

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 eingeengt und der wachsartige 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%. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, 9 H; $t\text{Bu}$), 2.10 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.10 (s, 2 H; NCH_2), 6.9–8.1 (m, 11 H; Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (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 (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°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 eingeengt, wobei **6** als roter Feststoff zurückbleibt (0.67 g, 82%). Umkristallisation aus Aceton ergibt den analytisch reinen Komplex. $F_p = 140^{\circ}\text{C}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50.3$, 51.4 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 68.3 (s, CH_2), 125.1–139.6 (Ar-C), 217.0 (s, CO). IR (CCl_4): ν (CO) = 1977, 1956, 1916, 1898 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 Methylcycloanthren (1.6 g, 7.6 mmol) in einem Quarz-Reaktor zusammengegeben und für 5 h bei 20°C mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockne eingeengt; der Rückstand, ein brauner Feststoff, wird aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 1.6 g (44%); $F_p = 230$ – 231°C . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.6$ (CH_3Cp), 82.8, 82.5 (2s, Cp), 103.1 (C-Me), 45.0, 48.0 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 65.9 (s, CH_2), 121.6–136.2 (Ar-C), 234.1, 237.0 (2s, CO). IR (CDCl_3): ν (CO) = 1897, 1822 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; PhSiF_3 , 368-47-8; $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, 13463-40-6; $[(n^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_3]$, 12108-13-3; 1-Dimethylaminomethylnaphthalin, 16413-71-1.

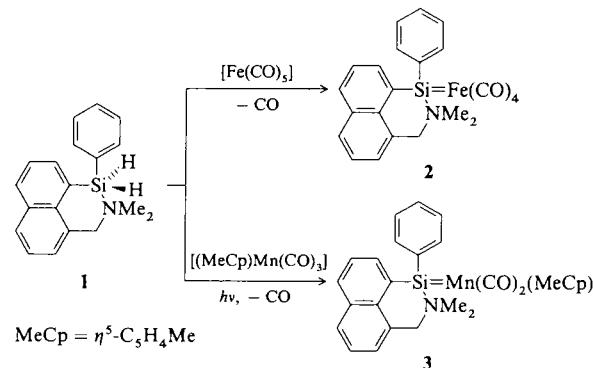
- [1] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141. Stabilisierte Silanimine: N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1407; N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* 341 (1988) 145, zit. Lit.; R. Boese, U. Klingebiel, *ibid.* 315 (1986) C17. Silene: N. Wiberg, H. Kopf, *ibid.* 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. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; *Organometallics* 7 (1988) 1368; C. Zybill, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 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. Int. Ed. Engl.* 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. Int. Ed.* 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. B* 44 (1989) 265; E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 101 (1989) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 101 (1989) 751.
- [6] J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 43.
- [7] R. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxce, J. Young, *J. Organomet. Chem.* 395 (1990) 1.
- [8] D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbaita, 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. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 193.
- [10] R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill, N. Auner, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9.

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

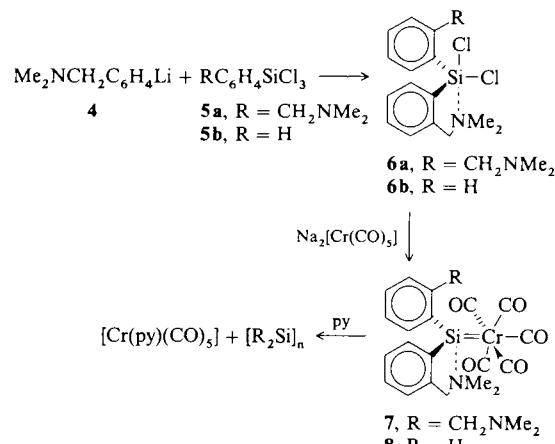
Von Reiner Probst, Christian Leis, Siegfried Gamper, Eberhardt Herdtweck, Christian Zybill* und Norbert Auner*

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

Ausgehend vom pentakoordinierten Silan **1** wurden nun kürzlich von Corriu et al. die intramolekulär basenstabilisierten Silandiylkomplexe **2** und **3** hergestellt, die in der vorstehenden Zuschrift beschrieben werden^[8]. 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. Zybill, 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.

Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen weisen überraschenderweise sowohl für das pentakoordinierte Silan **6a** als auch für den Silandiylkomplex **7** eine reversible Koordination der „internen“ Base nach. Das Dichlorsilan **6a** enthält, wie sich anhand der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung ($\delta = -30.1$) nachweisen lässt, in Lösung ein pentakoordiniertes Siliciumatom^[19]. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur Äquivalenz der beiden Dimethylaminomethylphenyl-Substituenten, d. h. eine ungehinderte Rotation beider Phenylringe; unterhalb von -13°C (Koaleszenztemperatur) ist die freie Drehbarkeit aufgehoben^[10]; die Aktivierungsbarriere für diesen Vorgang lässt sich zu $\Delta G^\ddagger = 56.3(\pm 5)$ kJ mol $^{-1}$ abschätzen.

Die spektroskopischen Befunde werden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[11]. Mit

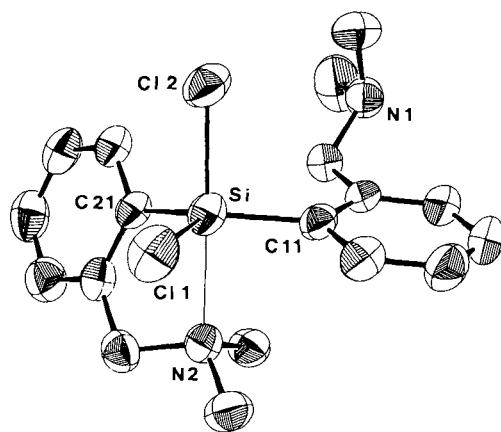
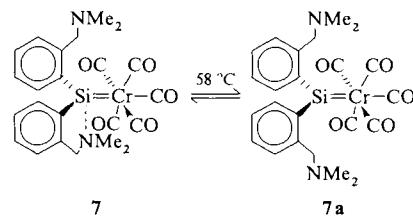


Abb. 1. Struktur des Dichlorsilans **6** im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Si-Cl1 208.1(1), Si-Cl2 218.1(1), Si-N2 229.1(2), Si-C11 186.9(1), Si-C21 187.0(1), Si-N1 449.3(2); C11-Si-C21 132.16(6), Cl1-Si-C11 113.22(5), Cl1-Si-C21 111.53(4), Cl1-Si-Cl2 94.46(3), Cl1-Si-N2 86.72(3), Cl2-Si-N2 86.72(3).

208.1(1), 186.9(1) und 187.0(1) pm ähneln die äquatorialen Si-Cl- und Si-C-Abstände denen in bekannten pentakoordinierten Silanen. Entsprechend der relativ schwachen Si-N2-Bindung mit einer Länge von 229.1(2) pm ist das zentrale Silicium-Atom leicht pyramidalisiert (äquatoriale Winkelsumme 356.9°).

Bei der Kupplung von **6a** oder **6b** mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ entstehen ausschließlich die Komplexverbindungen **7** bzw. **8**. Aufgrund der spektroskopischen Daten sind **7** und **8** eindeutig als Silandiylkomplexe anzusehen; insbesondere die extreme Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Signale (z. B. für **7**: $\delta = 124.9$ bei 22°C) lässt auf eine relativ geringe Wechselwirkung Donor \rightarrow Silicium schließen. Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungen sind stark temperaturabhängig (z. B. für **7**: $\delta = 138.8$ bei 58.0°C , $\delta = 120.9$ bei -40.0°C). Diese Situation findet in der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von **7** ihre Entsprechung: Bei Raumtemperatur sind beide Dimethylaminogruppen chemisch äquivalent; gleichzeitig sind aber im Gegensatz zu **6a** die Signale der Methylenprotonen zu einem AB-System ($\delta = 3.80, 4.09$, $J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz) aufgespalten. Dies ist das Resultat einer gehinderten Rotation der Phenylsubstituenten bei gleichzeitiger Fixierung beider Dimethylaminogruppen im Sinne einer wechselseitigen, dynamischen Koordination von jeweils einem Stickstoffdonor an das Silicium (Fünffachkoordination im Übergangszustand)^[12]. Unterhalb von -21°C (Koaleszenz, $\Delta G^\ddagger = 54.2(\pm 5)$ kJ mol $^{-1}$) ist diese dynamische Koordination auf-

