Phillipi, R. J. Wiersema, J. R. Brainard, R. E. London, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7333; c) R. Freeman, T. Frenkel, M. B. Rubin, *ibid.* **104** (1982) 5545.  
 [3] Alle Spektren wurden mit einem JEOL-JNM-GX-270-Spektrometer mit 2D-INEPT-INADEQUATE-Pulssequenzen und vollständiger Protonenentkopplung aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan angegeben. Die Pulsfolge zeigt die folgende Skizze:
- 
- The diagram shows the pulse sequence for 2D-INADEQUATE. It starts with a  $90^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , followed by a  $\tau_1$  delay. Then, a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$  is followed by a  $\tau_1$  delay. This is followed by an INEPT sequence: a  $90^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_1$  delay, a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_1$  delay, and a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ . This is followed by an INADEQUATE sequence: a  $90^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_2$  delay, a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_2$  delay, and a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ . The sequence ends with a  $90^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_3$  delay, a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ , a  $90^\circ$  pulse for  $^{29}\text{Si}$ , a  $\tau_3$  delay, and a  $180^\circ$  pulse for  $^1\text{H}$ . The final part of the sequence is labeled "Rauschentkopplung" (noise decoupling) with a  $2\tau_1$  delay. The entire sequence is labeled "Vorstellung" (polarization) and "INEPT" and "INADEQUATE".
- Anwendung der 1D-INEPT-INADEQUATE-Methode für  $^{13}\text{C}$ -Kerne: a) O. W. Sorensen, R. Freeman, T. Frenkel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 180; Anwendung von INEPT- und 1D-INEPT-INADEQUATE-Verfahren für  $^{29}\text{Si}$ -Kerne: b) T. A. Blanka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 193; c) H. B. Yokelson, J. Maxka, D. A. Siegel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4239; d) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *ibid.* **109** (1987) 4116; e) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *ibid.* **109** (1987) 6865.  
 [4] Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) Nr. 12.  
 [5] a) H. Marsmann in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer, New York 1981, S. 128; b) J. D. Kennedy, W. McFarlane in J. Mason (Hrsg.): *Mulinuclear NMR*, Plenum Press, New York 1987, S. 318.

- [6] Allgemeine Diskussion von  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten: J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972; Kap. 10.
- [7] Die von den Gutachtern geprüften Unterlagen für diese Beweisführung sind auf Anfrage bei S. Masamune erhältlich.
- [8] Übersichten: a) A. P. Marchand: *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1982, Kap. 4; b) J. L. Marshall: *Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1973, Kap. 3 und 5.
- [9] a) F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6021; b) J. L. Marshall, D. E. Miller, *ibid.* 95 (1973) 8305; c) D. Doddrell, I. Burfitt, J. B. Grutzner, M. Barfield, *ibid.* 96 (1974) 1241; d) M. Barfield, I. Burfitt, D. Doddrell, *ibid.* 97 (1975) 2631; e) M. Barfield, S. A. Conn, J. L. Marshall, D. E. Miller, *ibid.* 98 (1976) 6253; f) M. Stoecker, M. Klessinger, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 107; g) M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1; h) M. Barfield, J. L. Marshall, E. D. Canada, *ibid.* 102 (1980) 7; i) S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 14 (1980) 65; j) M. Klessinger, H. Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50; k) M. Klessinger, J.-H. Cho, *Angew. Chem.* 94 (1982) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 764; l) S. R. Walter, J. L. Marshall, C. R. McDaniel, E. D. Canada, M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4185; m) M. Barfield, S. R. Walter, *ibid.* 105 (1983) 4191; n) E. W. Della, P. E. Pigou, *ibid.* 106 (1984) 1085; o) E. W. Della, H. Gangodawila, P. E. Pigou, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 592.

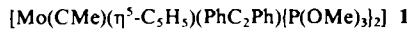
der orange Komplex **6** in 26 bzw. 13% Ausbeute isoliert wurden<sup>[10]</sup>. Die Struktur von **5** ist in Abbildung 1 ge-



## Verknüpfung von Alkylidin-, Carbonyl- und Alkinliganden an einem Wolframzentrum: Bildung eines Metallacyclopentadienons und eines $\eta^3$ -Oxocyclobutenykomplexes\*\*

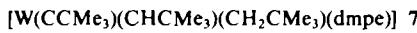
Von Andreas Mayr\*, Ken S. Lee und Bart Kahr

