

1423–1426; i) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 546–560; j) A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, *2*, 290–292; k) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617/618*, 616–628; l) S. Cadick, F. Geoffrey, N. Cloke, G. K. B. Clentssmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617/618*, 635–639; m) D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4029–4040; n) D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 995–1000; o) C. L. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511–1514; p) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, *20*, 3848–3850; q) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.

[13] Prof. K. J. Cavell und Mitarbeiter verwenden parallel zu unseren Arbeiten Carbenpalladium(II)-Komplexe (0.2 Mol-%) für Telomerisationsreaktionen mit Methanol. Die Aktivitäten waren 40–50 h<sup>-1</sup> bei 60–80°C. Wir danken Prof. K. J. Cavell für diese Information.

[14] a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596–1605; b) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190.

[15] J. Krause, G. Cestanic, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9807–9823.

[16] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.

[17] a) 405 mg (0.8 mmol) [Pd<sub>2</sub>(dae)<sub>3</sub>] (dae = Diallylether) wurden in 5 mL dvds suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde sofort auf –30°C gekühlt, und 340 mg (1.1 mmol) dmi wurden zugesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung noch eine Stunde gerührt. Der gebildete Komplex wurde abfiltriert, mit 2 × 5 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. b) Struktur von **5** im Kristall: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Göttingen, Germany, **1993**), graphische Darstellung: XP (Siemens); 0.4 × 0.3 × 0.2 mm, gelbe Prismen, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, monoklin, *a* = 13.100(3), *b* = 18.235, *c* = 13.467 Å,  $\beta$  = 105.07(3)°, *V* = 3106.3(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.277$  g cm<sup>–3</sup>, 6157 gemessene Reflexe, 3279 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 2412 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)), *R* = 0.033, *wR* (alle Daten) = 0.076, 316 Parameter. CCDC-171440 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[18] L. Xu, W. Chen, J. F. Bickley, A. Steiner, J. Xiao, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 409–416, zit. Lit.

## Einfache Synthese von Oligosilyl- $\alpha,\omega$ -dikaliumverbindungen\*\*

Christian Kayser, Guido Kickelbick und  
Christoph Marschner\*

Während die Chemie elektrophiler Siliciumverbindungen ein sehr gut etabliertes und intensiv bearbeitetes Gebiet ist, erfreuten sich ihre nucleophilen Gegenstücke, die so genannten Silylanionen, lange Zeit nur geringer Aufmerksamkeit. Dies ist eigentlich erstaunlich, wenn man die hohe Popularität der meist über ein Silylanion eingeführten Tris(trimethylsilyl)silylgruppe sowohl in der Haupt- wie auch der Nebengruppenchemie bedenkt. In den letzten Jahren hat sich die Situation jedoch geändert, und silylanionische Verbindungen werden nun vermehrt untersucht.<sup>[1]</sup> Kürzlich haben wir über die Synthese von Oligosilylanionen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen mit Kalium-*tert*-butoxid berichtet.<sup>[2]</sup> Diese Reaktion kann als Variante der von Gilman et al. entwickelten Methode zur Herstellung von Oligosilyllithiumverbindungen durch Abspaltung von Trimethylsilylgruppen mit Methylolithium betrachtet werden.<sup>[3]</sup> Ein Vorteil der Verwendung von Kaliumalkoxiden gegenüber Alkyllithiumverbindungen zeigt sich bei der Verwendung von höheren Oligosilanen, bei denen neben der Si-Si-Bindung zwischen einem zentralen Siliciumatom und den äußeren Trimethylsilylgruppen auch noch innere Si-Si-Bindungen vorliegen. Bei der Umsetzung mit Methylolithium werden ausschließlich diese inneren Si-Si-Bindungen gespalten,<sup>[3]</sup> während mit Kalium-*tert*-butoxid auch in diesem Fall stets nur Trimethylsilylgruppen abgespalten werden, was den Aufbau höherer Oligosilylanionen erlaubt.<sup>[2, 4]</sup> Durch die Bildung dieser Verbindungen eröffnete sich die Möglichkeit zum Studium der Herstellung von mehrfach metallierten Oligosilanen, worüber wir hier berichten.<sup>[4, 5]</sup>

