

von 333.7 und 343.7 pm treten zwischen Te3 und den freien Br<sup>−</sup>-Ionen auf.

#### Arbeitsvorschrift

**2:** 2 g Te, 0.6 g WBr<sub>5</sub> und 0.6 g WOBr<sub>4</sub> werden in eine Glasampulle von 15 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser eingefüllt. Die Ampulle wird evakuiert, zugeschmolzen und so in einem Rohrrofen plaziert, daß ein Temperaturgefälle 230 → 210°C anliegt. **2** scheidet sich im Verlauf einiger Wochen an der kälteren Stelle in Form schwarzer, glänzender, nadel- und plattenförmiger Kristalle ab. Die Ausbeute beträgt etwa 80%. Stets werden geringe Mengen rotes WO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> gebildet, das sich zusammen mit den Kristallen von **2** niederschlägt, aber mechanisch leicht entfernt werden kann. An feuchter Luft hydrolyseren die Kristalle von **2** langsam.

Eingegangen am 19. April 1991 [Z 4584]

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 135108-07-5; Te, 13494-80-9; WOBr<sub>4</sub>, 13520-77-9; WBr<sub>5</sub>, 13470-11-6.

- [1] J. Beck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 293.
- [2] J. Beck, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 413.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **2**: Gitterkonstanten  $a = 2658.5(7)$ ,  $b = 841.6(3)$ ,  $c = 779.3(3)$  pm, orthorhombische Raumgruppe *Pcca*,  $Z = 4$ , 1291 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma(I)$  für 65 Parameter, numerische Absorptionskorrektur,  $R = 0.027$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55574, des Autors und des vollständigen Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [4] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 915.
- [5] W. Willing, U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 1425.
- [6] P. Klingelhöfer, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 542 (1986) 7.
- [7] U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 560 (1988) 95.
- [8] U. Patt-Siebel, A. Khabou, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 569 (1989) 91.
- [9] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [10] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2270.
- [11] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less Common. Met.* 95 (1983) 81.
- [12] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
- [13] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 112.
- [14] J. Bernstein, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4100.
- [15] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.

## Reduktion der kleinen Untereinheit der Ribonucleotid-Reductase mit Diimid: Beweise für die Bildung eines gemischvalenten Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Zentrums\*\*

Von Catherine Gerez, Jacques Gaillard, Jean-Marc Latour und Marc Fontecave \*

Dieisenzentren, die keine Häm-Struktur aufweisen, dienen in lebenden Organismen der reversiblen Sauerstoffbindung (Hämerythrin, Hr), der Sauerstoffaktivierung (Methan-Monoxygenase, MMO, und Ribonucleotid-Reductase, RR), sowie der Hydrolyse von Organophosphaten (Purpursäure-Phosphatase, PAP)<sup>[1]</sup>. Ribonucleotid-Reductase aus *E. coli* besteht aus zwei nicht identischen Untereinheiten, den Proteinen R1 und R2<sup>[2]</sup>. Protein R2 ist ein Homodimer, wobei jede Polypeptidkette ein Dieisen(III)-Zentrum komplexiert,

wie kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde<sup>[3]</sup>. Das Dieisen(III)-Zentrum von R2 hat die Funktion, die spezifische Einelektronenoxidation von Tyrosin 122 mit O<sub>2</sub> zu fördern<sup>[4]</sup>. Die Bildung des Tyrosylradikals ist Voraussetzung für ein aktives Enzym<sup>[2]</sup>.

Die charakteristischen Raman-Resonanzschwingungen des Proteins R2 lassen auf ein oxoverbrücktes Dieisenzentrum schließen<sup>[1]</sup>. Außerdem enthält das UV/VIS-Spektrum zwei Banden bei 370 und 325 nm, die durch einen Ladungstransfer von O<sup>2−</sup> zu Fe<sup>3+</sup> entstehen, sowie ein scharfes Maximum bei 410 nm, welches auf das Tyrosylradikal zurückzuführen ist<sup>[1]</sup>. Das Dieisenzentrum zeigt ebenfalls eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen-Ionen ( $J = -110 \text{ cm}^{-1}$  für  $H = -2JS_1S_2$ )<sup>[5]</sup>. Daher ist das Dieisen(III)-Zentrum EPR-inaktiv und das EPR-Spektrum des Proteins R2 zeigt ausschließlich das charakteristische Signal des Tyrosylradikals bei  $g = 2.0047$ <sup>[6]</sup>.

