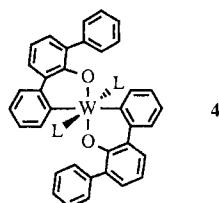


ein verwandter Wolframkomplex mit cyclometallierten Phenylphenoxidoliganden (**4**, L = PMePh₂) diamagnetisch und hat kurze W-O-Bindungen, ähnlich denen in **1b**, da es nur geringe sterische Widerstände gegen eine enge Annäherung des Aryloxido-Sauerstoffatoms an das Wolframatom gibt^[13]. Der allein ausschlaggebende Unterschied zwischen **1**



und **2** ist, daß 2,6-Diphenylphenoxid ein so sperriger Ligand ist, daß er sich dem Wolframzentrum nicht auf den für die Bildung starker π -Bindungen nötigen Abstand nähern kann. Dies könnte das erste eindeutige Beispiel für einen sterischen Einfluß auf eine Metall-Ligand- π -Bindung sein.

Experimentelles

0.40 g (0.38 mmol) [WCl₂(PMePh₂)₄], 17 mL Toluol und 0.44 g (4.07 mmol, 11 Äquivalente) *p*-Kresol wurden zwei Wochen in einer verschlossenen Ampulle bei 25 °C gerührt. Nach dem Entfernen alles Flüchtigen und dem Waschen mit Pentan und Ether wurden 0.20 g (61 %) **1b** erhalten. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren siehe Lit. [9]. ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 162.2 (s, C-O), 140.0 (t, 20 Hz, *ipso*-C-P), 133.5, 131.6, 129.7, 129.2, 116.9 (s, Ph, 20.6 (s, Aryl-Me), 15.8 (t, J = 13 Hz, PMe). – Befriedigende C,H,O-Analyse.

Die 4-Phenylphenoxido- und 4-Bromphenoxidokomplexe wurden durch Zugabe von 4-PhC₆H₄OH bzw. 4-BrC₆H₄OH zu [WCl₂(PMePh₂)₄] in Benzol hergestellt. Für [W(O-4-Ph-C₆H₄)₂Cl₂(PMePh₂)₂]: ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.5–6.8 (m, 38 H), 1.83 (t, 3 Hz, 6 H; PMe); ³¹P-NMR: δ = -87.0 (s, J(W,P) = 310 Hz); MS (FAB): m/z 995, 993 (M + H⁺, 70%), 794, 792 (M⁺ - PMePh₂, 100%). Für [W(O-4-Br-C₆H₄)₂Cl₂(PMePh₂)₂]: ¹H-NMR: δ = 7.60 (m, 8 H; PPPh₂), 7.06 (d, J = 9 Hz, 4 H; OC₆H₄Br), 6.87 (m, 12 H; PPPh₂), 6.40 (d, J = 9 Hz, 4 H; OC₆H₄Br), 1.56 (t, J = 3 Hz, 6 H; PMe); ³¹P-NMR: δ = -104.6 (s, J(W,P) = 306 Hz); MS: m/z 1000, 998 (M⁺, 80%), 800, 798 (M⁺ - PMePh₂, 100%).

Eingegangen am 12. Oktober 1992 [Z 5620]

- [1] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [2] A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1; *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; P. P. Power, *ibid.* **1990**, *102*, 527 bzw. **1990**, *29*, 449; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**.
- [3] J. E. Bercaw, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2045; P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121–127.
- [4] C. C. Cummins, G. D. Van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164–170, zit. Lit.; D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheller, D. S. Richeson, G. D. Van Dyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056–9072.
- [5] Siehe beispielsweise a) J. L. Kershner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 780–786; b) J. S. Yu, B. C. Ankianiec, M. T. Nguyen, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1927–1929; c) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, **1987**, S. 335–364.
- [6] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2991–2995; Lit. [5c], S. 161–188.
- [7] H. H. Fox, K. B. Yap, J. L. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287–2289, zit. Lit. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [8] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882–1993; P. G. Gassman, C. H. Winter, *Organometallics* **1991**, *10*, 1592–1598.
- [9] S. Jang, L. M. Atagi, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6413–6414.