Bis[tris(trimethylsilyl)silyl]-Verbindungen, verbrückt mit einer (**1a**)<sup>[2, 6]</sup> oder zwei Dimethylsilylen-Einheiten (**2a**)<sup>[7]</sup> wurden mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid in THF unter Erhitzen umgesetzt (Schema 1). Nach einem schnellen ersten Metallierungsschritt<sup>[2, 5, 8]</sup> erfolgt die Umsetzung zum Dianion um so einfacher, je weiter die negativen Ladungen voneinander entfernt sind. Während die Umsetzung von **2a** zum Dianion, wenn auch sehr langsam, sogar bei Raumtemperatur erfolgt, erfordert die Reaktion von **1a** längeres Erhitzen auf 60°C.

Bezüglich ihrer Reaktivität verhalten sich **1c** und vor allem **2c** beinahe wie isolierte Silylanionen, und sehr sauber gelingen Derivatisierungsreaktionen (Schema 2) wie Hydro-

[\*] Prof. Dr. C. Marschner, Dr. C. Kayser

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz  
Stremayrgasse 16, 8010 Graz (Österreich)

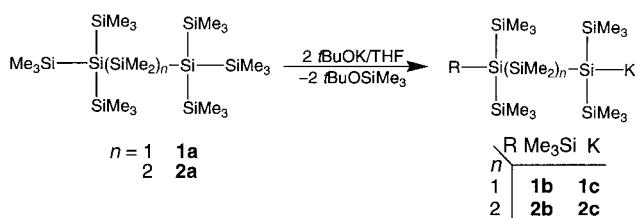
Fax: (+43) 316-873-8701

E-mail: marschner@anorg.tu-graz.ac.at

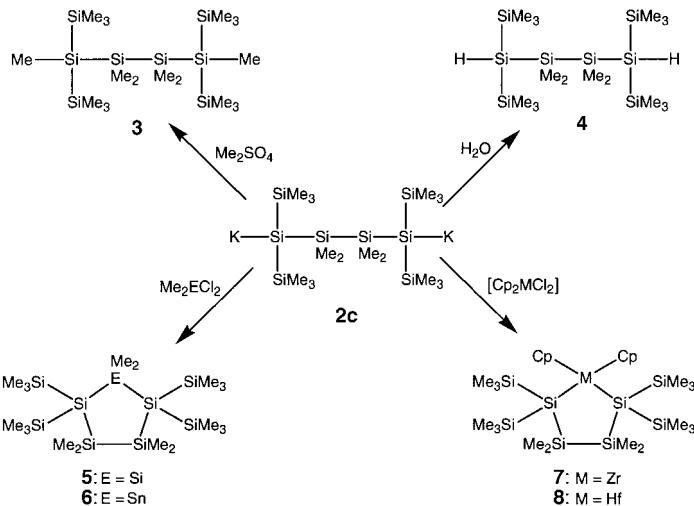
Dr. G. Kickelbick

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien  
Getreidemarkt 9/153, 1060 Wien (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (FWF) gefördert. C.M. dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für ein APART-Stipendium.



zähnigen Silylliganden bekannt.<sup>[15]</sup> Aus diesem Grund wurde **2c** auf die diesbezügliche Verwendbarkeit untersucht und mit Zirconocen- und Hafnocendichlorid umgesetzt (Schema 2). Dabei erhält man in sauberen Reaktionen das erwartete Zirconocena- (**7**) bzw. Hafnocenacyclopentasilan (**8**), unseres Wissens die ersten Vertreter dieser Verbindungsklassen.<sup>[15]</sup> Beide Verbindungen konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse<sup>[16]</sup> eindeutig charakterisiert werden (Abbildung 1 und 2).<sup>[17]</sup>



