

Mono- und Bis(η^1 -pentamethylcyclopentadienyl)silane – Synthese, Struktur und Eigenschaften

Peter Jutzi^{a*}, Dieter Kanne^a, Mike Hursthouse^b und Andrew J. Howes^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Department of Chemistry, Queen Mary College^b,
Mile End Road, London E1-4NS

Eingegangen am 27. Januar 1988

Durch nucleophile Substitutionsreaktionen am vierwertigen Silicium werden die η^1 -Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Verbindungen $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SiX}_3$ [mit $\text{X} = \text{F}$ (1), Br (2) und H (3)] und $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si(R)Cl}_2$ [mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl (4–11)] hergestellt. Nach demselben Prinzip können auch die zweifach η^1 -Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Verbindungen $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiHX}$ [mit $\text{X} = \text{Cl}$ (12), H (13) und NH_2 (14)] und die Fluorverbindung $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiF}_2$ (15) dargestellt werden. Die Dihalogenosilane $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiCl}_2$ (16) und $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiBr}_2$ (17) sind nicht auf dem direkten Weg durch Umsetzung der Tetrahalogenosilane mit Pentamethylcyclopentadienyl-Transfer-Agentien zugänglich. Sie werden aus den Tetramethylcyclopentadienyl-substituierten Silanen $(\text{Me}_4\text{HC}_5)_2\text{SiHal}_2$ (18 und 19) durch Metallierung und anschließende Alkylierung hergestellt. Die Moleküldynamik von 1–17 (beruhend auf sigmatropen Umlagerungen der Silylgruppen) wird qualitativ und für einige Fälle auch quantitativ anhand von DNMR-Experimenten und Linienformanalysen beschrieben. Einige Eigenschaften der dargestellten Verbindungen [Stabilität gegenüber Hydrolyse (11, 15, 16) und Kondensation (14)] sowie die Daten der Röntgenstruktur-Analysen von 15 und 16 bestätigen den großen Raumbedarf der σ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit σ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl¹-Liganden sind unter verschiedenen Aspekten von Interesse. Aufgrund ihrer thermischen Beständigkeit erlauben sie ausführliche Studien zur Moleküldynamik². Aber auch für den mehr präparativ orientierten Chemiker ergeben sich Einsatzmöglichkeiten. So können σ -Cp*-Verbindungen zur Synthese von π -Komplexen³ und zur kinetischen Stabilisierung reaktiver Spezies eingesetzt werden. Darüber hinaus ist der Cp*-Ligand selbst eine gute Abgangsgruppe⁴.

In der Siliciumchemie sind bisher nur wenige σ -Cp*-Verbindungen bekannt geworden^{5,6}. Der Grund hierfür ist in der Sperrigkeit des Cp*-Liganden zu suchen, der bisher nur unter drastischen Reaktionsbedingungen⁶ oder bei Anwesenheit von mindestens einem kleinen Liganden (Wasserstoff) am Silicium⁵ eingeführt werden konnte. Wir haben uns für σ -Cp*-substituierte Siliciumverbindungen näher interessiert und uns die Aufgabe gestellt, 1) die Klasse der Cp*-Trihalogenosilane zu vervollständigen, 2) in Verbindungen des Typs $\text{Cp}^*\text{Si(R)Cl}_2$ den sterischen Einfluß des organischen Liganden R auszuloten und 3) Verbindungen mit zwei siliciumständigen Cp*-Liganden darzustellen. Im folgenden berichten wir über entsprechende Versuche sowie

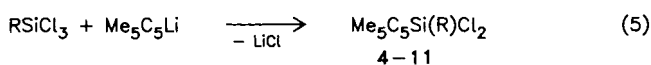
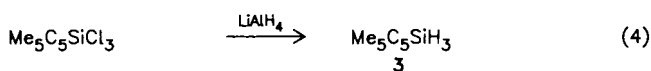
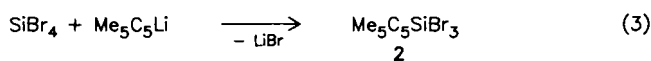
Mono- and Bis(η^1 -pentamethylcyclopentadienyl)silanes – Synthesis, Structure, and Properties

By nucleophilic substitution at tetravalent silicon the η^1 -pentamethylcyclopentadienyl-substituted compounds $\text{Me}_5\text{C}_5\text{SiX}_3$ [with $\text{X} = \text{F}$ (1), Br (2), and H (3)] and $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Si(R)Cl}_2$ [with $\text{R} = \text{alkyl}$ or aryl (4–11)] are prepared. Using the same principle, also the bis- η^1 -pentamethylcyclopentadienyl-substituted compounds $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiHX}$ [with $\text{X} = \text{Cl}$ (12), H (13), and NH_2 (14)] and the fluoro compound $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiF}_2$ (15) are synthesized. The dihalogenosilanes $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiCl}_2$ (16) and $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiBr}_2$ (17) are not accessible on the direct route by reaction of the tetrahalogenosilanes with pentamethylcyclopentadienyl-transfer agents. They are synthesized from the tetramethylcyclopentadienyl-substituted silanes $(\text{Me}_4\text{HC}_5)_2\text{SiHal}_2$ (18 and 19) by metallation and subsequent alkylation. The dynamic behaviour of 1–17 (based on sigmatropic rearrangements of the silyl group) is described qualitatively and in some cases also quantitatively on the basis of DNMR experiments and line-shape analyses. Some properties of the described compounds [stability against hydrolysis (11, 15, 16) and condensation (14)] and the X-ray crystal structure data of 15 and 16 confirm the steric demand of the σ -bonded pentamethylcyclopentadienyl ligands.

über Struktur, Moleküldynamik und einige Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen.

Darstellung der Cp*-Silane 1–16

In der Reihe der Cp*-Trihalogenosilane war bisher nur die Chlorverbindung Cp^*SiCl_3 bekannt⁵. Die entsprechende Fluorverbindung $\text{Cp}^*\text{-Trifluorsilan}$ (1) konnten wir auf zwei Wegen darstellen. Umsetzung von Cp*-Trichlorsilan mit Kaliumfluorid in Acetonitril liefert unter Halogenaustausch die gewünschte Verbindung, allerdings in unbefriedigenden Ausbeuten (Gl. 1). Nahezu quantitativ entsteht das Silan 1 bei der Reaktion von Cp*-Lithium mit Tetrafluorsilan (Gl. 2) in THF als Lösungsmittel; in Diethylether ist die Ausbeute geringer (etwa 61%)⁷. Cp*-Tribromsilan (2) kann problemlos aus Tetrabromsilan und Cp*-Lithium hergestellt werden (Gl. 3). Die Verbindungen 1 und 2 fallen als hellgelbe, luftempfindliche Flüssigkeiten an. Im Zusammenhang mit NMR-spektroskopischen Studien zur Moleküldynamik (siehe späteres Kapitel) haben wir aus Cp*-Trichlorsilan durch Reduktion mit LiAlH_4 das Silan 3 hergestellt (Gl. 4), welches quantitativ als farblose, luftstabile Verbindung erhalten wird.



