

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; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 7.21 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 4H; ArH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8, 21.3, 126.6, 129.0, 135.7, 139.6, 157.6; <sup>15</sup>N-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29.6 [25].

Eingegangen am 30. November 1993 [Z 6527]

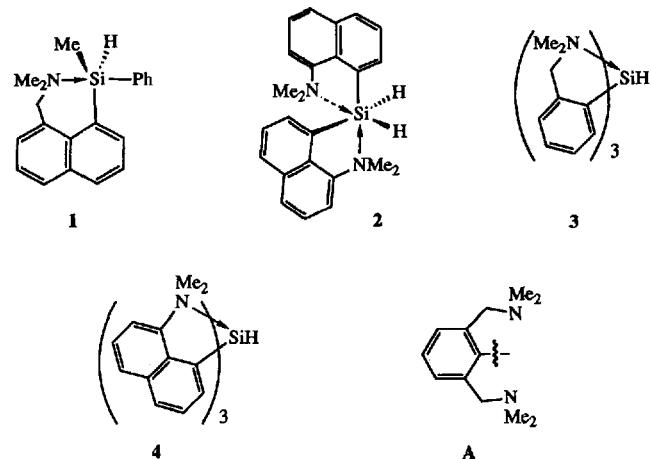
- [1] a) R. Glaser, G. S. Chen, C. L. Barnes, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7446; b) G. S. Chen, M. Anthamatten, C. L. Barnes, R. Glaser, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [2] a) Übersichten: R. Grashey in *Azomethine Imines, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Pawda) (*Gen. Heterocycl. Chem. Ser.* **1984**, 733); b) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [3] C. Kelley, L. A. Mercando, M. R. Terry, N. Lugar, 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. Dudas, 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: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, *M* = 264.37, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, *a* = 5.6140(20), *b* = 8.7700(20), *c* = 15.736(5) Å, β = 98.060(2)°, *V* = 767.1(4) Å<sup>3</sup>, Kristalldimensionen 0.28 × 0.40 × 0.45 mm, *T* = 298 K, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.145 g cm<sup>-3</sup>, 1113 gemessene Reflexe, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.06 mm<sup>-1</sup>, 0/2θ-Scan, λ = 0.70930 Å, 766 beobachtet (*I* > 2.0σ(*I*)), 92 Parameter; *R* = 0.065, *R*<sub>w</sub> = 0.085. – B: C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, *M* = 264.37, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 11.4392(10), *b* = 7.6147(4), *c* = 17.7270(20) Å, β = 92.289(4)°, *V* = 1542.90(23) Å<sup>3</sup>; Kristalldimensionen 0.16 × 0.18 × 0.33 mm, *T* = 298 K, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.138 g cm<sup>-3</sup>, 2416 gemessene Reflexe, μ(MoK<sub>α</sub>) = 0.48 mm<sup>-1</sup>, 0/2θ-Scan, λ = 1.54056 Å, 1794 beobachtet (*I* > 2.0σ(*I*)), 182 Parameter; *R* = 0.060, *R*<sub>w</sub> = 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. Mumford, 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. Standorf 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 magnetische 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

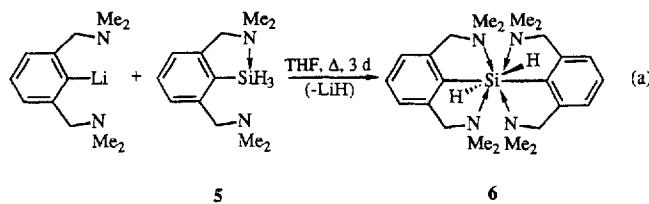
Das Siliciumatom in H-substituierten Silanen kann seine Koordinationsphäre erweitern und über Donor-Acceptor-Wechselwirkungen fünf- oder sechsfach koordiniert sein (wie in Verbindung **1**) oder sechsfach koordiniert sein (wie in Verbindung **2**)<sup>[2]</sup>. Aus den röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen der Silane **3** und **4** wurde sogar gefolgert, daß in diesen Verbindungen die Siliciumatome „siebenfach“ koordiniert sind<sup>[3]</sup>. 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**<sup>[4, 5]</sup> 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 Cedex 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.