lyse (→**4**), Alkylierung mit Dimethylsulfat (→**3**)<sup>[9]</sup> sowie die Bildung von homo- und heterocyclischen Ringen durch Umsetzung mit Dimethylsilyl- (→**5**),<sup>[10]</sup> Dimethylzinn- (→**6**)<sup>[11]</sup> oder Metallocendihalogeniden (→**7, 8**). Die THF-Moleküle sind schwächer an die Kaliumatome von **1b,c** und **2b,c** gebunden, als es bei Lithiumsilaniden der Fall ist,<sup>[12]</sup> und können im Vakuum zum Teil entfernt werden, sodass je nach den Bedingungen bei der Isolierung ein unterschiedlicher Gehalt an Solvensmolekülen in den Verbindungen beobachtet wird.

Reaktionsverfolgung und Charakterisierung der Verbindungen erfolgen am einfachsten durch <sup>29</sup>Si-NMR Spektroskopie. Der formale Austausch einer Trimethylsilylgruppe gegen Kalium resultiert in einer starken Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen am betroffenen Siliciumkern ( $\Delta\delta \approx 60$ ), während für die Trimethylsilylgruppen in  $\beta$ -Position meist um  $\Delta\delta \approx 4-5$  in die Gegenrichtung verschobene Resonanzen zu beobachten sind. Beim zweiten Metallierungsschritt zu Verbindung **2c** erfolgt eine zusätzliche geringe Verschiebung der <sup>29</sup>Si-Resonanzen der metallierten Kerne zu niedrigerer Frequenz, wie wir es bereits für alkylidenverknüpfte Dianionen beobachtet haben.<sup>[5]</sup> Dagegen wird bei **1c** für das metallierte Siliciumatom ein Signal bei  $\delta = -173$  für die entsprechenden Kerne beobachtet, was im Vergleich zum metallierten Atom im entsprechenden Monoanion (**1b**) einer Verschiebung zu höherer Frequenz von  $\Delta\delta \approx 15$  entspricht.<sup>[13]</sup>

Die Herstellung von Silylverbindungen der frühen Übergangsmetalle erfolgt am einfachsten durch Salzeliminierungsreaktion von Silylanionen mit Metallhalogeniden.<sup>[14]</sup> Wegen der mangelnden Verfügbarkeit von Silyldianionen sind deshalb bisher kaum Verbindungen früher Metalle mit zwei-

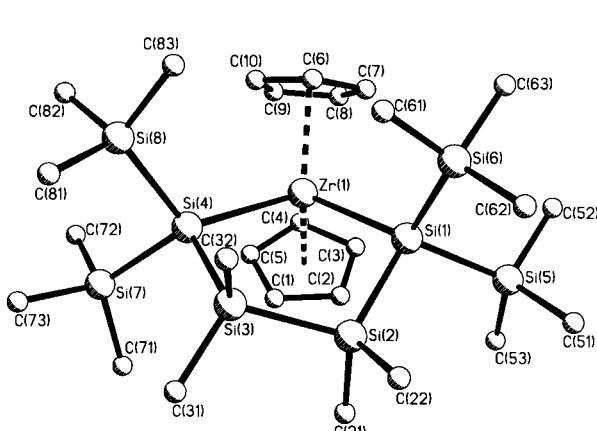


Abbildung 1. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si(1)-Zr(1) 2.8264(19), Si(4)-Zr(1) 2.8497(19), Si(2)-Si(3) 2.351(4), Si(1)-Si(2) 2.387(3), Si(3)-Si(4) 2.378(3), Si(1)-Si(5/6) 2.369(3)/2.376(3), Si(4)-Si(7/8) 2.380(3)/2.386(3); Si(1)-Si(2)-Si(3) 109.25(11), Si(2)-Si(3)-Si(4) 112.79(11), Si(6)-Si(1)-Si(5) 101.42(11), Si(8)-Si(4)-Si(7) 99.46(11), Si(1)-Si(5)-Zr(1) 121.09(9), Si(1)-Zr(1)-Si(4) 97.70(6).

