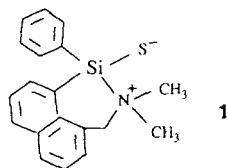


- [11] a) J. Thiele, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 271 (1892) 127; b) W. G. Hanstein, J. B. Lett, C. E. McKenna, T. G. Traylor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58 (1967) 1314.  
 [12] Die Reaktion wurde wie für Diimid beschrieben durchgeführt. Statt Diimid wurde jedoch 10–20 mm 1,4-Dithio-L-threit verwendet.  
 [13] L. Que, Jr., R. C. Searrow: *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. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.  
 [16] P. Bertrand, B. Guigliarelli, 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. McCormick, 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.

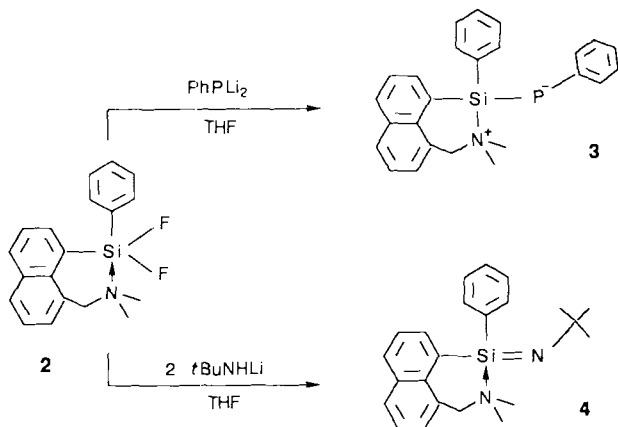
## Intramolekulare Basenstabilisierung von Si=N- und Si=P-Verbindungen und verwandten Silandiyl-Übergangsmetallkomplexen

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-Case 007  
 Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 05 (Frankreich)

Das Silaphosphen **3** wird über eine Kupplungsreaktion des Aminonaphthyl(difluor)phenylsilans **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 Isomergleichgewicht 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 (d, J(C,P) = 5.4 Hz) [c] 26.45 (d, J(C,P) = 15.4 Hz) [c]	– 2.7	– 97.2 [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		
R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> SiPR <sup>3</sup> [d]			+ 198.8	+ 69.0 [153 Hz] [3]	
R <sup>3</sup> SiPR <sup>4</sup> [e]			+ 151.2	136.0 [149 Hz] [4]	

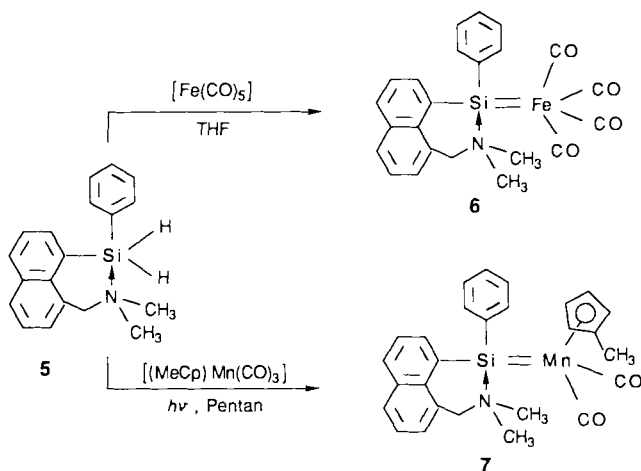
[a] Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. [b] Die  $\delta(^1\text{H})$ - und  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von **1–7** beziehen sich in der jeweils ersten Zeile auf die NMe<sub>2</sub>- und in der zweiten Zeile auf die CH<sub>2</sub>N-Gruppe. [c] Zuordnung des Dubletts aufgrund der C-P-Fernkopplungskonstanten.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