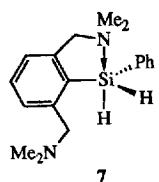
Die Umsetzung des Silans **5** mit einer äquimolaren Menge 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyllithium<sup>[6]</sup> führt zum Silan **6** in einer Ausbeute von 68% [Gl. (a)]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von



**6** sind bei Raumtemperatur alle NMe<sub>2</sub>-Gruppen äquivalent, d.h. man beobachtet nur ein Singulett. Auch alle CH<sub>2</sub>N-Protonen ergeben nur ein einziges Signal. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal ( $\delta = -61.6$ ) ist relativ zum entsprechenden Signal im Silan **7**<sup>[7]</sup> ( $\delta = 51.5$ ), das

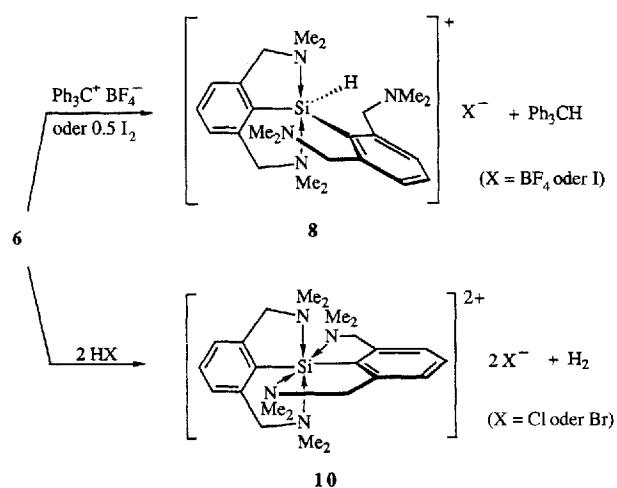
nur einen Liganden **A** enthält, hochfeldverschoben. Um die Art der Wechselwirkung zwischen den NMe<sub>2</sub>-Gruppen und dem Siliciumatom aufzuklären, wurde von **6** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt<sup>[8]</sup>. Im Kristall (ORTEP-Darstellung, Abb. 1 links) hat **6** eine C<sub>2</sub>-Achse, 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 NMe<sub>2</sub>-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**<sup>[9]</sup> nicht *trans* angeordnet, sondern bilden mit dem Silicium einen N1-Si-N2-Winkel von 116.7(1)° (Abb. 1 rechts).

Die Äquivalenz der vier NMe<sub>2</sub>-Gruppen im Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann durch dynamische Koordination



des Siliciumatoms mit dem Liganden **A** erklärt werden, d.h. die NMe<sub>2</sub>-Gruppen wechseln bezüglich der <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala rasch ihre Plätze.

Wird das Silan **6** mit einem Äquivalent Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt, so entsteht trotz der sterischen Hinderung um das Siliciumatom in hoher Ausbeute Ph<sub>3</sub>CH und eine Siliciumspezies, die als die ionische Verbindung **8** identifiziert wurde. Das gleiche Silylkation erhält man durch Umsetzung von **6** mit 0.5 Äquivalenten I<sub>2</sub> (Schema 1).



Schema 1.

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

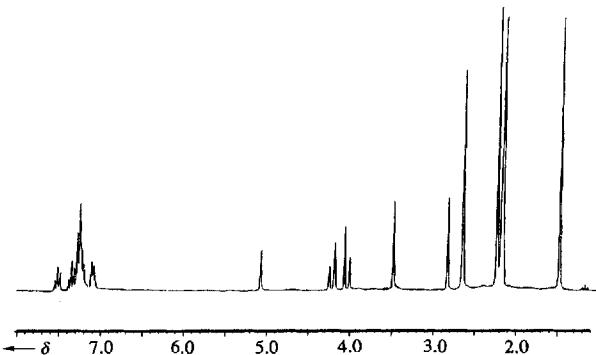


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) von **8** bei Raumtemperatur.

