

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, V<sup>1)</sup>**Die modifizierte Alkalisalz-Eliminierungsmethode — ein genereller Weg zu Komplexen mit Silicium-Übergangsmetall-Struktureinheiten<sup>2)</sup>**

Wolfgang Malisch\* und Max Kuhn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
D-8700 Würzburg, Am Hubland

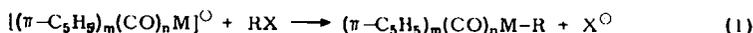
Eingegangen am 2. November 1973

Die Umsetzung der komplexen Metallate  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ,  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  mit verschiedenen Halogen- und Organohalogensilanen führt in heterogener Reaktion zu den Silylkomplexen dieser Metalle. Die neuen Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert und ihre chemischen Eigenschaften beschrieben. Die Ergebnisse einer Zerfallsstudie der Trimethylsilyl-VIB-Übergangsmetallkomplexe werden im Zusammenhang mit früheren Syntheserversuchen diskutiert. Der Verlauf von Austauschreaktionen der gleichen Verbindungen mit Heterosiloxanen ( $\text{Ge}, \text{Sn}$ ) ermöglicht eine qualitative Abschätzung der Reaktivität der Metall-Metalloideinheit.

**Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, V<sup>1)</sup>****The Modified Alkali Salt Elimination Method — a General Procedure for the Synthesis of Silicon Transition Metal Compounds<sup>2)</sup>**

The heterogeneous reaction of the sodium carbonylmetallates  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ,  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), and  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  with various halo- and organohalosilanes leads to the formation of the corresponding silyl complexes. The new compounds are characterized by spectroscopy and the chemical properties are described. The results of a decomposition study of the trimethylsilyl-VIB transition metal complexes are discussed in connection with former synthetic experiments. Exchange reactions of these species with heterosiloxanes can be used for a qualitative estimation of relative metal-metalloid bond reactivity.

Komplexe Carbonylmetallate besitzen als Folge ihres anionischen Charakters ausgeprägtes nucleophiles Reaktionsverhalten. Die hervorragende präparative Bedeutung dieser Substanzklasse zeigt sich vor allem in zahlreichen Reaktionen mit organischen, metallorganischen und anorganischen Halogeniden<sup>3,4)</sup>.



M = Übergangsmetallatom      X = Halogen

m = 0, 1

n = 1-5

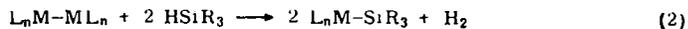
1) IV. Mitteil.: W. Malisch, J. Organomet. Chem. **61**, C 15 (1973).2) Vorläufige Mitteil.: W. Malisch, H. Schmidbaur und M. Kuhn, Angew. Chem. **84**, 538 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 516 (1972).3) R. B. King, Advan. Organomet. Chem. **2**, 157 (1964).4) M. I. Bruce und F. G. A. Stone, Angew. Chem. **80**, 835 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 747 (1968).

Diese Prozesse führen im allgemeinen unter Substitution des Halogens zu einer chemischen Bindung zwischen R und dem zentralen Metallatom und stellen somit das einfachste Verfahren zum Aufbau von Element-Metall- sowie homo- und heteronuclearer Metall-Metallbindungen dar.

Von den Halogeniden der IVB-Elemente lassen sich die des Kohlenstoffs<sup>5,6)</sup> sowie der schwereren Homologen Germanium, Zinn und Blei in Tetrahydrofuran glatt nach diesem Schema umsetzen<sup>7,8)</sup>. Genauso einfach können Silylgruppierungen am Metallatom des extrem nucleophilen Carbonylmetallat-Anions  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]^\ominus$  mit bestimmten Silanen eingeführt werden<sup>9-14)</sup>. Wenig erfolgreich waren dagegen bisher alle Anstrengungen zur Synthese von Silicium-Übergangsmetallverbindungen, speziell solcher der VIB-Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram, bei Anwendung dieser Methode in ihrer üblichen Form (THF)<sup>5,15,16)</sup>, ohne daß der Versuch einer exakten Klärung des jeweiligen Reaktionsablaufs unternommen worden wäre.

Die wenigen restlichen Umsetzungen, die nach diesem Prinzip zu den gewünschten Produkten führen, erfordern durchweg spezielle Bedingungen bezüglich der Wahl des Mediums und der Reaktanden<sup>17-19)</sup>.

Hieraus erklärt sich in erster Linie die gegenüber (1) bevorzugte Anwendung der Spaltung zweikerniger Komplexe mit Hydrogensilanen zum Aufbau von M-Si-Struktureinheiten<sup>20-22)</sup>, obwohl (2) präparativ aufwendig, in den Ausbeuten beschränkt und bezüglich der Ausgangskomponenten und Reaktionsbedingungen für bestimmte Typen von M-Si-Komplexen ungeeignet erscheint. Dies trifft in besonderem



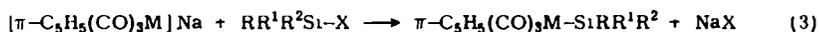
Maße für thermisch empfindliche Spezies zu, deren Synthese schon seit langem eine vordringliche Aufgabe ist. Gerade für diese Komplexe sind aus verschiedenen Gründen präparativ interessante Reaktionen zu erwarten.

- 5) T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- 6) R. B. King und M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2**, 15 (1964).
- 7) H. R. H. Patil und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **5**, 1401 (1966).
- 8) W. Jetz, P. B. Simons, A. J. Thompson und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **5**, 2217 (1966).
- 9) T. S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **43**, 129 (1956).
- 10) R. B. King, K. H. Panell, C. R. Bennett und M. Ishaq, *J. Organomet. Chem.* **19**, 327 (1969).
- 11) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. V. Skripkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* **1967**, 264 [*C. A.* **68**, 59690 g (1968)].
- 12) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und F. S. Denisov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* **1968**, 1419 [*C. A.* **69**, 77428 c (1969)].
- 13) M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6011 (1969).
- 14) C. S. Cundy und M. F. Lappert, *Advan. Organomet. Chem.* **11**, 253 (1973).
- 15) M. D. Curtis, *Inorg. Chem.* **11**, 802 (1972).
- 16) D. J. Cardin, S. A. Keppie und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2594.
- 17) A. P. Hagen, C. R. Higgins und P. J. Russo, *Inorg. Chem.* **10**, 1657 (1971).
- 18) A. D. Berry und A. G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 601 (1969).
- 19) B. J. Aylett und J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1910.
- 20) A. J. Chalk und J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1640 (1967).
- 21) L. H. Sommer und J. E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4197 (1968).
- 22) W. Jetz und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10**, 1159 (1971).

## 1. Darstellung der Komplexe

### a) Molybdän-Silicium- und Wolfram-Silicium-Komplexe

Verbindungen dieses Typs lassen sich durch Reaktion der komplexen Carbonylmetallate bequem und in hohen Ausbeuten synthetisieren, wenn die nach bekannten Verfahren in Lösung erhaltenen komplexen Anionen<sup>5,23</sup> nicht direkt, sondern nach Entfernen des Solvens THF (Mo) und Diglyme (W) als Aufschlammung in Cyclohexan mit der stöchiometrischen bzw. überschüssigen Menge des Halogensilans versetzt werden. Mehrstündiges Rühren unter Lichtausschluß führt bei Raumtemperatur zu einem weitgehenden Umsatz der Reaktanden<sup>24,25</sup>.

