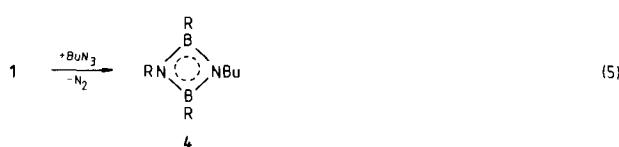


clische Delokalisierung des π -Elektronensystems trotz der Nichtplanarität des Gerüsts schließen. Die *t*Bu-Gruppen an B1, N und B1', N' ragen deutlich aus dem Ringgerüst nach „unten“ bzw. „oben“ hervor; dadurch wird die vom nicht ebenen Ringgerüst hervorgerufene pyramidale Verzerrung an jenen vier Ringatomen weitgehend ausgeglichen. – Bei der Bildung von **3** wird die C-O-Dreifachbindung bei -30°C geöffnet. Es liegt nahe, daß das Fe-Atom einer unbekannten Zwischenverbindung hierbei katalytisch mitwirkt.

Die glatte Reaktion des Carben-ähnlichen Moleküls CO legt nahe, daß Nitrene oder deren Vorstufen ähnlich reagieren. Wir haben deshalb **1** mit Butylazid umgesetzt und unter Abspaltung von N_2 in 65% Ausbeute das Diazadiboretidin **4** erhalten [Gl. (5)]. Die Konstitution von **4** ergibt sich



eindeutig aus den NMR- und Massenspektren^[8]. Die mit **4** verwandten Diazadiboretidine (*t*BuBN*t*Bu)₂ und (BuBN*t*Bu)₂ sind auch strukturell gut untersucht^[9]. Formal wird bei der Bildung von **4** das Nitren BuN von **1** boraboriert; in Wirklichkeit greift wohl zunächst eines der B-Atome von **1** am N1-Atom der N_3 -Gruppe an; als zweiter Schritt wären sowohl 1,1-Boraborierung als auch 1,3-Boraborierung der N_3 -Gruppe zu einem Sechsring mit nachfolgender Abspaltung von N_2 zu diskutieren. Gleichwohl entspricht das Produkt **4** dem hypothetischen ersten Intermediat in Gleichung (2).

CO und BuN₃ reagieren mit dem mit **1** vergleichbaren, aber offenkettigen Diboran(4) *t*Bu(Me₂N)B—B(NMe₂)₂*t*Bu nicht. Die Boraborierungstendenz von **1** hängt also mit dessen Dreiring-Struktur zusammen.

Arbeitsvorschriften

1,2,5,7,8,10-Hex-a-*tert*-butyl-4,9-dioxa-1,7-diaza-2,5,8,10-tetraboradispiro-[2.2.2.2]decan **2**: Durch eine Lösung von 0.62 g **1** in 50 mL Pentan wird 30 min bei -78°C CO geleitet. Es kristallisiert 0.50 g **2** (71%).
1,3,4,5,7,8-Hex-a-*tert*-butyl-2,6-dioxa-4,8-diaza-1,3,5,7-tetraboronaphthalin **3**: Eine Lösung von 1.04 g **1** und 0.98 g Fe(CO), in 60 mL Hexan wird 24 h bei -30°C bestrahlt (254 nm). Alle flüchtigen Anteile werden bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Aus Ether kristallisiert 0.40 g **3** (34%).
1-Butyl-2,3,4-tri-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin **4**: 0.80 g **1** und 0.39 g Butylazid werden bei 0°C in 10 mL Pentan vereint, und die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die destillative Aufarbeitung ergibt bei $70^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$ 0.70 g (65%) **4** als farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3912]

