

Abb. 4. Auftragung der Glas-Übergangstemperaturen (T_g) der Poly(propylenimin)-Dendrimere mit Nitril- (□) und Aminoendgruppen (●). G = Generation.

$dendr-(NH_2)_4$, DAB- $dendr-(NH_2)_8$, DAB- $dendr-(NH_2)_{16}$, DAB- $dendr-(NH_2)_{32}$ liegen die TGA_{max}-Werte bei 330, 378, 424 bzw. 470 °C (20 K min⁻¹). Bei DAB- $dendr-(NH_2)_8$ wird bei 310 °C weniger als 1% Gewichtsverlust beobachtet). Dendrimere mit CN-Endgruppen sind weniger stabil, aber auch hier steigt die Stabilität bei höheren Generationen an. Unter Verwendung von TGA-MS wird für DAB- $dendr-(CN)_{64}$ eine thermisch induzierte Retro-Michael-Addition beobachtet, der ein Abbau ähnlich dem von DAB- $dendr-(NH_2)_{32}$ folgt. Dieser Abbau kann auf molekularer Ebene noch nicht erklärt werden.

Aufgrund der aufwendigen Reinigung und den niedrigen Ausbeuten in den ersten Arbeiten^[8] wurde bis vor kurzem angenommen, daß die Acrylnitril-Hydrierungs-Sequenz nicht zur Dendrimerherstellung geeignet ist. Wir konnten dagegen zeigen, daß durch die richtige Wahl der Reagentien und Reaktionsbedingungen diese sehr effizient ist. Die wichtigsten Vorteile unserer Synthese sind 1) die einfache Reaktionsführung und Reinigung, die leicht auf einen größeren Maßstab übertragen werden können; 2) die Verwendung eines einzigen Lösungsmittels für alle Reaktionsschritte, so daß die Zwischenprodukte nicht isoliert werden müssen; 3) leicht zugängliche Reagentien, die nicht geschützt werden müssen; 4) die hohe Ausbeute und Selektivität; 5) eine einfache Reinigungsmethode auch für große Ansätze; 6) die Vielseitigkeit der Reaktionsfolge, die mit vielen Kern- und Endgruppen durchgeführt werden kann.

Die Dendrimere mit NH₂-Endgruppen sind thermisch bemerkenswert stabil und hydrolysebeständig und haben einen niedrigen T_g -Wert. Die Abnahme der inneren Viskosität nach der vierten Generation deutet darauf hin, daß sich ab der fünften Generation eine kugelförmige Struktur bildet, in der sich die Endgruppen sterisch hindern. Der niedrige T_g -Wert deutet an, daß die Dendrimere trotz ihrer stark verzweigten, wohl definierten chemischen und geometrischen Struktur in hohem Maße konformativ beweglich sind. Arbeiten, um höhere Generationen herzustellen und die Dendrimere zu funktionalisieren, sind im Gange.

Experimentelles

DAB- $dendr-(CN)_4$: Zu einer Lösung von Diaminobutan (1.67 mol, 147 g) in 1.176 kg Wasser wird Acrylnitril (8.35 mol, 443 g) gegeben. Die exotherme Reaktion läßt die Temperatur auf 38 °C ansteigen. Nach diesem Temperaturanstieg wird das Reaktionsgemisch 1 h lang auf 80 °C erhitzt, um die Addition zu vervollständigen. Danach wird das überschüssige Acrylnitril als Azeotrop mit Wasser über eine Vakuum-Destillation entfernt (16 mbar, Bodentemperatur 40 °C). Phasentrennung der Reaktionsmischung liefert 499 g (99%) HPLC-reines DAB- $dendr-(CN)_4$, das aus Methanol umkristallisiert werden kann.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 119 (CN), 53.1 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N), 49.4 (NCH₂CH₂CN), 24.9 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N), 16.9 (CH₂CN); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.85 (t, 8H, NCH₂CH₂CN), 2.55 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂N), 2.48 (t, 8H, CH₂CN), 1.55 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2245 cm⁻¹ (CN).