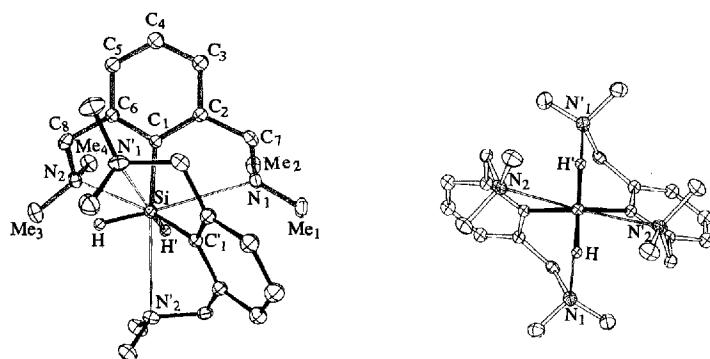
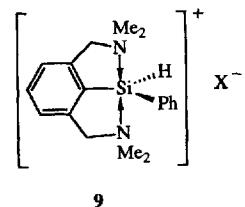


Abb. 1. Links: Struktur von **6** im Kristall (ORTEP-Darstellung) Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ellipsoide für 10% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å]: Si-H 1.435(36), Si-C1 1.901(5), Si-N1 3.117(6), Si-N2 2.895(5). Ausgewählte Winkel [°]: H-Si-H' 114.8 (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 C<sub>2</sub>-Achse (Ellipsoide für 10% Wahrscheinlichkeit).

gleich mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Silanium („Siliconium“)-Ions **9**<sup>[7]</sup> wurden die beiden Singulets gleicher Intensität bei  $\delta = 2.18$  und  $\delta = 2.65$  den beiden koordinierenden NMe<sub>2</sub>-Gruppen des Liganden **A** zugeordnet. Diese beiden Gruppen sind magnetisch äquivalent und haben als Folge der Koordination der beiden Stickstoffatome am Siliciumatom jeweils diastereotope Methylgruppen. Darüber hinaus findet man bei  $\delta = 4.13$  ein Signal mit einem deutlich ausgeprägten AB-Muster, das den entsprechenden CH<sub>2</sub>N-Gruppen zuzuordnen ist. Die beiden Singulets bei  $\delta = 1.47$  und  $\delta = 2.25$  stammen von den beiden freien NMe<sub>2</sub>-Gruppen des Liganden; die entsprechenden CH<sub>2</sub>N-Einheiten ergeben Singulets bei  $\delta = 2.83$  bzw.  $\delta = 3.50$ . Das Vor-



handensein von drei unterschiedlichen  $\text{NMe}_2$ -Gruppen wurde durch  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt. Da das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signal von **9** bei  $\delta = -337$  liegt, wurde das Signal bei  $\delta = -340.4$  den beiden an der Chelatbildung beteiligten  $\text{NMe}_2$ -Gruppen und die beiden Hochfeldsignale bei  $\delta = -347.2$  und  $\delta = -348.7$  den nicht an der Chelatbildung beteiligten  $\text{NMe}_2$ -Gruppen zugeordnet. Somit kann man folgern, daß das Siliciumatom im Kation von **8** fünfach koordiniert ist. Darüber hinaus zeigt die magnetische Nichtäquivalenz der beiden freien  $\text{NMe}_2$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8**, daß die Rotation um die entsprechende Si-Aryl-Bindung gehindert ist. Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{29}\text{Si}$ -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)<sup>[7]</sup>.

Das IR-Spektrum von **8** in  $\text{CHCl}_3$  weist eine Absorptionsbande für die v(Si-H)-Streckschwingung bei  $2248 \text{ cm}^{-1}$  auf, d. h. bei höherer Frequenz als in **6** ( $2174 \text{ cm}^{-1}$ ) und in dem Bereich, in dem man auch bei anderen Silylkationen die Absorptionsbande für die Si-H-Streckschwingung findet<sup>[7, 10]</sup>. 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 Moläquivalenten HCl oder HBr, die unter Abspaltung von  $\text{H}_2$  zu der dikationischen Spezies in **10** führt (Schema 1). Der Verlust von zwei Wasserstoffatomen wird durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR- sowie die IR-spektroskopischen Daten belegt; die  $^1\text{H}$ - und die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des Reaktionsprodukts sind in beiden Fällen identisch. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist sehr einfach; man beobachtet nur ein Signal für alle Methylgruppen ( $\delta = 2.15$ ) und ein Signal für die  $\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen ( $\delta = 3.75$ ). Das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **6** nimmt bei der Zugabe von 0.5 Äquivalenten  $\text{I}_2$  (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 (X = Cl, Br) ist die Abspaltung von Wasserstoffatomen unter Bildung von  $\text{H}_2$ , eine Reaktion, die bei  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  nicht eintritt. Diese Redoxreaktion ist ein Hinweis auf die starke Wechselwirkung zwischen den  $\text{NMe}_2$ -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;