- [1] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.
- [2] **2**: NMR (CDCl_3 ; 25°C ; 60 MHz/TMS (^1H), 32.08 MHz/Et₂O—BF₃ (^{11}B), 67.88 MHz/TMS (^{13}C): $\delta(^1\text{H}) = 0.72, 1.12, 1.29$ (3s, 1:1:1; *t*Bu); $\delta(^{11}\text{B}) = 28.4, 48.1$ (2s, 1:1); $\delta(^{13}\text{C}) = 28.7, 28.9, 30.8$ (3q; Me von *t*Bu), 53.5 (s; C1 von NiBu); die beiden erfahrungsgemäß breiten BC- ^{13}C -Singulets sind nicht auffindbar. MS (70 eV): m/z 470 (M^+ , 68%), 413 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 70), 357 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$, 50), 301 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{C}_4\text{H}_8$, 100).
- [3] Einkristalle von **2** wurden aus Pentan erhalten; $a = 9.3161(18)$, $b = 9.666(2)$, $c = 10.7385(17)$ Å, $\alpha = 69.941(14)$, $\beta = 80.517(13)$, $\gamma = 62.474(13)^{\circ}$, $V = 805.5(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 0.969\text{ g cm}^{-3}$, P_{F}^1 (Nr. 2); Kristallgröße 0.12 × 0.25 × 0.13 mm³; $T = 155\text{ K}$; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$; 2113 unabhängige Reflexe, davon 1323 beobachtet mit $F_0 \leq 4.0\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 181 verfeinerte Parameter; $R = 0.071$, $R_w = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320105, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- [5] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown: *Borane Reagents*, Academic Press, London 1988, S. 239.
- [6] **3**: NMR (vgl. [2]): $\delta(^1\text{H}) = 0.99, 1.06, 1.14$ (3s, 1:1:1; 3 *t*Bu); $\delta(^{11}\text{B}) = 37.0, 46.3$ (2s, 1:1); $\delta(^{13}\text{C}) = 28.5, 29.0, 32.3$ (3q; Me von 3 *t*Bu), 55.3 (s; C1 von NiBu), 146.5 (s; BCN); weitere BC- ^{13}C -Singulets sind nicht auffindbar. MS (70 eV): m/z 470 (M^+ , 96%), 413 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 70), 357 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$, 50), 301 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{C}_4\text{H}_8$, 100).
- [7] Einkristalle von **3** wurden aus Pentan erhalten; $a = 8.164(2)$, $b = 19.25(5)$, $c = 10.190(5)$ Å, $\beta = 109.39(3)^{\circ}$, $V = 1510.6$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.033\text{ g cm}^{-3}$, P_{F}^1/c (Nr. 14); Kristallgröße 0.12 × 0.14 × 0.21 mm³; $T = 103\text{ K}$; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$; 1861 unabhängige Reflexe, davon 1348 beobachtet mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 190 verfeinerte Parameter; $R = 0.05$, $R_w = 0.063$. Weitere Einzelheiten siehe [3], CSD-320104.
- [8] **4**: NMR (vgl. [2]): $\delta(^1\text{H}) = 0.80 - 1.20$ (4H; C-CH₂-CH₂-C von Bu), 0.89 (t, 3H; CH₃ von Bu), 1.06 (s, 18H; 2 BtBu), 1.21 (s, 9H; NiBu), 2.99 (t, 2H; NCH₂); $\delta(^{11}\text{B}) = 42.7$; $\delta(^{13}\text{C}) = 14.3$ (q; C4 von Bu), 20.5 (t; C3 von Bu), 29.4 (q; C2 von BtBu), 34.4 (q; C2 von NiBu), 37.4 (t; C2 von Bu), 42.7 (t; C1 von Bu), 48.8 (s; C1 von NiBu); das BC- ^{13}C -Singulett ist nicht auffindbar. MS: m/z 278 (M^+ , 39%), 263 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 235 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 71), 221 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 36).
- [9] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205; P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089.

1,2-Dimethyl-1,2-disila-closododecaboran(12), das erste Silicium-Analogon eines *ortho*-Carborans **

Von Dietmar Seyerth*, Klaus Büchner, William S. Rees, Jr., und William M. Davis

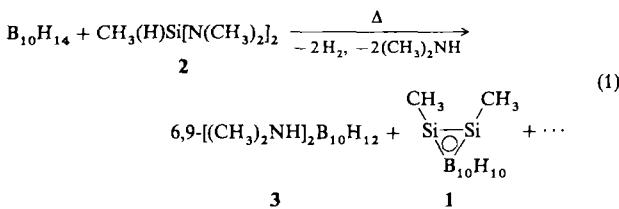
Seit ihrer erstmaligen Beschreibung im Jahre 1963^[11] werden ikosaedrische Carborane intensiv untersucht. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den Verbindungen, in denen die beiden Kohlenstoffatome vicinal angeordnet sind (*o*-Carborane). Bemerkenswerterweise gibt es in all den seither erschienenen Publikationen über diese Verbindungsklasse keine Beispiele für ikosaedrische Cluster, in denen die beiden monosubstituierten Kohlenstoffatome eines *o*-Carborans durch zwei monosubstituierte Silicium-, Germanium-, Zinn- oder Bleiatome ersetzt sind. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von 1,2-Dimethyl-1,2-disila-closododecaboran(12) (oder kurz „1,2-Dimethyl-*o*-silaboran“) **1**, dem ersten *o*-Carboran-Analogon der 4. Hauptgruppe. **1** ist auch aus einem anderen Grund von Interesse: es ist das erste Beispiel für ein *formales* Derivat eines Disilins (im vorliegenden Fall $\text{H}_3\text{CSi} \equiv \text{SiCH}_3$), einer bisher unbekannten Klasse ungesättigter Organosilicium-Verbindungen.

