

($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). 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.

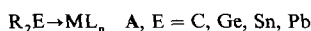
- [4] Typische Si-Si-Einfachbindungen: $2.340(9) \text{ \AA}$ in $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$: B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewis, *J. Mol. Struct.* **8** (1971) 401; $2.338(4) \text{ \AA}$ in *cyclo*- $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_6$: H. L. Carrell, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B28* (1972) 1566.
- [5] Si-Si-Doppelbindungen: $2.143(1)$ und $2.160(1) \text{ \AA}$: M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **3** (1984) 793; $2.140(9) \text{ \AA}$: S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *ibid.* **3** (1984) 3330.
- [6] V. S. Masyukov, L. V. Vilkov, 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: (^1H): 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

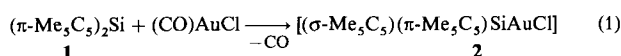
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

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 Gemylen-^[2], Stannylene-^[3] und Plumbylene-Komplexen^[4] folgten weitere Vertreter, so daß es sich hierbei mittlerweile um eine gut untersuchte und etablierte Verbindungs-klasse (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**

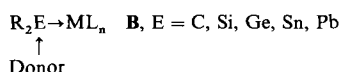
eine Resonanz bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = -398$) gefunden wird^[7], liegt das ^{29}Si -NMR-Signal für **2** bei $\delta = +82.8$ in einem Bereich, der für ungesättigte, niedrig koordinierte Siliciumverbindungen (Silaethene und Disilene) charakteristisch ist^[8].

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 Gemylen-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]. Modellbetrachtungen legen eine derartige Koordination auch für den $\pi\text{-Cp}^*$ -Liganden in **2** nahe.

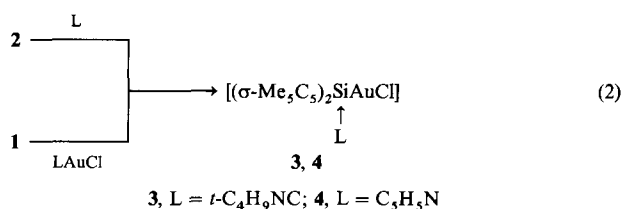
Die Bindungssituation in **2** entspricht qualitativ derjenigen in Carben-Komplexen vom Fischer-Typ. In letzteren wird das Elektronendefizit des Carben-Kohlenstoffs hauptsächlich durch Transfer von Elektronendichte aus den nichtbindenden Orbitalen α -ständiger Heteroatome abgebaut. Im Silylen-Komplex **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 Verbindungsklasse 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, Stannylene etc. in der chemischen Literatur eingebürgert.

Die in Form farbloser (3) oder brauner Kristalle (4) anfallenden Verbindungen sind spektroskopisch und analytisch eindeutig charakterisiert. Aus den ^1H -NMR-Spektren geht hervor, daß in 3 und 4 die Cp^* -Liganden σ -gebunden vorliegen und schneller fluktuieren als in 1. Durch die zusätzliche Koordination eines σ -Donor-Liganden kann offensichtlich auf die π -Koordination der Cp^* -Liganden verzichtet werden. Die ^{29}Si -NMR-Signale von 3 und 4 sind im Vergleich zu denen von 2 geringfügig nach höherem Feld verschoben und liegen im erwarteten Bereich^[12]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 3 spiegelt sich der elektrophile Charakter des Si-Atoms in einer signifikanten Tieffeld-Verschiebung für das Signal des Isocyanid-C-Atoms wider^[13].

Die Komplexe 2, 3 und 4 sind weitere anschauliche Beispiele dafür, daß in Verbindungen von niederwertigen Hauptgruppenelementen der Cp^* -Ligand durch Haptizitätswechsel ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$) je nach Bedarf genutzt werden kann. Darüber hinaus sorgt der voluminöse σ -gebundene Cp^* -Ligand auch für eine kinetische Stabilisierung^[14].

Experimentelles

2: Eine Lösung von 1.47 g (4.92 mmol) 1 in 20 mL Toluol wird bei -90°C unter Rühren mit einer Suspension von 1.28 g (4.92 mmol) Carbonylgold(I)-chlorid in 15 mL Toluol versetzt und 1 h gerührt. Die nun tiefrote Lösung wird auf etwa -20°C erwärmt, auf ca. 15 mL eingengt und langsam mit 15 mL *n*-Pentan versetzt; hierbei fällt 2 als tiefrotes Pulver aus, das mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 2.01 g (77%), $\text{Fp} = 88-90^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.25, 1.74, 1.79$ (s, breit, 3H:6H:6H, $\sigma\text{-C}_5\text{Me}_5$), 1.98 (s, 15H, $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$); ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 11.6, 14.6, 21.1$ (breit, $\sigma\text{-C}_5\text{Me}_5$), 59.2 (breit, „Allyl“- $\sigma\text{-C}_5\text{Me}_5$), 135.0, 136.5 (breit, „Vinyl“- $\sigma\text{-C}_5\text{Me}_5$), 13.7 (s, $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$), 127.4 (s, $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$); ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = +82.8$; MS (70 eV): m/z 530 [M^+ , 1%], 395 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$, 1], 233 [AuCl^+ , 7], 163 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Si}$, 100]; korrekte C,H,Cl-Analysen.