DAB- $dendr-(NH_2)_4$: In ein mit Raney-Cobalt-Katalysator (Cr-dotiert, Grace 2724, vorbehandelt mit Hydroxid, 900 g) und Wasser (22.5 L) gefülltes Hydrier-

gefäß wird eine Lösung von 450 g DAB- $dendr-(CN)_4$ in Methanol gegeben. Anschließend wird die Mischung bei 40 atm Wasserstoffdruck und 70 °C 1 h lang hydriert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand enthält 450 g (95%) NMR-spektroskopisch reines DAB- $dendr-(NH_2)_4$ als farbloses Öl.

¹³C-NMR (50 MHz, D₂O): δ = 53.4 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N), 51.1 (NCH₂CH₂CH₂NH₂), 39.5 (CH₂NH₂), 28.8 (CH₂CH₂NH₂), 23.9 (NCH₂CH₂CH₂CH₂N); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 (t, 8H, CH₂NH₂), 2.44 (t, 8H, NCH₂CH₂CH₂NH₂), 2.40 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N), 1.58 (quin, 8H, CH₂CH₂NH₂), 1.42 (m, 12H, NCH₂CH₂CH₂CH₂N, NH₂); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3284, 3355 cm⁻¹ (NH₂).

Eingegangen am 28. April 1993 [Z 6041]

- [1] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175.
- [2] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J. Tokyo* **1985**, *17*, 117–132.
- [3] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [4] G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1443; G. R. Newkome, A. Nayak, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 358.
- [5] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Polymer* **1992**, *33*, 1507.
- [6] H.-B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571.
- [7] T. M. Miller, E. W. Kwock, T. X. Neenan, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3143; A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400; A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3469.
- [8] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [9] Unabhängig von uns haben C. Wörner und R. Mülhaupt (*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9) ein analoges Reaktionsschema veröffentlicht.
- [10] DAB- $dendr-(CN)_x$ benennt ein Dendrimer mit DAB (Diaminobutan) als Kern und x Nitrilendgruppen; DAB- $dendr-(NH_2)_x$ eines mit x primären Aminoendgruppen. Ein Vorschlag zur systematischen Benennung von Dendrimeren stammt von G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, *31*, 641–651.
- [11] Die Retro-Michael-Addition während der Hydrierung wird durch Dendrimere mit NH₂-Endgruppen basenkatalysiert.
- [12] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, *26*, 2401.

Intramolekulare Basenstabilisierung von Silicium-Ionen: ein neuer Weg zu Siliconium-Ionen

Von Claude Chuit, Robert J. P. Corriu*, Ahmad Mehdi und Catherine Reyé

Nach sicheren Beweisen für die Existenz von Silylium- („Silicium“-)-Ionen R₃Si⁺ wird seit geraumer Zeit intensiv gesucht^[1,2]. Behauptungen, derartige Ionen mit dreifach koordiniertem Silicium in Lösung erzeugt zu haben^[3], wurden angefochten^[4]; die Frage, ob Triorganylsilyliumperchlorate in Lösung dissoziieren, wurde von Eaborn^[5] und Lickiss^[6] in Übersichtsartikeln diskutiert. Kürzlich wurden Silyl-Kationen in nichtnucleophilen Solventen mit schwach koordinierenden Anionen dargestellt^[7,8]. Allerdings zeigte die Strukturbestimmung einer dieser Verbindungen eine starke Wechselwirkung zwischen Anion und Kation^[8].