1,2-Dimethyl-*o*-silaboran **1** entstand in unerwarteter Reaktion beim Erhitzen einer Lösung von Decaboran(14) und Bis(dimethylamino)(methyl)silan **2** in Benzol unter Rückfluß. In einer früheren Arbeit^[12] war bei einem analogen Ansatz aus $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)]_2$ ein lineares Polymer, $[\text{6,9-(CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{B}_{10}\text{H}_{12}]_x$, entstanden, ein blaßgelbes, harziges Material, aus dessen Schmelze Fasern gezogen werden konnten und dessen Pyrolyse in einem Ammoniakstrom bei 1000°C in hoher Ausbeute Bornitrid mit einem Si-Gehalt von 2–4% ergab. Die Reaktion von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ mit **2** in siedendem Benzol oder Toluol führte dagegen zu einem Gemisch von zwei weißen Feststoffen, **1**

[*] Prof. Dr. D. Seyerth, Dr. K. Büchner, Dr. W. S. Rees, Jr., Dr. W. M. Davis
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom U. S. Office of Naval Research und durch die Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für K. B.) gefördert.

mit 15% Ausbeute (bezogen auf $B_{10}H_{14}$) und 6,9- $[(CH_3)_2NH]_2B_{10}H_{12}$ 3 mit 58% Ausbeute [Gl. (1)]. 1 konnte durch Sublimation bei 90 °C (0.01 Torr) gereinigt werden, die Ausbeute wurde nicht optimiert. 1 ist gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stabil.



Sehr langsame Kristallisation von 1 aus verdünnter Benzollösung bei 3 °C ergab stäbchenförmige Kristalle des 1:1-Solvans-Addukts $1 \cdot C_6H_6$, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde^[13]. Das *o*-Silaboran hat wie das *o*-Carboran eine leicht verzerrte ikosaedrische Struktur (Abb. 1). Die Si-Si-Bindung ist mit

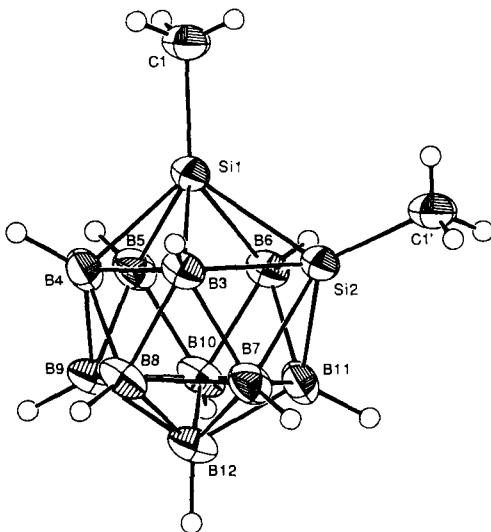


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP). Ellipsoide mit 35% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen thermischen Parametern. Aufgrund der Molekülsymmetrie gleichen die Abstände zu Si2 den entsprechenden zu Si1. Andere symmetrieverwandte Atome: C1 und C1'; B3 und B6; B4 und B11, B5 und B7; B8 und B10; B9 und B12. Ausgewählte Abstände [Å] (Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern): Si1-C1 1.827(3), B3-B4 1.848(5), Si1-Si2 2.308(2), B4-B5 1.859(5), Si1-B3 2.116(3), B4-B8 1.774(5), Si1-B4 2.018(3), B4-B9 1.765(5), Si1-B5 2.017(3), B5-B6 1.849(5), Si1-B6 2.113(4), B5-B9 1.769(5), B6-B10 1.771(4), B5-B10 1.765(5), B8-B12 1.782(5), B9-B12 1.775(8), B10-B12 1.784(5).