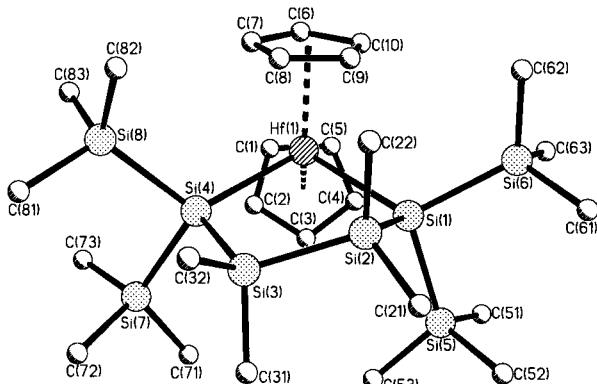
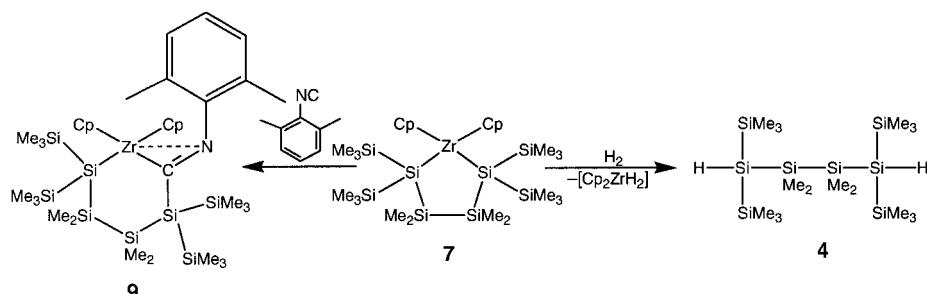


Abbildung 2. Struktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si(1)-Hf(1) 2.791(14), Si(4)-Hf(1) 2.823(15), Si(2)-Si(3) 2.342(3), Si(1)-Si(2) 2.385(2), Si(3)-Si(4) 2.379(2), Si(1)-Si(5/6) 2.374(2)/2.371(3), Si(4)-Si(7/8) 2.382(2)/2.381(2); Si(1)-Si(2)-Si(3) 108.05(9), Si(2)-Si(3)-Si(4) 111.38(9), Si(6)-Si(1)-Si(5) 100.84(9), Si(8)-Si(4)-Si(7) 99.22(9), Si(1)-Si(5)-Hf(1) 119.90(7), Si(1)-Hf(1)-Si(4) 96.41(5).

Bei den Untersuchungen zur Reaktivität der Metallacyclopentasilane orientierten wir uns an den von Tilley et al. untersuchten Silylmetallocenen<sup>[18, 19]</sup> und führten Umsetzungen mit Wasserstoff, 1-Isocyan-2,6-dimethylbenzol und Kohlenmonoxid durch. Die Reaktion mit Wasserstoff führte wie erwartet quantitativ zu den Dihydridometallocenen und dem 1,4-Dihydro-1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)tetramethylsilan **4** (Schema 3). Die Umsetzung von **7** mit dem Isonitril erfolgt ebenfalls sehr sauber zur Insertionsverbindung **9**. Dabei kommt es auch bei Verwendung eines Überschusses an



Schema 3. Reaktionen von 7.

Isonitril nur zu einem Insertionsschritt. Dagegen verlaufen die Umsetzungen von **7** und **8** mit CO nicht sauber zu einheitlichen Produkten. Es zeigte sich jedoch, dass der erste Reaktionsschritt der Insertion von CO in die Silicium-Metall-Bindung reversibel verläuft.<sup>[19a]</sup> Diese Reaktion ist gegenwärtig noch Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, entweder durch Verwendung konventioneller Schlenk-Technik oder in einem Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre.

**1c, 2c:** Das Ausgangsmaterial (**1a, 2a**; 0.61 mmol) wurde mit 2 Äquivalenten (0.135 g, 1.22 mmol) KOBu vermischt, mit 2 mL THF und 1 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt und in einem entweder abgeschmolzenen oder mit einem Teflonspindelhahn verschlossenen 10-mm-NMR-Rohr auf 60 °C erhitzt. Verfolgung des Umsatzes erfolgte mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie.

**1c:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.91 (s, 6 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.51 (s, 36 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 8.50 (SiMe<sub>3</sub>), 2.28 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = -5.3 (SiMe<sub>3</sub>), -16.5 (SiMe<sub>2</sub>), -172.0 (SiK).

**2c:** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.67 (s, 12 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.57 (s, 36 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.9 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 8.66 (SiMe<sub>3</sub>), 3.33 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = -4.1 (SiMe<sub>3</sub>), -26.7 (SiMe<sub>2</sub>), -191.6 (SiK).

**7:** Zirconocendichlorid (0.50 g, 1.90 mmol, 30-proz. Überschuss) und **2c** (1.46 mmol) wurden vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Toluol (5 mL) versetzt, wobei sich die Reaktionsmischung sofort tiefrot färbte. Nach zweistündigem Röhren wurde das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach Filtration wurde das Produkt bei -30 °C kristallisiert. Ausbeute: 0.90 g (1.30 mmol, 89 %) als tiefrote Kristalle. An einem geeigneten Einkristall wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 6.29 (s, 10 H; Cp), 0.45 (s, 12 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.43 (s, 36 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 108.80 (Cp), 6.93 (SiMe<sub>3</sub>), 2.19 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, Pentan/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 25 °C, TMS):  $\delta$  = -2.4 (SiMe<sub>3</sub>), -29.2 (SiMe<sub>2</sub>), -65.2 (SiZr); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>Si<sub>8</sub>Zr ( $M_r$  = 686.65): C 45.48, H 8.51; gef.: C 45.01, H 8.47; UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 302 (4000), 466 (800), 556 nm (250).

**8:** Herstellung und Isolierung von **8** (0.64 g (1.68 mmol) [Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>]; 1.28 mmol **2c**) erfolgten analog zu der von **7**. Ausbeute: 0.84 g (1.08 mmol, 85 %) als tiefrote Kristalle. Auch von **8** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 6.21 (s, 10 H; Cp), 0.49 (s, 12 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.44 (s, 36 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 108.32 (Cp), 7.05 (SiMe<sub>3</sub>), 2.43 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, Pentan/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 25 °C, TMS):  $\delta$  = -2.0 (SiMe<sub>3</sub>), -27.8 (SiMe<sub>2</sub>), -52.2 (SiHf). Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>HSi<sub>8</sub> ( $M_r$  = 773.91): C 40.35, H 7.55; gef.: C 39.79, H 7.56. UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 210 (50000), 344 (3100), 412 (3100), 504 nm (250).

Isonitrilinsertion in **7**: **7** (0.057 g, 0.08 mmol) wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2 mL) gelöst und mit 1-Isocyan-2,6-dimethylbenzol (0.011 g, 0.08 mmol) versetzt. Die zuvor tiefrote Lösung färbte sich sofort orange. NMR-spektroskopisch wurde ausschließlich die Bildung des erwarteten Produkts beobachtet.

Zugabe eines zweiten Äquivalents Isonitril führte nicht zu einem weiteren Insertionsschritt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei auch überschüssiges Isonitril mitsublimierte; der Rückstand wurde im Pentan aufgenommen und bei -35 °C kristallisiert. Ausbeute: 0.030 g (0.04 mmol, 50 %) **9** als gelbe Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 6.85 (m, 3 H; ArH), 5.69 (s, 10 H; Cp), 1.94 (s, 6 H; ArMe), 0.78 (s, 6 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.52 (s, 18 H; SiMe<sub>3</sub>), 0.51 (s, 6 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.10 (s, 18 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.9 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 279.6 (C=N), 154.16 (NC<sub>ar</sub>), 129.56 (C<sub>ar</sub>), 128.96 (C<sub>ar</sub>), 128.36

(C<sub>ar</sub>), 106.46 (Cp), 21.56 (C<sub>ar</sub>Me), 7.16 (SiMe<sub>3</sub>), 4.36 (SiMe<sub>3</sub>), 2.16 (SiMe<sub>2</sub>), -0.16 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, Pentan/D<sub>2</sub>O): -4.36 (SiMe<sub>3</sub>), -10.06 (SiMe<sub>3</sub>), -33.06 (SiMe<sub>2</sub>), -36.36 (SiMe<sub>2</sub>), -79.06 (ZrSi), -117.26 (NCSi). Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>35</sub>H<sub>67</sub>NSi<sub>8</sub>Zr ( $M_r$  = 817.82): C 51.40, H 8.26; gef.: C 50.97, H 8.37.

Umsetzungen von **7** und **8** mit Wasserstoff sowie von **2c** mit Säure zu **4**: Das entsprechende Metallacyclosilan (0.07 mmol) wurde in einem NMR-Röhrchen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst, die Lösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren, kurz evakuiert und mit Wasserstoffgas belüftet. Nach dem Auftauen wurde die Lösung kurz geschüttelt, wobei die anfangs tiefrote Farbe sofort verschwand. Zur Isolierung des Hydrosilans wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen, vom unlöslichen Metallocenhydrid filtriert, eingedampft und aus Aceton kristallisiert. Ausbeute: 0.029 g (0.06 mmol, 85 %) **4** als farblose Kristalle. Alternativ konnte **4** aus **2c** durch Hydrolyse<sup>[2]</sup> mit wässriger Schwefelsäure in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.68 (s, 2 H; SiH), 0.42 (s, 12 H; SiMe<sub>2</sub>), 0.27 (s, 54 H; SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.9 MHz, THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 2.47 (SiMe<sub>3</sub>), -1.40 (SiMe<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99.3 MHz, Pentan/D<sub>2</sub>O-Kapillare):  $\delta$  = -11.1 (SiMe<sub>3</sub>), -36.4 (SiMe<sub>2</sub>), -116.4 (SiH, J = 155.9 Hz); MS (70 eV): m/z (%): 392 (9) [M<sup>+</sup> - HSiMe<sub>3</sub>], 318 (89) [M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>], 218 (25) [M<sup>+</sup> - HSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>8</sub> ( $M_r$  = 467.25): C 41.13, H 10.79; gef.: C 40.82, H 10.78.

Eingegangen am 23. April 2001,  
veränderte Fassung am 28. November 2001 [Z 16976]

[1] Ausgezeichnete Zusammenfassungen des Fortschritts auf dem Gebiet der Silylanionen finden sich in folgenden Übersichtsartikeln: a) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 75; b) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *39*, 1; c) J. Belzner, U. Dehnert in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 14, S. 779.

[2] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221.

[3] a) H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 848; b) Y. Apeloig, M. Yuzefovich, M. Bendikov, D. Bravo-Zhivotovskii, K. Klinkhammer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1265.

[4] Kürzlich zeigten Apeloig et al., dass es bei der Umsetzung von **2a** mit Methylolithium ebenfalls nicht zur Spaltung der inneren Si-Si-Bindungen kommt und man das Dilithiumanalogon von **2c** erhält: Y. Apeloig, G. Korogodsky, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1091. Allerdings hatten Pannell et al.<sup>[7a]</sup> zuvor über die Spaltung der inneren Si-Si-Bindung mit Methylolithium am gleichen Substrat berichtet. Die Tatsache, dass auch Hexamethylidisiliran in Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Umsetzung mit Methylolithium entweder Trimethylsilyllithium oder Pentamethyl-disilanylolithium ergibt (K. Krohn, K. Khanbabae, *Angew. Chem. 1994*, *106*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 99), lässt vermuten, dass auch die von Apeloig et al. und Pannell et al. beschriebenen Reaktionen, abhängig von den Bedingungen, verschiedenen Mechanismen folgen.

[5] Zur Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Alkyliden-verbrückten Silyldikaliumverbindungen: C. Mechtler, C. Marschner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7777.

[6] M. Ishikawa, J. Iyoda, H. Ikeda, K. Kotake, T. Hashimoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4845.

[7] a) S. M. Whittaker, M.-C. Brun, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 247; b) J. B. Lambert, J. L. Pflug, A. M. Allgeier, D. J. Campbell, T. B. Higgins, E. T. Singewald, C. L. Stern, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 713.

[8] Die Umsetzung von **2a** mit einem Äquivalent KOtBu erfolgt, ähnlich wie in Lit. [2] für **1a** beschrieben, sehr sauber und ergibt die Monokaliumverbindung **2b**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 3.67 (m, 8H; THF), 1.45 (m, 8H; THF), 0.66 (s, 6H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.55 (s, 6H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.47 (s, 18H;  $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 0.40 (s, 27H;  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 20 °C, TMS):  $\delta$  = -4.34 ( $\text{SiMe}_3$ ), -9.24 ( $\text{SiMe}_3$ ), -20.62 ( $\text{SiMe}_2$ ), -34.58 ( $\text{SiMe}_2$ ), -130.70 ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ), -189.77 ( $\text{SiK}$ ).

[9] **3** wird durch Umsetzung von **2c** mit Dimethylsulfat bei -78 °C in Toluol in ca. 85 % Ausbeute erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 0.40 (s, 12H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.24 (s, 36H;  $\text{SiMe}_3$ ), 0.23 (s, 6H;  $\text{SiMe}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 1.01 ( $\text{SiMe}_3$ ), -1.58 ( $\text{SiMe}_2$ ), -11.32 ( $\text{SiMe}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz, THF/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 20 °C, TMS):  $\delta$  = -12.15 ( $\text{SiMe}_3$ ), -34.80 ( $\text{SiMe}_2$ ), -82.08 ( $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ). Diese Verbindung wurde auch durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{H}$  mit Di-*tert*-butylperoxid erhalten: M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, C11.

[10] Der homocyclische Fünfring **5** wurde durch Umsetzung von **2c** mit Dimethyldichlorsilan bei Raumtemperatur in Toluol in 62 % Ausbeute erhalten. Die spektroskopischen und physikalischen Daten entsprechen jenen der Verbindung, die Blanka und West durch  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Umlagerung von Octadecamethylcyclononasilan erhaltenen: T. A. Blanka, R. West, *Organometallics* **1986**, *5*, 128.

[11] **6** wurde analog zu **5** mit Dimethyldichlorstannan erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C, TMS):  $\delta$  = 0.57 (s, 6H;  $\text{SnMe}_2$ ), 0.37 (s, 12H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.30 (s, 36H;  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz, Hexan/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 20 °C, TMS):  $\delta$  = -5.4 ( $^2J_{\text{Si}^{29}\text{Si},119\text{Sn}}$  44 Hz,  $\text{SiMe}_3$ ), -22.2 ( $^2J_{\text{Si}^{29}\text{Si},119\text{Sn}}$  61 Hz,  $\text{SiMe}_2$ ), -137.5 ( $^2J_{\text{Si}^{29}\text{Si},119\text{Sn}}$  192/186 Hz,  $\text{SiSn}$ );  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (186.4 MHz, Hexan/D<sub>2</sub>O-Kapillare, 20 °C):  $\delta$  = -118.6 ( $^1J_{\text{Si}^{29}\text{Si},119\text{Sn}}$  196.6 Hz,  $^2J_{\text{Si}^{29}\text{Si},119\text{Sn}}$  65.5 Hz).

[12] M. Nanjo, A. Sekiguchi, H. Sakurai, Hideki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 741.

[13] Diese Anomalie im Verhalten der  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren kann als gegenseitige Störung der Ladungsstabilisierung interpretiert werden. Ab-initio-Rechnungen (MP2/6-31+G\*) an den Dilithiumanaloga von **1c** und **2c** und auf diesen Werten basierende Berechnungen der  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebungen (DFT/IGLO-B2) reproduzieren dieses Phänomen der relativen Verschiebung der Signale von **1c** zu höherer Frequenz (M. Flock, C. Marschner, unveröffentlichte Ergebnisse).

[14] Übersicht über Metallsilylverbindungen: a) T. D. Tilley in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 24, S. 1415; b) T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1991**, Kap. 10, S. 309; c) M. S. Eisen in *The chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 35, S. 2037.

[15] Interessanterweise gibt es zwei Titanacyclosilane, die durch Umsetzung von Titanocendichlorid mit den entsprechenden 1,4- bzw. 1,5-Dilithiosilanen erhalten wurden: a) V. A. Igonin, Yu. E. Ovchinnikov, V. V. Dement'ev, V. E. Shklover, T. V. Timofeeva, T. M. Frunze, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 187; b) M. S. Holtman, E. P. Schram, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 147.

[16] Röntgenstrukturanalysen: Die Kristalle von **7** und **8** wurden in Glaskapillaren montiert und mit einem Bruker-SMART-Platform/CCD-Diffraktometer bei 213 K (**7**) und 296 K (**8**) vermessen. – Kristalldaten für **7**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{Si}_8\text{Zr}$ ,  $M_r$  = 686.66, monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a$  = 11.2474(13),  $b$  = 16.5181(18),  $c$  = 21.959(3) Å;  $\beta$  = 103.770(2);  $V$  = 3962.4(8) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.151 Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1464, 317 Parameter;  $R1$  = 0.0528,  $wR2$  = 0.1465,  $\text{GOF}$  = 1.038 für alle 4123 Daten ( $I > \sigma(I)$ ); max./min. Restelektronendichte: 1.061/ -0.440 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. – Kristalldaten für **8**:  $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{HfSi}_8$ ,  $M_r$  = 773.93, monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a$  = 11.292(2),  $b$  = 16.518(3),  $c$  = 21.975(4) Å;  $\beta$  = 104.191(4);  $V$  = 3973.7(13) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.294 Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1592, 317 Parameter;  $R1$  = 0.0351,  $wR2$  = 0.0915,  $\text{GOF}$  = 1.084 für alle 6771 Daten ( $I > \sigma(I)$ ); max./min. Restelektronendichte: 2.006/ -0.793 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>. – CCDC-162782 (**7**) und -162781 (**8**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[17] Die Si-Zr-Bindungslängen in **7** bewegen sich mit 2.8264(19) Å und 2.8497(19) Å im Rahmen bisher gefundener Werte: a) W. Muir, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2663; b) T. Imori, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 83; c) L. H. McAlexander, J. B. Diminie, Z. Xue, *Organometallics* **1998**, *17*, 4853; d) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1768; e) K. A. Kreutzer, R. A. Fisher, W. M. Davis, E. Spaltenstein, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1991**, *10*, 4031; f) T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E.-i. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564; g) T. D. Tilley, *Organometallics* **1985**, *4*, 1452. Ähnliches gilt für die Si-Hf-Bindungen in **8**, die mit 2.791(14) Å und 2.823(15) Å ebenfalls im Rahmen bisher gefundener Werte liegen: h) H. G. Woo, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698; i) G. L. Casty, C. G. Lugmair, N. S. Radu, T. D. Tilley, J. F. Walzer, D. Zargarian, *Organometallics* **1997**, *16*, 8; j) J. Arnold, D. M. Roddick, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3510. Bei **7** weist der Metallacyclopentasilanring eine verdrehte Halbsesselkonformation auf, bei der die beiden  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen um 10° bzw. -26° außerhalb der Ebene liegen. Dagegen liegt die analoge Hafniumverbindung **8** als Briefumschlagkonformer vor, bei dem eines der Trimethylsilyl-substituierten Siliciumatome um 20° aus der Ebene ragt.

[18] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.

[19] a) B. K. Campion, J. Falk, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2049; b) F. H. Elsner, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 169.