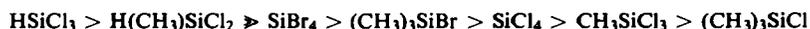


Halogensilan	Komplex	M	
		Mo	W
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-Si}(\text{CH}_3)_3$	1	6
H(CH <sub>3</sub> )SiCl <sub>2</sub>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-SiCl}(\text{CH}_3)\text{H}$	2	7
CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-SiCl}_2\text{CH}_3$	-	8
HSiCl <sub>3</sub>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-SiCl}_2\text{H}$	3	9
SiCl <sub>4</sub>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-SiCl}_3$	4 <sup>26)</sup>	10
SiBr <sub>4</sub>	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-SiBr}_3$	5	11

Die Komplexe fallen durchwegs zusammen mit geringen Mengen des Zweikernkomplexes  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$  an, können jedoch nach üblichen Methoden gereinigt werden.

Übereinstimmend mit anderen Substitutionsreaktionen am Si-Atom<sup>27)</sup> wird der Reaktionsablauf von der Nucleophilie des Metallat-Ions, der Natur der Halogen-Siliciumbindung und sterischen Faktoren bestimmt. In Einklang mit empirischen Erfahrungswerten<sup>4)</sup> und halbquantitativen Abschätzungen<sup>28)</sup> ist die Umsetzung mit  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]\text{Na}$  generell langsamer und im Extremfalle (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) überhaupt nicht mehr verifizierbar. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wirkt beschleunigend, bildet aber auch Anlaß zu zusätzlichen Komplikationen (SiBr<sub>4</sub>,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoBr}$ -Bildung).

Die eingesetzten Halogensilane zeigen in nachstehender Reihenfolge abnehmende Reaktionsbereitschaft:



<sup>23)</sup> E. O. Fischer und R. Böttcher, Z. Naturforsch. **10 B**, 599 (1955).

<sup>24)</sup> Unter gleichen Bedingungen läßt sich auch  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]\text{Na}$  zur Reaktion bringen, W. Malisch, Angew. Chem. **85**, 228 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 235 (1973), und unveröffentlichte Versuche.

<sup>25)</sup> Zur Darstellung von Disilanylvertretern der hier behandelten Übergangsmetallatome vgl. W. Malisch, J. Organomet. Chem. **31**, C 28 (1972).

<sup>26)</sup> 4 wurde erstmals von Jetz und Graham durch Spaltung von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  mit HSiCl<sub>3</sub> erhalten, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2773 (1967).

<sup>27)</sup> C. H. Van Dyke, Organometallic Compounds of Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Herausgeber), Marcel Dekker Inc., New York 1972.

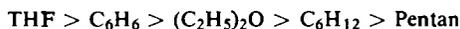
<sup>28)</sup> R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5121 (1966).



Auch für Komplexe, die wie **12** und **17** bereits früher in THF bzw. bei lösungsmittelfreier Arbeitsweise<sup>18)</sup> erhalten worden waren, liefert unsere Abwandlung bessere Ausbeuten.

## 2. Eigenschaften

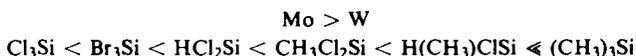
Die in 1. a) beschriebenen Molybdän- und Wolframverbindungen sind schwachgelbe, kristalline Festkörper. Für  $M = Fe$  werden je nach der Substitution am IVB-Element entweder rotorangefarbene Flüssigkeiten ( $SiH(CH_3)Cl$ ) oder gelbe Festsubstanzen erhalten. Intensivere Färbungen sind in allen Fällen auf Verunreinigungen mit den entsprechenden Dimerenkomplexen zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen und Lichtausschluß sind die Komplexe ausnahmslos über längere Zeiträume haltbar. Die teilweise hohe Luftempfindlichkeit ist in Lösung deutlich gesteigert. Mit  $H_2O$  erfolgt wegen der geringen Benetzbarkeit keine Reaktion. Alle Substanzen zeigen in der Reihenfolge der Lösungsmittel



und mit steigender Halogensubstitution eine deutlich abnehmende Löslichkeit.

## 3. Zerfallsreaktionen von Trimethylsilyl-VIB-Übergangsmetallkomplexen

Als eine charakteristische Eigenschaft der VIB-Metallvertreter erweist sich deren hohe Zerfallstendenz. Sie wird sowohl in festem Zustand als auch in den verschiedensten Lösungsmitteln beobachtet und ist streng abhängig von der Natur des zentralen Metallatoms und der Substituenten am IVB-Element.



Zur Überprüfung früherer Vermutungen über die bei diesem Zerfall auftretenden Produkte<sup>16)</sup> untersuchten wir diesen Vorgang. Geeignete Modellsubstanzen finden sich hierfür in den Trimethylsilylhomologen. Einmal ist bei ihnen dieses Verhalten weitaus am stärksten ausgeprägt, zum anderen sind sie für einen Vergleich mit entsprechenden Systemen der Metalle Kobalt<sup>30)</sup> und Mangan<sup>18)</sup> von besonderem Interesse.

### a) Thermischer Zerfall der reinen Substanz

Die Pyrolyse der reinen Komplexe **1** und **6** führt zur quantitativen Zersetzung unter Bildung des zweikernigen Komplexes  $[\pi-C_5H_5(CO)_3M]_2$ , von Hexamethyldisiloxan, geringer Mengen an Hexacarbonylmetallverbindung und einer gänzlich unlöslichen Substanz unbekannter Struktur. Sie unterscheidet sich damit in ihren Pyrolyseprodukten grundlegend von analogen  $SiH_3$ -<sup>17)</sup> und  $CH_3$ -Komplexen<sup>31)</sup>. Im Einklang mit obigem Befund steht das Ergebnis einer Differentialthermoanalyse von **6**, die das Schmelzen und den Zerfall bei  $106^\circ C$ , die Zersetzung des Dimeren bei  $220^\circ C$  (Lit.<sup>32)</sup>:  $240-242^\circ C$ ) anzeigt.

<sup>30)</sup> Y. L. Baay und A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **8**, 968 (1969).

<sup>31)</sup> G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 209 (1954).

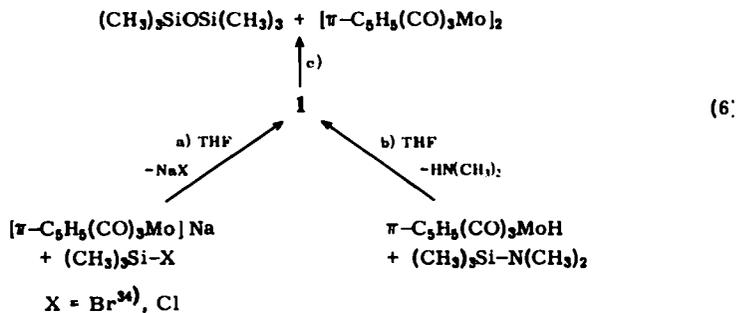
<sup>32)</sup> J. A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4096.