gehoben und ein Stickstoffdonor am Silicium fixiert; die beiden Dimethylamino- und Phenylsubstituenten sind dann magnetisch nicht mehr äquivalent. Oberhalb von 58°C wiederum sind beide Substituenten am Silicium – bei gleichzeitiger Koaleszenz des AB-Systems der Methylenprotonen zum Singulett ($\delta = 3.90$) – magnetisch äquivalent. Bei Temperaturen oberhalb 58°C ist demnach die „dynamische N-Si-Koordination“ aufgehoben; die Rotation der Phenylsubstituenten ist auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnell, und der Stickstoffdonor ist nicht mehr am Silicium fixiert (Struktur



7a). Für **8** ergibt sich eine Koaleszenztemperatur von 95°C mit $\Delta G^\ddagger = 80.2(\pm 5)$ kJ mol $^{-1}$; unterhalb dieser Temperatur ist in **8** der Dimethylaminosubstituent starr an das Silicium gebunden^[13].

Diese Befunde werden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **7** (Abb. 2) bestätigt und ergänzt: Der

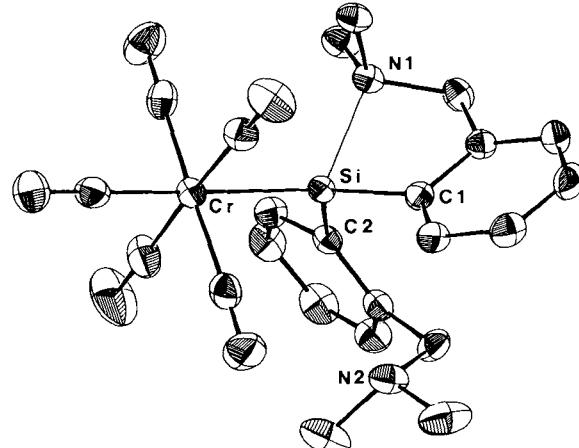


Abb. 2. Struktur des Silandiylkomplexes **7** im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Cr-Si 240.8(1), Si-N1 204.6(2), Si-C1 189.8(2), Si-C2 190.8(2), Si-N2 330.9(2); Cr-Si-C1 120.3(1), Cr-Si-C2 116.9(1), C1-Si-C2 114.1(1), Cr-Si-N1 118.2(1), N1-Si-C1 83.6(1), N1-Si-C2 96.6(1).

Silandiylligand ist im Komplex **7** an das oktaedrische Metallkomplexfragment koordiniert. Die Cr-Si-Bindungslänge ist mit 240.8(1) pm auffallend kurz^[14]. Nach einer ab-initio-Rechnung werden für den Cr-Si-Abstand in $[(\text{HO})\text{HSi}=\text{Cr}(\text{CO})_5]$ 240 pm vorhergesagt^[15]; eine grobe Abschätzung auf der Basis von Kovalenzradien ergibt 228 pm für eine donorfreie Cr-Si-Doppelbindung und ca. 270 pm für eine Cr-Si-Einfachbindung^[2b]. Die Wechselwirkung beider Dimethylaminosubstituenten mit dem Silicium führt zu einer charakteristischen Koordinationsgeometrie: Der Abstand N1-Si ist mit 204.6(2) pm kürzer als der Abstand N2-Si im Falle der pentakoordinierten Verbindung **6a**; dies unterstreicht die hohe Elektrophilie des koordinierten Silandiylliganden in **7**. Andererseits ist dieser Abstand aber

wesentlich länger als in allen bisher strukturell charakterisierten Verbindungen dieses Typs^[16] und deutlich außerhalb des Kovalenzbereichs^[17]. Der nur partiell kovalente Charakter der Si-N-Bindung wird durch die Höhe ($\Delta G^+ = 67.1 (\pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$) der NMR-spektroskopisch bestimmten Aktivierungsbarriere für den Austausch der beiden Dimethylaminogruppen bestätigt. Die äußerst schwache Donorwechselwirkung (Donor \rightarrow Si=Cr-n \rightarrow π^* -Orbital) führt darüber hinaus zu einer für derartige Komplexverbindungen bisher nicht beobachteten langwelligen Verschiebung von $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$ ($\pi-\pi^*$ -Übergang der Cr-Si-Doppelbindung) im UV-Spektrum. Auch die zweite Dimethylaminogruppe ist in Kristallen von **7** im Gegensatz zu **6a** zum Siliciumatom des gleichen Moleküls hin ausgerichtet, wobei der Si-N2-Abstand von 330.9 pm als van-der-Waals-Kontakt aufgefaßt werden kann. Insbesondere die für Donoraddukte charakteristisch aufgeweiteten Winkel Cr-Si-C1 (120.3(1) $^\circ$) und Cr-Si-C2 (116.9(1) $^\circ$) sowie der Winkel C1-Si-C2 (114.1(1) $^\circ$, Winkelsumme 351.3 $^\circ$) lassen eine deutliche Einebnung der Umgebung des Siliciums durch die drei kovalent gebundenen Substituenten erkennen^[18].

Die relativ lockere Donorbindung sollte eine hohe Reaktivität des Komplexes implizieren. Silandiyl-Abspaltungsreaktionen verlaufen baseninduziert mit Pyridin, Trimethylphosphan, CO oder 2,3-Dimethylbutadien sowohl thermisch als auch photochemisch. Die erhaltenen Reaktionsgemische sind komplex und enthalten meist polymere Silane.

Experimentelles

6: Zu einer Lösung von 22.9 mL (0.2 mol) SiCl₄ (über K₂CO₃ destilliert) und 50 mL Triethylamin in ca. 700 mL Diethylether werden portionsweise 0.4 mol *o*-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)phenyllithium [19] gegeben. Die Reaktionsmischung wird hellgelb und beginnt zu sieden. Nach Beendigung der Zugabe wird noch weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt; anschließend wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 50.0 g (68%). **6b** wird analog erhalten.

6a: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 22 °C, TMS): $\delta = 1.94$ (s, 6H; CH₃), 3.56 (s, 2H; CH₂), 7.32 - 7.36, 8.19 (m, 4H; C₆H₄). ¹H-NMR (-28 °C, [D₆]Toluol): $\delta = 3.46$, 3.66 (AB-System, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12.0 \text{ Hz}$, 2H; CH₂); ¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃, 22 °C): $\delta = 45.0$ (CH₃), 63.12 (CH₃), 126.60, 127.19, 130.11, 134.72, 134.85, 142.79 (C₆H₄); ²⁹Si-NMR (53.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -30.1$. EI-MS (70 eV): m/z 367 ($M^+ + 1$ für C₁₈H₂₄Cl₂N₂Si, 5%). Fp = 104 °C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

7: 2.31 g (9.71 mmol) [Na₂Cr(CO)₃] werden in 100 mL THF unter Ultraschalleinwirkung gelöst. Die braunrote Lösung wird auf ca. -40 °C gekühlt, und es werden unter Röhren langsam 3.55 g (9.71 mmol) Dichlorsilan, gelöst in 100 mL THF, zugetropft. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird noch weitere 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wird mittels einer Stahlrohrkanüle von abgesetztem NaCl abgetrennt und im Vakuum (5×10^{-2} Torr) auf ca. 10 mL eingengeht. Bei -20 °C kristallisiert **7** in Form beigegeblauer Kristalle. Ausbeute: 1.5 g (32%). Fp = 170 °C. - Die Verbindung ist thermochrom (gelb - rot). ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Toluol, 22 °C): $\delta = 2.57$ (s, 6H; CH₃), 3.80, 4.09 (dd, AB-System, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12.2 \text{ Hz}$, 2H; CH₂), 7.18 - 7.27, 7.61 - 7.71 (m, 4H; C₆H₄); (58 °C): 3.90 (s, 2H; CH₂); ¹³C-NMR (67.8 MHz, [D₆]Aceton, 22 °C): $\delta = 43.44$ (CH₃), 64.68 (CH₂), 128.39, 128.69, 132.86, 137.06, 150.13 (C₆H₄), 212.82, 227.25 (CO); ²⁹Si-NMR ([D₆]Toluol, 53.5 MHz, 22 °C): $\delta = 124.9$; (58 °C): 138.8; (-40.0 °C): 120.9. EI-MS (70 eV): m/z 488 (M^+ für C₂₃H₂₄CrN₂O₃Si mit korrekter Isotopenverteilung, 10%). IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (m), 1916 (s), 1884 (ss) cm⁻¹. UV/VIS (Cyclohexan) $\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$, $\epsilon_0 = 27000$. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

8: Die Darstellung erfolgt wie für **7** beschrieben, 63% Ausbeute. ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Toluol, 22 °C): $\delta = 1.83$, 2.08 (s, 6H; NCH₃), 2.62, 3.04 (AB-System, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.0 \text{ Hz}$, 2H; CH₂), 6.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$, 1H) 7.02 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.0 \text{ Hz}$, 1H) 7.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$, 1H) 8.08 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$, 1H; C₆H₄NMe₂); 6.97 (s, 2H) 7.04 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.9 \text{ Hz}$, 3H; C₆H₅); ²⁹Si-NMR (53.5 MHz, [D₆]Toluol, 22 °C): $\delta = 121.2$. EI-MS (70 eV): m/z 431 (M^+ für C₂₀H₁₇CrO₃NSi mit korrekter Isotopenverteilung, 100%). Fp = 165 °C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

Eingegangen am 11. April 1991 [Z 4564]

CAS-Registry-Nummern:

4, 27171-81-9; **5a**, 135394-59-1; **5b**, 98-13-5; **6a**, 135394-60-4; **6b**, 135394-61-5; **7**, 135394-62-6; **8**, 135394-63-7; Na₂[Cr(CO)₃], 51233-19-3.

- [1] G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 785.
- [2] a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; b) C. Zybill, G. Müller, *Organometallics* 7 (1988) 1368; c) C. Zybill, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* 101 (1989) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 203; d) C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248; e) C. Leis, K. Lachmann, G. Müller, C. Zybill, *Polyhedron* 10 (1991) 1163; f) C. Zybill, *Top. Curr. Chem.* 160 (1991) 1.
- [3] P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem.* 102 (1990) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 893.
- [4] a) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5872; b) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimby, S. D. Grumbine, R. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *ibid.* 112 (1990) 2673; c) D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *ibid.* 112 (1990) 7801; d) T. D. Tilley in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989.
- [5] C. Zybill, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 583.
- [6] a) K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4092; b) H. Tobita, K. Ueno, M. Shimoi, H. Ogino, *ibid.* 112 (1990) 3415.
- [7] a) K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) C 7; b) K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *ibid.* 27 (1971) C 31; c) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9263; d) K. H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias, S. Vincenti, *Organometallics* 5 (1986) 1056; e) H. Tobita, K. Ueno, H. Ogino, *Chem. Lett.* 1986, 1777.
- [8] a) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9; b) N. Auner, W. Ziche, R. West, *Heteroat. Chem.* 2 (1991) 335.
- [9] B. J. Helmer, R. West, R. J. P. Corriu, M. P. G. Royo, A. De. Saxce, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 295.
- [10] Nach ersten NMR-spektroskopischen Befunden liegt unterhalb von -13 °C ein starrer pentakoordinierter Komplex mit diastereotopen Methylenprotonen (AB-System [12]) im Sinne der Kristallstruktur vor.
- [11] **6:** Kristalldaten: C₁₈H₂₄Cl₂N₂Si, farbloser Quader ($0.77 \times 0.64 \times 0.64$ mm) $M_r = 367.4$, orthorhombisch, *Pbc*a (Nr. 61), $a = 1380.2(1)$, $b = 1790.8(2)$, $c = 1554.4(2)$ pm, $V = 3842 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.270 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu[\text{Mo}_K] = 4.0 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1552$. Meßparameter: Enraf-Nonius CAD4, $T = 294 \text{ K}$, 3750 gemessene Reflexe ($\theta_{\max} = 25^\circ$; $+h, +k, +l$), 422 ausgelöschte und 312 Reflexe mit negativer Intensität unterdrückt, 3016 unabhängige Reflexe ($I > 0.0$) zur Verfeinerung benutzt. Zersetzungskorrektur (52.2 h, -14.9%), empirische Absorptionskorrektur (0.914 < $T < 1.000$), Extinktionskorrektur [$F_{c(\text{kor})} = F_c(1 + \varepsilon F^2 L_p)$; $\varepsilon = 0.415 \times 10^{-7}$]. Strukturlösung: Direkte Methoden (MULTAN 11/82, Differenzfouriertechnik), 303 Parameter, Verfeinerung: Vollmatrix-, kleinste Quadrate (STRUX-III; SDP), $R = 0.060$, $R_w = 0.039$, alle Schweratome mit anisotropen und allen Wasserstoffatomen mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert (die Wasserstoffatome an C17 und C18 mit nur einem kollektiven Wert). Restelektronendichte + 0.39, - 0.42 e₀ Å³. **7:** Kristalldaten: C₂₃H₂₄CrN₂O₃Si, $M_r = 488.5$, triklin, *P*ī (Nr. 2), $a = 953.1(1)$, $b = 1033.9(1)$, $c = 1167.6(1)$ pm, $\alpha = 94.47(1)$, $\beta = 88.09(1)$, $\gamma = 96.68(1)$, $V = 5115 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu[\text{Mo}_K] = 5.7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 508$. Meßparameter: Syntex P2₁, $T = 218 \text{ K}$, 4035 gemessene Reflexe ($\theta_{\max} = 25^\circ$; $\pm h, \pm k, \pm l$), 4035 unabhängige Reflexe ($I > 0.0$) zur Verfeinerung benutzt, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-(SHELX 86, Differenzfouriertechnik), 385 Parameter, Verfeinerung: Vollmatrix-, kleinste Quadrate (SHELX-76). $R = 0.040$, $R_w = 0.032$, alle Schweratome mit anisotropen und alle Wasserstoffatome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Restelektronendichte + 0.27, - 0.28 e₀ Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55494, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [12] Austauschphänomene bei Silicium siehe: a) F. Carre, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Angew. Chem.* 101 (1989) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 489; b) D. Kummer, S. C. Chaudhry, J. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 345; c) G. Klebe, *ibid.* 332 (1987) 35; d) M. S. Gordon, L. P. Davis, L. W. Burggraf, *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989) 371.
- [13] Der Dimethylaminosubstituent kann aber durch Zugabe stärkerer Basen wie THF oder Aceton vom Silicium verdrängt werden.
- [14] Bekannte Cr-Si Bindungsängen in donorhaltigen Komplexen: 243.1(1) pm für [(CO)₅Cr-Si(OBu)₂ · HMPT], 240.9(1) pm in [(CO)₅Cr-SiMe₂ · HMPT] und 234.3(1) pm für [(CO)₅Cr-SiCl₂ · HMPT] ([2], d).
- [15] H. Nakatsuji, J. Ushio, T. Yonezawa, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C 1.
- [16] Zum Vergleich: [Cp*(PMe₃)₂Ru=SiPh₂ · CH₃CN]BF₄: N-Si 193.2(8) pm [4a].
- [17] Si-N-Kovalenzbindungen sind 164–178 pm lang [8].
- [18] Vergleiche z. B. Pyramidalisierung an Si in Mes₂Si=SiMes₂: a) R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; b) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 3 (1984) 793.
- [19] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8068.