R	Me	Et	<i>n</i> Pr	<i>i</i> Pr	Ph	<i>p</i> -Tol	<i>m</i> -Tol	Mes
	4	5	6	7	8	9	10	11

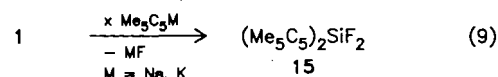
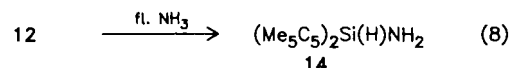
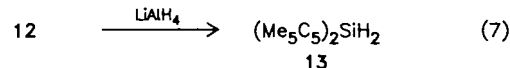
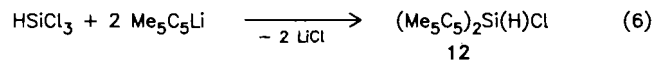
Die verschiedenartig alkyl- oder arylsubstituierten Cp*-Silane 4–11 entstehen bei der Umsetzung der entsprechenden Organotrichlorsilane mit Cp*-Lithium in THF als Lösungsmittel (Gl. 5). In den meisten Fällen sind längere Reaktionszeiten notwendig; dies gilt insbesondere für die Synthese der Silane 7 und 11, die mit dem Isopropyl- bzw. dem Mesitylrest einen weiteren relativ sperrigen Liganden enthalten. Während die meisten der dargestellten Diorganodichlorsilane noch etwas hydrolyseempfindlich sind, ist das Silan 11 hydrolysestabil; es kann aus Ethanol ohne Anzeichen für eine Zersetzung umkristallisiert werden⁸⁾.

Der Einbau des *tert*-Butyl- oder Supermesityl⁹⁾-Liganden in Systeme des obigen Typs (Cp*SiRCl₂) ist bisher nicht gelungen. Auch hatten Versuche zur Synthese von 4–11 keinen oder nur unbefriedigenden Erfolg, die alternativ von Cp*-Trichlorsilan und dem entsprechenden Lithiumorganyl ausgingen. Hier beobachtet man generell auch die Bildung von Cp*-Lithium, d. h. der Cp*-Ligand fungiert als Abgangsgruppe.

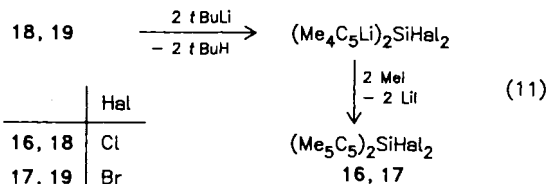
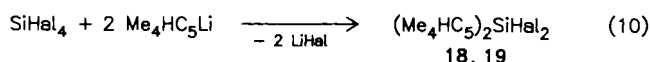
Nach bisherigen Erfahrungen aus der Siliciumchemie sollte sich die Einführung eines zweiten Cp*-Liganden – wenn überhaupt – nur bei Anwesenheit wenig raumbanspruchender Gruppierungen verwirklichen lassen. Bei der Umsetzung von Trichlorsilan mit zwei Äquivalenten Cp*-Lithium¹⁰⁾ entsteht unter milden Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ Chlorbis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (12) (Gl. 6) in Form farbloser Nadeln. Das intermediär auftretende Monosubstitutionsprodukt Cp*Si(H)Cl₂ ist bereits von Cowley⁵⁾ beschrieben worden. Nucleophile mit geringem Raumbedarf können das Chloratom im Silan 12 substituieren. So erhält man bei der Reaktion von 12 mit LiAlH₄ nahezu quantitativ Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (13) (Gl. 7). In flüssigem Ammoniak entsteht aus 12 in hoher Ausbeute Aminobis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (14) (Gl. 8). Das Ausbleiben einer Kondensation von 14 unter Ammoniakabspaltung zum entsprechenden Disilazan ist mit einer sterischen Behinderung durch die sperrigen Cp*-Liganden vereinbar¹¹⁾.

Aus den Cp*-Trihalogensilanen Cp*SiF₃ (1), Cp*SiCl₃^{5,6)} und Cp*SiBr₃ (2) konnten wir durch Reaktion mit Cp*-Lithium auch unter schärferen Bedingungen nicht die ent-

sprechenden Substitutionsprodukte Cp*SiHal₂ herstellen. Der Wechsel von Cp*-Lithium zu Cp*-Natrium oder -Kalium als Alkylierungsmittel ermöglichte im Falle der Fluorverbindung nun allerdings eine Umsetzung: In Ausbeuten um 60% entsteht nach mehrtägiger Reaktion in siedendem THF das gewünschte Difluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (15) (Gl. 9). Das Fluorsilan 15 ist unempfindlich gegenüber Hydrolyse und kann aus Ethanol ohne Ausbeuteverluste umkristallisiert werden.



Die Darstellung der analogen Chlor- und Bromverbindung, Cp*SiCl₂ (16) und Cp*SiBr₂ (17), gelingt nur auf einem Umweg. Ziel der Strategie war, die entscheidenden Substitutionsreaktionen nicht am gut abgeschirmten Siliciumatom, sondern an Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Systeme durchzuführen. Hierzu wurden zunächst die Dihalogenbis(tetramethylcyclopentadienyl)silane 18 und 19 dargestellt, die aus Tetramethylcyclopentadienyllithium und dem entsprechenden Tetrahalogensilan leicht zugänglich sind (Gl. 10). Durch Umsetzung von 18 und 19 mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium können jeweils beide Cyclopentadien-Systeme deprotoniert werden; anschließende Zugabe von Methyljodid führt unter C–C-Verknüpfung zu den gewünschten Silanen 16 und 17 (Gl. 11), die in Form farbloser Kristalle anfallen.