## b) Zerfall in Lösung

Die gleichen Produkte wie unter 3. a), ausgenommen der Hexacarbonylspezies, werden beim Abbau von **1** in den unterschiedlichsten Solventien gefunden (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Lichtausschluß), wobei der aktivierende Einfluß wie folgt abnimmt:



Bei  $M = W$  und Tetrahydrofuran als Medium erscheint das Übergangsmetall nach dem Zerfall überwiegend als komplexes Hydrid  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ . Angaben anderer Autoren über eine Eliminierung von Kohlenmonoxid bei diesem Vorgang können wir nicht bestätigen<sup>16)</sup>. Äußerst aufschlußreich sind diese Beobachtungen<sup>33)</sup> zum Verständnis früherer, erfolgloser Syntheseveruche von Si-VIB-Übergangsmetallverbindungen nach dem Alkalisalzverfahren<sup>7,13,15,16)</sup>. Direkte Vereinigung von komplexem Metallat und Halogensilan in THF führt nach unseren Versuchen ebenfalls zur Bildung der genannten Zerfallsprodukte in vergleichbaren Mengen. Dieser Sachverhalt läßt sich zwanglos mit der intermediären Entstehung des Silicium-Komplexes sowie dessen nachfolgenden, raschen Zerfall (**6a**)  $\rightarrow$  (**6c**) interpretieren.



Gleiches gilt für Darstellungsversuche nach (6b). Bei der Synthese von Si-VIB-Metallkomplexen ist damit das Verhältnis von Bildungs-<sup>35)</sup> und Zerfallsgeschwindigkeit ausschlaggebend. Die besten Voraussetzungen bietet Cyclohexan, während in THF beide Prozesse nahezu gleich schnell ablaufen und damit die Isolierung der erwarteten Produkte unterbinden. Andere Deutungen, die diesen Umstand der mangelnden Nucleophilie der Metallat-Ionen<sup>10,16)</sup> bzw. einer anomalen Reaktion der Halogensilane zuschreiben<sup>15)</sup> (Siloxan und Dimerenkomplex werden auch nach (6b) erhalten!) werden für die hier betrachteten Übergangsmetallatome gegenstandslos.

Die Herkunft des Siloxansauerstoffs aus einer metallkoordinierten Kohlenmonoxideinheit ist für die Pyrolysereaktionen und den Abbau in sauerstofffreien Solventien

<sup>33)</sup> Ganz analoge Verhältnisse finden sich für  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  und die Disilanylkomplexe dieser Metalle, W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.

<sup>34)</sup> Als Nebenreaktion wird die Spaltung von Tetrahydrofuran zum Siloxybutan  $\text{Br}[\text{CH}_2]_4\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  beobachtet. Kontrollexperimente schließen jedoch eine katalytische Aktivität des Trimethylsilylkomplexes im Sinne von Chalk aus; J. Chalk, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 847.

<sup>35)</sup> Zur groben qualitativen Abschätzung wurde hierfür die Löslichkeit der komplexen Metallat-Ionen in diesen Solventien herangezogen.

hinreichend gesichert. Sie wurde in ähnlichen Fällen bereits in Erwägung gezogen<sup>15,36)</sup> und ist aufgrund der extremen Sauerstoffaffinität des Siliciums verständlich. Bei Verwendung von THF ist für  $M = Mo$  eine Beteiligung des Lösungsmittels am Zerfallsvorgang nicht auszuschließen, für  $M = W$  infolge Metallhydridbildung zwangsläufig. Eine gleichzeitige Inkorporation von Lösungsmittelsauerstoff in der isolierten Siloxankomponente läßt sich in diesen beiden speziellen Beispielen nicht eindeutig ausschließen. Eine mechanistische Deutung der Sauerstoffübertragung ist insofern problematisch, als unterschiedlich induzierte Reaktionen gleichartige Produkte liefern. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt in einem vermutlich komplexen Reaktionsablauf dürfte stets das Lösen der Metall-Siliciumbindung sein, da mit zunehmender Zerfallstendenz eine erhöhte Reaktionsbereitschaft der Komplexe gegenüber Agentien beobachtet wird, die die kritische Bindung spalten<sup>1)</sup>. Die homolytische Trennung der Metall-Metalloid-Einheit würde auch die unterschiedlichen Zerfallsprodukte von **1** und **6** in THF erklären, da aufgrund der zu erwartenden, ungleichen Aktivität der entstehenden Metall-Radikale nur im Falle des Wolframs eine THF-Wasserstoffabstraktion realisierbar wäre. Als Bestätigung dieser Vorstellungen sehen wir Ergebnisse von Curtis<sup>15)</sup> an, der im Reaktandensystem  $[\pi-C_5H_5(CO)_2P(C_6H_5)_3Mo]Na/(C_6H_5)_3SiCl/THF$  nahezu quantitativ  $\pi-C_5H_5(CO)_2P(C_6H_5)_3MoH$  isolierte, dessen Entstehung wir ebenfalls über ein intermediäres Auftreten des Silylkomplexes interpretieren. Tatsächlich fordern theoretische Überlegungen<sup>28)</sup> für die in diesen beiden Prozessen wahrscheinlich wirksamen Radikale  $\pi-C_5H_5(CO)_3W\cdot$  und  $\pi-C_5H_5(CO)_2P(C_6H_5)_3Mo\cdot$  eine in etwa vergleichbare Reaktivität.

#### 4. Spektroskopische Befunde

##### a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der Komplexe zeigen in allen Fällen die erwartete Anzahl und Intensität der Signale. Die  $\pi-C_5H_5$ -Signale erscheinen scharf und stimmen in ihrer Lage für entsprechende Molybdän- und Wolframkomplexe ungefähr überein, was im Einklang mit bindungstheoretischen Betrachtungen<sup>37)</sup> weitgehend gleichartige elektronische Verhältnisse an beiden Metallatomen anzeigt. Versuche, die chemischen Verschiebungswerte des Cyclopentadienylliganden mit charakteristischen Größen der IVB-Elementsubstituenten zu korrelieren (Elektronegativität, Taft- bzw. Hammett-Konstanten), ergaben keine befriedigenden Resultate, obwohl bei ähnlich gebauten Komplexen mehrfach eine vernünftige Abhängigkeit aufgezeigt und die günstigen Eigenschaften der  $\pi-Cp$ -Einheit als Indikator von Ladungsveränderungen am Metallatom hervorgehoben wurden<sup>38,39)</sup>. Störende Faktoren, wie eine gehinderte Rotation um die  $M-Si$ -Bindung oder magnetische Anisotropieeffekte scheinen danach einen nicht unerheblichen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der hier betrachteten Verbindungen auszuüben.

<sup>36)</sup> Über den direkten Nachweis eines derartigen Vorgangs an Ge-Übergangsmetallverbindungen berichteten kürzlich S. Dong, A. S. Faust und W. A. G. Graham, VI. International Conference on Organometallic Chemistry, Amherst 1973, Abstracts of Papers, S. 184.

