

- Commun.* **1999**, 1035–1036; e) A. Müller, C. Beugholt, M. Koop, S. K. Das, M. Schmidtman, H. Bögge, *Z. Anorg. Chem.* **1999**, 625, 1960–1962.
- [7] H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 209–224.
- [8] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271.
- [9] a) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Molybdän*, Verlag Chemie, Berlin, **1935**, S. 134–147; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Molybdenum Suppl., Vol. B3a*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1987**, S. 61–68; c) A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 2–10.
- [10] a) H. So, M. T. Pope in *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology (Studies in Physical and Theoretical Chemistry)* (Hrsg.: A. Müller, H. Ratajczak, M. T. Pope, W. Junge, E. Diemann), Elsevier, Amsterdam, **1992**, Kap. „Electron Hopping and Delocalisation in Mixed-Valence Metal-Oxygen Clusters“; siehe auch b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1980**, S. 861.

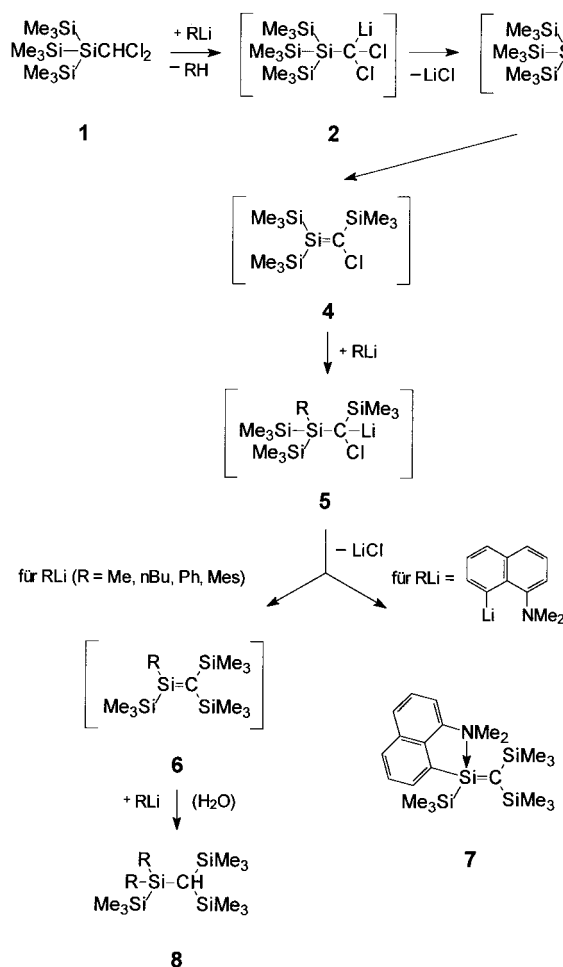
Reaktion von Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan mit Organolithiumreagentien: Synthese eines intramolekular donorstabilisierten Silens**

Martin Mickoleit, Kathleen Schmohl, Rhett Kempe und Hartmut Oehme*

Derivate des dreifach koordinierten Siliciums, wie $\text{Si}=\text{X}$ -Systeme ($\text{X} = \text{CR}_2$, SiR_2 , NR , PR , S) und Silyliumsalze, sind labile Verbindungen, die nur dann isolierbar und unter üblichen Bedingungen handhabbar sind, wenn durch geeignete Struktureinflüsse eine ausreichende Stabilisierung erreicht wird.^[1] Neben der kinetischen Stabilisierung durch raumfüllende Substituenten hat in jüngerer Vergangenheit vor allem die Einführung von Liganden mit zusätzlichen Donorgruppen, die eine intramolekulare Wechselwirkung mit dem elektrophilen Siliciumzentrum erlauben, entscheidend dazu beigetragen, dass Verbindungen dieser Klassen isoliert und z. T. auch strukturell charakterisiert werden konnten.^[2] Im Folgenden berichten wir über ein intramolekular donorstabilisiertes Silaethen, das 1-(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-1,2,2-tris(trimethylsilyl)silen **7**, dessen bemerkenswerte thermische Stabilität und erheblich eingeschränkte Reaktivität auf die intramolekulare Wechselwirkung der 8-Dimethylami-

nogruppierung des Naphthylsubstituenten mit dem Silen-Siliciumatom zurückzuführen ist. Ein stabiles Dibenzosilafulven mit einer 8-Dimethylaminomethyl-1-naphthylgruppierung am Si-Atom, das möglicherweise ebenfalls als intramolekular donorstabilisiertes Silen betrachtet werden kann, isolierten Chernyshev und Mitarbeiter;^[3] eine Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung liegt jedoch nicht vor.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Synthese geminaler Bis(hypersilyl)-Verbindungen^[4] hatten wir beobachtet, dass Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan **1** mit Organolithiumreagentien RLi ($\text{R} = \text{Me}$, $n\text{Bu}$, Ph , Mes) im Überschuss zu Silanen des Typs $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ **8** reagiert (Schema 1). In diesem Prozess treten die transienten Silene **4** und **6** als Intermediate auf, die durch im Reaktionsgemisch vorhandenes Organolithiumreagens abgefangen werden, und die



Schema 1. Reaktion von Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan **1** mit Organolithiumreagentien und Synthese von **7**.

Reaktion liefert nach wässriger Aufarbeitung **8** als Endprodukt.^[5] Wählt man für die Umsetzung mit **1** jedoch ein Organolithiumreagens aus, mit dessen Rest R ein Substituent an das Silen-Si-Atom von **6** herangeführt wird, der infolge seines räumlichen Anspruchs oder durch intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung eine hinreichende Stabilisierung des Silaethens bewirkt, so gelingt es, die Reaktion auf dieser Stufe anzuhalten und das Silen zu isolieren. Dies wurde

[*] Prof. Dr. H. Oehme, Dipl.-Chem. M. Mickoleit, Dipl.-Chem. K. Schmohl
Fachbereich Chemie der Universität Rostock
18051 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49)381-498-1763
E-mail: hartmut.oehme@chemie.uni-rostock.de
Priv.-Doz. Dr. R. Kempe
Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock
18055 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Mecklenburg-Vorpommern, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. M. Michalik und Prof. N. Stoll danken wir für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren.

am Beispiel der Umsetzung von **1** mit 8-Dimethylamino-1-naphthyllithium im Molverhältnis 1:2 und der Isolierung von **7** realisiert.

Unsere Vorstellungen über den Weg der Bildung von **7** sind in Schema 1 skizziert. Nach Deprotonierung des Dichlorsilans **1** durch das Organolithiumreagens und Eliminierung von Lithiumchlorid aus dem Carbenoid **2** resultiert das Carben **3**. Im Sinne der bekannten Silylcarben-Silen-Umlagerung^[6] isomerisiert **3** zu dem transienten Silen **4**, das durch überschüssiges Organolithiumreagens abgefangen wird. Wiederholte Eliminierung von LiCl aus **5** und erneute 1,2-Si,C-Trimethylsilylwanderung liefern **7**, das in einer Ausbeute von 79 % als gelbe, kristalline Verbindung isoliert wird.

Die für **7** formulierte Struktur wird durch NMR- und MS-Studien bestätigt (siehe *Experimentelles*). Die Röntgenstrukturanalyse (Einkristalle von **7** aus Pentan) liefert das erwartete Bild eines intramolekular donorstabilisierten Silens mit vierfach koordiniertem Siliciumzentrum (Abbildung 1).^[7] Die Wechselwirkung der Dimethylaminogruppe mit dem Silen-Si-Atom ist die Ursache der hohen Stabilität von **7**. Dies entspricht unseren Erwartungen, denn Wiberg hat bereits 1986 nachgewiesen, dass Silene durch Adduktbildung mit Donoren wie Aminen, THF oder F⁻-Ionen stabilisiert werden.^[8a]

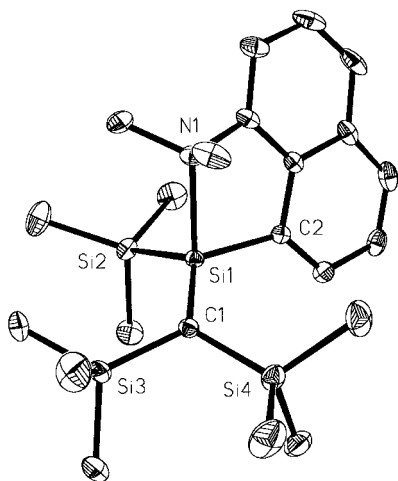
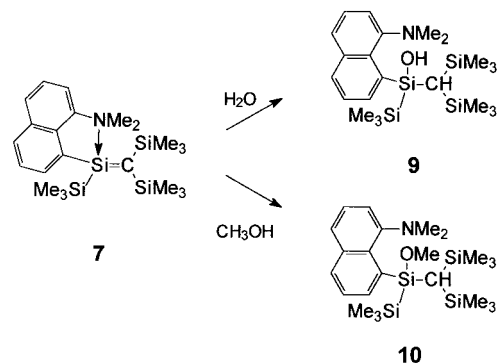


Abbildung 1. Struktur von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1-Si1 1.751(3), C1-Si3 1.830(3), C1-Si4 1.832(3), Si1-C2 1.889(3), Si1-Si2 2.3827(12), Si1-N1 2.069(2); Si1-C1-Si3 123.03(15), Si1-C1-Si4 120.17(15), Si3-C1-Si4 115.66(14), C1-Si1-C2 119.98(12), C1-Si1-Si2 125.63(10), C1-Si1-N1 113.93(11), C2-Si1-Si2 99.90(8), C2-Si1-N1 86.30(10), Si2-Si1-N1 103.28(7).

Die chelatartige Koordination der Dimethylaminogruppe mit dem Silen-Siliciumatom (Si1-N1-Abstand 2.069(2) Å) führt zu einer Pyramidalisierung am Si1-Atom (Winkelsumme 345.51°). Dagegen ist die Konfiguration am Silen-Kohlenstoffatom nahezu trigonal-planar (Winkelsumme an C1 358.86°). Die Si1-C1-Bindungslänge in **7** ist mit 1.751(3) Å in guter Übereinstimmung mit dem von Wiberg mitgeteilten Wert für das offenkettige Ethyldimethylamin-Addukt des Silens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ (1.761 Å).^[8b] Die Si=C-Abstände in den stabilen Silenen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)-$

Ad (1.764 Å; Ad = 1-Adamantyl)^[9] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{Ad}'$ (1.741 Å; Ad' = 2-Adamantyliden)^[10] ähneln dem für **7** erhaltenen Wert. Den etwas größeren Si=C-Abstand von **7** gegenüber dem für das unkomplexierte stabile Silen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ mitgeteilten Wert von 1.702 Å^[8c] betrachten wir als Hinweis auf den Ylidcharakter der von uns hergestellten Verbindung.

Das thermisch bis etwa 140 °C stabile Silen **7** wird durch Wasser in das Silanol **9** überführt und Methanol addiert an die Si=C-Funktion unter Bildung des Methoxysilans **10** (Schema 2). Gegenüber 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, das mit reaktiven Silenen unter [2+4]-Cycloaddition reagiert,^[11] verhält sich **7** indifferent.



Schema 2.

Experimentelles

7: 0.60 g (1.8 mmol) **1** wurden bei -78 °C zu einer Suspension von 1.00 g (3.9 mmol) 8-Dimethylamino-1-naphthyllithium-Diethylether-Komplex in 30 mL Diethylether gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und ca. 14 h Stehenlassen wurde das ausgefallene LiCl abfiltriert, die gelbe Lösung eingedunstet und das gebildete 1-Dimethylaminonaphthalin bei 100 °C/10⁻² mbar abdestilliert. Der Rückstand wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert. Gelbe Prismen, Ausbeute 0.61 g (79 %), Schmp. 139–140 °C. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Benzol): δ = -0.17, 0.28 und 0.60 (3 s, SiCH₃, 3 × 9H), 2.39 und 2.44 (2 s, NCH₃, 2 × 3H), 6.55–7.83 (m, Ar-H, 6H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.6 (SiSiCH₃), 7.9 und 8.2 (CSiCH₃), 22.4 (Si=C), 46.1 und 52.0 (NCH₃), 115.1, 125.6, 127.1, 127.6, 128.3 und 132.7 (arom. CH), 132.9, 133.3, 139.2 und 148.2 (arom. quart. C); ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = -18.2 (SiSiMe₃), -8.0 und -7.0 (CSiMe₃), 39.4 (Si=C); MS (70 eV): *m/z* (%): 429 (6) [*M*⁺], 414 (10) [*M*⁺ - CH₃], 356 (100) [*M*⁺ - SiMe₃]; UV/Vis (*n*-Heptan): λ_{max}(ε) = 301 nm (4400); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₃₉NSi₄ (429.91): C 61.47, H 9.14, N 3.26; gef.: C 60.81, H 8.93, N 3.43.

9: Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 81–83 °C. IR (cap.): ν̄ = 3300–3450 cm⁻¹ (br., O-H_{ass}); ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Benzol): δ = -0.18, 0.28 und 0.47 (3 s, SiCH₃, 3 × 9H), das CH-Signal ist durch ein Me₃Si-Signal verdeckt (in [D₆]Aceton: δ = 0.10 (s, CH, 1H)), 2.30 und 2.45 (2 s, NCH₃, 2 × 3H), 6.95–7.64 (m, Ar-H, 6H), 9.15 (br. s, OH, 1H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.6, 3.5 und 4.0 (SiCH₃), 8.1 (CH), 44.1 und 48.6 (NCH₃), 118.8, 124.6, 125.3, 128.1, 130.5 und 136.2 (arom. CH), 134.3, 136.6, 140.2 und 151.4 (arom. quart. C); ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = -19.7 (SiSiMe₃), -0.1 (CSiMe₃), 1.1 (SiOH); MS (70 eV): *m/z* (%): 447 (7) [*M*⁺], 432 (95) [*M*⁺ - CH₃], 374 (100) [*M*⁺ - SiMe₃], 288 (20) [*M*⁺ - CH(SiMe₃)₂]; Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₄₁NOSi₄ (447.96): C 58.99, H 9.23, N 3.13; gef.: C 59.13, H 9.13, N 3.11.

10: Farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 121 °C, Ausbeute 68 %. IR (KBr): ν̄ = 1107 cm⁻¹ (SiOCH₃); ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Benzol): δ = -0.21, 0.35 und 0.38 (3 s, SiCH₃, 3 × 9H), 0.43 (s, CH, 1H), 2.30 und 2.48 (2 s, NCH₃, 2 × 3H), 3.46 (OCH₃), 6.90–8.00 (m, Ar-H, 6H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = 2.5, 3.7 und 4.2 (SiCH₃), 6.4 (CH), 43.4 (OCH₃), 51.2 und 52.7 (NCH₃), 114.7, 125.3, 125.6, 129.4, 136.0 und 136.1

(arom. CH), 125.6, 134.4, 138.3 und 153.6 (arom. quart. C); ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -17.5$ (SiSiMe_3), 0.1 und 1.8 (CSiMe_3), 4.2 (SiOMe); MS (70 eV): m/z (%): 461 (0.5) $[\text{M}^+]$, 446 (14) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 388 (100) $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_3]$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{NOSi}_4$ (461.95): C 59.80, H 9.38, N 3.03; gef.: C 59.53, H 9.21, N 3.13.

Eingegangen am 16. Dezember 1999 [Z14406]

Können homometallische Ketten ferrimagnetisch sein?*

Morsy A. M. Abu-Youssef, Albert Escuer,*
Mohamed A. S. Goher, Franz A. Mautner,
Guido J. Reiß und Ramon Vicente

Professor Harald Krischner zum 70. Geburtstag gewidmet

- [1] Übersichten: Si=C: A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71–158; T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 857–1062; Si=Si: M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275–300; R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 231–274; Si=N: I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 159–192; Si=P: M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 193–229; Silyliumsalze: P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 557–594.
- [2] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, P. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1069–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1016–1018; R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1153–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1130–1132; C. Chuit, R. Corriu, A. Mehdi, C. Rey, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1372–1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1311–1314; C. Brelrière, F. Carré, R. Corriu, M. Wong Chi Man, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2333–2334; J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, 14, 1840–1843.
- [3] N. N. Zemljanskii, I. V. Borisova, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, E. A. Chernyshev, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1998**, 47, 486–491; N. N. Zemljanskii, I. V. Borisova, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, E. A. Chernyshev, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 469–474.
- [4] T. Gross, R. Kempe, H. Oehme, *Organometallics* **1999**, 18, 1815–1817.
- [5] K. Schmohl, T. Gross, H. Reinke, H. Oehme, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] G. Maas in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 703–778.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **7**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens), gelbe Prismen $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 8.938(2)$, $b = 14.528(3)$, $c = 20.225(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.28(3)^\circ$, $V = 2591.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ g cm}^{-3}$, 6363 gemessene, 3899 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2531 beobachtet ($I \leq 2\sigma(I)$), $R = 0.039$, $wR^2(\text{alle Daten}) = 0.088$, 244 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137407“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 9–18; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 35–41; b) N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 67–69; c) N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 32–35.
- [9] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667–5672.
- [10] Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12228–12229.

Eindimensionale homometallische magnetische Systeme treten entweder als antiferromagnetische (AF) oder als ferromagnetische (F) Ketten auf, je nach Vorzeichen der Austausch-Wechselwirkungen zwischen direkt benachbarten Zentren.^[1] Neue Synthesen von molekularen Materialien führen aber zu einer Erweiterung des beobachteten magnetischen Verhaltens. So wurden regelmäßig alternierende AF/F-Ketten beschrieben, die in Summe antiferromagnetisch sind.^[2] Ferrimagnetisches Verhalten wurde bei homometallischen Ketten bisher nicht beobachtet, weil in diesem Fall die Bedingung der Nicht-Kompensation der individuellen Spinnomente nur schwer einzuhalten ist. Die einzigartige Vielseitigkeit des Azidliganden gestattete uns die Synthese von neuen, eindeutig ferrimagnetischen Ketten aus Mn^{II} -Zentren.

Aus Lösungen von Mn^{II} -Nitrat und geeigneten Pyridin-Derivaten in Methanol wurden *trans*- $[\{\text{Mn}(\text{N}_3)_2(3\text{-Mepy})_2\}_n]$ **1** und *trans*- $[\{\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{Menic})_2\}_n]$ **2** durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Natriumazid erhalten (3-Mepy = 3-Methylpyridin, Menic = Methylnicotinat). **1** und **2** sind eindimensionale Systeme,^[3] in denen die Manganatome jeweils durch zwei zueinander *trans*-ständige Pyridinliganden und vier Azidliganden koordiniert sind. Benachbarte Manganatome sind über zwei, entweder end-to-end (EE)- oder end-on (EO)-koordinierende Azidliganden unter Bildung von eindimensionalen Ketten miteinander verbrückt. Bei **1** liegt eine (-EE-EE-EO-) $_n$ -Doppelbrückensequenz und bei **2** eine (-EE-EO-EO-EO-EO-) $_n$ -Abfolge vor (Abbildung 1). Die Bindungslängen und -winkel im Bereich der Brücken sind im üblichen Bereich der Werte konventioneller EE- und EO-Brü-

[*] Dr. A. Escuer, Dr. R. Vicente

Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona

Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spanien)

Fax: (+34) 93-4907725

E-mail: aescuer@kripto.qui.ub.es

Dr. M. A. M. Abu-Youssef, Dr. M. A. S. Goher

Chemistry Department, Faculty of Science

Alexandria University

P.O. Box 426, Ibrahimia, Alexandria 21321 (Ägypten)

Dr. F. A. Mautner

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Technische Universität Graz

8010 Graz (Österreich)

Dr. G. J. Reiß

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom CICYT (Projekt PB96/0163) und vom OENB (Projekte 6630 und 7967) gefördert. F.A.M. dankt Prof. C. Kratky und Prof. F. Belaj (Universität Graz) für die Möglichkeit zur Benutzung experimenteller Einrichtungen. A.E. und R.V. danken Prof. Dante Gatteschi (Universität degli Studi di Firenze) für hilfreiche Diskussionen.