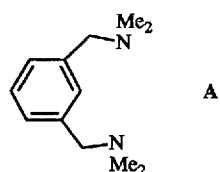
Es sind einige Silyl-Kationen bekannt, die durch π -Koordination des Liganden Pentamethylcyclopentadienyl^[9] oder durch inter-^[8,10–13] oder intramolekulare Koordination^[14,15] stabilisiert werden. Diese Beispiele weisen jedoch

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. C. Chuit, A. Mehdi, Dr. C. Reyé
Université de Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc, URA 1097
Place Eugène Bataillon, case 007
F-34095 Montpellier Cédex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. + 67/1438-88

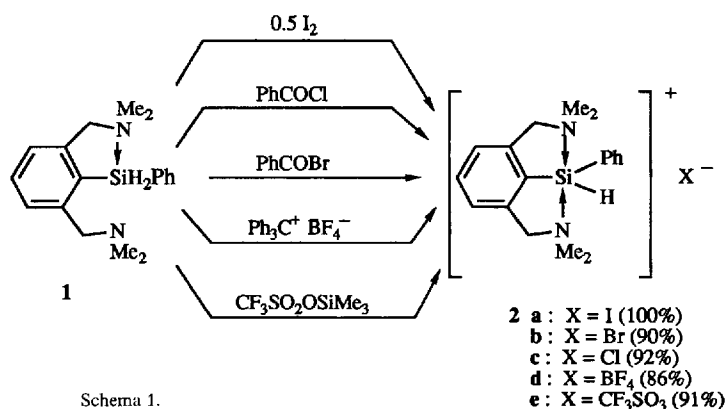
keinen allgemeinen Weg zu kationischen Silicium-Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe am Silicium, die Reaktivitätsstudien ermöglicht.

Neutrale und anionische Verbindungen mit pentakoordiniertem Silicium haben eine ungewöhnliche, oft unerwartete Reaktivität^[16]. Das veranlaßte uns, Silyl-Kationen mit pentakoordiniertem Silicium (Siliconium-Ionen) darzustellen und ihre Reaktivität zu untersuchen.

Silanthione^[17], Silaphosphene^[18], Silanimine^[18] sowie Silandiyl-Übergangsmetallkomplexe^[18, 19] werden durch intramolekulare Koordination von Aminliganden sehr wirksam stabilisiert. Daher entschlossen wir uns, diese intramolekulare Stabilisierung durch N-Donoren auch auf Silylium-Ionen anzuwenden. Wir berichten hier über einen neuartigen, allgemeinen Zugang zu funktionalisierten und nicht-funktionalisierten Siliconium-Ionen mit dem potentiell zweizähligen Liganden A^[20].



Bei der Redoxreaktion des Silans **1** mit einem halben Äquivalent Iod in Ether bei Raumtemperatur entsteht unter Abgabe eines halben Äquivalents H₂ ein Niederschlag, der als die ionische Verbindung **2a** identifiziert wurde (Schema 1).



Das ¹H-NMR-Spektrum von **2a** zeigt ein Singulett bei $\delta = 5.3$, das bezogen auf das Signal der SiH₂-Protonen von **1** zu tiefem Feld verschoben ist und dem SiH-Proton zugeordnet werden kann. Die Methylenprotonen von **2a** ergeben ein AB-Signalmuster. Die beiden NMe₂-Einheiten sind wegen der Koordination beider Stickstoffatome zum Silicium-Zentrum magnetisch äquivalent, was zu zwei Singulets gleicher Intensität führt. Im ¹H-gekoppelten ²⁹Si-NMR-Spektrum von **2a** beobachtet man ein Dublett bei $\delta = -29.7$ (¹J(Si,H) = 280 Hz), das ²⁹Si-NMR-Signal des Silans **1** mit pentakoordiniertem Silicium^[21] erscheint als Triplett bei $\delta = -51.5$ (¹J(Si,H) = 200 Hz). Interessanterweise weist das ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum von **2a** ein scharfes Signal mit fast derselben chemischen Verschiebung ($\delta = -28.8$) wie in Lösung auf. Dies bedeutet darauf hin, daß **2a** selbst im Festkörper ionisch vorliegt.