[10] Kristalldaten für **1b**: C₄₀H₄₀Cl₂O₂P₂W, triklin, *P* $\bar{1}$, *a* = 11.576(2), *b* = 11.962(3), *c* = 15.279(4) Å, *α* = 88.90(2), *β* = 83.34(2), *γ* = 63.64(2) $^\circ$, *V* = 1881.8(17) Å³, *Z* = 2. 4639 unabhängige Reflexe [*I* > 3σ(*I*)] wurden nach Absorptionskorrektur ($μ$ = 33.939 cm⁻¹) und unter Berücksichtigung von Zersetzung (6.5 %) zu *R* = 0.046 und *R*_w = 0.051 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56812, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] Lit. [5a]; J. W. Coffindaffer, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, W. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1519.

[12] J. M. Mayer, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125.

[13] J. L. Kershner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1988**, *7*, 1871.

[Mo₂(CCH)₄(PM₃)₄], eine Dimetallapolyin-Stammverbindung**

Von Timothy C. Stoner, Steven J. Geib und Michael D. Hopkins*

Unser Interesse gilt der Synthese, der Struktur, den Bindungsverhältnissen und den Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen und übergangsmetallhaltiger Polymere mit konjugiertem Elektronensystem^[1–3]. So haben wir kürzlich Komplexe der Typen [M₂(CCR)₄(PM₃)₄] (M = Mo, W; R = Alkyl, C₆H₅, SiMe₃)^[11] und [1,1-W₂(CCMe)₂Cl₂(PM₃)₄]^[12] hergestellt, die beide Alkinyl-Liganden und eine Metall-Metall-Vierfachbindung enthalten. Die Elektronenspektren dieser Dimetallapolyine bestätigten das Vorliegen von $δ$ (MM)- $π$ (CC)-Konjugation. Leider gelang es uns nicht, ein Beispiel aus der erstgenannten Verbindungsklasse röntgenkristallographisch zu charakterisieren, noch waren wir dazu in der Lage, die Stammverbindungen [M₂(CCH)₄(PM₃)₄] mit den für diese Komplexe bewährten Methoden herzustellen. Die Untersuchung dieser Stammverbindungen mit Ethinyl-Liganden, den elektronisch einfachsten Gruppen R mit der höchsten Symmetrie, ist essentiell für ein Verständnis der gesamten Verbindungsklasse der Dimetallapolyine, da die Bindungsverhältnisse und Eigenschaften der Stammverbindungen Richtpunkte sind, anhand derer sich Symmetrie- und induktive Effekte organischer und anorganischer Reste R bewerten lassen.

Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des Dimetallapolyins **1** und stellen Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen vor, die zeigen, daß sich **1** in der Tat von

[Mo₂(CCH)₄(PM₃)₄] **1**

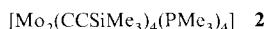
anderen Verbindungen des Typs [Mo₂(CCR)₄(PM₃)₄] elektronisch unterscheidet.

Eine Vielzahl Alkinyl-Komplexe [M₂(CCR)₄(PM₃)₄] konnte von uns durch Umsetzung von [M₂Cl₄(PM₃)₄] mit LiCCR (4 Äquiv.) hergestellt werden^[1, 2]. Im Gegensatz dazu entstanden unter ähnlichen Bedingungen aus [Mo₂Cl₄(PM₃)₄] und LiCCH · H₂NCH₂CH₂NH₂ oder Mg(Cl)(CCH) keine nachweisbaren Produkte. Die Protodesilylierung von Alkinylsilanen ist eine Standardmethode zur

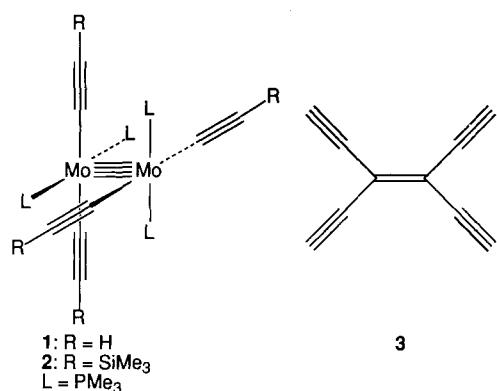
[*] Prof. M. D. Hopkins, T. C. Stoner, Dr. S. J. Geib
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Camille and Henry Dreyfus Foundation, der David and Lucile Packard Foundation (M. D. H.) und durch ein Andrew W. Mellon Graduate Fellowship (T. C. S.) gefördert.