2.308(2) Å etwas kürzer als „normale“ Si-Si-Einfachbindungen ($\approx 2.33\text{--}2.34$ Å)^[4], aber deutlich länger als die bekannten Si-Si-Doppelbindungen^[5]. Zum Vergleich: die C-C-Bindungen in *o*-Carboranen (Mittelwert aus Röntgen- und Gasphasen-Elektronenbeugungsuntersuchungen: 1.655 Å^[6]) sind länger als der normale C(sp³)-C(sp³)-Abstand von 1.54 Å. Dies lässt sich mit dem größeren Durchmesser des Siliciumatoms (kovalenter Radius 1.18 Å; Kohlenstoffatom: 0.77 Å) erklären. Die Si-B-Bindungslängen in 1 (2.017(3), 2.018(3), 2.113(4) und 2.116(3) Å) kommen der Summe der kovalenten Radien von Si und B (2.07 Å, ausgehend von einem durchschnittlichen kovalenten Radius von 0.89 Å für Bor in *o*-Carboranen^[6]) sehr nahe. Diese Werte ähneln denen der Si-B-Bindungen in *commo*-3,3'-Si(3,1,2-SiC₂B₉H₁₁)₂, das ein einzelnes Siliciumatom – gebunden in

einem zwölffatomigen borhaltigen Cluster – enthält: 2.05(1) und 2.14(1) Å^[7].

Von 1 wurden die ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹B-NMR-Spektren aufgenommen^[8]. Das ¹¹B-NMR-Spektrum (160.367 MHz, [D₆]Aceton, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern) ist mit der 1,2-Disila-*clos*-dodecaboran(12)-Käfigstruktur vereinbar: es zeigt vier Doublets mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:2:4 bei $\delta = -11.2$ (d, $J = 147$ Hz, B9,12), -12.6 (d, $J = 144$ Hz, B8,10), -13.5 (d, $J = 152$ Hz, B3,6) und -14.5 (d, $J = 147$ Hz, B4,5,7,11). Die Zuordnungen gründen sich auf ein 2D-¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum. Das CH₃-Signal liegt im ¹H-NMR-Spektrum von 1 in C₆D₆ bei $\delta = 0.07$. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von 1 in C₆D₆ bei 50 °C zeigt ein Singulett bei $\delta = -37.77$, das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum, ebenfalls in C₆D₆, bei 40 °C ein Singulett bei $\delta = -12.80$. Die Hochfeldsignale in den ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren von 1 sind mit der gut dokumentierten Elektronenmangel-Natur von Bor-Käfigverbindungen in Einklang.

Die Verbindung 1 ist weniger stabil als *o*-Carborane. Sie schmilzt bei 201–203 °C (in einer abgeschmolzenen Kapillare) und zerstetzt sich unter Gasentwicklung oberhalb von 230 °C. Wird eine Lösung von 1 in wasserhaltigem Tetrahydrofuran mehrere Tage lang erhitzt, so findet keine Zersetzung statt. 1 ist stabil gegen einen Überschuss von CF₃CO₂H in THF bei Raumtemperatur und bleibt auch nach vierzehnständigem Erhitzen dieser THF-Lösung unter Rückfluß weitgehend unzerstört. Auch AlCl₃ in siedendem Benzol bewirkt keine Zersetzung. Durch alkoholische KOH-Lösung wird 1 bei Raumtemperatur in THF innerhalb von Minuten abgebaut, eine Lösung von Brom in Tetrachlormethan wird von 1 bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß vollständig entfärbt.

Nach der Isolierung von 1, dem ersten Beispiel für eine neue Klasse von Bor-Clusterverbindungen, ist wahrscheinlich, daß auch andere 1,2-R₂Si₂B₁₀H₁₀-Verbindungen hergestellt werden können. Auf ihre Chemie, gerade auch im Vergleich zur Reaktivität von *o*-Carboranen, darf man gespannt sein.

Arbeitsvorschrift

Unter Argon wurden zu 6.6 g (54.0 mmol) B₁₀H₁₄, gelöst in 120 mL trockenem Toluol, bei Raumtemperatur tropfenweise 7.1 g (53.7 mmol) 2 [9] gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat bei reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit je 100 mL heißem Benzol extrahiert. Filtration der Extrakte und Abkühlen auf 3 °C führte zur Abscheidung von 1.45 g 1 als amorphes weißes Pulver, das eine geringe Menge weißer Nadeln enthielt. Beim Eindampfen der restlichen Benzollösung erhielt man 0.6 g 3, das anhand seiner ¹H- und ¹¹B-NMR- und Massenspektren identifiziert wurde. Sublimation des während der Reaktion ausgefallenen Feststoffs bei 90 °C (0.01 Torr) ergab weitere 0.15 g 1. Der Sublimationsrückstand bestand aus 6.0 g 3. Die Gesamtausbeute an 3 betrug 6.6 g (58%), die an 1 1.60 g (15%, bezogen auf B₁₀H₁₄). Korrekte C,H,Si-Analyse, korrektes hochaufgelöstes Massenspektrum.