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 (<sup>1</sup>J<sub>PSi</sub> = 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, <sup>1</sup>J<sub>PSi</sub> = 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 Silaimin **4** wird analog und in hoher Ausbeute durch Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten *t*BuNHLi erhalten (Schema 1b). Das zweite Äquivalent *t*BuNHLi dient zur Metallierung des Aminofluorsilyl-Intermediats, das NMR-

spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann. Das Nebenprodukt *tert*-Butylamin wird im Vakuum entfernt, das aminfreie Silaimin **4** kann zur weiteren Reinigung destilliert werden ( $K_p = 175^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$ ), eine Dimerisierung tritt nicht ein. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird über den gesamten Temperaturbereich nur ein Signal bei  $\delta = -9.6$  gefunden. Dies läßt zunächst an die bevorzugte Bildung eines Diastereomers denken<sup>[3]</sup>. Eine andere Möglichkeit wäre, daß sich die beiden Diastereomere aufgrund einer auf der NMR-Zeitskala äußerst raschen Inversion am Imin-N-Atom der Beobachtung entziehen, was bei den Si-P-Derivaten **3a** und **3b** naturgemäß nicht der Fall ist.

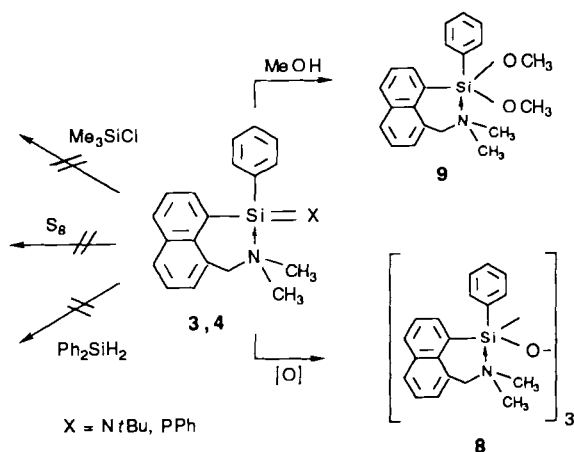
Die Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe **6** und **7** sind über eine Kupplungsreaktion des fünffach koordinierten Silans **5** unter Wasserstoffabspaltung leicht zugänglich. Im Falle von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  läuft die Reaktion in THF bei Raumtemperatur glatt ab, wobei innerhalb einer Stunde nahezu quantitativ **6** gebildet wird. Im Falle von „Methylcymantren“,  $[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3]$  ( $\text{MeCp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ), muß in THF oder Pentan bestahlt werden, um die Reaktion in Gang zu setzen. **7** kann aus Aceton umkristallisiert werden.



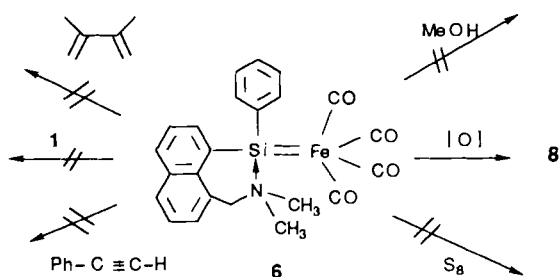
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** zeigen im gesamten Temperaturbereich breite Signale. Wie schon für das Silathion **1** ( $\delta(^{13}\text{C}_{\text{NMe}_2}) = 46.0, 44.3$ ) beobachtet wurde, treten auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** und **7** je zwei Signale für die diastereotop koordinierte  $\text{NMe}_2$ -Gruppe auf. Diese Resonanzsignale ( $\delta = 51.4, 50.3$  bzw.  $48.0, 45.0$ ) sind verglichen mit denen der Stammverbindung **5** ( $\delta = 43.4$ ) entschirmt. Für die fluktuierenden CO-Liganden wird in der sterisch ungehinderten Verbindung **6** nur ein Signal gefunden ( $\delta = +217$ ). Aufgrund des sterisch anspruchsvolleren MeCp-Liganden können beide CO-Liganden in **7** unterschieden werden ( $\delta = +234.1, +237.0$ ). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ist die Methode der Wahl zur Charakterisierung dieser niederkordinierten Siliciumverbindungen. Die Lagen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Silandiylkomplexe **6** und **7** ( $\delta = +101.1$  bzw.  $+124.0$ ) sind vergleichbar mit der eines basenstabilisierten Diarylsilandiyl-Übergangsmetallkomplexes<sup>[8]</sup>. Das Fehlen von Si-H-Bindungen in den Komplexen kann mit Hilfe von Polarisations-Transfer-Techniken (DEPT, INEPT) bewiesen werden<sup>[9]</sup>. Ein Silandiylkomplex mit reversibler intramolekularer Basenstabilisierung wird von Zybail et al. in der nachfolgenden Zuschrift beschrieben<sup>[10]</sup>.