Herstellung terminaler Alkine^[5], und es erschien uns daher denkbar, daß **1** in ähnlicher Weise aus **2**^[11] hergestellt werden



könnte. Obwohl diese Methode unseres Wissens noch nicht zur Synthese von Übergangsmetall-Ethynyl-Komplexen eingesetzt wurde^[6] und es nur wenig Fälle in der Chemie von Komplexen mit Vierfachbindungen für ligandenzentrierte Reaktivität gibt^[7], führt die Umsetzung von **2** mit [nBu₄N][HF₂]^[8] in Dimethoxyethan bei Raumtemperatur glatt und in hoher Ausbeute zu **1**. Verwendet man zur Protodesilylierung [nBu₄N]F · 3H₂O, läuft die Reaktion langsamer ab, und die Ausbeute wird geringer. Komplex **1** wurde durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenbeugung charakterisiert.



Kristalle von **1** weisen keine Fehlordnung auf, ganz im Gegensatz zu all den anderen von Komplexen dieses Typs, die wir bisher untersucht haben^[4]. Somit war erstmals eine sehr präzise Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer derartigen Verbindung^[9] möglich. Die Struktur von **1** (Abb. 1) ist typisch für Verbindungen der Formel [M₂X₄(PMe₃)₄]^[7, 10]. Sie weist idealisierte D_{2d}-Symmetrie auf, und die Bindungsängen und -winkel der zentralen Mo₂C₄P₄-Einheit liegen im

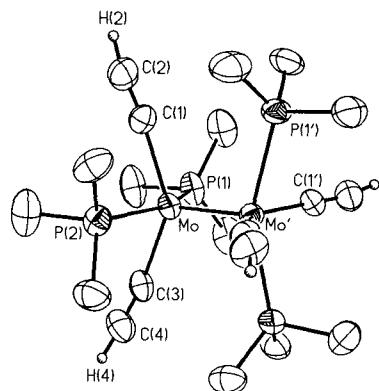


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer H(2) und H(4) weggelassen, diese sind als Kugeln mit willkürlichen Radien wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Mo-Mo' 2.134(1), Mo-P(1) 2.509(1), Mo-P(2) 2.515(1), Mo-C(1) 2.153(4), Mo-C(3) 2.161(4), C(1)-C(2) 1.183(6), C(3)-C(4) 1.174(6), C(2)-H(2) 0.950(39), C(4)-H(4) 0.909(35); Mo-Mo' 103.2(1), Mo'-Mo-P(2) 103.1(1), Mo'-Mo-C(1) 110.5(1), Mo'-Mo-C(3) 110.1(1), Mo-C(1)-C(2) 171.7(3), Mo-C(3)-C(4) 171.9(4), C(1)-C(2)-H(2) 172.1(24), C(3)-C(4)-H(4) 166.7(24), Mo-Mo'-Torsionswinkel 1.1.

erwarteten Bereich. Die C≡C- (1.18 Å) und C-H-Bindungsängen (0.93 Å) in **1** ähneln den entsprechenden Abständen in [Fe(*n*⁵-C₅Me₅)(CO)₂(CCH)] (1.17 bzw. 0.87 Å)^[11], dem einzigen anderen verwandten Metallkomplex, von dem beide Abstände bekannt sind, und denen in Acetylen^[12]. Die Mo—C≡C- und die C≡C—H-Einheiten in **1** sind mit Winkeln von ca. 172 bzw. 172 und 167° leicht geknickt, was die Tatsache widerspiegeln könnte, daß zum Abknicken einer C≡C—X-Einheit relativ wenig Energie erforderlich ist^[13]. Die Differenz von 5° zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen C≡C—H-Bindungswinkeln ist nicht signifikant, obwohl sich die beiden Ethynylgruppen in diesen chiralen Kristallen in sehr unterschiedlicher Umgebung befinden: C(1)≡C(2)—H(2) weist auf ein β-C-Atom der Ethynylgruppe eines benachbarten Moleküls und bildet dadurch eine T-förmige Struktur; der Ethynyl-Ligand eines dritten Moleküls ist in ähnlicher Weise auf C(4) der C(3)≡C(4)—H(4)-Einheit gerichtet. Diese bemerkenswerte Anordnung erinnert an die in kristallinem^[12] und Oberflächen-gebundenem Acetylen^[14], wie auch der CCH · · · C-Abstand (2.99 Å in **1**, 3.05 Å in C₂H₂)^[12].

