

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

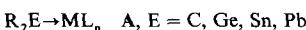
- [4] Typische Si-Si-Einfachbindungsängen: 2.340(9) Å in $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$; B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewis, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 401; 2.338(4) Å in *cyclo*-[($\text{CH}_3)_2\text{Si}]_6; H. L. Carrell, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B28* (1972) 1566.$
- [5] Si-Si-Doppelbindungsängen: 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

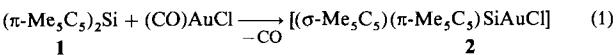
Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag gewidmet

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

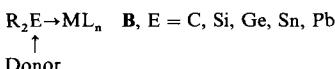
eine Resonanz bei ungewöhnlich hohem Feld ($\delta = -398$) gefunden wird^[7], liegt das ^{29}Si -NMR-Signal für 2 bei $\delta = +82.8$ in einem Bereich, der für ungesättigte, niedrig koordinierte Siliciumverbindungen (Silaethene und Disilene) charakteristisch ist^[8].

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.

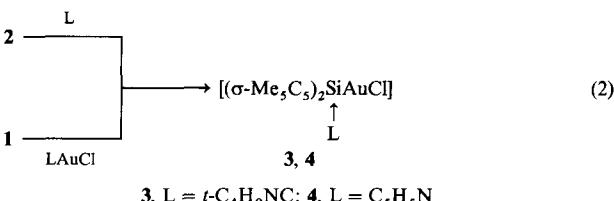
Die Bindungssituation in 2 entspricht qualitativ derjenigen in Carben-Komplexen vom Fischer-Typ. In letzteren wird das Elektronendefizit des Carben-Kohlenstoffs hauptsächlich durch Transfer von Elektronendichte aus den nicht-bindenden Orbitalen α -ständiger Heteroatome abgebaut. Im Silylen-Komplex 2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

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 fluktuiieren 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 eingeeigt 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.*); $^1\text{H-NMR}$ (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, 15 H, $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$); $^{13}\text{C-NMR}$ (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, $\pi\text{-C}_5\text{Me}_5$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = +82.8$; MS (70 eV): m/z 530 [M^{\oplus} , 1%], 395 [M^{\oplus} - C_5Me_5 , 1], 233 [AuCl^{\oplus} , 7], 163 [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Si}$, 100]; IR 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:** Fp = 110 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.54 (s, 9 H, CMe_3), 1.68 (breit, 30 H, C_5Me_5); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, –60 °C): δ = 0.31 (s, 9 H, CMe_3), 1.87, 1.92, 1.96, 2.32, 2.54 (s, 6 H; 6 H:6 H:6 H, C_5Me_5). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, +60 °C): δ = 0.65 (s, 9 H, CMe_3), 1.93 (s, 30 H, C_5Me_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 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); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = +71.2; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2231, 2208 ($\text{N}\equiv\text{C}$); korrekte C,H,N-Analysen; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 621 g mol^{−1} (ber. 614.1 g mol^{−1}). – **4:** Fp = 72–74 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.74 (s, breit, 30 H, CMe_3), 7.56, 7.90, 8.49 (m, 2H:2H:1H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 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 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ = +54.3; korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 23. Januar 1990 [Z 3753]

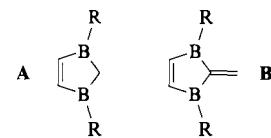
- [1] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
 - [2] P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 684.
 - [3] P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 317.
 - [4] J. 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. Blinks, 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 fluktuiierende Cp^* -Ringe: P. Jutzi, B. Hampel, K. Stroppel, C. Krüger, K. Angermann, 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. Zybille, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; b) C. Zybille, 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.

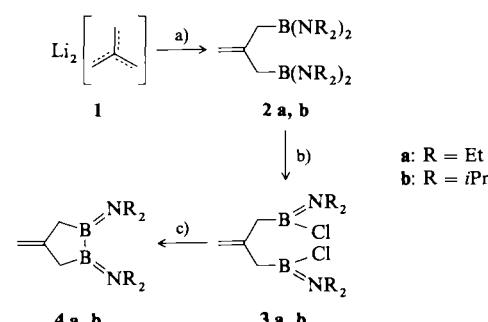
Ungesättigte C₃B₂-Ringe mit benachbarten Boratomen: Derivate von 4-Methylen-1,2-diboracyclopentan, Dilithium-2,3-diboratafulven und 1,2-Dibora-3-cyclopenten**

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 C₃B₂-Ringgerüsts gehen wir von Li₂[C(CH₂)₃] 1^[3] aus und verwenden Syntheseschritte, die mit gesättigten Verbindungen wohlerprobt sind (Schema 1). Die Borylierung mit ClB(NR₂)₂ (R = Et, iPr) 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 (Et₂O), -78 °C; c) 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.