Im allgemeinen können Dieisenzentren noch in zwei weiteren Redoxzuständen, dem vollständig reduzierten Fe<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>-Zustand und dem EPR-aktiven gemischvalenten Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Zustand, vorliegen. Allerdings wurde im Fall des Proteins R2 nur der Fe<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>-Zustand beobachtet und charakterisiert<sup>[4a, 7, 8, 9]</sup>. Insbesondere enthält sein UV/VIS-Spektrum nicht die Banden bei 325, 370 und 410 nm. Daher ist die UV/VIS-Spektroskopie das geeignete Instrument, um die anaerobe Reduktion des Proteins R2 zum radikalfreien Fe<sup>II</sup>Fe<sup>II</sup>-Zustand des Proteins, der als reduziertes R2 bezeichnet wird<sup>[4a, 7, 8]</sup>, zu verfolgen.

In dieser Arbeit berichten wir, daß 1) Diimid ein sehr effektives Reduktionsmittel des Redoxzentrums des Proteins R2 ist und 2) der gemischvalente Zustand des Dieisenzentrums während dieser Reduktion EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Bei der Inkubation von Protein R2 (1 mg mL<sup>−1</sup>)<sup>[10]</sup> in einer spektrophotometrischen Kuvette mit Diimid, das während der in-situ-Hydrolyse von 4 mM Kaliumazodicarboxylat<sup>[11]</sup> bei pH 8.5 unter anaeroben Bedingungen entsteht, geht, wie im Spektrum der Lösung zu erkennen, der radikalische Fe<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup>-Zustand langsam zum reduzierten R2 über<sup>[4a, 5, 6]</sup>. Die Reaktion ist nach etwa zwei Stunden beendet (Daten nicht gezeigt). Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß Diimid Elektronen auf die Redoxzentren des Proteins R2, das Dieisenzentrum und auf das Tyrosylradikal übertragen kann. Wahrscheinlich ist die außerordentliche Effizienz der Reaktion auf das niedrige Redoxpotential, die Elektroneutralität und das geringe Volumen von Diimid zurückzuführen. Das aktive Zentrum befindet sich innerhalb des Proteins<sup>[3]</sup>, wo es vor negativ geladenen Reduktionsmitteln geschützt ist<sup>[7]</sup>.

Die Reaktion von 0.25 mM Protein R2 mit 6 mM Kaliumazodicarboxylat in 0.1 M entgastem Tris-Puffer, pH 8.5, wird in einem mit Argon durchspülten EPR-Röhrchen innerhalb eines Handschuhkastens durchgeführt, um anaerobe Bedingungen sicherzustellen. In regelmäßigen Abständen wird das Röhrchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das EPR-Spektrum bei niedrigen Temperaturen aufgenommen (4–10 K). Während die Intensität des charakteristischen EPR-Signals des Tyrosylradikals bei  $g = 2.00$  langsam abnimmt, erscheint ein neues schwaches Signal, bei dem sämtliche Resonanzlinien unterhalb  $g = 2$  liegen. Während der Reaktion kann kein Signal bis  $g \approx 16$  nachgewiesen werden. Solche EPR-Eigenschaften wurden kürzlich während der Reduktion von Protein R2 mit Dithionit beobachtet und reduziertem R2 zugeordnet<sup>[9]</sup>.

Abbildung 1 zeigt das neue EPR-Signal. Dieses Signal erreicht nach etwa einstündiger Reaktion seine maximale Intensität, wenn das Eisenzentrum und das Tyrosylradikal beinahe vollständig reduziert sind, wie die Amplitude des Si-

[\*] Prof. M. Fontecave, C. Gerez  
Université Joseph Fourier Chimie Recherche 301  
rue de la chimie Domaine Universitaire  
Saint-Martin d'Hères, BP 53X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)  
J. Gaillard, J.-M. Latour  
DSM/DRF, C.E.N.G.  
25, avenue des Martyrs, BP 85X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert (Projekte CNRS URA 332 und CNRS URA 1194).