Das IR-Spektrum von **2a** in CHCl₃ zeigt eine Si-H-Streckschwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 2202\text{ cm}^{-1}$, also bei deutlich höherer Wellenzahl als für **1** beobachtet ($\tilde{\nu} = 2111\text{ cm}^{-1}$). Der

Wert liegt im übrigen sehr nahe an dem von Jutzi et al.^[9] im Falle des Silyl-Kations $[(\pi\text{-Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}]^+$ beobachteten.

Das Positivionen-FAB-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardement) von **2a** weist einen Peak bei m/z 297 auf, was der Molmasse des Siliconium-Ions entspricht.

Dasselbe Kation kann auch durch Reaktion von **1** mit jeweils einem Äquivalent verschiedener Elektrophile, beispielsweise *N*-Chlorsuccinimid, PhCOX (X = Cl, Br; Reduktion zu PhCHO^[22]), AgBF₄, Ph₃C⁺BF₄⁻ oder CF₃SO₃SiMe₃ erzeugt werden (Schema 1). Die Verbindungen **2b–e** ergeben jeweils das gleiche IR-, ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektrum sowie das gleiche Positivionen-FAB-Massenspektrum wie **2a**. Diese Salze sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, unter Argon jedoch sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil.

Zur Bestätigung der ionischen Natur der Salze vom Typ **2** führten wir Leitfähigkeitstitrations durch; Aliquote der zuvor erwähnten Reagentien in CH₂Cl₂ (PhCOCl, PhCOBr, I₂, CF₃SO₃SiMe₃) wurden zu einer Lösung des Silans **1** in CH₂Cl₂ gegeben und die Leitfähigkeit nach jeder Zugabe gemessen. Abbildung 1 zeigt eine Auftragung der Leitfähig-

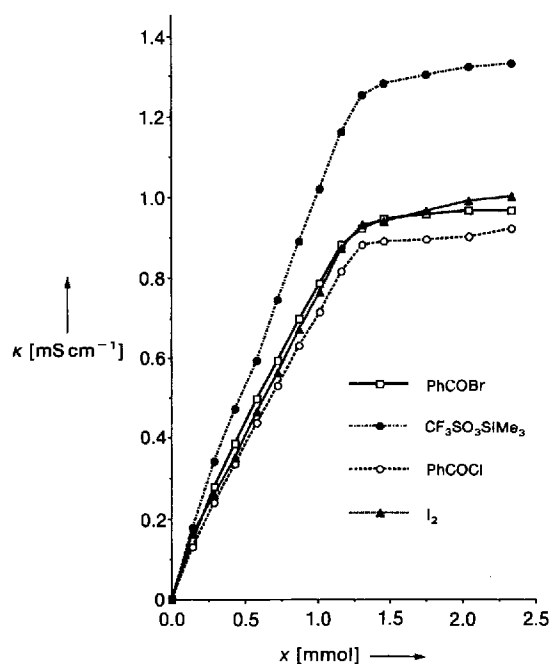
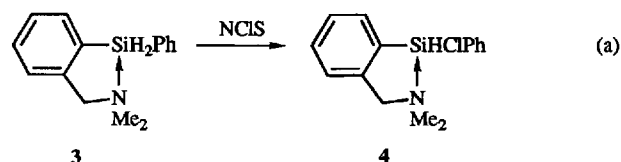


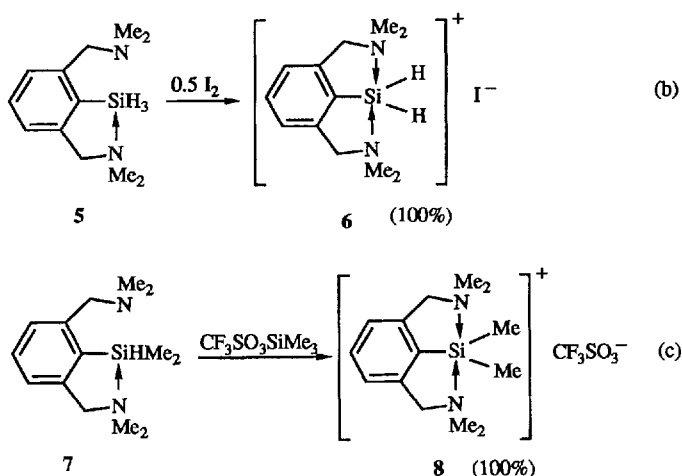
Abb. 1. Leitfähigkeit κ einer Lösung von 0.146 mol des Silans **1** in CH₂Cl₂ als Funktion der zugegebenen Menge x des elektrophilen Reagens.