Das Dichlorsilan 16 ist so hydrolysestabil, daß der Reaktionsansatz wäßrig aufgearbeitet werden kann (siehe Exp. Teil). Dies ist bei der Bromverbindung 17 nicht mehr möglich.

Die Tetramethylcyclopentadienyl-substituierten Siliciumverbindungen 18 und 19 liegen als Isomerenmische vor, die durch Prototropie entstehen. Diese strukturellen Unterschiede gehen bei der anschließenden Deprotonierung durch Ausbildung eines mesomeriestabilisierten Cyclopentadienid-Anions verloren. Die Alkylierung erfolgt dann einheitlich an dem Kohlenstoffatom, welches die Siliciumgruppierung trägt. Setzt man das Dihalogensilan 18 anstelle von *tert*-Butyllithium mit Methylolithium um, so findet keine Me-

tallierung, sondern ausschließlich Substitution unter Bildung von Dimethylbis(tetramethylcyclopentadienyl)silan, $(\text{Me}_4\text{HC}_5)_2\text{SiMe}_2$, statt¹²⁾.

Die hier beschriebenen Siliciumverbindungen 1–19 sind durch ihre ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren sowie durch ihre MS-Daten charakterisiert (siehe Exp. Teil).

Kristallstruktur von 15 und 16

Um die Auswirkung der Raumbeanspruchung von zwei an einem Siliciumatom σ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden quantitativ zu erfassen, haben wir von den Verbindungen 15 und 16 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Ergebnisse in Tabellen 1–5). Abb. 1 zeigt die Molekülstrukturen im Festkörper. Bei unterschiedlicher Raumgruppe für 15 und 16 sind die Molekülstrukturen sehr ähnlich. Beide Verbindungen liegen als monomere Einheiten mit σ -gebundenen Cyclopentadienylringen vor. Konfiguration und Konformation der jeweiligen Moleküle sind ver-

gleichbar. Die Planarität der Cyclopentadienylringe erzwingt an den allylischen, sp^3 -hybridisierten C-Atomen vom Tetraederwinkel abweichende C5C1C2-Winkel. Die Cyclopentadienyl-Einheiten sind wie in $\text{Cp}^*\text{S}^{13)}$ in nahezu paralleler Anordnung¹⁴⁾ zueinander orientiert. Die Si–C-Bindungslängen liegen mit etwa 1.89 Å im erwarteten Bereich. Dies gilt auch für die Si–F-Abstände in 15 (1.571 Å), wohingegen die Si–Cl-Abstände in 16 mit 2.073 Å im Vergleich zu Cp^*SiCl_3 ⁵⁾ (≈ 2.03 Å) geringfügig größer sind. In beiden Verbindungen weichen die Winkel am zentralen Siliciumatom gravierend vom Tetraederwinkel ab. So ist der CSiC-Winkel in 15 auf 122.4° , in 16 auf 122.5° aufgeweitet. Der Hal–Si–Hal-Winkel ist infolgedessen in 15 auf 100.2° , in 16 auf 101.1° gestaucht. In den Winkeldeformationen am Siliciumatom (siehe Abb. 1) zeigt sich am deutlichsten der Raumbedarf der Cp^* -Liganden. Der kleine C11–C1–Si-Winkel sowie der relativ kleine Abstand C11–F1 in Verbindung 15 im Vergleich mit dem entsprechenden Winkel und dem C11–C1-Abstand in 16 lassen sich mit schwachen bindenden Wechselwirkungen im Sinne einer H-Brücken-

Tab. 1. Daten zur Kristallstruktur von 15 und 16²⁰⁾

Verbindung	15	16
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiF}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiCl}_2$
Molmasse	336.53	368.43
Zelldaten (Å)	a = 30.862(7) b = 15.092(3) c = 8.509(4)	14.933(6) 9.173(3) 16.151(2) $\beta = 109.46(8)^\circ$ 2085.99 Å ³
Kristallsystem	orthorhombisch, Fdd 2	monoklin, Raumgruppe C2/c
d_c	1.128	1.176 g cm ⁻³
Z, F(000)	8, 1456	4, 792
Strahlung	Mo-K α , $\lambda = 71069$ Å $\mu = 1.285$ cm ⁻¹	Mo-K α , $\lambda = 71069$ Å $\mu = 3.656$ cm ⁻¹
θ min/max	1.5; 25.0	1.5; 25.0
Meßtemperatur	298 K	298 K
Gemessene Reflexe	1075	2020
Beobachtete Reflexe	482 ($F_0 > 2.0\sigma(F_0)$)	1501 ($F_0 > 3.0\sigma(F_0)$)
Adsorptionskorrektur	Empabs	Empabs
Zahl der verfeinerten Parameter	166	167
R	0.0730	0.0419
R_w	0.0392	

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von 15 (mit Standardabweichungen)

Atom	X	Y	Z	U
Si(1)	2500	25004	7500	125(3)
F(1)	2414(3)	3297(7)	8660(10)	196(5)
C(1)	1976(3)	2272(11)	6472(12)	81(5)
C(2)	1864(4)	3003(8)	5338(20)	100(6)
C(3)	1864(4)	2707(12)	3932(17)	83(5)
C(4)	1960(4)	1824(14)	3908(18)	85(6)
C(5)	2029(4)	1513(10)	5291(23)	100(7)
C(11)	1621(4)	2098(15)	7758(15)	194(12)
C(21)	1736(6)	3917(15)	5917(38)	203(14)
C(31)	1788(7)	3227(14)	2414(25)	195(14)
C(41)	2005(6)	1222(17)	2379(23)	192(10)
C(51)	2118(6)	542(13)	5890(40)	262(16)