<sup>37)</sup> R. B. King, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 905 (1969).

<sup>38)</sup> R. B. King, Inorg. Chim. Acta **2**, 454 (1968).

<sup>39)</sup> R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, Inorg. Chim. Acta **1**, 451 (1967).

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe 1–11, 14 und 16, Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Hz (60 MHz)<sup>a)</sup>, TMS intern bzw. extern (5, 10, 11, 14). Relative Intensitäten und Multiplizität in Klammern

Komplex Nr.	Solvens	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$ (s, 5H)	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\delta_{\text{HSi}}$	$J(\text{HSiCH})$
1	$\text{CDCl}_3$	–320.6	–33.0 (s, 9H)		
2	$\text{CDCl}_3$	–324.6	–56.6 (d, 3H)	–356.0 (q, 1H)	3.4
3	$\text{CDCl}_3$	–337.6		–427.4 (s, 1H)	
4	$\text{CDCl}_3$	–337.5			
5	$\text{C}_6\text{H}_6$	–226.3			
6	$\text{CDCl}_3$	–325.2	–34.6 (s, 9H)		
7	$\text{CDCl}_3$	–333.6	–61.6 (d, 3H)	–368.0 (q, 1H)	3.3
8	$\text{CDCl}_3$	–325.8	–74.4 (s, 3H)		
9	$\text{CDCl}_3$	–331.8		–406.8 (s, 1H)	
10	$\text{C}_6\text{H}_6$	–232.0			
11	$\text{C}_6\text{H}_6$	–230.0			
14	$\text{C}_6\text{H}_6$	–212.2	–22.0 (d, 3H)	–324.1 (q, 1H)	3.1
16	$\text{CDCl}_3$	–270.1		–370.3 (s, 1H)	

<sup>a)</sup> Die bereits von anderen Autoren charakterisierten Komplexe 12, 13, 15 und 17 sind hier und in den folgenden Tabellen nicht mitaufgeführt.

## b) IR-Spektren

### CO-Valenzschwingungen

Die Carbonylspektren der VIB-Metallkomplexe stehen in Übereinstimmung mit deren niedriger Symmetrie ( $C_2$ , drei intensive, terminale Valenzschwingungen,  $2A' + A''$ ). Die Anzahl der Banden ist identisch mit der von Halogen- und Alkylderivaten<sup>5,40)</sup> dieser Übergangsmetalle. Für die Silylkomplexe dürften demnach mit Sicherheit ähnliche Verhältnisse bezüglich der geometrischen Anordnung um das Zentralatom zutreffen, wie sie bei den Alkylverbindungen durch Röntgenstrukturanalysen gesichert sind<sup>41,42)</sup>.

Die Lage der Absorptionen wird von der Elektronegativität der Liganden am Si-Atom bestimmt. Auch andere rein induktive Größen wie die Taftschen  $\sigma^*$ -Werte können ohne weiteres in Beziehung zu den Frequenzen der Carbonylvalenzschwingungen gesetzt werden<sup>39,43)</sup>.

Im Falle der Fe-Vertreter 14 und 16 finden sich über die erwartete Anzahl hinaus zusätzliche Aufspaltungen der  $\nu\text{CO}$ -Banden. Sie indizieren für den Komplex 16 die Anwesenheit zweier konformativer Isomere in Lösung (Cyclohexan). Für 14 wurden nur drei Absorptionen

<sup>40)</sup> R. B. King und L. W. Houk, Can. J. Chem. 47, 2959 (1969).

<sup>41)</sup> M. J. Bennett und R. Mason, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 273.

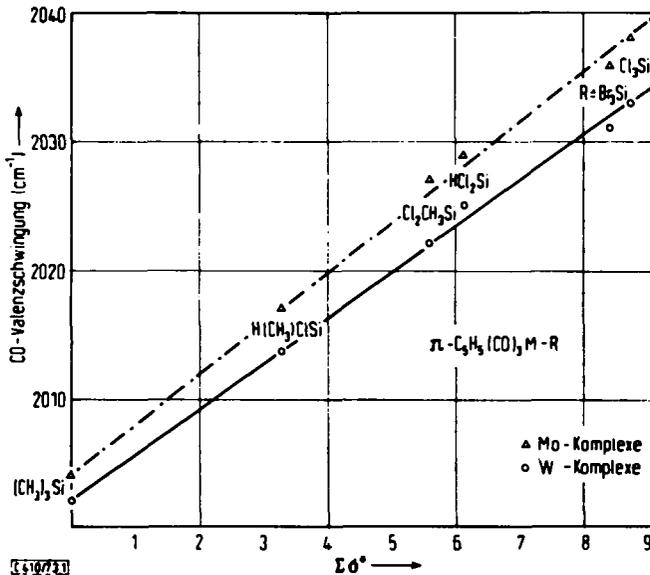
<sup>42)</sup> M. R. Churchill und J. P. Fennessy, J. C. S. Chem. Commun. 1966, 695.

<sup>43)</sup> R. W. Taft, Steric Effects in Organic Chemistry (M. S. Newman, Herausgeber), John Wiley and Sons Inc., New York 1956.

Tab. 2. IR-Absorptionen der Komplexe 1–11, 14 und 16 im Bereich 2200–1850  $\text{cm}^{-1}$ , gemessen in Cyclohexan, 0.1-mm-CsJ-Flüssigkeitsküvetten<sup>a)</sup> (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach); Polystyrol-Eichung (1601.4  $\text{cm}^{-1}$ ), Gitterspektrometer Typ 457, Fa. Perkin-Elmer

Nr.		$\nu\text{CO}$		$\nu\text{SiH}$
1	2004 (st)	1929 (m)	1905 (st)	
2	2017 (sst)	1932 (sst)	1910 (sst)	2104 (s)
3	2029 (sst)	1962 (m)	1935 (sst)	2159 (s)
4	2038 (st)	1972 (m)	1954 (st)	
5	2036 (st)	1959 (m)	1942 (st)	
6	2002 (st)	1921 (m)	1899 (st)	
7	2015 (sst)	1932 (sst)	1910 (sst)	2104 (s)
8	2022 (st)	1947 (m)	1931 (sst)	
9	2025 (sst)	1951 (st)	1939 (sst)	2160 (s)
10	2033 (st)	1961 (m)	1947 (st)	
11	2031 (st)	1959 (m)	1946 (st)	
14	2018 (st)	1988 (m)	1984 (st)	2103 (s)
16	2039 (m)	2033 (st)	1989 (m) 1982 (st)	2148 (s)

<sup>a)</sup> Die angegebenen Absorptionen stellen das Mittel der Frequenzen von zwei verschiedenen Spektren dar. Die Abweichungen betragen nie mehr als drei Wellenzahlen.