keit als Funktion der zugeführte Reagensmenge. Die Leitfähigkeit steigt an, bis ein Äquivalent des Reagens zugegeben ist und bleibt danach konstant. Im Unterschied dazu zeigt das Chlorsilan **4**, das aus der Reaktion von *N*-Chlorsuccinimid mit dem Silan **3** erhalten wird [Gl. (a)], „NCIS“ = *N*-Chlorsuccinimid], keine Leitfähigkeit in Dichlormethan, wie für ein kovalentes Chlorsilan zu erwarten^[23, 24].

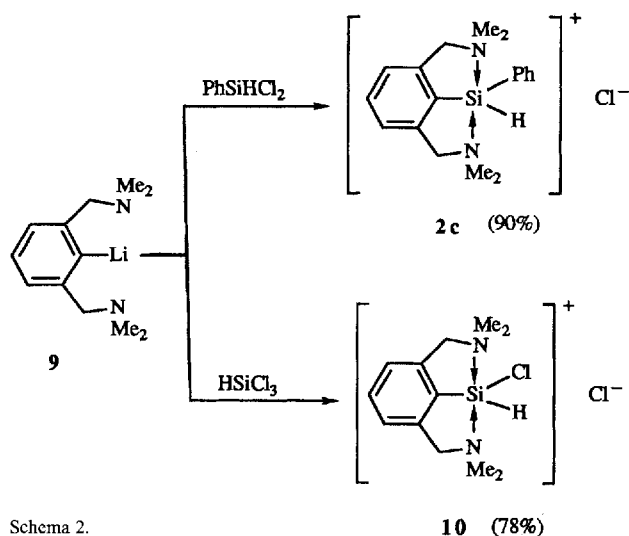


Die Synthese von Siliconium-Ionen durch Reaktion eines Elektrophils mit einem Silan, das den Liganden A und min-

destens ein Wasserstoffatom enthält, ist recht allgemeingültig. Wie in den Gleichungen (b) und (c) angedeutet, erhielten wir nach dieser Methode auch difunktionalisierte und nicht-funktionalisierte Siliconium-Ionen in guter Ausbeute.

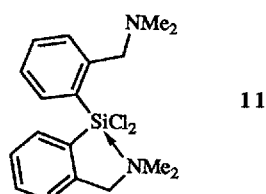


Auch die Reaktion des Lithium-Derivats **9**^[25] mit Dichlorphenylsilan oder Trichlorsilan ergibt das entsprechende Siliconium-Ion (Schema 2). Diese Siliconium-Ionen sollten



sich entweder durch Hydrid-Abstraktion bilden (im Falle von $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ als Reagens) oder durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Halogen, gefolgt von dessen Abspaltung durch Koordination der zweiten NMe_2 -Gruppe am Silicium.

Bemerkenswerterweise ist, wie die Röntgestrukturanalyse^[19] ergab, das Dichlorsilan **11** im Gegensatz zu den hier diskutierten Salzen kovalent gebaut. Dies unterstreicht die Bedeutung der Geometrie des Liganden A bei der Bildung von Siliconium-Ionen.