Wir haben postuliert, daß der Strukturparameter, der am empfindlichsten auf π(CC)-δ(MM)-π(CC)-Konjugation in Dimetallapolyinen reagiert, die Länge der M-C-Bindung ist. Der Unterschied zwischen den Mo-C-Bindungsängen in **1** und [Mo₂Me₄(PMe₃)₄]^[10] beträgt 0.09 Å, was ausschließlich auf den Unterschied (0.08 Å) zwischen den Kovalenzradien sp- und sp³-hybridisierter Kohlenstoffatome, die über eine C-C-Einfachbindung miteinander verknüpft sind, zurückgeführt werden kann. In der Struktur von **1** kommt daher keine π(Mo-C)-Wechselwirkung zum Ausdruck. Die für solche Wechselwirkungen empfindlicheren Sonden ¹H-NMR- und Elektronenspektroskopie sprechen jedoch sehr stark für eine Formulierung von **1** als System mit π(CC)-δ(MM)-π(CC)-Konjugation. Speziell das Signal des Protons der C≡C—H-Einheit in **1** erscheint im ¹H-NMR-Spektrum als komplexes Multiplett und im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum als ein Singulett, was auf Fernkopplung zwischen dem Phosphor- und dem Wasserstoffkern hindeutet; diese Kopplung wird durch eine π(CC)-δ(MM)-Elektronendelokalisierung erleichtert^[12]. Darüber hinaus ist die ¹(δ → δ*)-Absorptionsbande im Elektronenspektrum von **1** ($\tilde{\nu}_{\text{max}} = 15\,150 \text{ cm}^{-1}$, ε = 4550) um ca. 1800 cm⁻¹ gegenüber der entsprechenden Bande von [Mo₂Me₄(PMe₃)₄]^[11] rotverschoben und etwa zweieinhalbmal so intensiv, was in Einklang mit π-δ-π-Konjugation ist.

Obwohl die Eigenschaften von **1** zum Großteil mit denen der anderen Komplexe vom Typ [Mo₂(CCR)₄(PMe₃)₄] übereinstimmen, scheinen sich die Stammverbindung und die substituierten Derivate doch in ihren elektronischen Eigenschaften zu unterscheiden, wie die charakteristische Schwingungsfeinstruktur der ¹(δ → δ*)-Bande von **1** bei niedriger Temperatur zeigt. Während bei allen anderen von uns untersuchten [Mo₂(CCR)₄(PMe₃)₄]-Derivaten die Abstände zwischen den vibronischen Hauptbanden (Progression) 360 cm⁻¹ betragen, sind es bei **1** 400 cm⁻¹ (Abb. 2). Wir haben ausgehend von den Grundzustandschwingungen von **2** (v(Mo-Mo) = 362, v(Mo-C) = 397 cm⁻¹)^[11] vorgeschlagen, daß die 360-cm⁻¹-Progression auf die v(Mo-C)-Schwingungsmodus des angeregten Zustands zurückzuführen ist. Zwar gelang es uns aufgrund der photochemischen Instabilität von **1** nicht, Raman-Daten zu erhalten (siehe unten), doch trifft diese Schlußfolgerung für **1** wegen der besseren Übereinstimmung zwischen seiner Schwingungsprogression und v(Mo-C) sogar noch eher zu; wir schließen daher, daß die für die anderen Metallapolyne beobachtete 360-cm⁻¹-Progression aus einer Kombination der Schwingungen v(Mo-Mo) und v(Mo-C) resultiert und die 400-cm⁻¹-Progression von **1** fast

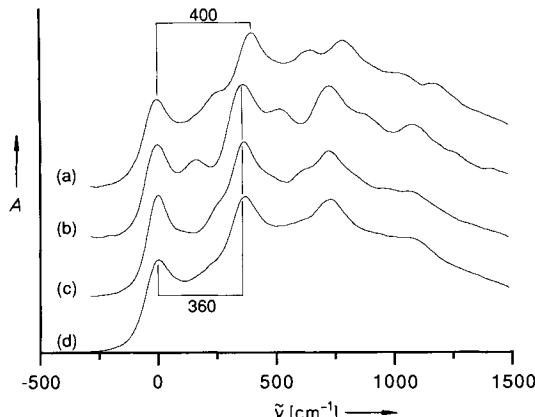


Abb. 2. Elektronen-Absorptionsspektrum (Bereich der $1(\delta \rightarrow \delta^*)$ -Bande) von Verbindungen des Typs $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ bei 77 K in 2-Methylpentan, normiert auf die Energien ihrer vibronischen 0-0-Übergänge. a) $\text{R} = \text{H}$, b) $\text{R} = \text{Me}$, c) $\text{R} = \text{tBu}$, d) $\text{R} = \text{SiMe}_3$. A = Absorptionsmaß.