Eingegangen am 16. Februar 1990 [Z 3801]

[1] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Borverbindungen, Band 2 (1974), 6 (1975), 11 (1977), 12 (1977), und Kapitel im ersten und zweiten Ergänzungsband (1980–1983), Springer, Berlin. Siehe auch: R. N. Grimes: *Carboranes*, Academic Press, New York 1970, Kapitel 6, zit. Lit.

[2] D. Seydel, W. S. Rees, Jr., unveröffentlicht.

[3] 1 · C₆H₆ kristallisiert mit zweizähliger kristallographischer Symmetrie. Für jedes Molekül von 1 wurde ein Molekül Benzol auf zwei Lagen mit gleicher Besetzung gefunden; jede Lage hat die gleiche zweizählige kristallographische Symmetrie. Kristalldaten für 1 · C₆H₆: orthorhombisch, Raumgruppe Pccn (Nr. 56); $a = 10.081(1)$, $b = 10.666(8)$, $c = 16.130(5)$ Å, $V = 1734$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.052$ g cm⁻³, $F(000) = 592$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1.78$ cm⁻¹, 2291 gemessene, 2291 unabhängige Reflexe, davon 1050 beobachtet ($> 3\sigma(f)$), 89 Variable, $R = 0.044$, $R_w = 0.058$, Rigaku-AFC6R-Diffraktometer, MoK_α

($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54516, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

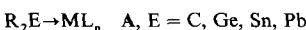
- [4] Typische Si-Si-Einfachbindungsängen: 2.340(9) Å in $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$; B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewis, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 401; 2.338(4) Å in *cyclo*-[($\text{CH}_3)_2\text{Si}]_6; H. L. Carrell, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B28* (1972) 1566.$
- [5] Si-Si-Doppelbindungsängen: 2.143(1) und 2.160(1) Å: M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* 3 (1984) 793; 2.140(9) Å: S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *ibid.* 3 (1984) 3330.
- [6] V. S. Mastryukov, L. V. Vil'kov, O. V. Dorofeeva, *J. Mol. Struct.* 24 (1975) 217.
- [7] W. S. Rees, Jr., D. M. Schubert, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5369.
- [8] NMR: (^1B): 160.37 und 96.235 MHz, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; (^1H): 300 MHz, TMS; (^{29}Si): 99.34 MHz, TMS; (^{13}C): 75.43 MHz, TMS. Wenn nicht anders angegeben, Meßtemperatur 25 °C.
- [9] S. S. Washburne, W. R. Peterson, Jr., *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 59.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silylen als Ligand in Gold(I)-chlorid-Komplexen**

Von Peter Jutzi* und Andreas Möhrke

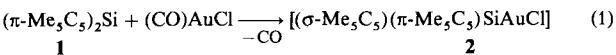
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der Entdeckung von Komplexen mit terminalen Carben-Liganden^[1] hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch die Homologen des Kohlenstoffs in ihrem zweiwertigen Zustand als Liganden an Übergangsmetalle zu binden. Den ersten Germylen-,^[2] Stannylen-,^[3] und Plumbylen-Komplexen^[4] folgten weitere Vertreter, so daß es sich hierbei mittlerweile um eine gut untersuchte und etablierte Verbindungsklasse (Typ A) handelt^[5].



Bisher waren jedoch alle Versuche vergeblich, den Carben-Komplexen analoge Silylen(Silandiyl)-Komplexe herzustellen^[6]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie von Decamethylsilicocen 1^[7] ist es uns nun gelungen, die erste Verbindung dieser Art zu synthetisieren.

Setzt man 1 in Toluol bei etwa -90 °C mit Carbonylgold(I)-chlorid um, so entsteht unter CO-Abspaltung in guter Ausbeute [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silandiyl]-goldchlorid 2 [Gl. (1)], welches als tief dunkelrotes Pulver



anfällt. Der Silylen-Komplex 2 ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in organischen aprotischen Solventien wie Toluol, Benzol oder Chloroform gut löslich. Die Struktur von 2 ist durch NMR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse zweifelsfrei gesichert.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren von 1 und 2 sind deutlich verschieden: während für 1

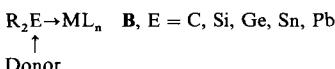
eine Resonanz bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = -398$) gefunden wird^[7], liegt das ^{29}Si -NMR-Signal für 2 bei $\delta = +82.8$ in einem Bereich, der für ungesättigte, niedrig koordinierte Siliciumverbindungen (Silaethene und Disilene) charakteristisch ist^[8].