3, 4: a) aus 2: Zu 594 mg (1.12 mmol) 2 in 7 mL Toluol gibt man unter Rühren bei 0°C die äquimolare Menge an *tert*-Butylisocyanid oder Pyridin. Nach wenigen Sekunden (4) bzw. einigen Stunden (3) entfärbt sich die tiefrote Lösung. Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in *n*-Hexan, Filtration und Kristallisation führen zu farblosem 3 (80%) bzw. braunem 4 (36%). b) aus 1: Zu einer Lösung von 1.62 g (5.4 mmol) 1 in 10 mL Toluol gibt man bei 0°C eine Lösung aus 1.70 g (5.4 mmol) *tert*-Butylisocyanidgold(I)-chlorid oder 1.68 g (5.4 mmol) Pyridingold(I)-chlorid in 10 mL Toluol. Nach mehrstündigem Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, nimmt den Rückstand wiederum in Toluol auf, filtriert und isoliert 3 (78%) bzw. 4 (62%) durch Kristallisation bei etwa -60°C . Umkristallisation aus *n*-Hexan/Toluol (4/1) führt zu analysenreinen Produkten. 3: $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, -60°C): $\delta = 0.31$ (s, 9H, CMe_3), 1.87, 1.92, 1.96, 2.32, 2.54 (s, 6H:6H:6H:6H:6H, C_5Me_5); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, $+60^\circ\text{C}$): $\delta = 0.65$ (s, 9H, CMe_3), 1.93 (s, 30H, C_5Me_5); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.5$ (breit, C_5Me_5), 29.7 (CMe_3), 57.8 (CMe_3), 134.5 (sehr breit CMe_3), 165.0 (CN- CMe_3); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = +71.2$; IR (CsI): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2231, 2208$ (N \equiv C); korrekte C,H,N-Analysen; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 621 g mol^{-1} (ber. 614.1 g mol^{-1}). - 4: $\text{Fp} = 72-74^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.74$ (s, breit, 30H, CMe_5), 7.56, 7.90, 8.49 (m, 2H:2H:1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.6$ (breit, C_5Me_5), 65.7 („Allyl“- C_5Me_5), 125.9 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 135.8 (breit, „Vinyl“- C_5Me_5), 139.2, 150.0 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = +54.3$; korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 23. Januar 1990 [Z 3753]

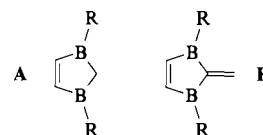
- [1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- [2] P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 684.
- [3] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 317.
- [4] J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2275.
- [5] W. Petz, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019.
- [6] Die Existenz bisher beschriebener donorfreier Silylen-Komplexe erscheint fragwürdig [5, 11].
- [7] P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blome, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1629.
- [8] T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 195; A. G. Brook, K. M. Baines, *ibid.* 25 (1986) 1.

- [9] P. Jutzi, *Chem. Rev.* 86 (1986) 983.
- [10] Eine η^2 -Koordination läßt sich nur für die Festkörper-Strukturen nachweisen. In Lösung beobachtet man schnell fluktuierende Cp^* -Ringe: P. Jutzi, B. Hampel, K. Stroppel, C. Krüger, K. Angermund, P. Hofmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2789; P. Jutzi, B. Hampel, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 19.
- [11] a) C. Zybilla, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; b) C. Zybilla, D. L. Wilkinson, C. Lewis, G. Müller, *Angew. Chem.* 101 (1989) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 203, zit. Lit.
- [12] Die Koordination eines σ -Donor-Moleküls sollte bei gleichzeitiger Aufgabe der π -(Cp^*)-Wechselwirkung die Elektronendichte am Silicium nur geringfügig verändern.
- [13] Vergleiche mit den ^{13}C -NMR-Werten im freien *tert*-Butylisocyanid ($\delta = 154.5$) und im Gold(I)-chlorid-Komplex ($\delta = 132.2$).
- [14] P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 123.

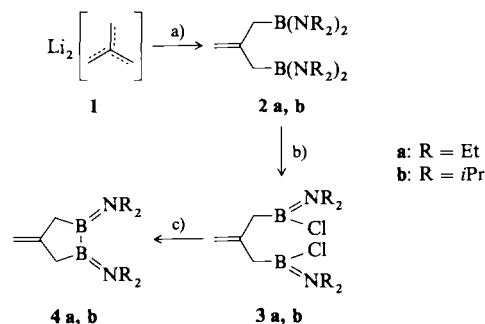
Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit benachbarten Boratomen: Derivate von 4-Methylen-1,2-diboracyclopentan, Dilithium-2,3-diboratafulven und 1,2-Dibora-3-cyclopenten **

Von Gerhard E. Herberich*, Christian Ganter, Lars Wesemann und Roland Boese

Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit nicht benachbarten Boratomen sind lange bekannt. So gibt es Derivate des 1,3-Dibora-4-cyclopentens **A**^[1] und des 2-Methylen-1,3-dibora-4-cyclopentens **B**^[2]. Ungesättigte C_3B_2 -Ringe mit benachbarten Boratomen waren dagegen bisher unzugänglich. Wir beschreiben hier erste Beispiele für diesen Verbindungstyp.



Zum Aufbau des C_3B_2 -Ringgerüsts gehen wir von $\text{Li}_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3]$ **1**^[3] aus und verwenden Syntheseschritte, die mit gesättigten Verbindungen wohlprobt sind (Schema 1). Die Borylierung mit $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$) liefert die Diborylisobutene **2a,b**, die mit HCl die Chlorboryl-Verbindungen **3a,b** ergeben^[4]; die nachfolgende B-B-Verknüpfung mit Na/K-Legierung in Hexan^[5] führt zu den 4-Methylen-1,2-diboracyclopentanen **4a,b**. Der alternative direkte Auf-



Schema 1. a) $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$, THF, 0°C ; b) HCl (Et_2O), -78°C ; c) $\text{NaK}_{2,8}$, Hexan, 20°C .

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dipl.-Chem. C. Ganter, Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 3-5, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.