ausschließlich auf der $\nu(\text{Mo-C})$ -Schwingung basiert. Da die $\delta(\text{M}_2)$ - und die $\delta^*(\text{M}_2)$ -Orbitale in bezug auf die $\delta(\text{CCR})$ -Orbitale nichtbindend sind, scheinen die voneinander abweichenenden relativen vibronischen Aktivitäten der $\nu(\text{Mo-C})$ - und $\nu(\text{Mo-Mo})$ -Schwingungen von **1** grundlegende Unterschiede in der M-C- π -Bindung in Grund- und/oder angeregtem $1(\delta\delta^*)$ -Zustand – verglichen mit anderen $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ -Verbindungen – widerzuspiegeln. Daß **1** sich elektronisch von anderen Dimetallpolyinen unterscheidet, kommt auch in seiner Reaktivität im angeregten Zustand zum Ausdruck: Während sich **2** in Lösungen bei Einstrahlung in die $1(\delta \rightarrow \delta^*)$ -Bande nicht zersetzt, ist **1** unter ähnlichen Bedingungen nur begrenzt haltbar. Ob diese Unterschiede zwischen **1** und substituierten Derivaten $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ von σ - oder π -Effekten der Gruppen R herführen, wird gegenwärtig untersucht.

Zum Abschluß ist es auch interessant, Struktur, spektroskopische und Bindungseigenschaften von **1** mit dem kürzlich beschriebenen Tetraethinylethen **3**^[15] zu vergleichen, dem organischen Analogon, das **1** am nächsten kommt und das der Archetyp der Tetraalkinylethene ist^[16]. Abgesehen von der Tatsache, daß die Ethinylgruppen in **1** nicht in einer Ebene liegen, unterscheiden sich diese kreuzkonjugierten Tetraethinylverbindungen stark in der Zusammensetzung und den Grenzorbitalen ihrer zweikernigen zentralen Einheiten ($\delta(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ -Einheit in **1**^[17] ersetzt durch eine $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ -Einheit in **3**). Zu den spektroskopischen Ähnlichkeiten zwischen **1** und **3** gehören sowohl der Befund, daß das Resonanzsignal des Protons der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Einheit die gleiche chemische Verschiebung aufweist ($\delta = 4.38$) – bei deutlich tieferem Feld als die Protonen von Acetylen ($\delta = 1.80$) – als auch die Tatsache, daß die Energien für die tiefstliegenden elektronischen Übergänge in der Reihenfolge $\text{H} > \text{SiMe}_3 > \text{Ph}$ ^[1, 15, 16] abnehmen. Letzteres gilt für die Verbindungsklassen $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ und $[\text{C}_2(\text{CCR})_4]$. Darüber hinaus zeigen die entsprechenden Molekülstrukturen deutlich, daß die Bindungsordnungen entlang des „Rückgrats“ der Moleküle alternieren. Diese Ähnlichkeiten stützen unsere Vorschläge^[1–3], wonach die elektronischen Strukturen konjugierter organischer Verbindungen und Übergangsmetallkomplexe Parallelen aufweisen.

Experimentelles

1: Bei 25 °C wurde eine Dimethoxyethan-Lösung von $[\text{nBu}_4\text{N}]^{+}[\text{HF}_2]^{-}$ [8] im Überschuß zu einer Lösung von **2** (5.08 g, 5.73 mmol) [1] im gleichen Lösungsmittel gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich während des Zutropfens nur wenig; UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab, daß diese nach ca. 30 min abgeschlossen war. Alle leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum entfernt, worauf eine viskose Flüssigkeit zurückblieb; diese wurde mit Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das zurückbleibende blaue Pulver wurde durch langsames Zugeben von Acetonitril zu einer Etherlösung dieser Substanz umkristallisiert, worauf man 3.19 g (93 %) **1** als blaue Nadeln erhielt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** bilden sich beim langsamem Abkühlen einer Hexamethyldisiloxan-Lösung von **1** auf –35 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4.38$ (m, CCH), 1.72 (virtuelles t, $^2J(\text{H}, \text{P}) + ^4J(\text{H}, \text{P}) = 7.65$ Hz, PMe₃); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 4H, CCH), 1.72 (s, 36H, PMe₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz): $\delta = 133.8$ (d, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 219$ Hz, CCH), 133.4 (br, CCH), 15.3 (q, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 129$ Hz, PMe₃); $^{31}\text{P}\{^{1}\text{H}\}$ -NMR (202 MHz): $\delta = –4.39$ (s). UV/VIS (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 660$ (4550), 520 (290), 362 (5140). Korrekte C,H-Analyse.

sigkeit zurückblieb; diese wurde mit Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das zurückbleibende blaue Pulver wurde durch langsames Zugeben von Acetonitril zu einer Etherlösung dieser Substanz umkristallisiert, worauf man 3.19 g (93 %) **1** als blaue Nadeln erhielt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** bilden sich beim langsamem Abkühlen einer Hexamethyldisiloxan-Lösung von **1** auf –35 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4.38$ (m, CCH), 1.72 (virtuelles t, $^2J(\text{H}, \text{P}) + ^4J(\text{H}, \text{P}) = 7.65$ Hz, PMe₃); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 4H, CCH), 1.72 (s, 36H, PMe₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz): $\delta = 133.8$ (d, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 219$ Hz, CCH), 133.4 (br, CCH), 15.3 (q, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 129$ Hz, PMe₃); $^{31}\text{P}\{^{1}\text{H}\}$ -NMR (202 MHz): $\delta = –4.39$ (s). UV/VIS (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 660$ (4550), 520 (290), 362 (5140). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5397]

- [1] T. C. Stoner, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5651.
- [2] T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4201.
- [3] a) T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 703; b) J. Manna, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *ibid.* **1992**, *114*, 9199.
- [4] T. C. Stoner, M. D. Hopkins, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B*, eingereicht.
- [5] E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1988.
- [6] Protodesilylierungen anderer CSiMe₃-Liganden sind bekannt: A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992; G. M. Janison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5057.
- [7] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982.
- [8] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2122.
- [9] Röntgenstrukturanalysendaten von **1**: $P4_32_12$; $a = 12.013(2)$, $c = 20.623(4)$ Å, $V = 2976.1(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.331$ g cm^{–3}, $T = –55$ °C. Alle 2639 unabhängigen Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$) wurden zur Strukturlösung und -verfeinerung benutzt. Semiempirische Absorptionskorrektur (XABS) aller Daten ($\mu\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 10.61$ cm^{–1}). Strukturlösung mit Direkten Methoden, mit denen die Mo- und zwei P-Atome lokalisiert werden konnten; die verbleibenden Nichtwasserstoffatome wurden in sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. $R_F = 0.0319$ und $R_{\text{wp}} = 0.0199$; $A/\rho = 0.46$ e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] F. A. Cotton, K. J. Wiesinger, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2594, zit. Lit.
- [11] M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1990**, *9*, 816.
- [12] G. J. H. van Nes, F. van Bolhuis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2580.
- [13] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**, S. 176.
- [14] S. K. Dunn, G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5294, zit. Lit.
- [15] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698.
- [16] a) Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 498; c) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471.
- [17] Siehe auch Fußnote 19 in Lit. [1].

Silylamine mit pyramidal umgebenem Stickstoff**

Von Karin Ruhland-Senge, Ruth A. Bartlett,
Marilyn M. Olmstead und Philip P. Power*

Das erhebliche Interesse an der Natur der Si-N-Bindung in Silylaminen^[1] wurde ausgelöst, als im Jahre 1951 erstmals gezeigt wurde, daß $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ planar gebaut ist^[2]. Über Jahre hinweg konnten Charakteristika wie die kurzen Si-N-Bindungen, die planare Umgebung des Stickstoffs und die relativ geringe Basizität dieser Amine mit einem N-Si-p-d-Bin-

[*] Prof. P. P. Power, Dr. K. Ruhland-Senge, R. A. Bartlett,
Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.