CO-Valenzschwingungen vom Typ  $A'_1$  der Komplexe 1–11 in Abhängigkeit von  $\Sigma\sigma^*$  der Si-Substituenten<sup>44)</sup>

<sup>44)</sup> Zum Vergleich wurde der Komplex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSiCH}_3\text{Cl}_2$  (Schmp. 106–108°C;  $\nu\text{CO}$  2027, 1960, 1935) mitaufgenommen, der von uns nach einem anderen Verfahren synthetisiert wurde.

gemessen, obwohl in diesem speziellen Fall prinzipiell drei Isomere zu postulieren sind. Dieser Befund mag apparative Gründe haben, für eine Interpretation muß allerdings auch eine Bevorzugung bestimmter Isomerer ins Auge gefaßt werden. **14** und **16** sind hiermit weitere Beispiele einer IR-spektroskopisch erfaßbaren Isomerie, die auch für die analog gebauten Komplexe **13** und **15** gilt und in diesem Zusammenhang früher beschrieben wurde<sup>10, 26</sup>.

#### SiH-Valenzschwingungen

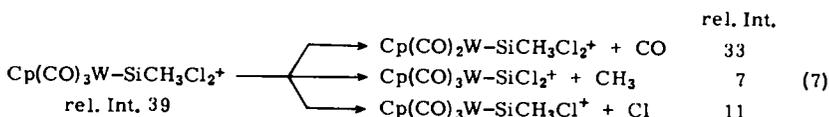
Die  $\nu$ SiH-Werte der in Tab. 2 aufgeführten HSi-Komplexe finden sich als Folge des elektropositiven Charakters der Metallatome<sup>45</sup>) deutlich unter denen vergleichbarer Halogen-<sup>46</sup>) und Methylsilane<sup>47</sup>) und liegen damit in der niederwelligen Hälfte des  $\nu$ SiH-Frequenzbereichs bisher bekannter Silane. Besonders augenscheinlich ist dies für die Gruppierung  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{CISi}$ , deren SiH-Valenzschwingung ebenso wie die der Einheit  $\text{HCl}_2\text{Si}$  eine charakteristische, von der Elementsubstitution abhängige Frequenzlage aufweist. Ein spezifischer Einfluß der Metallatome ist nicht erkennbar. Die relativ niederen Werte der Komplexe **2**, **7** und **14** — kleinere Beträge finden sich nur noch bei der Spezies  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiFe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ <sup>10</sup>) ( $2071\text{ cm}^{-1}$ ),  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{SiH}$  ( $2055\text{ cm}^{-1}$ )<sup>48</sup>) und bei HSi-Yliden ( $2060\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ )<sup>49</sup>) — lassen für diese „metallsubstituierten Silane“ ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten erwarten.

#### c) Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe zeigen durchwegs den Molekül-Peak in guter Intensität und dienen zur weiteren Sicherung der vorgeschlagenen Struktur. Bei Möglichkeit zur Abspaltung von Bruchstücken gleicher Massenzahl (Si bzw. CO) konnte wegen des komplexen Charakters der Spektren in diesem Bereich keine zweifelsfreie Entscheidung getroffen werden. Die Aufnahme metastabiler Banden war aus apparativen Gründen nicht durchführbar.

In den Tabellen 3 und 4 sind alle wichtigsten Ionen und ihre Zusammensetzung angegeben. Bei einer systematischen Auswertung der Spektren lassen sich die folgenden, allgemeinen Gesetzmäßigkeiten aufstellen:

1. Abgesehen von der unterschiedlichen Isotopenverteilung erfolgt der Abbau entsprechender Mo-, W- und auch Fe-Komplexe praktisch nach dem gleichen Muster. Dominierender Fragmentierungsvorgang ist wie bei einfachen Carbonylmetallverbindungen die sukzessive Eliminierung der CO-Einheiten, während der Cyclopentadienylligand bis zur Abspaltung aller Substituenten unverändert am Metallatom verbleibt. Die hierzu konkurrierende Fragmentierung der IVB-Elementliganden bleibt auch bei verschiedenartiger Substitution erhalten und äußert sich im Auftreten aller theoretisch denkbaren Abbauprozesse:



Die relativen Verhältnisse der einzelnen Vorgänge gelten in erster Näherung auch für die Fragmentierung der CO-ärmeren Bruchstücke ( $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  45:6:11).

<sup>45</sup>) Andersartige Interpretationen sehen hierin einen Ausdruck höherer Bindungsanteile in der M—Si-Einheit; *B. J. Aylett und J. M. Campbell*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1965**, 217.

<sup>46</sup>) *A. Lee-Smith und N. C. Angelotti*, *Spectrochim. Acta* **1959**, 412.

<sup>47</sup>) *H. W. Thompson*, *Spectrochim. Acta* **1960**, 238.

<sup>48</sup>) *H. Gilman, W. H. Atwell, K. S. Gondal und A. G. MacDiarmid*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 163 (1965).

<sup>49</sup>) *H. Schmidbaur und W. Malisch*, unveröffentlicht.

Tab. 3. Massenspektren der Verbindungen 1, 2, 7, 8 und 14 bei 70 eV<sup>a</sup>)

Fragment <sup>b)</sup>	1 (T = 20°C)		2 (Mo) (T = -30°C)		7 (W) (T = -20°C)		14 (Fe) (T = -10°C)		8 (T = 55°C)	
	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.
Cp(CO) <sub>3</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	320	29	Cp(CO) <sub>3</sub> MSiHCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	326	5	412	8	Cp(CO) <sub>3</sub> WSiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	446	39
Cp(CO) <sub>3</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	305	10	Cp(CO) <sub>2</sub> MSiHCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	298	11	384	13	Cp(CO) <sub>3</sub> WSiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	431	7
Cp(CO) <sub>2</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	292	25	Cp(CO) <sub>2</sub> MSiHCl <sup>+</sup>					Cp(CO) <sub>2</sub> WSiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	418	33
Cp(CO) <sub>2</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	277	8	Cp(CO) <sub>3</sub> MSiHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	270	7	377	4	Cp(CO) <sub>3</sub> WSiCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	411	11
CpCOMoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	264	25	CpCOMSiHCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	270	7	358	6	Cp(CO) <sub>2</sub> WSiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	403	6
CpCOMoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	249	8	Cp(CO) <sub>2</sub> MSiHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	248	14	334	35	CpCOWSiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	390	45
CpMoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	236	49	Cp(CO) <sub>2</sub> MSiH <sup>+</sup>					Cp(CO) <sub>2</sub> WSiCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	383	5
CpCOMo <sup>+</sup>	191	8	CpCOMSiHCl <sup>+</sup>	242	23	238	10	CpCOWSiCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	355	4
CpMo <sup>+</sup>	163	17	CpMSiHCH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>					CpWCl <sup>+</sup>	284	35
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	73	100	CpMSiHCl <sup>+</sup>					C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> WCl <sup>+</sup>	258	17
			CpCOMSiH <sup>+</sup>	220	19	306	27	CpW <sup>+</sup>	249	11
			CpMCl <sup>+</sup>	198	4	284	6	Cp(CO) <sub>2</sub> WSiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	209	3
			CpMSiH <sup>+</sup>	192	9	278	23	CpCOWSiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	195	6
			CpM <sup>+</sup>	163	31	249	58	CpWCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	142	4
			C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> M <sup>+</sup>	137	8	223	12	CpW <sub>2</sub> <sup>+</sup>	124.5	3
			SiCH <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	113	100	113	100	CpSi <sup>+</sup>	93	44
			HSiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	99	37	99	30			
			CpCOMSiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>			153	8			
			CpMSiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>			139	8			
			CpM <sub>2</sub> <sup>+</sup>	81.5	10	124.5	15			

a) Vgl. Tab. 4.