Experimentelles

1: 22 mmol **9** [25] in Et_2O (40 mL) wurden langsam innerhalb von 15 min bei 0°C zu einer Lösung von Phenylsilan (2.4 g, 22 mmol) in Et_2O (40 mL) gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung bei 0°C mit 0.4 mL H_2O hydrolysiert. Nach Filtrieren über Celite und Destillation erhielt man 5.4 g (83 %) **1** als farbloses Öl. Sdp. $115\text{--}117^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.0$ (s, 12H, CH_3), 3.51 (s, 4H, CH_2), 4.82 (s, 2H, SiH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -51.5$ (t, $^1J(\text{SiH})$, 200 Hz). IR (CCl_4): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2111$ (SiH_2). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Si).

2a: Zu einer Lösung des Silans **1** (1 g, 3.35 mmol) in Et_2O (10 mL) tropfte man bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung von Iod (0.43 g, 1.67 mmol) in Et_2O (10 mL). Die Mischung wurde bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der H_2 -Entwicklung gerührt, wobei sich diese zunehmend entfärbt und ein Niederschlag ausfällt. Nach Filtrieren und zweimaligem Waschen des Rückstands mit Ether erhielt man 1.4 g (100 %) eines mikrokristallinen, weißen Pulvers. Schmp. 135°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 2.2$ (s, 6H, CH_3), 2.85 (s, 6H, CH_3), 4.0 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 4.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 5.3 (s, 1H, SiH); $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 63.1$ (CH_2N), 47.1, 47.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 123.2, 124.2, 127.3, 128.8, 131.2, 134.0, 143.0; $^{29}\text{Si-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -29.7$ (d, $^1J(\text{Si,H}) = 280\text{ Hz}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2202$.

2c: 7.38 mmol **9** [25] in Et_2O (50 mL) wurden langsam zu einer Lösung von Dichlorphenylsilan (1.1 mL, 7.38 mmol) in Et_2O (50 mL) gegeben. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren versetzte man den festen Rückstand zur Abtrennung von LiCl mit CH_2Cl_2 und filtrierte erneut. Nach Einengen und Zugabe von Et_2O fiel **2c** als Rohprodukt (1.9 g, 90 %) in Form eines weißen Feststoffs aus, dessen charakteristische Daten mit denen von **2a** übereinstimmen.

6: Zu einer Lösung des Silans **5** (Sdp. $45\text{--}50^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$) (0.7 g, 3.15 mmol) in Et_2O (15 mL) tropfte man bei -5°C eine Lösung von Iod (0.4 g, 1.56 mmol) in Et_2O (15 mL). 4 h Rühren der Mischung bei Raumtemperatur, Filtrieren und zweimaliges Waschen des festen Rückstands mit Et_2O lieferte 1.1 g (100 %) **6** als Rohprodukt. Schmp. 145°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.9$ (s, 12H, CH_3), 4.4 (s, 4H, CH_2), 4.9 (s, 2H, SiH_2); $^{29}\text{Si-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -46.4$ (t, $^1J(\text{Si,H}) = 265\text{ Hz}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2191$ und 2209.

8: Zu einer Lösung von **7** (Sdp. $120^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$) (0.7 g, 2.8 mmol) in Et_2O (15 mL) tropfte man bei 0°C $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ (0.57 mL, 2.95 mmol). Nach 30 min Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt; nach zweimaligem Waschen des resultierenden Feststoffs mit Et_2O erhielt man 1.1 g (100 %) **8** als Rohprodukt. Schmp. $118\text{--}121^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.4$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.4 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.8 (s, 4H, CH_2); $^{19}\text{F-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , C_6F_6): $\delta = 85$ (s); $^{29}\text{Si-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -4.1$ (s). Positivionen-FAB-MS: m/z 249 (M^+ , 100 %).

10: Zu einer Lösung von HSiCl_3 (1.2 g, 11.1 mmol) in Et_2O (30 mL) gab man langsam 11.1 mmol **9** [25] in Et_2O (30 mL). Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und CH_2Cl_2 (50 mL) zugegeben. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde das resultierende Öl durch Zugabe von Et_2O zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Waschen mit Et_2O erhielt man 2.5 g (78 %) **10** als Rohprodukt in Form eines hell gelbgrünen Feststoffs. Schmp. 140°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.9$ (s, 12H, CH_3), 4.4 (s, 4H, CH_2), 5.2 (s, 1H, SiH); $^{29}\text{Si-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = -40.3$ (d, $^1J(\text{Si,H}) = 334\text{ Hz}$). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2204$.