Genau wie das durch intramolekulare Koordination stabilisierte Si-S-Doppelbindungssystem **1** sind die Verbindungen **3** und **4** inert gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen,

$\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{S}_8$  und Aceton. Dagegen sind sie extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, wobei trimere Siloxane des Typs **8** gebildet werden<sup>[2]</sup>. Mit Methanol im Überschuß reagieren sie zum Dimethoxysilan **9**<sup>[2]</sup>.



Nach ersten Ergebnissen reagiert der terminale Silandiylkomplex **6** nicht mit Alkoholen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Andere Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe verhalten sich ähnlich<sup>[8]</sup>. In Gegenwart von Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit geht **6** augenblicklich in das Siloxan **8** über. Der Versuch, über eine Austauschreaktion mit dem



Silathion **1** ein Disilen zu erhalten, war bisher trotz der großen Schwefelaffinität des Eisens erfolglos. Derzeit wird untersucht, ob sich diese Verbindungen als Silandiylquellen für weitere Umsetzungen eignen.

#### Experimentelles

**2:** Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium (40 mL, 0.1 mol) in Hexan wird zu 1-Dimethylaminomethylnaphthalin (18.3 g, 0.098 mol) in Et<sub>2</sub>O (100 mL) gegeben. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird die burgunderrote Lösung innerhalb einer Stunde zu Phenyltrifluorsilan (16.4 g, 0.1 mol) getropft, wobei ein weißer Niederschlag (**2**) entsteht. **2** wird abfiltriert und aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert.  $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 16.3 g (50%). -  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 1.95$  (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.10 (s, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 7–8.6 (m, 11H; Ar-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 39.3$  ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 57.6 ( $\text{CH}_2$ ), 117–133 (Ar-C);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (49.69 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = -78.6$  (t,  $J(\text{Si}, \text{F}) = 253\text{ Hz}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$  int.):  $\delta = +9.7$ . MS (EI, 70 eV)  $m/z$  326 ( $M^+ - 1$ , 7%). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si).

**3:** Eine frisch aus Phenylphosphan (2.05 g, 18.6 mmol) in THF (50 mL) und *n*-Butyllithium (39 mmol, 2.0 M in Hexan) hergestellte gelbe Lösung von Dilithiumphenylphosphid wird unter Rühren bei  $-18^\circ\text{C}$  zu einer Lösung des Difluorsilans **2** (6.99 g, 18.6 mmol) in THF (50 mL) gegeben. Nach 12 h bei  $25^\circ\text{C}$  wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedunstet. **3** wird durch Sublimation bei  $220^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ Torr}$  gereinigt. Ausbeute 5.9 g (80%). Umkristallisieren aus Aceton liefert 4.8 g (12 mmol) des Isomers **3a**,  $\text{Fp} = 164^\circ\text{C}$ . Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

**4:** Zu einer eisgekühlten Lösung von *tert*-Butylamin (0.582 g, 8 mmol) in THF (20 mL) wird eine Lösung von *n*-Butyllithium (10 mmol, 2.5 M in Hexan) getropft. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird die gelbe Lösung bei  $-18^\circ\text{C}$

tropfenweise über eine Kanüle in eine gerührte Lösung von **2** (1.5 g, 4 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Die dunkelrote Lösung färbt sich innerhalb von 6 h braungelb. Die Reaktionsmischung wird weitere 2 h gerührt, anschließend filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt und der wachartige Rückstand mit Pentan/Chloroform (60/40) extrahiert. Das gelbe Öl wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt ( $K_p = 175^\circ\text{C}/2 \times 10^{-2}$  Torr). Ausbeute 54%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11$  (s, 9H;  $t\text{Bu}$ ), 2.10 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.10 (s, 2H;  $\text{NCH}_2$ ), 6.9–8.1 (m, 11H; Ar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.3$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.7 (N-C), 62.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 125–145 (Ar-C). MS (EI, 70 eV)  $m/z$  360 ( $M^+$ , 1%), 345 (60), 289 (15), 215 (10), 184 (18), 141 (40), 58 (100). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si).