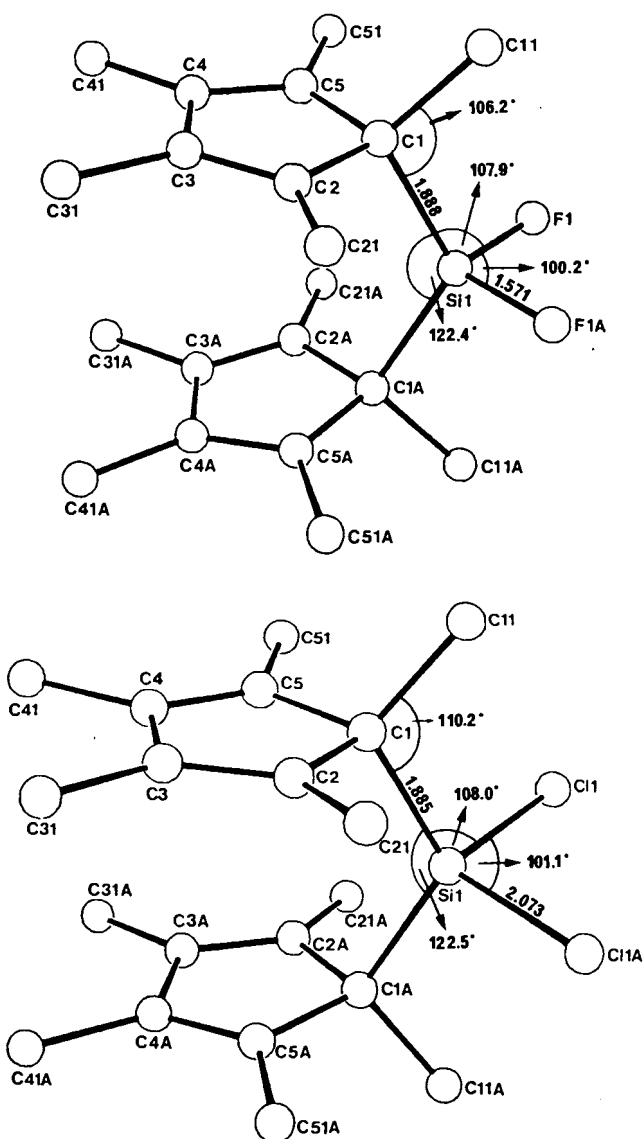


Abb. 1. Molekülstrukturen von 15 und 16 im Kristall

bindung zwischen den Protonen der Methylgruppe am C1-Atom und dem siliciumständigen Fluoratom erklären¹⁵⁾.

Tab. 3. Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in 15

F(1) - Si(1)	1.571(8)	C(1) - Si(1)	1.888(7)
C(5) - C(1)	1.441(11)	C(2) - C(1)	1.504(13)
C(11) - C(1)	1.559(11)	C(4) - C(5)	1.305(12)
C(51) - C(5)	1.517(15)	C(3) - C(4)	1.378(15)
C(41) - C(4)	1.462(15)	C(2) - C(3)	1.299(14)
C(31) - C(3)	1.538(17)	C(21) - C(2)	1.499(14)
C(1) - Si(1) - F(1)	107.9(4)	F(1) - Si(1) - F(1A)	100.2(5)
C(5) - C(1) - Si(1)	111.4(6)	C(2) - C(1) - Si(1)	109.8(5)
C(2) - C(1) - C(5)	102.0(7)	C(11) - C(1) - Si(1)	106.2(5)
C(11) - C(1) - C(5)	112.6(7)	C(11) - C(1) - C(2)	115.0(8)
C(1) - Si(1) - C(1A)	122.4(5)	C(4) - C(5) - C(1)	110.7(7)
C(51) - C(5) - C(1)	128.7(9)	C(51) - C(5) - C(4)	120.6(9)
C(3) - C(4) - C(5)	108.2(8)	C(41) - C(4) - C(5)	129.5(9)
C(41) - C(4) - C(3)	122.3(9)	C(2) - C(3) - C(4)	112.8(9)
C(31) - C(3) - C(4)	127.1(9)	C(31) - C(3) - C(2)	120.2(9)
C(3) - C(2) - C(1)	106.3(8)	C(21) - C(2) - C(1)	127.6(9)
C(21) - C(2) - C(3)	125.9(9)		

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von 16 (mit Standardabweichungen)

Atom	X	Y	Z	U
Si(1)	0	1062(1)	2500	47(.5)
C(1)	-1099(1)	-375(1)	2415(1)	79(.5)
C(1)	304(2)	2051(3)	3581(2)	48(1)
C(2)	-553(2)	2872(4)	3659(2)	53(12)
C(3)	-384(2)	4299(4)	3682(2)	58(1)
C(4)	571(2)	4555(3)	3648(2)	56(1)
C(5)	986(2)	3286(3)	3606(2)	50(1)
C(6)	708(3)	973(5)	4348(3)	73(2)
C(7)	-1404(3)	2143(6)	3792(4)	82(2)
C(8)	-1032(4)	5500(6)	3775(4)	97(3)
C(9)	985(5)	6063(5)	3700(5)	98(31)
C(10)	1987(2)	3044(6)	3614(3)	75(2)

Tab. 5. Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in 16

Cl(1) - Si(1)	2.073(3)	C(1) - Si(1)	1.885(5)
C(5) - C(1)	1.527(6)	C(2) - C(1)	1.515(6)
C(11) - C(1)	1.544(7)	C(4) - C(5)	1.333(6)
C(51) - C(5)	1.513(7)	C(3) - C(4)	1.466(5)
C(41) - C(4)	1.510(7)	C(2) - C(3)	1.333(5)
C(31) - C(3)	1.506(7)	C(21) - C(2)	1.509(6)
C(1) - Si(1) - Cl(1)	108.0(2)	Cl(1) - Si(1) - Cl(1A)	101.1(2)
C(5) - C(1) - Si(1)	111.3(3)	C(2) - C(1) - Si(1)	109.6(3)
C(2) - C(1) - C(5)	101.9(3)	C(11) - C(1) - Si(1)	110.2(3)
C(11) - C(1) - C(5)	111.4(4)	C(11) - C(1) - C(2)	112.3(4)
C(1) - Si(1) - C(1A)	122.5(3)	C(4) - C(5) - C(1)	109.2(4)
C(51) - C(5) - C(1)	124.5(4)	C(51) - C(5) - C(4)	125.9(4)
C(3) - C(4) - C(5)	109.6(4)	C(41) - C(4) - C(5)	126.5(5)
C(41) - C(4) - C(3)	123.8(5)	C(2) - C(3) - C(4)	109.7(4)
C(31) - C(3) - C(4)	122.4(5)	C(31) - C(3) - C(2)	127.8(4)
C(3) - C(2) - C(1)	109.6(4)	C(21) - C(2) - C(1)	123.3(4)
C(21) - C(2) - C(3)	127.1(4)		

Moleküldynamik

Die in der Literatur beschriebenen Cyclopentadienyl-Verbindungen des Siliciums sind bezüglich ihres dynamischen Verhaltens ausführlich untersucht worden^{2,6)}. Neben H-Verschiebungen treten 1,5-sigmatrope Umlagerungen der jeweiligen Silylgruppen auf, deren Geschwindigkeit nur unwesentlich durch die weiteren siliciumständigen Substituenten beeinflusst wird, ganz im Unterschied zu den Verhältnissen bei Cyclopentadienyl-Verbindungen anderer Elemente, aber im Einklang mit theoretischen Konzepten.