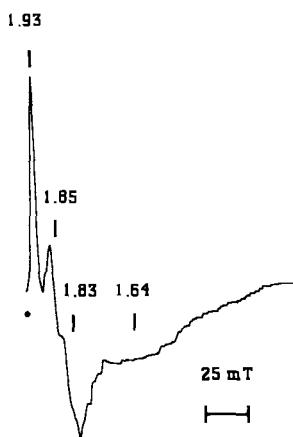


Abb. 1. EPR-Spektrum von R2 im gemischvalenten Zustand. Experimentelle Bedingungen: Temperatur: 5 K; Leistung: 20 mW; Amplitudenmodulation: 1.25 mT; Frequenzmodulation: 100 kHz; Resonanzfrequenz: 9223 MHz. Der Tieffeldeffekt (markiert mit \*) wird teilweise vom gesättigten Signal des restlichen Tyrosylradikals verursacht.

gnals des organischen Radikals anzeigt. Es besteht aus einer scharfen Resonanzlinie bei  $g_1 = 1.93$ , zwei sehr nahe beieinanderliegenden Linien bei  $g_2 = 1.85$  und  $g_3 = 1.83$  und einer breiten Komponente bei  $g_3 \approx 1.64$ . Wahrscheinlich stammt dieses Signal von der Überlagerung zweier rhombischer Signale mit geringfügig unterschiedlichen  $g$ -Werten, die eine Verdoppelung der Zentrallinie und die Verbreiterung der Hochfeldkomponente bewirkt. Wegen des letztgenannten Effekts und der Anwesenheit einer Restmenge des nicht reduzierten Tyrosylradikals kann die Intensität des  $g < 2$ -Signals nur mit begrenzter Genauigkeit quantifiziert werden. Wir schätzen aus der doppelten Integration dieses Signals, daß die entsprechende EPR-aktive Spezies 2–5% der gesamten Proteinkonzentration ausmacht. Es ist erwähnenswert, daß kein ähnliches  $g < 2$ -Signal nachweisbar ist, wenn Protein R2 mit 1,4-Dithio-L-threit bei pH-Werten > 7 reduziert wird<sup>[12]</sup>. Mit Dithionit in Gegenwart von Methylviologen mißlingt es ebenfalls, dieses Signal zu erzeugen<sup>[17]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß die entsprechende Spezies extrem instabil ist.

Luftzufuhr führt zu einem sofortigen Anstieg des  $g = 2.00$ -Signals und zum Verschwinden des  $g < 2$ -Signals. Die Regeneration des Tyrosylradikals bestätigt, daß während der anaeroben Stufe reduziertes R2 entsteht<sup>[4, 7-9]</sup>. Die Bildung des Radikals verläuft allerdings nicht vollständig (60% Ausbeute), wahrscheinlich weil Diimid teilweise endogenes Eisen mobilisiert, wie der signifikante Anstieg des  $g \approx 4.3$ -Signals nahelegt. Die Instabilität von Fe<sup>II</sup> in R2 ist gut dokumentiert<sup>[8]</sup>. Wir haben auch überprüft, ob das Protein R2 bei längerer Inkubation mit Diimid denaturiert wird. Dies ist nicht der Fall, da sich nach Chelatisierung des Eisens mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonat und Freisetzung in Gegenwart von Fe<sup>II</sup> und Ascorbat<sup>[7]</sup> Diimid-behandeltes R2 vollständig reaktivieren läßt, wie aus den EPR-Spektren folgt.

Das neue Signal ähnelt den bereits früher für die beiden gemischtvalenten  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zustände des Hämerythrins ( $g$ -Werte von 1.95, 1.72, 1.57 und 1.96, 1.88, 1.66), der Methan-Monooxygenase ( $g = 1.95, 1.88, 1.78$ ) und der Purpursäure-Phosphatase ( $g = 1.93, 1.72, 1.56$ ) beschriebenen Signalen<sup>[1, 13, 14]</sup>. Auch ein synthetischer zweikerner Eisen-Komplex, der eine  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheit enthält, hat ähnliche  $S = 1/2$ -EPR-Eigenschaften, die von der antiferromagnetischen Wechselwirkung eines Paares von high-spin- $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen herrühren<sup>[15]</sup>. Das  $S = 1/2$ -EPR-Spektrum in Abbildung 1 lässt darauf schließen, daß während der Reduk-

tion von R2 mit Diimid ein gemischtvalenter Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Zustand gebildet wird.