b) Cp = π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Tab. 4. Massenspektren der Verbindungen 3, 9, 10, 11 und 16 bei 70 eV<sup>a)</sup>

Fragment <sup>b)</sup>	3 (Mo) (T = 40°C)		9 (W) (T = 55°C)		16 (Fe) (T = 20°C)		Fragment	10 (Cl) (T = 60°C)		11 (Br) (T = 60°C)	
	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.		Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.
Cp(CO) <sub>3</sub> MSiHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	346	28	432	37			Cp(CO) <sub>3</sub> WSiX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	466	47	601	11
Cp(CO) <sub>2</sub> MSiHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	318	48	404	52	276	13	Cp(CO) <sub>2</sub> WSiX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	438	37	573	26
Cp(CO) <sub>3</sub> MSiHCl <sup>-</sup>	311	10	397	9			Cp(CO) <sub>3</sub> WSiX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	431	20		
CpCOMSiHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	290	48	376	39	248	44	CpCOWSiX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	410	83	545	25
Cp(CO) <sub>2</sub> MSiHCl <sup>+</sup>	283	4	369	7	241	8	Cp(CO) <sub>2</sub> WSiX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	403	7		
CpMSiHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	262	100	348	100	220	100	Cp(CO) <sub>2</sub> WSiX <sup>+</sup>			415	6
CpCOMSiHCl <sup>-</sup>					213	5	CpCOWSiX <sup>-</sup>			387	7
Cp(CO) <sub>2</sub> MSiH <sup>+</sup>			334	5			CpWSiX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	382	100	517	23
CpMSiCl <sup>+</sup>	226	38	312	20	184	4	CpCOWSiX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	375	5		
CpMCl <sup>+</sup>	198	72	284	44	156	10	CpWSiX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	347	12	438	5
CpCOM <sup>-</sup>					149	7	CpWSiX <sup>+</sup>	312	12	359	6
CpM <sup>+</sup>	163	28	249	21	121	35	CpWX <sup>+</sup>	284	90		
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> M <sup>+</sup>	137	20	233	13	95	6	CpW <sup>-</sup>	249	17	249	8
CpM <sub>2</sub> <sup>+</sup>			124.5	6			C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> W <sup>+</sup>			223	5
							CpCOWSiX <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	205	10		
							CpWX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	142	5		
							CpW <sub>2</sub> <sup>+</sup>	124.5	5	124.5	4

a) Peaks mit geringerer Intensität als 1% sind nicht aufgeführt. Die angegebenen Fragmentierungsbruchstücke sind berechnet auf die Isotopen mit der größten Häufigkeit: <sup>28</sup>Si, <sup>35</sup>Cl, <sup>79</sup>Br, <sup>56</sup>Fe, <sup>98</sup>Mo, <sup>184</sup>W. Massenspektrometer Typ Varian MAT SM-1BH.

b) Cp = *π*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>.

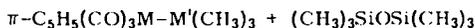
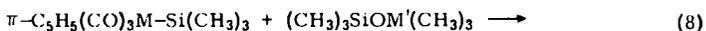
2. Der Hauptteil des Ionenstromes wird von Ionen mit intakter Metall-Metalloidbindung getragen, wobei die Anteiligkeit für analoge Komplexe vom Molybdän über Wolfram zum Eisen hin zunimmt und auch bezüglich der Si-Substituenten die erwartete Abhängigkeit zeigt:  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoSiHCl}_2$  (55%);  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSiHCl}_2$  (57%);  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHCl}_2$  (63%);  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSi}(\text{CH}_3)_3$  (52%);  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSiCH}_3\text{Cl}_2$  (59%);  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSiCl}_3$  (67%). Die Größen dürften ungefähr die Unterschiede der einzelnen M-Si-Bindungsstärken zum Ausdruck bringen<sup>50)</sup> und korrelieren gut mit den chemischen Erfahrungswerten.

3. Teilchen mit zweifach positiver Ladung finden sich für die W-Komplexe in weitaus größerer Zahl als für Moleküle des leichteren Homologen. Eine Zunahme ihrer Intensität mit abnehmender Massenzahl, eine generelle Erscheinung bei VIB-M-Ge-Komplexen<sup>51-53)</sup>, wird nur für Verbindung **8** beobachtet.

4. Die Übertragung der Metalloidliganden auf das metallische Zentrum läßt sich für Halogensubstituenten fast durchwegs mit großer Häufigkeit registrieren. Eine vergleichbare Überführung des Wasserstoffs ist aus Gründen der Zuordnung nicht eindeutig gesichert.

### 5. IVB-Elementgruppenaustausch mit Heterosiloxanen

Die bei den Trimethylsilylkomplexen **1** und **6** angetroffenen Stabilitätsverhältnisse (vgl. 3.) deuten auf eine hohe Reaktivität der Metall-Metalloidbindungen hin und lassen für diese Struktureinheiten Austauschreaktionen erwarten. Diese Möglichkeit läßt sich in der Tat auch experimentell realisieren, denn die Trimethylsilylgruppierung kann mit Heterosiloxanen<sup>54)</sup> durch andere Organo-IVB-Elementeinheiten mühelos ersetzt werden.



M	M' = Ge	Sn
Mo	18 <sup>51)</sup>	20 <sup>7)</sup>
W	19 <sup>51)</sup>	21 <sup>7)</sup>

Dieser Befund und die zur Einführung benötigten Bedingungen (vgl. exp. Teil) sind ein echter chemischer Beweis für die in den physikalisch-chemischen Größen dieser Komplexe<sup>50)</sup> angedeutete Stabilitätsabstufung der M-M'-Einheit:



Entscheidende Triebkraft für den Ablauf nach (8) dürfte wie bei anderen Austauschprozessen dieses Typs<sup>55)</sup> die hohe Bildungstendenz von Hexamethyldisiloxan sein. Entsprechend reagieren Disiloxyderivate unter zweimaliger Substitution.

Die Primärstufe **23** wird dabei rasch durchlaufen und ist auch bei äquimolarem Verhältnis der Ausgangskomponenten nicht isolierbar. Trotzdem läßt sich die generelle Bildung von **22** über eine Disproportionierung von **23** nach (10) eindeutig ausschließen<sup>56)</sup>.

<sup>50)</sup> D. J. Cardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert und M. R. Litzow, J. Chem. Soc. A **1971**, 2262.

<sup>51)</sup> A. Carrick und F. Glockling, J. Chem. Soc. A **1968**, 913.