Schon allein anhand der bei Raumtemperatur gemessenen ¹H- oder ¹³C-NMR-Spektren der hier beschriebenen Cp*-Silane 1–17 (siehe Exp. Teil) stellt man Unterschiede in der Moleküldynamik fest. So tritt in den ¹H-NMR-Spektren von 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 jeweils nur ein einziges Signal für die Methylgruppen der Cp*-Ringe auf, was für eine ausgemittelte Information und damit für relativ schnelle Umlagerungsprozesse spricht. Dagegen beobachtet man in den Spektren von 7, 15, 16 und 17 jeweils drei Signalgruppen, wie man es für „statische“ Moleküle erwartet. Bei den Verbindungen 1 und 14 deutet sich eine beginnende Koaleszenz durch Zusammenfallen der Signale für die vinylständigen Methylgruppen an.

Aus den ¹H-DNMR-Spektren von 4, 11–17 und 18¹⁶⁾, haben wir mit bekannten Methoden der Linienform-Analyse³⁾ die thermodynamischen Daten für die sigmatropen Umlagerungen ermittelt (siehe Tab. 6). Die gefundenen Werte für die Aktivierungsentropien sind charakteristisch für die geforderten intramolekularen Prozesse, liefern aber keine Hinweise auf eine unterschiedliche sterische Beeinflussung von Grund- und Übergangszuständen durch siliciumständige Substituenten¹⁷⁾. Die ermittelten Aktivierungsenergien unterscheiden sich nicht gravierend und bestätigen damit frühere Befunde an anderen Cyclopentadienylsilanen^{2,6)}.

Dynamische Phänomene sollten sich auch mit Hilfe der ²⁹Si-Kernresonanz beobachten lassen, falls es möglich ist, die Kopplungen zu ¹H- oder ¹³C-Kernen des Pentamethylcy-

Tab. 6. Aktivierungsparameter für die 1,2-Verschiebung in den Cp*-Silanen 4 und 11–18 (ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren in [D₈]Toluol)

Verb.	E _a Kcal/mol	G [#] ₃₀₀ kcal/mol	S [#] ₃₀₀ e. u.	H [#] ₃₀₀ Kcal/mol
4	12.5 ± 0.3	12.4	-1.3 ± 1.1	13.2
11	10.0 ± 0.5	13.7	-13.8 ± 2.1	9.6
12	9.9 ± 0.1	12.5	-10.1 ± 0.6	12.5
13	11.9 ± 0.2	13.3	-6.6 ± 0.5	11.4
14	12.9 ± 0.3	13.0	-1.8 ± 1.0	12.5
15	14.1 ± 0.5	15.5	-5.6 ± 1.3	13.7
16	14.0 ± 0.5	15.3	-7.2 ± 1.6	13.4
17	13.6 ± 0.2	14.8	-5.4 ± 0.7	13.5
18 ¹⁶⁾	8.8 ± 0.2	10.4	-7.1 ± 1.1	8.3

clopentadienyl-Systemen aufzulösen. Dies ist im Falle des Silans Cp*SiH₃ (**3**) gelungen. Das ²⁹Si-Signal ist durch eine ¹J(²⁹Si-¹H)-Kopplung von 199 Hz zum Quartett aufgespalten. Jedes Signal erscheint durch ³J(²⁹Si-¹H)-Kopplung von 2 Hz mit einer Multiplettstruktur, die einer Wechselwirkung mit fünfzehn Protonen entspricht¹⁸. Dies spricht für das Vorliegen eines relativ schnell fluktuierenden Systems, so daß nur gemittelte Kopplungen beobachtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Inertgasschutz (Ar) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Elementaranalysen: Mikrolaboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte: Büchi 510 (capillary melting point apparatus). — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μ A Emission). — Kernresonanzspektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker AM 300; [¹H-NMR (300.13 MHz, TMS externer Standard), ¹³C-NMR (96.25 MHz, TMS externer Standard), ²⁹Si-NMR (59.99 MHz, TMS externer Standard), ¹⁹F-NMR (282.32 MHz, CFCl₃ externer Standard)], chemische Verschiebungen in ppm, positives Vorzeichen für Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken. — ¹H-DNMR-Spektren: Bruker AM 300.

Trifluor(pentamethylcyclopentadienyl)silan (**1**): Siehe Tab. 7. In eine auf -78°C gekühlte Suspension aus 42.7 g Cp*-Lithium (300 mmol) und 1500 ml THF werden unter Rühren innerhalb von 30 min 108.2 g Siliciumtetrafluorid (1040.0 mmol) eingeleitet. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, filtriert vom Niederschlag ab und entfernt überschüssiges SiF₄ und das Lösungsmittel. Aus dem verbleibenden gelben Öl erhält man **1** durch fraktionierende Destillation als hellgelbe, viskose Flüssigkeit. Sdp. $64^\circ\text{C}/27$ Torr; Ausb. 64.1 g (97%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.2$ (C-CH₃), 49.6, 134.4, 139.2 (Ring-C). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -68.3$ (q, $J = 299$ Hz). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -118.7$ (d, $J = 299$ Hz).

C₁₀H₁₅F₃Si (220.3) Ber. C 54.52 H 6.86
Gef. C 54.51 H 6.67
Molekülmasse 220 (MS)¹⁹

Tribrom(pentamethylcyclopentadienyl)silan (**2**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **1** aus 5.6 g (39.4 mmol) Cp*-Lithium, 200 ml THF, 5.0 ml (39.8 mmol) Siliciumtetrabromid. Sdp. $62^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 4.9 g (30%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 12.2$ (C-CH₃). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -15.5$.

C₁₀H₁₅Br₃Si (403.0) Ber. C 29.80 H 3.75
Gef. C 29.92 H 4.04
Molekülmasse 403 (MS)¹⁹

(Pentamethylcyclopentadienyl)silan (**3**): Siehe Tab. 7. Zu einer Suspension von 1.48 g (39.0 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Diethylether gibt man bei 0°C portionsweise eine Lösung von 10.52 g (39.0 mmol) Cp*-Trichlorsilan in 50 ml Diethylether. Nach 3stdg. Erwärmen unter Rückfluß kühlt man auf 0°C und gibt den Reaktionsansatz innerhalb von 15 min zu 400 ml Phosphatpuffer (pH 6.9). Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation erhält man **3** als farblose Flüssigkeit. Sdp. $65^\circ\text{C}/13$ Torr; Ausb. 6.24 g (96%). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃):

$\delta = -39.6$ [qm; q, $J = 199$ Hz, m (12 Linien aus 16 Linien-Multiplett), $J = 2$ Hz]. — IR (KBr): 2170 cm^{-1} s, 2135 vs (νSiH).

C₁₀H₁₈Si (166.3) Ber. C 72.21 H 10.91
Gef. C 72.01 H 10.55
Molekülmasse 166 (MS)¹⁹

Dichlormethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan (**4**): Siehe Tab. 7. Zu einer Suspension aus 42.6 g (300 mmol) Cp*-Lithium und 400 ml THF gibt man unter Rühren 35.2 ml (300 mmol) Trichlormethylsilan. Nach 20stdg. Erwärmen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 300 ml Pentan aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und fraktionierender Destillation erhält man **4** in Form farbloser Kristalle, die aus Pentan umkristallisiert werden. Sdp. $25-27^\circ\text{C}/0.04$ Torr; Schmp. 65.2°C ; Ausb. 55.7 g (75%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.02$ (SiCH₃); 11.79 (C-CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 321 K): $\delta = -0.57$ (SiCH₃); 11.51, 12.11 (C-CH₃); 57.19, 134.78; 139.41 (Ring-C). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.1$.

C₁₁H₁₈Cl₂Si (249.3) Ber. C 53.01 H 7.82
Gef. C 53.03 H 7.21
Molekülmasse 249 (MS)¹⁹

Dichlorethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan (**5**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **3**; 5.8 g (40.8 mmol) Cp*-Lithium, 9.6 g (58.7 mmol) Ethyltrichlorsilan, hellgelbe Flüssigkeit. Sdp. $102^\circ\text{C}/5$ Torr; Ausb. 11.7 g (89%). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.1$, 8.0 (C₂H₅), 12.1 (C-CH₃), 57.7, 138.5 (Ring-C). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = 23.3$.

C₁₂H₂₀Cl₂Si (263.3) Ber. C 54.74 H 7.66
Gef. C 54.82 H 7.72
Molekülmasse 263 (MS)¹⁹

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)propylsilan (**6**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **3**; 7.8 g (54.9 mmol) Cp*-Lithium, 9.0 g (50 mmol) Trichlorpropylsilan; farblose Flüssigkeit, die schon nach kurzer Zeit hellgelb wird. Sdp. $53-55^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 9.41 g (68%). — ¹³C-NMR (CDCl₃, J -moduliert): $\delta = 11.96$ (C-CH₃), 16.86 (CH₃CH₂CH₂), 17.34 (CH₃CH₂CH₂), 17.36 (CH₃CH₂CH₂), 138.7 (Ring-C). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.6$.

C₁₃H₂₂Cl₂Si (277.3) Ber. C 56.31 H 8.00
Gef. C 55.97 H 7.83
Molekülmasse 277 (MS)¹⁹

Dichlorisopropyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan (**7**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **6**; 8.5 g (60.0 mmol) Cp*-Lithium, 10.8 g (60.0 mmol) Trichlorisopropylsilan, 68 h unter Rückfluß erwärmen; ölige, gelbe Flüssigkeit. Sdp. $82^\circ\text{C}/0.2$ Torr; Ausb. 10.7 g (65%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.4$ (C-CH₃), 16.2 [CH(CH₃)₂], 17.8 [CH(CH₃)₂], 57.1, 136.1, 139.1 (Ring-C). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.7$.

C₁₃H₂₂Cl₂Si (277.3) Ber. C 56.31 H 8.00
Gef. C 54.80 H 7.53
Molekülmasse 277 (MS)¹⁹

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phenylsilan (**8**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **3**; 8.5 g (60.0 mmol) Cp*-Lithium, 12.7 g (60.0 mmol) Trichlorphenylsilan; Flüssigkeit, die zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Sdp. $97-99^\circ\text{C}/0.05$ Torr; Ausb. 12.3 g (65%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.6$ (C-CH₃), 126.6, 129.6, 130.7, 133.8 (Aromaten- und Ring-C). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.3$.

C₁₆H₂₀Cl₂Si (311.3) Ber. C 61.73 H 6.47
Gef. C 62.13 H 6.10
Molekülmasse 311 (MS)¹⁹

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)-p-tolylsilan (**9**): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu **3**; 8.5 g (60.0 mmol) Cp*-Lithium, 13.5 g (60.0 mmol) Trichlor-*p*-tolylsilan; 7.52 g einer öligen Flüssigkeit.

sigkeit; aus Ethanol, farblose Kristalle. Sdp. 106.5°C/0.05 Torr; Schmp. 67.6°C, Ausb. 5.9 g (30%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.6$, 21.5 (C-CH_3), 127.4, 133.8 (CH), 126.2, 138.5, 140.8 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.1$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}$ (325.4)

Ber. C 62.76 H 6.82

Gef. C 62.51 H 6.67

Molekülmasse 325 (MS)¹⁹, (kryoskop. in Benzol)

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)-m-tolylsilan (10): Siehe Tab. 7. Darstellung analog zu 9; 8.5 g (60.0 mmol) Cp*-Lithium, 13.5 g (60.0 mmol) Trichlor-*m*-tolylsilan; farblose Kristalle. Schmp. 69.5–71.0°C; Ausb. 6.4 g (33%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.6$, 21.5 (C-CH_3), 126.6, 131.0, 131.5, 134.4 (CH), 129.4, 136.0 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.4$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}$ (325.4) Ber. C 62.76 H 6.82

Gef. C 62.56 H 6.84

Molekülmasse 325 (MS)¹⁹

Dichlormesityl(pentamethylcyclopentadienyl)silan (11): Siehe Tab. 7. Eine Suspension aus 22.8 g (160 mmol) Cp*-Lithium, 750 ml THF und 40.7 g (161 mmol) Trichlormesitylsilan wird unter Rühren 90 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand in 300 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren wird eingeeengt; der verbleibende Feststoff wird aus Ethanol kristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle werden durch Sublimation (90°C/0.01 Torr) gereinigt. Schmp. 92.8°C (Ethanol); Ausb. 42.0 g (74%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.0$, 20.8, 25.6 (C-CH_3), 124.4, 129.9, 138.6, 140.2, 145.5 (aromat. und Ring-C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +8.0$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}$ (353.4) Ber. C 67.75 H 7.41