Obwohl die  $g$ -Werte gemischtvaleenter Zustände von Proteinen mit Dieisenzentren im gleichen Bereich liegen und damit den ähnlichen Bau dieser Zentren bestätigen, sind die beobachteten Differenzen dennoch signifikant. Sie reflektieren Verzerrungen an der  $\text{Fe}^{II}$ -Position sowie geringe Änderungen der relativen Größen der Austausch- und Nullfeld-Aufspaltungsparameter<sup>[16]</sup>. Es ist daher bemerkenswert, daß der gemischtvaleente Zustand von R2 ein EPR-Spektrum ergibt, das stark an das von (Semi-MetHr)<sub>R</sub>, den gemischtvaleenten Zustand, der durch Einelektronenreduktion des Met-hämerythrins<sup>[1, 17]</sup> entsteht, erinnert. Dies legt den Schluß nahe, daß die beiden Eisenatome nur schwach antiferromagnetisch koppeln, was wiederum darauf schließen läßt, daß die Oxobrücke während der Reduktion von R2 in eine Hydroxobrücke umgewandelt wird<sup>[16-19]</sup>. Da  $\text{Fe}^{2+}$  in (Semi-MetHr)<sub>R</sub> sechsfach koordiniert ist, tritt im gemischtvaleenten Zustand von R2 wahrscheinlich eine ähnliche Geometrie auf.

Die Verdoppelung des Signals könnte von einer dipolaren Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Zentrum und dem restlichen Tyrosylradikal stammen, sofern es sich in der gleichen Polypeptidkette befindet. Allerdings würde dies auch zu einer Aufspaltung des  $g = 2.00$ -Signals führen. Da keine Veränderung der Position oder der Breite dieses Signals beobachtet werden konnte, ist diese Hypothese auszuschließen. Wir gehen daher davon aus, daß die Verdopplung des Signals mit der Asymmetrie des Dieisenzentrums zusammenhängt. Die Anwesenheit zweier unterschiedlich umgebener Eisen-Ionen<sup>[3]</sup> könnte die Entstehung von zwei geringfügig verschiedenen gemischtvaleenten Dieisenzentren erklären, wie sie für Semimethämerythrine gefunden wurden<sup>[17, 18]</sup>.

Wie bereits erwähnt, zeigt das mit Dithionit reduzierte R2 ein EPR-Signal bei  $g \approx 16^{[19]}$ . Im Gegensatz dazu ist das Dieisenzentrum, welches während der Reduktion von R2 mit Diimid gebildet wird, EPR-inaktiv. Diese Situation erinnert an Desoxyhämerythrin, bei dem die Erzeugung eines analogen Tieffeldsignals ( $g \approx 13$ ) von dem an die freie Koordinationsstelle gebundenen Liganden abhängig ist<sup>[20]</sup>. Man könnte daher annehmen, daß die Koordination von Diimid an das Dieisen(II)-Zentrum von reduziertem R2 dieses EPR-inaktiv macht. Eine derartige Koordination würde auch die Stabilisierung des gemischtvalenten Zustands erklären. Wir untersuchen zur Zeit die Möglichkeit einer solchen Bindung an die Ribonucleotid-Reductase.

Eingegangen am 9. April 1991 [Z 4560]

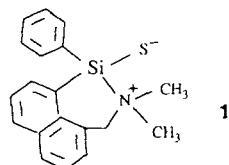
- [1] J. Sanders-Loehr in T. M. Loehr (Hrsg.): *Iron Carriers and Iron Proteins*, VCH Publishers, New York 1989, S. 373.
  - [2] P. Reichard, *Annu. Rev. Biochem.* **57** (1988) 349.
  - [3] P. Nordlund, H. Eklund, B. M. Sjöberg, *Nature (London)* **345** (1990) 593.
  - [4] a) M. Fontecave, R. Eliasson, P. Reichard, *J. Biol. Chem.* **264** (1989) 9164; b) M. Fontecave, C. Gerez, M. Atta, A. Jeunet, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **168** (1990) 659.
  - [5] L. Petersson, A. Gräslund, A. Ehrenberg, B. M. Sjöberg, P. Reichard, *J. Biol. Chem.* **255** (1980) 6706.
  - [6] Zusätzlich wird ein schwaches Signal bei  $g = 4.3$  beobachtet, das auf die in Standardpräparaten des Proteins unvermeidliche Anwesenheit von unspezifisch gebundenem Eisen hinweist.
  - [7] M. Sahlin, A. Gräslund, L. Petersson, A. Ehrenberg, B. M. Sjöberg, *Biochemistry* **28** (1989) 2618.
  - [8] M. Fontecave, C. Gerez, D. Mansuy, P. Reichard, *J. Biol. Chem.* **265** (1990) 10919.
  - [9] J. B. Lynch, C. Juarez-Garcia, E. Munck, L. Que, *J. Biol. Chem.* **264** (1989) 8091.
  - [10] Protein R2 wurde aus einem überproduzierenden Stamm von *E. coli* hergestellt: B. M. Sjöberg, S. Hahne, M. Karlsson, H. Jörnwall, M. Göransson, B. E. Uhlin, *J. Biol. Chem.* **261** (1986) 5658.