**6**: **5** (0.52 g, 1.8 mmol) wird bei  $25^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (0.35 g, 1.8 mmol) in THF gegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die rotbraune Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt, wobei **6** als roter Feststoff zurückbleibt (0.67 g, 82%). Umkristallisieren aus Aceton ergibt den analytisch reinen Komplex.  $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.3$ , 51.4 (2s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 125.1–139.6 (Ar-C), 217.0 (s, CO). IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  (CO) = 1977, 1956, 1916, 1898  $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI, 70 eV)  $m/z$  457 ( $M^+$ , 5%), 429 ( $M^+ - \text{CO}$ , 9), 373 ( $M^+ - 3 \text{ CO}$ , 20), 345 ( $M^+ - 4 \text{ CO}$ , 30). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si).

**7**: **5** (2.21 g, 7.6 mmol), gelöst in Pentan (150 mL) wird mit Methylcymanthren (1.6 g, 7.6 mmol) in einem Quarz-Reaktor zusammengegeben und für 5 h bei  $20^\circ\text{C}$  mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt; der Rückstand, ein brauner Feststoff, wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 1.6 g (44%);  $\text{Fp} = 230 - 231^\circ\text{C}$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.6$  ( $\text{CH}_3\text{Cp}$ ), 82.8, 82.5 (2s, Cp), 103.1 (C-Me), 45.0, 48.0 (2s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 65.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 121.6–136.2 (Ar-C), 234.1, 237.0 (2s, CO). IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\nu$  (CO) = 1897, 1822  $\text{cm}^{-1}$ . MS (EI, 70 eV)  $m/z$  479 ( $M^+$ , 18%), 423 ( $M^+ - 2 \text{ CO}$ , 81). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si).

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4526]

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 131032-19-4; **3**, 135366-47-1; **4**, 135366-48-2; **5**, 106586-06-5; **6**, 135366-49-3; **7**, 135366-50-6; **8**, 114410-94-5;  $\text{PhSiF}_3$ , 368-47-8;  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , 13463-40-6;  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ , 12108-13-3; 1-Dimethylaminomethylnaphthalin, 16413-71-1.

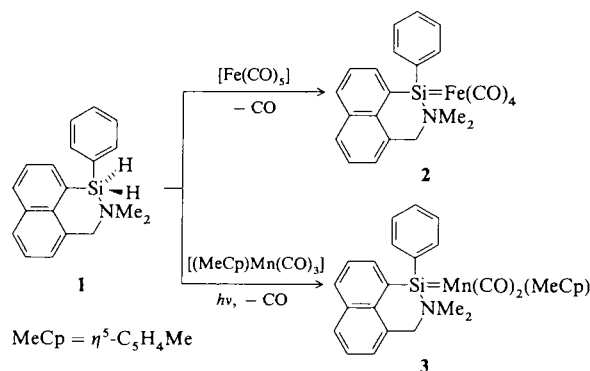
- [1] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 141. Stabilisierte Silanimine: N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1407; N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 145, zit. Lit.; R. Boese, U. Klingebiel, *ibid.* **315** (1986) C17. Silene: N. Wiberg, H. Kopf, *ibid.* **315** (1986) 9; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35; M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 649. Silandiyle: K. P. Steele, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6095; W. Ando, A. Sekiguchi, K. Hagiwara, A. Sakakibara, H. Yoshida, *Organometallics* **7** (1988) 558; G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *ibid.* **6** (1987) 2617. Verwandte Verbindungen: P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 164. Stabilisierte Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe: C. Zybilla, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 669; *Organometallics* **7** (1988) 1368; C. Zybilla, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* **101** (1989) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 203; D. A. Straus, T. D. Tilley, A. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5872. Intramolekulare Stabilisierung: M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1237; *ibid.* **102** (1990) 186 bzw. 29 (1990) 216; H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *ibid.* **102** (1990) 297 bzw. 29 (1990) 295; K. Keno, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4092; G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.* **89** (1977) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 785.
- [2] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1016.
- [3] Y. van der Winkel, H. M. M. Bastiaans, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; Y. van der Winkel, *Dissertation*, Amsterdam University 1990.
- [4] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3011; C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **6** (1987) 1156.
- [5] R. Boese, D. Bläser, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 265; E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem.* **101** (1989) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **101** (1989) 751.
- [6] J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 43.
- [7] R. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxce, J. Young, *J. Organomet. Chem.* **395** (1990) 1.
- [8] D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbata, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. I. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2673. Neuerer Übersichtsartikel über stabilisierte Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe: T. D. Tilley in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989, Kap. 24, S. 1415.
- [9] T. A. Blinks, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 193.
- [10] R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybilla, N. Auner, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) Nr. 9.