Gef. C 67.49 H 7.31

Molekülmasse 353 (MS)¹⁹

Chlorbis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (12): Siehe Tab. 7. Zu einer Suspension aus 31.1 g (219 mmol) Cp*-Lithium und 1500 ml THF gibt man unter Rühren portionsweise 18.5 g (12.5 ml, 109 mmol) Trichlorsilan. Nach 10stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Aufnehmen des Rückstands in Pentan und Filtrieren wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Bei -18°C erhält man 12 in Form von farblosen Nadeln. Schmp. 57.0°C; Ausb. 70.2 g (95%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.6$ (C-CH_3), 136.4 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.9$ (d, $J = 225$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ClSi}$ (335.0) Ber. C 71.71 H 9.32

Gef. C 71.05 H 9.26

Molekülmasse 335 (MS)¹⁹

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (13): Siehe Tab. 7. Eine Suspension aus 1.42 g (38.0 mmol) LiAlH_4 , 550 ml THF und 25.46 g (76.0 mmol) 12 wird unter Rühren 9 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird die Reaktionslösung bei 0°C zu 1000 ml Phosphatpuffer (pH 6.8) gegeben. Man extrahiert 6mal mit je 100 ml Pentan. Die mit Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird auf 200 ml eingeeengt. Beim Abkühlen auf -80°C kristallisiert 13 in Form von farblosen Nadeln. Schmp. 79.1°C (Pentan), Ausb. 22.0 g (95%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.8$ (C-CH_3), 135.4 (C-CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 243 K): $\delta = 11.2$, 11.4, 15.9 (C-CH_3), 51.8, 134.4, 137.0 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.3$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}$ (300.6) Ber. C 79.92 H 10.73

Gef. C 79.93 H 10.75

Molekülmasse 300 (MS)¹⁹

Aminobis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (14): Siehe Tab. 7. Eine Suspension aus 4.9 g (14.6 mmol) 12 und 200 ml Ammoniak wird bei -33°C 24 h gerührt. Nach Verdampfen des Ammoniaks

wird der Rückstand i. Vak. behandelt (Entfernung von Rest-NH₃) und anschließend in 150 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wird gekühlt, wobei 14 in Form von farblosen Rauten anfällt. Schmp. 39.4°C (Pentan); Ausb. 4.1 g (86%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.0$ (C-CH_3), 135.6 (C-CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 243 K): $\delta = 11.4$, 12.2, 16.0 (C-CH_3), 54.0, 134.6, 137.9, 138.1 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.5$ (d, $J = 203$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NSi}$ (314.6)

Ber. C 76.12 H 10.54 N 4.44

Gef. C 75.91 H 10.45 N 4.44

Molekülmasse 315 (MS)¹⁹, 316 (kryoskop. in Benzol)

Difluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (15): Siehe Tab. 7. Eine Suspension aus 25.8 g (148 mmol) Cp*-Kalium, 31.3 g (142 mmol) 1 und 750 ml THF wird unter Rühren 140 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 300 ml Pentan aufgenommen, die Lösung 1 h gerührt und filtriert. Nach Einengen des Filtrats fallen bei Kühlung hellgelbe Kristalle aus (33 g); durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 15 in Form von farblosen Kristallen. Schmp. 173°C (Ethanol); Ausb. 27.7 g (58%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.4$, 14.9 (C-CH_3), 52.8, 135.5, 137.1 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.4$ (t, $J = 343$ Hz). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -137.4$ (d, $J = 343$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{Si}$ (336.5) Ber. C 71.38 H 8.98

Gef. C 71.07 H 8.96

Molekülmasse 336 (MS)¹⁹

Dichlorbis(tetramethylcyclopentadienyl)silan (18): Zu einer Suspension aus 38.2 g (298 mmol) Tetramethylcyclopentadienyllithium und 1200 ml THF gibt man unter Rühren innerhalb 1 h portionsweise 25.2 g (17.0 ml, 148 mmol) Siliciumtetrachlorid. Von der nun farblosen Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 500 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung erhält man 18 in Form farbloser Kristalle als Isomergemisch. Schmp. 46°C (Diethylether), Ausb. 49.7 g (98%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$, 1.58, 1.59, 1.64, 1.71, 1.94, 1.96, 2.13 (C-CH_3), 2.93 (m, allyl. CH), 3.10 (m, allyl. CH), 3.24 (CHSi).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}$ (341.4) Ber. C 63.33 H 7.68

Gef. C 63.50 H 7.81

Molekülmasse 341 (MS)¹⁹

Dichlorbis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (16): Siehe Tab. 7. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 34.14 g (100 mmol) 18 in 300 ml THF gibt man innerhalb von 4 h 200 mmol einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach 1 h gibt man zu der jetzt tief orangefarbenen Lösung 31.23 g (220 mmol) Methyljodid und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der hellgelbe Rückstand in 700 ml Pentan aufgenommen. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 600 ml Wasser wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand aus Ethanol kristallisiert. Nach Sublimation bei 80–90°C/0.01 Torr erhält man 16 in Form von farblosen Nadeln und Rauten. Schmp. 244°C; Ausb. 14.8 g (40%). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.5$, 12.3, 17.5 (C-CH_3), 55.4, 136.5, 137.9 (C-CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.1$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Si}$ (369.4) Ber. C 65.02 H 8.18

Gef. C 65.09 H 8.20

Molekülmasse 369 (MS)¹⁹

Dibrombis(pentamethylcyclopentadienyl)silan (17) über intermediäres Dibrombis(tetramethylcyclopentadienyl)silan (19): Siehe Tab. 7. Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension aus 2.02 g (15.8 mmol) Tetramethylcyclopentadienyllithium und 100 ml THF gibt

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 1–17 (τ = Halbwertsbreite in Hz, LM = Lösungsmittel)