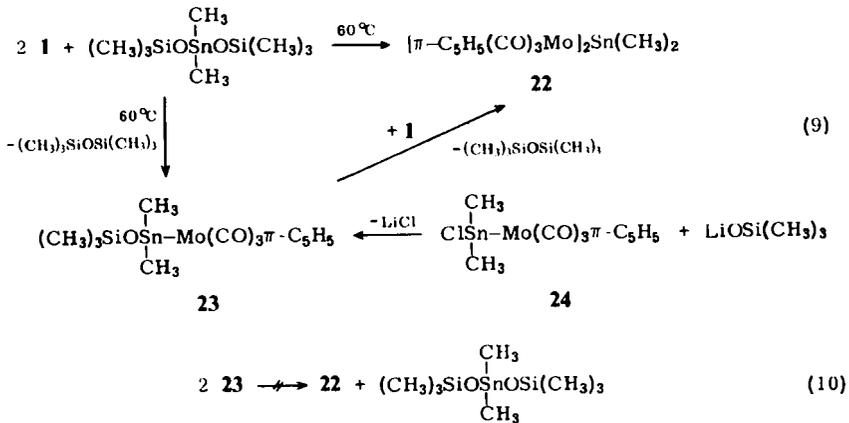
<sup>52)</sup> R. B. King, Org. Mass Spectrometry **2**, 657 (1969).

<sup>53)</sup> A. Carrick und F. Glockling, J. Chem. Soc. A **1967**, 40.

<sup>54)</sup> H. Schmidbaur, Angew. Chem. **77**, 206 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 201 (1965).

<sup>55)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968).

<sup>56)</sup> Zur Disproportionierung funktioneller Sn-Komplexe vgl. T. A. George, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 895 (1971).



Ausgehend von der Sn-funktionellen Verbindung **24** ist **23** nämlich ohne weiteres durch Reaktion mit Lithiumsilanolat erhältlich und erweist sich unter den in (9) angewandten Bedingungen als stabil.

Ein Substituentenaustausch nach (8) und (9) ist auf M-Si-Komplexe mit gesteigerter Reaktivität beschränkt. So ist die analoge Mn-Verbindung nur noch äußerst schwierig bei minimalem Umsatz zur Reaktion zu bringen, während  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_3$  keinerlei Reaktionstendenz mehr zeigt. Hieraus leitet sich folgende qualitative Reaktionsreihe ab:



Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren sowie Fräulein R. Schedel für die Durchführung von Differentialthermoanalysen.

Den Firmen Bayer AG, Leverkusen, sowie Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Arbeiten unter trockenem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Analysen wurden im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts von Frau E. Ullrich durchgeführt.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$  wurden vor dem Gebrauch jeweils frisch destilliert und i. Ölpumpenvak. von Halogenwasserstoff befreit ( $-78^\circ\text{C}$ ).

Die Darstellung von  $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>57)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$ <sup>58)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$ <sup>58)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>58)</sup>,  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>59)</sup>,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}^{5)}$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{7)}$ ,  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ <sup>60)</sup> sowie der Natriummatalle  $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]^{23)}$ ,  $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]^{5)}$ ,  $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]^{5)}$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{61)}$  erfolgte nach bekannten Verfahren.

<sup>57)</sup> W. S. Tatlock und E. G. Rochow, J. Org. Chem. **17**, 1555 (1952).

<sup>58)</sup> H. Schmidbaur und H. Hussek, J. Organomet. Chem. **1**, 244 (1964).

<sup>59)</sup> A. G. Lee, J. Organomet. Chem. **16**, 321 (1969).

<sup>60)</sup> Inorg. Synth. VII, S. 99.

<sup>61)</sup> R. D. Closson, J. Kozikowski und T. H. Coffield, J. Org. Chem. **22**, 598 (1957).

*Darstellung der Komplexe 1–17 nach der Alkalihalogenid-Eliminierungsmethode:* Die Umsetzung der Metallate mit den Halogensilanen wurde im wesentlichen nach dem gleichen Schema durchgeführt. In Verbindung mit den Details in Tab. 5 gilt die folgende, allgemeine Vorschrift:

Eine Aufschlammung des trockenen, pulverigen Metallats in 30 ml Cyclohexan wird mit der entsprechenden bzw. überschüss. Menge Halogensilan versetzt (25°C). Nach mehrstündigem Rühren (vgl. Tab. 5) im verschlossenen Kolben wird von unlöslichen Bestandteilen abgefrittet (Natriumhalogenid und unumgesetztes Natriummetallat), das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Sublimation bzw. Extraktion mit Pentan und Ausfrieren (–78°C) gereinigt. Als zusätzliche Reinigungsoperation eignet sich die Umkristallisation aus Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan.

Tab. 5. Ansätze, Reaktionen und Ausbeuten bei der Synthese der Silicium-Übergangsmetallkomplexe 1–17

Metallat g	mmol	Halogensilan	g mmol	Rührdauer in Tagen	Nr.	Produkt g	%
[ $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub> Mo]Na		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	3.39 22.14	1	1	1.74	60.6
2.42	9.03						
1.00	3.73	CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	1.44 12.51	1	2	1.10	90.8
1.25	4.66	HSiCl <sub>3</sub>	1.25 9.22	1	3	1.39	86.4
2.23	8.32	SiCl <sub>4</sub>	3.06 18.00	30	4	0.70	22.1
1.48	5.52	SiBr <sub>4</sub>	4.66 13.40	14	5	1.20	42.4
[ $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub> W]Na		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	1.78 11.62	1	6	1.34	77.8
1.51	4.24						
1.37	3.85	CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	1.14 9.90	1	7	1.47	92.5
1.73	4.86	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	1.75 11.71	2	8	1.31	62.6
1.64	4.61	HSiCl <sub>3</sub>	1.41 10.40	1	9	1.83	91.5
1.21	3.40	SiCl <sub>4</sub>	1.55 9.12	3	10	0.81	51.0
1.31	3.86	SiBr <sub>4</sub>	3.27 9.40	2	11	1.24	56.1
[ $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> Fe]Na		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	3.56 23.25	1	12	2.9	74.2
3.12	15.60						
1.67	8.35	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	2.49 19.29	2	13	1.52	71.0
2.68	13.40	CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	3.41 29.64	1	14	2.46	67.9
1.46	7.30	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	3.17 21.21	2	15	1.69	79.6
2.00	10.00	HSiCl <sub>3</sub>	3.36 24.80	1	16	2.31	83.5
[(CO) <sub>5</sub> Mn]Na		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiBr	1.96 12.80	1	17	1.12	68.9
1.32	6.06						

Tab. 6. Schmelzpunkte, Sublimations- bzw. Siedepunkte, Mol.-Massen und Analysen der Komplexe 1–11, 14 und 16