- [11] a) J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 271 (1892) 127; b) W. G. Hanstein, J. B. Lett, C. E. McKenna, T. G. Traylor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 58 (1967) 1314.  
 [12] Die Reaktion wurde wie für Diimid beschrieben durchgeführt. Statt Diimid wurde jedoch 10–20 mm 1,4-Dithio-L-threit verwendet.  
 [13] L. Que, Jr., R. C. Scarrow: *Metal Clusters in Proteins (ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 152.  
 [14] M. P. Woodland, D. S. Patil, R. Cammack, H. Dalton, *Biochim. Biophys. Acta* 873 (1986) 237.  
 [15] J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chandhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.  
 [16] P. Bertrand, B. Giugliarelli, C. More, *Nuov. J. Chim.* 15 (1991), im Druck.  
 [17] L. L. Pearce, D. M. Kurtz, Jr., Y. M. Xia, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7286.  
 [18] J. M. Mc Cormick, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2005.  
 [19] M. J. Maroney, D. M. Kurtz, Jr., J. M. Nocek, L. L. Pearce, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6871.  
 [20] R. C. Reem, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1216.

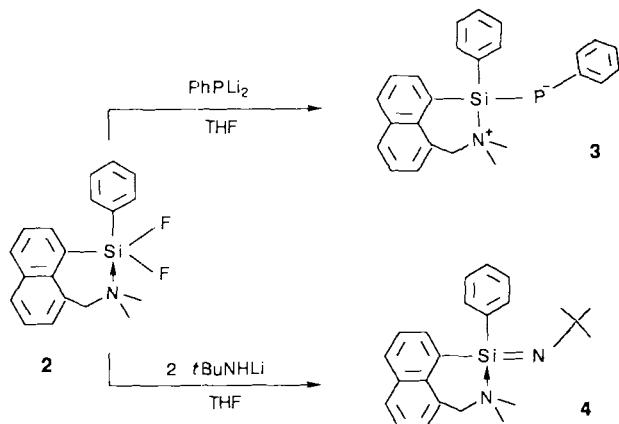
## Intramolekulare Basenstabilisierung von Si=N- und Si=P-Verbindungen und verwandten Silandiyl-Übergangsmetallkomplexen

Von Robert Corriu\*, Gérard Lanneau und Christian Priou

Die Koordination von Lewis-Basen ist eine effiziente Methode zur Stabilisierung ungesättigter Silicium- oder Germaniumverbindungen<sup>[1]</sup>. Die durch intramolekulare Koordination eines Aminonaphthylsubstituenten stabilisierte Verbindung **1** beispielsweise liegt als Zwitterion vor<sup>[2]</sup>.



Wir beschreiben nun die analogen Siliciumverbindungen **3** und **4**, die auf dieselbe Weise intramolekular stabilisiert werden und in denen das Siliciumatom direkt an Stickstoff oder Phosphor gebunden ist sowie die beiden Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe **6** und **7**.



[\*] Prof. Dr. R. Corriu, Dr. G. Lanneau, Dr. C. Priou  
 Laboratoire des Précurseurs Organométalliques de Matériaux  
 URA 1097  
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc-Cassé 007  
 Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05 (Frankreich)

Das Silaphosphhen **3** wird über eine Kupplungsreaktion des Aminonaphthyl(disfluorophenyl)silans **2** mit PhPLi<sub>2</sub> erhalten. In Lösung liegt **3** nach <sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen Befunden als Mischung zweier Diastereomere **3a** und **3b** im Verhältnis 2:1 vor, die sich in der Orientierung der Phenylgruppe am Phosphor unterscheiden. Das Isomer **3a** kann durch Kristallisation aus Aceton abgetrennt werden. In Chloroform stellt sich das Isomerengleichgewicht innerhalb von ca. 1 h ein.