	Me ¹	Me ^{3,4} oder Me ^{1,5} oder Me ²⁻⁵	Me ^{2,5}	R	LM
1	1.35 $\tau = 71$	1.86 $\tau = 21$			CDCl_3
2		1.80 $\tau = 9.5$			CDCl_3
3		1.87		3.67 Si-H	C_6D_6
4		1.77		0.19 CH_3	CDCl_3
5		1.81 $\tau = 37$		0.53 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, q $J = 7.9$ Hz 0.87 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, t $J = 7.9$ Hz	C_6D_6
6		1.71 $\tau = 29$		0.51 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, m 0.76 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, t 1.31 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -, m	$d_8\text{-Toluol}$
7	1.33 $\tau = 24$	1.83 $\tau = 19$	1.90 $\tau = 24$	0.86 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, s 0.98 $\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, m	CDCl_3
8		1.69		7.23 – 7.41 Aromat H, m	CDCl_3
9		1.77		2.39 Ar- CH_3 7.03 – 7.26 Ar-H, AA'BB'- Typ	CDCl_3
10		1.64		2.29 Ar- CH_3 7.11 – 7.16 Ar-H, m	CDCl_3
11		1.67 $\tau = 17.2$		1.98 p- CH_3 2.48 o- CH_3 6.73 Aromat H	$d_8\text{-Toluol}$
12		1.50 $\tau = 15$		4.75 SiH	CDCl_3
13		1.62 $\tau = 53$		3.49 (SiH, d, $J = 194$ Hz)	CDCl_3
14	1.25	1.77 $\tau = 36$		-0.05 (NH_2 , $\tau = 40$ Hz) 4.60 (SiH, dt, $^1J = 203$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz)	$d_8\text{-Toluol}$
15	1.16	1.63	1.82		$d_8\text{-Toluol}$
16	1.24 $\tau = 22$	1.60 $\tau = 7$	1.86 $\tau = 10$		$d_8\text{-Toluol}$
17	1.26	1.60	1.86		$d_8\text{-Toluol}$

man unter Rühren 0.8 ml (6.4 mmol) Siliciumtetrabromid. Nach ca. 10 min bei 0°C wird noch etwa 30 min bei Raumtemp. gerührt, bevor überschüssiges Tetramethylcyclopentadienyllithium abfiltriert wird. Die so erhaltene Lösung enthält 19 als Isomerengemisch ($^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -0.2, -17.2, -17.9$). Nach Kühlen auf -78°C gibt man innerhalb von 4 h 12.8 mmol einer *tert*-Butyllithium/Hexan-Lösung zu. Nach Erwärmen der nun tiefgelben Lösung auf -40°C versetzt man mit 1.85 g (13.0 mmol) Methyljodid. Nach weiteren 2 h wird auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Das verbleibende gelbe, viskose Öl wird in 200 ml Pentan aufgenommen, wobei ein Zweiphasensystem entsteht. Die hellgelbe Pentanphase wird abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Nach Sublimation des Rückstandes (60°C/0.01

Torr, Kühlfingertemperatur -15°C) erhält man 17 in Form von farblosen Nadeln. Schmp. 245–246°C; Ausb. 1.08 g (29%). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 11.7, 12.8, 19.1$ (C- CH_3), 55.9, 137.4, 138.5 (C- CH_3). - $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 18.9$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Si}$ (458.4) Ber. C 52.41 H 6.59

Gef. C 52.50 H 6.60

Molekülmasse 458 (MS)¹⁹⁾

CAS-Registry-Nummern

1: 113475-27-7 / 2: 113475-28-8 / 3: 113475-29-9 / 4: 87778-97-0 / 5: 113475-30-2 / 6: 113475-31-3 / 7: 113475-32-4 / 8: 113475-33-5 / 9: 113475-34-6 / 10: 113489-20-6 / 11: 113475-35-7 / 12: 113475-36-8 / 13: 113475-37-9 / 14: 113475-38-0 / 15: 113475-39-1 / 16: 100189-22-8 / 17: 113475-40-4 / 18: 89597-04-6 / 19: 113475-41-5 / MeSiCl₃: 75-79-6 / EtSiCl₃: 115-21-9 / PrSiCl₃: 141-57-1 / *i*-PrSiCl₃: 4170-46-1 / PhSiCl₃: 98-13-5 / *p*-TolSiCl₃: 701-35-9 / *m*-TolSiCl₃: 13688-75-0 / MesSiCl₃: 17902-75-9 / Me₃C₃SiCl₃: 84510-32-7 / Me₃C₃K: 94348-92-2 / Me₃C₃Li: 51905-34-1 / Me₄C₃HLi: 82061-21-0

¹⁾ Im folgenden an einigen Stellen mit Cp* abgekürzt.

²⁾ P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983.

³⁾ P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.

⁴⁾ P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 123.

⁵⁾ A. H. Cowley, E. A. V. Ebsworth, S. K. Mehrotra, D. W. Rankin, M. D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 92.

⁶⁾ P. Jutzi, H. Saleske, D. Bühl, H. Grohe, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) 29.

⁷⁾ THF bildet mit SiF₄ ein Diether-Addukt [N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* **99** (1966) 740]; in Et₂O ist SiF₄ unlöslich [J. A. Gierut, F. J. Soowa, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 786].

⁸⁾ Umkristallisation von 9 und 10 aus Ethanol ist dagegen mit teilweiser Zersetzung verbunden (siehe Exp. Teil).

⁹⁾ Supermesityl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl.

¹⁰⁾ Statt Cp*Li kann auch Cp*Na oder Cp*K eingesetzt werden.

¹¹⁾ 13 übersteht unverändert thermische Belastung bis 130°C.

¹²⁾ C. M. Fendrik, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks, *Organometallics* **3** (1984) 819.

¹³⁾ A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, Ch. P. Morley, E. Schlüter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1303.

¹⁴⁾ Die planaren Cp*-Ringe schließen in 14 einen Winkel von 9.7° und in 15 einen Winkel von 5.4° ein.

¹⁵⁾ A. J. Howes, *Thesis*, University of London, 1987.

¹⁶⁾ Verbindung 18' ist Cp*SiHCl₂, hergestellt nach Lit.⁹⁾

¹⁷⁾ Vergleiche mit Beobachtungen an Cp-Germanium-Verbindungen: C. S. Shiro, Yu. A. Strelenko, Yu. A. Ustynyuk, N. N. Zemlansky, K. A. Kocheskov, *J. Organomet. Chem.* **117** (1979) 321.

¹⁸⁾ Aus Intensitätsgründen sind nur 12 der erwarteten 16 Linien im Spektrum zu erkennen.

¹⁹⁾ Massenspektren können beim Autor angefordert werden.

²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52880, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.