## Reversible intramolekulare Basenstabilisierung des niederkoordinierten Siliciumatoms im Silandiylkomplex $[(o\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$ \*\*

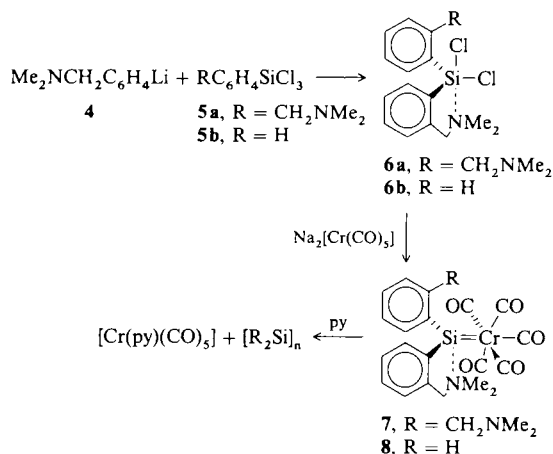
Von Reiner Probst, Christian Leis, Siegfried Gamper, Eberhardt Herdtweck, Christian Zybilla\* und Norbert Auner\*

Seit dem Nachweis basenstabilisierter Silandiyl(Silylen)komplexe<sup>[1, 2]</sup> hat sich die Koordinationschemie niedervalenter Siliciumliganden<sup>[3]</sup> außerordentlich rasch weiterentwickelt. Neben Donoraddukten von Silandiylkomplexen wurden jüngst auch kationische Komplexverbindungen<sup>[4]</sup>, Basenaddukte von Metallasilaallen<sup>[5]</sup> sowie cyclische Disilandiylkomplexe<sup>[6]</sup> bekannt. Diese donorstabilisierten Komplexe können in vielen Fällen als Modellverbindungen für reaktive, basenfreie Zwischenstufen angesehen werden, die bei Silandiyl-Übertragungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen<sup>[7]</sup>.

Ausgehend vom pentakoordinierten Silan **1** wurden nun kürzlich von Corriu et al. die intramolekular basenstabilisierten Silandiylkomplexe **2** und **3** hergestellt, die in der vorstehenden Zuschrift beschrieben werden<sup>[8]</sup>. In Weiterführung



der dort angewandten Strategie konnten nun die Titelverbindung **7** durch Umsetzung des Dichlorsilans **6a** mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  sowie **8** aus **6b** erhalten werden.



\* Dr. C. Zybilla, Prof. Dr. N. Auner, Dipl.-Chem. R. Probst, Dipl.-Chem. C. Leis, Dipl.-Chem. S. Gamper, Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken der Institutsleitung für die Bereitstellung von Sachmitteln sowie Herrn Jürgen Riede für den kristallographischen Datensatz.