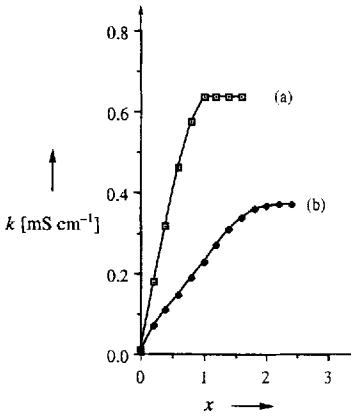


Abb. 3. Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) einer Lösung von **6** in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Funktion der zugegebenen Menge Reagens. (a): zugegebene Äquivalente  $x$  an 0.5  $\text{I}_2$  zu 0.460 mol **6**. (b): zugegebene Äquivalente  $x$  an HCl zu 0.485 mol **6**.

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 (115–145 °C/0.025 Torr) gereinigt wurde. Anschließendes Umkristallisieren aus Pentan ergab durchsichtige Kristalle (Ausbeute: 68 %, Schmp. 71–74 °C).  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.96$  ( $s$ , 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.24 ( $s$ , 4 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.87 ( $s$ , 2 H, SiH), 7.08–7.14 ( $m$ , 3 H, Ar);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61.6$  ( $t$ ,  $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 213$  Hz); Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -57.2$ ; IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde bei 0 °C unter Argon zu einer gerührten Lösung des Silans **6** (1.13 g, 2.73 mmol) in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{Ph}_3\text{CH}$  dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 1.2 g (92 %) eines beige Pulvers erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  ( $s$ , 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 ( $q$ ,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 15.6$  Hz, 4 H), 5.07 ( $s$ , 1 H), 7.07–7.58 ( $m$ , 6 H);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -29.0$  ( $d$ ,  $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 283$  Hz);  $^{15}\text{N}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -340.4$ , -347.2, -348.7; IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2248; Positiv-Ionen-FAB-MS (2-Nitrophenyloctylether-Matrix:  $m/z$  411 ( $M - \text{BF}_4$ )<sup>+</sup>; Negativ-Ionen-FAB-MS: 87 ( $\text{BF}_4$ )<sup>-</sup>).

10: 20 mL einer 0.0472 mol Lösung von HCl (0.944 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei Raumtemperatur unter Argon zu einer gerührten Lösung von **6** (0.2 g, 0.485 mmol) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel abgezogen; als Rückstand verblieben 0.2 g (92 %) eines ölichen Feststoffs.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.15$  ( $s$ , 12 H), 3.75 ( $s$ , 4 H), 7.2–7.45 ( $m$ , 3 H);  $^{29}\text{Si}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -30.5$ ; MS (70 eV):  $m/z$  410 [ $M - 2\text{Cl}$ ]<sup>+</sup>, 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. Kpton, 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. Zwecker, *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  $C2/c$ ,  $a = 18.491(2)$ ,  $b = 9.086(2)$ ,  $c = 16.352(1)$  Å,  $\beta = 111.838(8)$ °,  $V = 2550.2(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.075 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 1.01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4.2174$  unabhängige Reflexe bis ( $\sin \theta/\lambda$ ) = 0.639, 849 mit  $F_0 \leq 2.8 \sigma(F_0)$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$ ,  $T = 22$  °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  $\text{CH}_3$  als starrer Gruppe verfeinert, SHEXL-76). Restelektronendichte = 0.72 e Å<sup>-3</sup>. 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. Jutzi, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1605.