Eingegangen am 11. April 1993 [Z 5977]

- [1] R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1, zit. Lit.
- [2] J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1007, zit. Lit.
- [3] a) J. B. Lambert, W. J. Schulz, Jr., J. A. A. McConnell, W. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2201; J. B. Lambert, W. Schilf, *ibid.* **1988**, *110*, 6364; b) J. B. Lambert, L. Kania, W. Schilf, J. A. A. McConnell, *Organometallics* **1991**, *10*, 2578.
- [4] G. K. S. Prakash, S. Keyaniyan, R. Aniszfeld, L. Heiliger, G. A. Olah, R. C. Stevens, H. K. Choi, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5123; G. A. Olah, L. Heiliger, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *ibid.* **1990**, *112*, 5991.
- [5] C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 173.
- [6] P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333, zit. Lit.
- [7] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383.
- [8] Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384.
- [9] P. Jutzi, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1605.
- [10] J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034.
- [11] H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 705.
- [12] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1387.
- [13] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697.
- [14] E. L. Muetterties, H. Roesky, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4856.

- [15] G. Schott, K. Golz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 383, 314; *ibid.* **1973**, 399, 7.
- [16] R. J. P. Corriu, J. C. Young in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester **1989**, S. 1241; R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 400, 81; C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.
- [17] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lappasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1016.
- [18] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1130.
- [19] R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybll, N. Auner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1132.
- [20] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 233.
- [21] J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 43.
- [22] R. Corriu, G. Lanneau, M. Perrot, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1271.
- [23] Zu einer Lösung des Silans **3** (Sdp. 104–110 °C/0.06 Torr) (1 g, 4.15 mmol) in CCl₄ (15 mL) gab man langsam bei 0 °C eine Suspension von *N*-Chlor-succinimid (0.56 g, 4.15 mmol) in CCl₄ (15 mL). Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur, Abfiltrieren des Succinimids und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man **4** in 85% Ausbeute. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.85 (s, 6H, CH₃), 3.4 (q, ²J(H,H) = 6 Hz, 2H, CH₂), 5.5 (s, 1H, SiH); ²⁹Si-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = –53.6 (d, ¹J(Si,H) = 279 Hz).
- [24] R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, 1.
- [25] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5490.

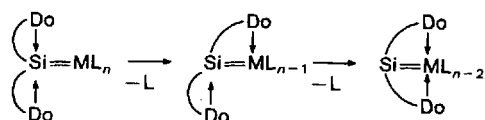
Photochemische 1,2-Verschiebung der Phosphanliganden im Silandiylkomplex [(2-Ph₂PCH₂C₆H₄)₂Si = Cr(CO)₅]^{**}

Von Hermann Handwerker, Martin Paul, Janet Blümel und Christian Zybll*

Professor Robert West zum 65. Geburtstag gewidmet

Die sukzessive 1,2-Verschiebung zweier intramolekular gebundener Donorgruppen von Atom A zu Atom B innerhalb eines Moleküls kann als Tandem-Reaktion aufgefaßt werden^[1]; im hier diskutierten Fall ist A = Si, B = M = Cr.

Derartige Tandem-Reaktionen ermöglichen den Abzug schwach gebundener Donorgruppen vom Siliciumatom in Silandiylkomplexen unter Umlagerung zum Metall (Schema 1). Damit eröffnet die 1,2-Verschiebung von Phosphan- oder Amin-Donorgruppen einen thermodynamisch begünstigten Zugang zu Silandiylkomplexen mit einem dreifach koordinierten Siliciumatom^[2].



Schema 1.