Interessanterweise sind im Silylen-Komplex 2 die Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^*)-Liganden unterschiedlich an das Silicium-Atom koordiniert. Dies geht aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren hervor, die für das Vorliegen eines σ - und eines π -gebundenen Cp^* -Liganden sprechen. Für den σ -gebundenen Liganden beobachtet man drei verbreiterte Signale im Verhältnis 2:2:1, die bei tiefer Temperatur (-60 °C) deutlicher strukturiert sind. Dies ist charakteristisch für $\sigma\text{-Cp}^*$ -Systeme, die einer langsamen sigmatropen Umlagerung unterliegen^[9]. Für den π -gebundenen Cp^* -Liganden beobachtet man, wie erwartet, auch bei tiefer Temperatur nur ein Signal für alle Methylgruppen. Auch die ^{13}C -NMR-Daten von 2 bestätigen die beschriebenen Bindungsbeziehungen (siehe Experimentelles). Die exakte Haptizität von π -gebundenen Liganden läßt sich aus den NMR-Spektren im allgemeinen nicht ermitteln, jedoch ist in den strukturell ähnlichen Germylen-Komplexen $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)(\text{Cl})\text{GeW}(\text{CO})_5]$ und $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)\{\text{(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH}\}\text{GeW}(\text{CO})_5]$ röntgenographisch eine dihapto-Koordination der Cp^* -Liganden nachgewiesen worden^[10]. Modellberechnungen legen eine derartige Koordination auch für den $\pi\text{-Cp}^*$ -Liganden in 2 nahe.

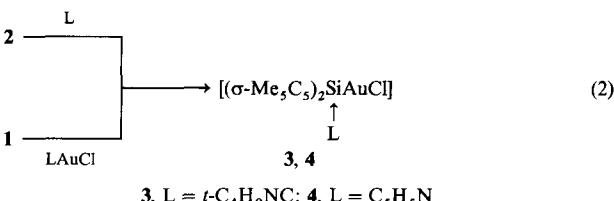
Die Bindungssituation in 2 entspricht qualitativ derjenigen in Carben-Komplexen vom Fischer-Typ. In letzteren wird das Elektronendefizit des Carben-Kohlenstoffs hauptsächlich durch Transfer von Elektronendichte aus den nicht-bindenden Orbitalen α -ständiger Heteroatome abgebaut. Im Silylen-Komplex 2 übernimmt ein π -Ligand die Rolle des Elektronenlieferanten.

Im Vergleich zu 1 sind in 2 die π -Bindungsanteile in der Cp^*Si -Einheit insgesamt deutlich reduziert. Es ist zu vermuten, daß das hieraus resultierende Elektronendefizit am Si-Atom durch Elektronenabzug vom Au-Atom im Sinne einer (d-p)- π -Rückbindung zumindest teilweise kompensiert wird.

Bei den Homologen des Kohlenstoffs ist die Tendenz zur irreversiblen Koordination eines Donor-Moleküls und damit zur Bildung von donorstabilisierten Komplexen des Typs B (Ylid-Komplexe) sehr ausgeprägt^[5]. In dieser Verbindungs Klasse gibt es nun auch Beispiele mit Silicium; gerade in letzter Zeit sind hier mehrere interessante und einfach zugängliche Komplexe bekannt geworden^[11].



Der Silylen-Komplex 2 läßt sich sehr leicht in Komplexe des Typs B überführen. So erhält man bei der Umsetzung von 2 mit *tert*-Butylisocyanid oder Pyridin die Verbindungen 3 bzw. 4. Diese Komplexe können auch direkt aus Decamethylsilicocen 1 hergestellt werden, wie die Reaktionen von 1 mit *tert*-Butylisocyanid- und Pyridingold(I)-chlorid zeigen [Gl. (2)].



[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. A. Möhrke
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[**] Nach den Nomenklaturregeln der IUPAC sollten Carben(CH_2)-Homologe die Endung -diyl tragen, also Silandiyl, Stannandiyl usw. Daneben haben sich aber auch die von Methylen abgeleiteten Bezeichnungen Silylen, Stannylen etc. in der chemischen Literatur eingebürgert.