	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Subl.-P. 10 <sup>-2</sup> Torr (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) <sup>b)</sup>		Analyse		
			Ber.	Gef.	C	H Halogen <sup>c)</sup>	
1	88–89	—	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> MoO <sub>3</sub> Si 318.3	320	Ber. 41.51 Gef. 40.92	4.43 4.48	
2	28–30	—	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClMoO <sub>3</sub> Si 324.7	326	Ber. 33.29 Gef. 33.73	2.79 2.95	10.92 10.39
3	83–85	80–81	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> Si 345.1	346	Ber. 27.84 Gef. 27.52	1.75 2.18	20.55 20.28
4	149–152	88–90	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> Si 379.2	380	Ber. 25.33 Gef. 25.81	1.33 1.57	28.05 28.21
5	161–162	110–115	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> Si 512.9	512	Ber. 18.73 Gef. 19.36	0.98 1.29	46.74 46.32
6	97–100	—	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> SiW 406.2	406	Ber. 32.53 Gef. 32.32	3.47 3.45	
7	49–51	85–87	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub> SiW 412.6	412	Ber. 26.20 Gef. 26.42	2.20 1.94	8.59 8.83
8	97–98	65–68	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiW 446.9	446	Ber. 24.19 Gef. 24.87	1.80 2.23	15.87 15.84
9	89–91	83–85	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiW 433.8	432	Ber. 22.15 Gef. 22.46	1.39 1.43	16.35 16.62
10	158–160	100–105	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SiW 467.1	466	Ber. 20.57 Gef. 21.08	1.08 1.03	22.77 23.04
11	156–158	133–135	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SiW 600.1	598	Ber. 16.02 Gef. 16.31	0.84 1.17	39.95 40.41
14	5–6	80–89	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClFeO <sub>2</sub> Si 256.6	256	Ber. 37.45 Gef. 37.86	3.54 3.67	13.82 13.14
16	62–63		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> Si 276.8	276	Ber. 30.37 Gef. 30.91	2.18 2.56	25.62 25.21

a) Abgeschmolzene Kapillare, Kupferblock.

Unsere ersten Bestimmungen waren im lose verklebten Röhrchen durchgeführt worden. Hieraus erklären sich die zum Teil großen Diskrepanzen der obigen Werte zu unseren früheren Angaben<sup>2)</sup>.

b) Mol.-Massen massenspektroskopisch bestimmt.

c) Halogenbestimmung nach Volhard.

Tab. 7. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Umsetzung von 1 und 6 mit Heterosiloxanen

Nr.	Silylkomplex		Heterosiloxan		Reaktions- Zeit Temp.		Nr.	Produkt		Reini- gung
	g	mmol	g	mmol	Tag	°C		g	%	
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOGc(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>							
1	0.85	2.67	0.68	3.29	3	80	18	0.34	35.0	(a)
6	1.12	2.75	0.8	3.67	7	80	19	0.62	50.0	(a)
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>							
1	2.73	8.57	2.25	8.89	2	60	20	1.92	54.7	(a)
6	1.18	2.90	1.41	5.57	4	60	21	0.83	57.6	(a)
			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn[OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>							
1	1.64	5.15	0.85	2.60	2	50	22	2.36	74.0	(b)

*Pyrolytische Zersetzung von 1:* 3.05 g **1** (955.8 mmol) wurden ca. 24 h auf 130°C erhitzt. Eine hierbei abdestillierende, farblose Flüssigkeit (670 mg, 90%, bezogen auf Silicium des Ausgangskomplexes) wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und IR- und NMR-spektroskopisch sowie analytisch als  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$  identifiziert. Die Menge an gleichzeitig entstehendem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wurde zu 210 mg bestimmt. Der feste, rotbraune Pyrolyserückstand wurde mehrmals mit Benzol extrahiert, wobei eine schwarze, unlösliche, CO-freie Festsubstanz zurückblieb (321 mg; Gef. C 31.3%, H 3.5%). Aus den vereinigten Extrakten ließen sich ca. 1.3 g des Dimerenkomplexes gewinnen.

1.72 g **6** (4.23 mmol) ergeben nach 32 h/130°C 263 mg Siloxan (84%), 70 mg  $\text{W}(\text{CO})_6$ , 1.12 g  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2$  und 180 mg unlöslichen Rückstand.

*Zerfall von 1 bzw. 6 in Tetrahydrofuran:* 1.35 g **1** (4.24 mmol) bzw. 1.52 g **6** (3.74 mmol) werden jeweils in 20 ml THF gelöst und unter Lichtausschluß 8 bis 10 Tage im fest verschlossenen Kolben belassen (keinerlei Gasdruck feststellbar!). Anschließend wird das Lösungsmittel zusammen mit entstandenem Hexamethyldisiloxan (Spektroskopischer Nachweis) i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, wobei praktisch analysenreines  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  (881 mg, 70.4%) bzw.  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$  (901 mg, 72.1%) anfällt. Die Menge an völlig unlöslichem Produkt beträgt 95 bzw. 107 mg.

*Silylierung von Tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)molybdänchlorid mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber:* Zu einer Aufschlämmung von 0.85 g (3.03 mmol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$  in 50 ml Cyclohexan wird in  $1/2$  h eine Hexanlösung von 1.12 g (3.23 mmol)  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  gegeben. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit schwachrosa, gleichzeitig ist die Bildung von elementarem Quecksilber zu beobachten. Es wird noch 48 h bei Raumtemp. gerührt, von unlöslichen Bestandteilen abgefrittet und anschließend zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand läßt sich der Trimethylsilylkomplex **1** durch Extraktion und Ausfrieren gewinnen. Ausb. 708 mg (74.4%).  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  wurde spektroskopisch (NMR) in den flüchtigen Bestandteilen nachgewiesen.

Bei gleicher Arbeitsweise wurden aus 1.12 g  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$  (3.04 mmol) und 1.05 g  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (3.25 mmol) 1.13 g **6** gewonnen.

*Silylgruppenuaustausch mit Heterosiloxanen:* Ein Gemisch des Trimethylsilylkomplexes und der entsprechenden Menge Heterosiloxan in ca. 10–15 ml Cyclohexan wird im geschlossenen Kolben gemäß den in Tab. 7 angegebenen Bedingungen behandelt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand entweder durch Sublimation (a) oder durch Extraktion mit Pentan und anschließendes Ausfrieren bei  $-78^\circ\text{C}$  (b) gereinigt. Hexamethyldisiloxan kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

*Tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)[Sn-(trimethylsiloxy)dimethylstannyl]molybdän(II) (23)*

414 mg (0.96 mmol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoSn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (**24**) in 20 ml Äther werden mit einer äther. Lösung von 94.2 mg (0.98 mmol) Lithium-trimethylsilanolat unter Rückfluß erhitzt. Man trennt nach ca. 2 Tagen die unlöslichen Produkte ab und beseitigt das Lösungsmittel i. Vak. Aus den Pentanextrakten des Rückstands läßt sich das gewünschte Produkt als zitronengelbe, kristalline Substanz isolieren. Ausb. 405 mg (83.7%), Schmp. 75–78°C.

$^1\text{H-NMR}$  (Benzol), Angaben in Hz bei 60 MHz:  $\delta\pi\text{-C}_5\text{H}_5$  –241 (s, 5H);  $\delta\text{CH}_3\text{Sn}$  –4 (s, 6H);  $\delta\text{CH}_3\text{Si}$  +21 (s, 9H). – IR (Nujolsuspension):  $\nu_{\text{CO}}$  2005 (ss), 1941 (s), 1910 (ss),  $\nu_{\text{asSiOSn}}$  1070  $\text{cm}^{-1}$  (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{MoO}_4\text{SiSn}$  (483.1) Ber. C 32.32 H 4.14

Gef. C 32.10 H 4.09 Mol.-Masse 482 (massenspektroskop.)

[410/73]