Als Schlüsselverbindung wird zunächst der Silandiylkomplex **1** durch Umsetzung des entsprechenden Dichlorsilans mit Na₂[Cr(CO)₅] dargestellt^[3]; **1** ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert:

[*] Dr. C. Zybll, Dr. H. Handwerker, Dipl.-Chem. M. Paul, Dr. J. Blümel
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3125

[**] Wir danken Prof. H. Schmidbauer für großzügige Unterstützung sowie J. Riede für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) ergibt eine Cr-Si-Doppelbindungs-länge von 2.414(1) Å^[4]. Der Abstand P1-Si ist mit 2.380(1) Å größer als die Summe der Kovalenzradien (2.25 Å, H₃SiPH₂), der Abstand P2-Si ist mit 3.725(1) Å als nichtbindend zu betrachten^[5]. P2 der Diphenylphosphinoeinheit weist im Kristall zum Siliciumatom hin; diese Konstellation entspricht gleichzeitig der sterisch günstigsten Anordnung der Phenylsubstituenten. Die Summe der Winkel, die die drei kovalent an das Siliciumatom gebundenen Substituenten einschließen, beträgt 352.1°^[6].

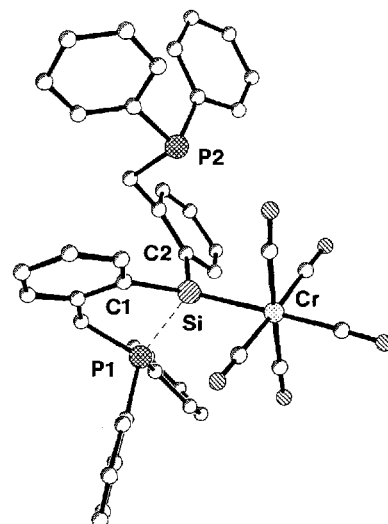


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr-Si 2.414(1), P1-Si 2.380(1), P2-Si 3.725(1), C1-Si-Cr 121.8(1), C2-Si-Cr 121.0(1), C2-Si-C1 109.3(1).

Ein ³¹P-Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning) von pulverförmigem **1** zeigt zwei deutlich unterschiedliche Signale für die beiden Phosphanliganden bei δ = –5.3 und 19.6 (Abb. 2). In Lösung wird eine wechselseitige „Flip-flop“-Koordination jeweils eines Phosphoratoms an das Siliciumatom beobachtet^[7]. Der C₂-symmetrische Übergangszustand dieses schnellen Austauschprozesses läßt sich NMR-spektroskopisch (³¹P-NMR: δ = 1.78 (s); ²⁹Si-NMR: δ = 73.2 (t, ¹J(³¹P²⁹Si) = 17.5 Hz); ¹H-NMR:

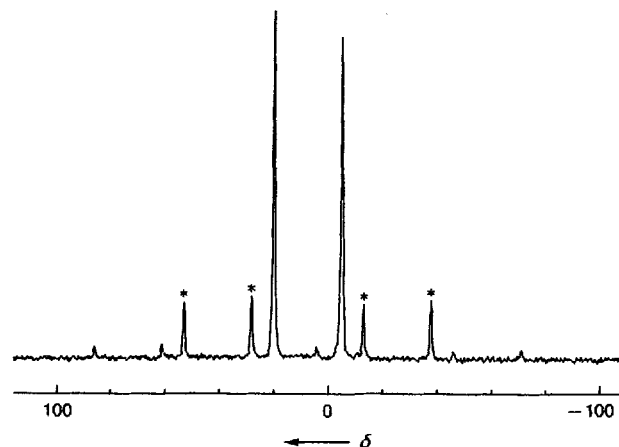


Abb. 2. ³¹P-Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von **1**. Rotationsgeschwindigkeit 4000 Hz, Standard: (NH₄)H₂PO₄ ext. (δ = 0), Kontaktpuls = 1 ms, 90°-Puls = 4 μs. Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet.