

von Sinha vorgeschlagene mesomere Grenzstruktur für die Beschreibung des Grundzustandes nicht wesentlich sein kann, während solche mesomeren Grenzstrukturen zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände und für Diskussionen UV/VIS-spektroskopischer Eigenschaften von Azinen von Bedeutung sein können.

Experimentelles

Hydrazinhydrat (8 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Methyl(*para*-tolyl)keton (10 mmol) in 5 mL Ethanol gegeben. Nach Zugabe eines Tropfens konzentrierter HCl wurde die Lösung 40 min unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen bildeten sich gelbe Kristalle. Schmp. 134–135 °C; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.29 (s, 6H; CH_3), 2.38 (s, 6H; CH_3), 7.21 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.8, 21.3, 126.6, 129.0, 135.7, 139.6, 157.6; $^{15}\text{N-NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.6 [25].

Eingegangen am 30. November 1993 [Z 6527]

- [1] a) R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7446; b) G. S. Chen, M. Anthamatten, C. L. Barnes, R. Glaser, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [2] a) Übersichten: R. Grashey in *Azomethine Imines, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Pawda) (*Gen. Heterocycl. Chem. Ser.* **1984**, 733); b) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [3] C. Kelley, L. A. Mercando, M. R. Terry, N. Lagan, G. L. Geoffrey, Z. Xu, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1053.
- [4] a) D. Prajapati, J. S. Sandu, *Heterocycles* **1985**, *23*, 1123; b) E. E. Schweizer, Z. Cao, A. L. Rheingold, M. Bruch, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4339.
- [5] J. Barluenga, M. J. Iglesias, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 582, zit. Lit.; I. Ikeda, Y. Kogame, M. Okahara, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3640.
- [6] V. M. Kolb, A. C. Kuffel, H. O. Spiwek, T. E. Janota, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2771.
- [7] T. W. Bell, A. T. Papoulis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 749.
- [8] D. S. Dudis, A. T. Yeates, D. Kost, D. A. Smith, J. Medrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8770; P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1065.
- [9] E. Flemming, J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5560.
- [10] Die Röntgenstrukturdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. A: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$, M = 264.37, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 5.6140(20), b = 8.7700(20), c = 15.736(5) Å, β = 98.060(2)°, V = 767.1(4) Å³, Kristalldimensionen 0.28 × 0.40 × 0.45 mm, T = 298 K, Z = 2, $\rho_{\text{ver.}}$ = 1.145 g cm⁻³, 1113 gemessene Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.06 mm⁻¹, $\theta/2\theta$ -Scan, λ = 0.70930 Å, 766 beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$), 92 Parameter; R = 0.065, R_w = 0.085. – B: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$, M = 264.37, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 11.4392(10), b = 7.6147(4), c = 17.7270(20) Å, β = 92.289(4)°, V = 1542.90(23) Å³, Kristalldimensionen 0.16 × 0.18 × 0.33 mm, T = 298 K, Z = 4, $\rho_{\text{ver.}}$ = 1.138 g cm⁻³, 2416 gemessene Reflexe, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.48 mm⁻¹, $\theta/2\theta$ -Scan, λ = 1.54056 Å, 1794 beobachtet ($I > 2.0\sigma(I)$), 182 Parameter; R = 0.060, R_w = 0.095. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. Jacques, A. Collet, S. H. Willen, *Enantiomers, Racemates, and Resolution*, Wiley, New York, **1981**, S. 8ff.
- [12] M. C. Garcia-Mina, M. Arrese, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, J. L. Serrano, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2726; M. R. Ciajolo, A. Sirigu, A. Tuzi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 483; L.-Y. Hsu, C. E. Nordman, D. H. Kenny, *ibid.* **1993**, *49*, 394; B. Mom, G. De With, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2785; S. V. Sereda, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, Y. T. Struchkov, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **1988**, *33*, 66.
- [13] E. C. K. Lai, D. Mackay, N. J. Taylor, K. N. Watson, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2839.
- [14] Es ist nicht ungewöhnlich, mehr als ein unabhängiges Molekül in der Elementarzelle zu finden. In den meisten Fällen haben solche Symmetrie-unabhängigen Moleküle dieselbe Konformation (für einige neuere Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe siehe R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 740; G. S. Chen, R. Glaser, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1530; R. Glaser, C. L. Mummert, C. J. Horan, C. L. Barnes, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 201.); Rotationsisomere werden nur sehr selten beobachtet.
- [15] T. Ishida, M. Inoue, K. Nasu, T. Kurihara, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 470. In dieser Mitteilung wird berichtet, daß die Isomere von **II** das gleiche NMR-Spektrum ergeben, was im Widerspruch zu einem früheren Bericht der gleichen Gruppe steht (T. Kurihara, Y. Sakamoto, M. Mori, T. Sakaki, *Heterocycles* **1978**, *9*, 1041).
- [16] C. P. Brock, G. L. Morelan, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5631; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**,

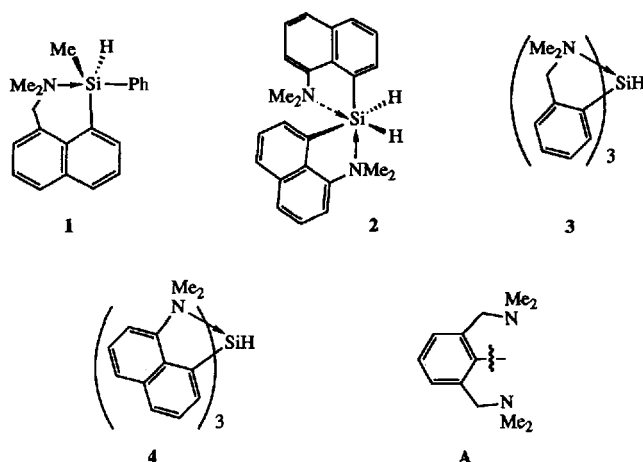
31, 99; A. Beck, R. Gompper, K. Polborn, H.-U. Wagner, *ibid.* **1993**, *105*, 1424 bzw. **1993**, *32*, 1352.

- [17] I. N. Levine, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2326.
- [18] C. Standorfy in *General and Theoretical Aspects in the Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley Interscience, New York, **1970**, S. 2.
- [19] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S. 644; *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Aufl., Macmillan, New York, **1985**, S. 527.
- [20] Konjugation kann in heterosubstituierten Azinen von Bedeutung sein: a) Siehe Verweise in Lit. [1a]; b) K. Hagen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7976; c) G. Kober, P. Rademacher, R. Boese, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 761; d) *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 571.
- [21] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8654, sowie Literaturverweise in Lit. [1a].
- [22] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [23] Dieses Ergebnis lieferten alle von uns untersuchten Azine. Die Ursache hierfür versuchen wir im Moment aufzuklären.
- [24] U. C. Sinha, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 889.
- [25] a) Positive chemische Verschiebungen entsprechen stärkere magnetischer Abschirmung; sie beziehen sich auf den externen Standard Nitromethan (rein). b) M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Nitrogen NMR Spectroscopy (Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1981**, *11 B*).

Struktur eines Vorläufermoleküls mit (4 + 4)fach koordiniertem Silicium für hyperkoordinierte Silylmono- und -dikationen

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

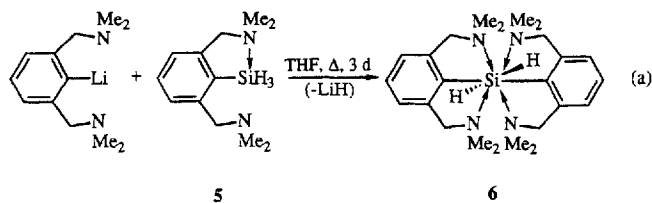
Das Siliciumatom in H-substituierten Silanen kann seine Koordinationssphäre erweitern und über Donor-Acceptor-Wechselwirkungen fünffach^[1] (wie in Verbindung **1**) oder sechsfach koordiniert sein (wie in Verbindung **2**)^[2]. Aus den röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen der Silane **3** und **4** wurde sogar gefolgert, daß in diesen Verbindungen die Siliciumatome „siebenfach“ koordiniert sind^[3]. In **3** und **4** treten jeweils drei schwache Si ← N-Wechselwirkungen auf, was zu einem dreifach überdachten Tetraeder als Koordinationspolyeder führt. Wir haben nun die Geometrie von Organosilanen mit dem potentiellen Bis(chelat)-Liganden **A**^[4, 5] untersucht und berichten



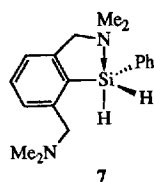
[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. F. Carré, Dr. C. Chuit, A. Mehdi, Dr. C. Reyé
Université de Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc, URA 1097
Place Eugène Bataillon, case 007, F-34095 Montpellier Cédex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. + 67143888.

nun über die Synthese und Strukturaufklärung eines Silans mit zwei Wasserstoffsubstituenten, das zwei solcher Liganden trägt. Diese Verbindung erwies sich als Vorläufer eines Silylmonokations und – über eine unerwartete Reaktion – eines Silyldikations.

Die Umsetzung des Silans **5** mit einer äquimolaren Menge 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyllithium^[6] führt zum Silan **6** in einer Ausbeute von 68 % [Gl. (a)]. Im ¹H-NMR-Spektrum von



6 sind bei Raumtemperatur alle NMe₂-Gruppen äquivalent, d. h. man beobachtet nur ein Singulett. Auch alle CH₂N-Protonen ergeben nur ein einziges Signal. Das ²⁹Si-NMR-Signal ($\delta = -61.6$) ist relativ zum entsprechenden Signal im Silan **7**^[7] ($\delta = 51.5$), das



nur einen Liganden **A** enthält, hochfeldverschoben. Um die Art der Wechselwirkung zwischen den NMe₂-Gruppen und dem Siliciumatom aufzuklären, wurde von **6** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt^[8]. Im Kristall (ORTEP-Darstellung, Abb. 1 links) hat **6** eine C₂-Achse, die durch das Siliciumatom geht und den H-Si-H'- sowie den C1-Si-C'1-Winkel halbiert. Die tetraedrische

Grundstruktur um das Siliciumatom bleibt erhalten, wobei die freien Elektronenpaare der NMe₂-Gruppen zum Silicium hin orientiert sind. Der Si-N1-Abstand *trans* zur Si-H-Bindung beträgt 3.117 Å und der N1-Si-H-Winkel 177.5°; dagegen ist der Si-N2-Abstand *trans* zur Si-C'1-Bindung mit 2.895 Å kürzer; der N2-Si-C'1-Winkel beträgt 168.5°. Somit kann das Molekül als ein vierfach überdachtes Tetraeder mit einem (4 + 4)fach koordinierten Siliciumatom beschrieben werden. Interessanterweise sind die beiden Stickstoffatome anders als in bereits bekannten Komplexen mit dem Liganden **A**^[9] nicht *trans* angeordnet, sondern bilden mit dem Silicium einen N1-Si-N2-Winkel von 116.7(1)° (Abb. 1 rechts).

Die Äquivalenz der vier NMe₂-Gruppen im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum kann durch dynamische Koordination

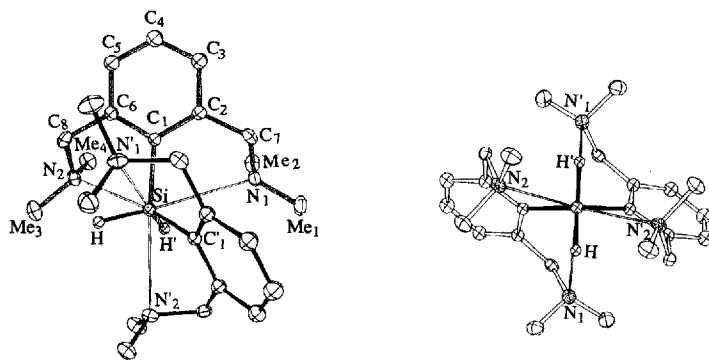
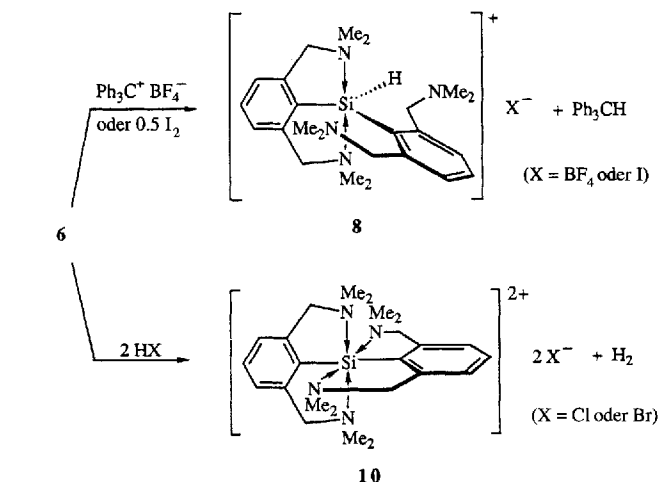


Abb. 1. Links: Struktur von **6** im Kristall (ORTEP-Darstellung) Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ellipsoide für 10% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å]: Si-H 1.435(36), Si-C1 1.901(5), Si-N1 3.117(6), Si-N2 2.895(5). Ausgewählte Winkel [°]: H-Si-H' 114.8 (2.9), C1-Si-C'1 113.2(3), C1-Si-H 108.7 (1.5), C1-Si-H' 105.8 (1.5). Rechts: Struktur von **6** im Kristall, Blickrichtung entlang der C₂-Achse (Ellipsoide für 10% Wahrscheinlichkeit).

erklärt werden, d. h. die NMe₂-Gruppen wechseln bezüglich der ¹H-NMR-Zeitskala rasch ihre Plätze.

Wird das Silan **6** mit einem Äquivalent Ph₃C⁺BF₄⁻ in CH₂Cl₂ umgesetzt, so entsteht trotz der sterischen Hinderung um das Siliciumatom in hoher Ausbeute Ph₃CH und eine Siliciumspezies, die als die ionische Verbindung **8** identifiziert wurde. Das gleiche Silylkation erhält man durch Umsetzung von **6** mit 0.5 Äquivalenten I₂ (Schema 1).



Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** zeigt Abbildung 2. Das Signal bei $\delta = 5.07$ wurde den Si-H-Protonen zugeordnet. Durch Ver-

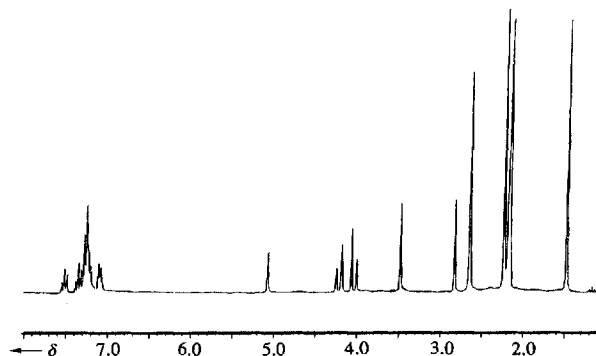
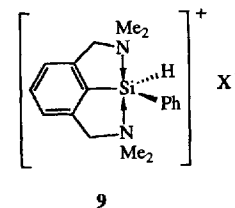


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 250 MHz) von **8** bei Raumtemperatur.

gleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum des Silanium („Silicium“-Ions **9**^[7]) wurden die beiden Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 2.18$ und $\delta = 2.65$ den beiden koordinierenden NMe₂-Gruppen des Liganden **A** zugeordnet. Diese beiden Gruppen sind magnetisch äquivalent und haben als Folge der Koordination der beiden Stickstoffatome am Siliciumatom jeweils diastereotopie Methylgruppen. Darüber hinaus findet man bei $\delta = 4.13$ ein Signal mit einem deutlich ausgeprägten AB-Muster, das den entsprechenden CH₂-Gruppen zuzuordnen ist. Die beiden Singulets bei $\delta = 1.47$ und $\delta = 2.25$ stammen von den beiden freien NMe₂-Gruppen des Liganden; die entsprechenden CH₂N-Einheiten ergeben Singulets bei $\delta = 2.83$ bzw. $\delta = 3.50$. Das Vor-



handensein von drei unterschiedlichen NMe_2 -Gruppen wurde durch ^{15}N -NMR-Spektroskopie bestätigt. Da das ^{15}N -NMR-Signal von **9** bei $\delta = -337$ liegt, wurde das Signal bei $\delta = -340.4$ den beiden an der Chelatbildung beteiligten NMe_2 -Gruppen und die beiden Hochfeldsignale bei $\delta = -347.2$ und $\delta = -348.7$ den nicht an der Chelatbildung beteiligten NMe_2 -Gruppen zugeordnet. Somit kann man folgern, daß das Siliciumatom im Kation von **8** fünffach koordiniert ist. Darüber hinaus zeigt die magnetische Nichtäquivalenz der beiden freien NMe_2 -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum von **8**, daß die Rotation um die entsprechende Si-Aryl-Bindung gehindert ist. Im ^1H -gekoppelten ^{29}Si -NMR-Spektrum von **8** erscheint ein Dublett bei $\delta = -29$ [$^1J(\text{Si},\text{H}) = 283$ Hz], das gegenüber der Ausgangsverbindung **6** [$\delta = -61.6$ (t , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 213$ Hz)] tieffeldverschoben ist, jedoch in einem ähnlichen Bereich liegt wie das entsprechende Signal in **9** [$\delta = -29.7$ (d , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 280$ Hz)]^[7].

Das IR-Spektrum von **8** in CHCl_3 weist eine Absorptionsbande für die $\nu(\text{Si-H})$ -Streckschwingung bei 2248 cm^{-1} auf, d. h. bei höherer Frequenz als in **6** (2174 cm^{-1}) und in dem Bereich, in dem man auch bei anderen Silylkationen die Absorptionsbande für die Si-H-Streckschwingung findet^[7,10]. Im Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum von **8** beobachtet man ein Signal bei m/z 411; dies entspricht der Masse des Silylkations.

Überraschender verläuft die Umsetzung von **6** mit zwei Mol-äquivalenten HCl oder HBr , die unter Abspaltung von H_2 zu der dikationischen Spezies in **10** führt (Schema 1). Der Verlust von zwei Wasserstoffatomen wird durch die ^1H - und ^{29}Si -NMR- sowie die IR-spektroskopischen Daten belegt; die ^1H - und die ^{29}Si -NMR-Spektren des Reaktionsprodukts sind in beiden Fällen identisch. Das ^1H -NMR-Spektrum ist sehr einfach; man beobachtet nur ein Signal für alle Methylgruppen ($\delta = 2.15$) und ein Signal für die CH_2N -Protonen ($\delta = 3.75$). Das ^1H -gekoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum (Singulett bei $\delta = -30.5$) und das IR-Spektrum (keine Absorptionsbande einer SiH-Streckschwingung) belegen, daß in **10** keine Si-H-Bindung mehr vorliegt. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) erscheint das Molekülion bei m/z 410, der Masse des Dikations. Der Beweis für den ionischen Charakter der Salze **8** und **10** wurde durch Leitfähigkeitsmessungen erbracht. Die spezifische Leitfähigkeit einer CH_2Cl_2 -Lösung von **6** nimmt bei der Zugabe von 0.5 Äquivalenten I_2 (Bildung von **8**) oder der Zugabe von zwei Äquivalenten HCl (Bildung von **10**) jeweils kontinuierlich zu (Abb. 3).

Bemerkenswert an der Umsetzung von **6** mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ist die Abspaltung von Wasserstoffatomen unter Bildung von H_2 , eine Reaktion, die bei Ph_2SiH_2 nicht eintritt. Diese Redox-

reaktion ist ein Hinweis auf die starke Wechselwirkung zwischen den NMe_2 -Gruppen und dem zentralen Siliciumatom. Man beachte, daß die Zugabe von einem Äquivalent HX nicht zum Silylmonokation **8**, sondern zu einer Mischung der Ausgangsverbindung und des Dikations **10** führt.

Mit dem 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)-phenyl-Liganden ist also die Herstellung der neuartigen (4 + 4)fach koordinierten Siliciumverbindung **6** möglich;

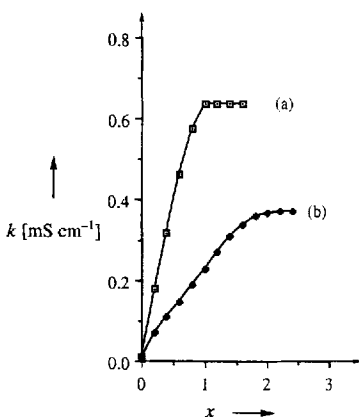


Abb. 3. Leitfähigkeit (κ) einer Lösung von **6** in 50 mL CH_2Cl_2 als Funktion der zugegebenen Menge Reagens. (a): zugegebene Äquivalente x an 0.5 I_2 zu $0.460\text{ mol } \mathbf{6}$. (b): zugegebene Äquivalente x an HCl zu $0.485\text{ mol } \mathbf{6}$.

damit ist gezeigt, daß das Siliciumatom seine Koordinationszahl über sechs hinaus erweitern kann. Aufgrund der sehr ausgeprägten Fähigkeit des Liganden **A** zur Chelatbildung mit Silicium konnte nicht nur ein Silylkation, sondern auch ein Silyldikation hergestellt werden.

Experimentelles

6: Eine Lösung von 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyllithium [**6**] (12.4 mmol) in 50 mL THF wurde unter Argon bei 0°C zu einer gerührten Lösung von **5** (2.35 g , 12.4 mmol) in THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein hellbraunes Öl, das durch Destillation ($115\text{--}145^\circ\text{C}/0.025\text{ Torr}$) gereinigt wurde. Anschließendes Umkristallisieren aus Pentan ergab durchsichtige Kristalle (Ausbeute: 68%, Schmp. $71\text{--}74^\circ\text{C}$). ^1H -NMR (250 MHz , CDCl_3): $\delta = 1.96$ (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.24 (s, 4 H, CH_2N), 4.87 (s, 2 H, SiH), 7.08–7.14 (m, 3 H, Ar); ^{29}Si -NMR (200 MHz , CDCl_3): $\delta = -61.6$ (t , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 213\text{ Hz}$); Festkörper- ^{29}Si -NMR: $\delta = -57.2$; IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2174.3$ (Si–H). Korrekte C,H,N-Analyse.

8: Eine Lösung von $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ (0.86 g , 2.6 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei 0°C unter Argon zu einer gerührten Lösung des Silans **6** (1.13 g , 2.73 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 getropft. Während der Zugabe entfärbte sich die Lösung. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung auf 25°C erwärmt und noch 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zur Entfernung von Ph_3CH dreimal mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 1.2 g (92%) eines beigen Pulvers erhalten. ^1H -NMR (250 MHz , CDCl_3): $\delta = 1.47$ (s, 6 H), 2.18 (s, 6 H), 2.25 (s, 6 H), 2.65 (s, 6 H), 2.83 (s, 2 H), 3.5 (s, 2 H), 4.13 (q, $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.6\text{ Hz}$, 4 H), 5.07 (s, 1 H), 7.07–7.58 (m, 6 H); ^{29}Si -NMR (200 MHz , CDCl_3): $\delta = -29.0$ (d , $^1J(\text{Si},\text{H}) = 283\text{ Hz}$); ^{15}N -NMR (CDCl_3 , CH_3NO_2): $\delta = -340.4$, -347.2 , -348.7 ; IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2248$; Positiv-Ionen-FAB-MS (2-Nitrophenyloctylether-Matrix: m/z 411 ($\text{M} - \text{BF}_4$)⁺; Negativ-Ionen-FAB-MS: 87 (BF_4)[−].

10: 20 mL einer 0.0472 M Lösung von HCl (0.944 mmol) in CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur unter Argon zu einer gerührten Lösung von **6** (0.2 g , 0.485 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel abgezogen; als Rückstand verblieben 0.2 g (92%) eines öligen Feststoffs. ^1H -NMR (250 MHz , CDCl_3): $\delta = 2.15$ (s, 12 H), 3.75 (s, 4 H), 7.2–7.45 (m, 3 H); ^{29}Si -NMR (200 MHz , CDCl_3): $\delta = -30.5$; MS (70 eV): m/z 410 [$\text{M} - 2\text{Cl}$]⁺, 38%.

Eingegangen am 7. Dezember 1993 [Z 6545]

- [1] a) S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 131, 99; b) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371; c) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics* **1986**, 5, 388; d) J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kponton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 43.
- [2] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwickler, *Organometallics* **1989**, 8, 1831.
- [3] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* **1988**, 7, 1006; N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 25; C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, M. Wong Chi Man, J. Lapasset, *Organometallics* **1994**, 13, 307.
- [4] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1681; *ibid.* **1990**, 62, 1155; J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 241.
- [5] F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, C6.
- [6] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, A. L. Spek, J. C. Schoone, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 233.
- [7] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1311.
- [8] Röntgenstrukturdaten von **6**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 18.491(2)$, $b = 9.086(2)$, $c = 16.352(1)\text{ Å}$, $\beta = 111.838(8)^\circ$, $V = 2550.2(7)\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 1.075\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.01\text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, 2174 unabhängige Reflexe bis $(\sin \theta/\lambda) = 0.639$, 849 mit $F_0 \leq 2.8\sigma(F_0)$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$, $T = 22^\circ\text{C}$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (MULTAN-80). $R(R_w) = 0.059$ (0.062), $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0049 F^2)$ für 121 verfeinerte Parameter (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome; die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren und CH_3 als starrer Gruppe verfeinert, SHELX-76). Restelektronendichte = 0.72 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.
- [9] a) J. Terheijden, G. van Koten, J. L. de Booy, H. J. C. Ubbels, C. H. Stam, *Organometallics* **1983**, 2, 1882; b) D. M. Grove, G. van Koten, W. P. Mul, A. A. H. van der Zeijden, J. Terheijden, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *ibid.* **1986**, 5, 322; c) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, K. Vrieze, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1014.
- [10] P. Jutz, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1605.