Die Reaktionen zwischen Verbindungen mit MC- und solchen mit CC-Dreifachbindung ergeben ein komplexes Muster. Alkylidinmetallkomplexe mit dem Metall in einer hohen Oxidationsstufe bilden mit Alkinen Metallacyclobutadiene, die in Richtung Alkinmetathese<sup>[1]</sup>, Insertion eines weiteren Alkins unter Bildung von Cyclopentadienylliganden<sup>[2]</sup> oder Umwandlung in einen Cyclopropenylmetallkomplex<sup>[3]</sup> aktiviert sein können. Von Alkylidinmetallkomplexen mit dem Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe ist folgendes bekannt: **1** wurde als Zwischenstufe der Bildung eines Cyclopropenylmetallkomplexes vorgeschlagen<sup>[4]</sup>; die Komplexe  $[\text{M}(\text{CR})\text{Br}(\text{CO})_4]$ <sup>[5]</sup> induzieren die Polymerisation von Alkinen ( $\text{M} = \text{W}$ )<sup>[6]</sup> oder reagieren mit  $\alpha,\omega$ -Diinen zu anellierten Phenolen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>[7]</sup>. Kürzlich haben wir über Hinweise auf Komplexe des Typs **2** und deren leichte Protonierung zu den Alkin(alkyldien)komplexen **3** berichtet<sup>[8]</sup>. Wir beschreiben nun die Reaktion eines Alkylidin(carbonyl)wolframkomplexes mit einem Alkin bei Abwesenheit von Protonenquellen, die zu einem neuartigen Metallacyclopentadienon und einem  $\eta^3$ -Oxocyclobutenykomplex führt.



Die Umsetzung von **4**<sup>[9]</sup> mit Phenylacetylen im Überschuss (15 Äquiv.) in Dichlormethan [Gl. (a)] lieferte ein Produktgemisch, aus dem der purpurne Komplex **5** und

zeigt<sup>[11]</sup>. Das Wolframzentrum, die vormaligen Alkylidin- und Carbonylliganden und ein Phenylacetylenmolekül sind zu einem Metallacyclopentadienon-Ring vereint. Die Bindungslängen im Ring deuten auf weitgehend lokalisierte  $\pi$ -Bindungen hin: Der W-C(1)-Abstand ist nahezu identisch mit der Länge der WC-Doppelbindung (1.97(2) Å) im verwandten Alkin(alkyldien)wolframkomplex **3**, Alkin =  $\text{Ph}_2\text{C}_2$ ; der W-C(8)-Abstand ist vergleichbar mit der W-CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>-Bindungslänge (2.258(9) Å) in **7**



(dmpe = Bis(dimethylphosphino)ethan)<sup>[12]</sup>; die C(9)-C(30)-Bindungslänge ist dem Standardwert für CC-Doppelbindungen (1.34 Å) sehr ähnlich, und der C(1)-C(30)- sowie der C(8)-C(9)-Abstand sind im Bereich von C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Einfachbindungslängen (1.48 Å). Weitgehend lokalisierte Doppelbindungen wurden auch in einem organischen Cyclopentadienon gefunden<sup>[13]</sup>, was die formale Analogie zu dem Metallacyclopentadienon-Ring in **5** stützt.

Der  $\eta^3$ -Oxocyclobutenykomplex **6** leitet sich formal aus **5** durch Ringverengung ab. Die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen bei  $\delta = 181.2$  (CO), 59.4 ( $J_{\text{CH}} = 195$  Hz; CH), 67.2 und 57.3 (CPh) werden den Ring-Kohlenstoffatomen des Oxocyclobutenylliganden zugeordnet. Die Signale für den Phenyl-

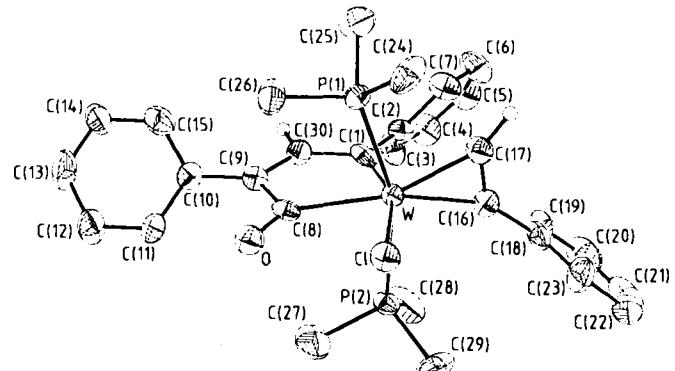


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: W-C(1) 2.00(1), W-C(8) 2.28(1), W-C(16) 2.05(1), W-C(17) 2.04(1), W-Cl 2.430(1), W-P(1) 2.508(3), W-P(2) 2.522(3), C(1)-C(30) 1.49(2), C(9)-C(30) 1.37(2), C(8)-C(9) 1.52(2), C(8)-O 1.23(1); C(1)-W-C(8) 76.0(4), W-C(1)-C(30) 119.8(7), C(1)-C(30)-C(9) 120(1), C(8)-C(9)-C(30) 110.1(9), W-C(8)-C(9) 113.9(7), C(1)-W-Cl 157.5(3), C(8)-W-Mitte von C(16) und C(17) 174.5, P(1)-W-P(2) 157.8(1); Diederwinkel der Ebenen W-C(1)-C(2) und W-C(16)-C(17) 92.2.

[\*] Prof. Dr. A. Mayr  
Department of Chemistry  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794 (USA)

K. S. Lee, B. Kahr  
Department of Chemistry  
Princeton University  
Princeton, NJ 08544 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8617472) gefördert.