Die NMR-Daten von **3** zeigen einige Besonderheiten, die auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse schließen lassen (Tabelle 1). Zum Vergleich wurden die von Bickelhaupt et al.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Parameter von **1**–**7** [a] und verwandten Verbindungen.

Verb.	$\delta(^1\text{H})$ [b]	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [b]	$\delta(^{29}\text{Si})$	$\delta(^{31}\text{P})$ [J(Si,P)]	Lit.
<b>1</b>	2.50, 2.70 3.5–3.6 (m)	44.3, 46.0 64.3	21.5		[2]
<b>2</b>	1.95 4.10	39.3 (s) 57.6	–78.6 (t, J(Si,F) 253 Hz)		
<b>3a</b>	2.74 (s) 3.5–3.6 (m)	39.59 26.45 (d, J(C,P) = 5.4 Hz) [c]	–2.7 –97.2 (d, J(C,P) = 15.4 Hz) [c]		[9.2 Hz]
<b>3b</b>	2.26 (s) 3.5–3.8 (m)	40.1 (br) 25.60 (d, J(C,P) 15.6 Hz) [c]	–6.4 –116.5 [24.1 Hz]		
<b>4</b>	2.10 4.10	44.3 62.5	–9.6		
<b>5</b>	1.88 3.92	43.4 65.3	–55.7 (t, J(Si,F) = 222 Hz)		[6]
<b>6</b>		50.3, 51.4 68.3	+101.1		
<b>7</b>		45.0, 48.0 65.9	+124.0		
$\text{R}^1\text{R}^2\text{SiPR}^3$ [d]			+198.8 [153 Hz]	+69.0 [3]	
$\text{R}^3\text{SiPR}^4$ [e]			+151.2 [149 Hz]	136.0	[4]

[a] Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . [b] Die  $\delta(^1\text{H})$ - und  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von **1**–**7** beziehen sich in der jeweils ersten Zeile auf die  $\text{NMe}_2$ - und in der zweiten Zeile auf die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe. [c] Zuordnung des Dubletts aufgrund der C-P-Fernkopplungskonstanten. [d]  $\text{R}^1 = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\text{R}^3 = 2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ . [e]  $\text{R}^4 = 2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

für zwei sterisch abgeschirmte basenfreie Silaphosphene erhaltenen Werte mit aufgeführt<sup>[3]</sup>. Die von Bickelhaupt et al.<sup>[4]</sup> für basenfreie Silaphosphene beobachteten <sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-Signale erscheinen bei sehr tiefem Feld ( $\delta$ -Werte von +70 bis +136 bzw. von +150 bis +200 mit großen Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{PSi}} = 130$ –150 Hz)) und sind ein Beleg für stark entschirmte P- und Si-Atome. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Signale für **3a** und **3b** liegen aufgrund einer durch die Koordination von Stickstoff an Silicium hervorgerufenen Hochfeldverschiebung bei  $\delta = -2.7$  bzw.  $-6.4$ . Der zwitterionische Charakter der diastereomeren Silaphosphene **3a** und **3b** kommt durch sehr stark hochfeldverschobene <sup>31</sup>P-NMR-Signale zum Ausdruck ( $\delta = -97.2$  bzw.  $-116.5$ ,  $^1J_{\text{PSi}} = 9.2$  bzw. 24.1 Hz), die mit einer „Phosphid“-Struktur in Einklang stehen. Die beobachteten <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplungskonstanten (5–15 Hz) der direkt an Stickstoff gebundenen Methyl-C-Atome stimmen ebenfalls mit einer partiellen Si-N-Bindung überein.

Das Silainim **4** wird analog und in hoher Ausbeute durch Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten  $t\text{BuNHLi}$  erhalten (Schema 1 b). Das zweite Äquivalent  $t\text{BuNHLi}$  dient zur Metallierung des Aminofluorsilyl-Intermediats, das NMR-