

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, VI¹⁾**Halogenierung übergangsmetall-substituierter Hydrogensilane**

Wolfgang Malisch* und Max Kuhn

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

Eingegangen am 1. April 1974

Die Umsetzung der Hydrogensilyl-Komplexe $L_nM-Si(CH_3)_2H$, $L_nM-SiCH_3ClH$ und $L_nM-SiCl_2H$ [$L_nM = Fe(CO)_2\pi-C_5H_5$, $M(CO)_3\pi-C_5H_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $Mn(CO)_5$] mit CCl_4 und CBr_4 führt unter Wasserstoff/Halogen-Austausch zu den halogenierten Produkten $L_nM-Si(CH_3)_2Cl$, $L_nM-Si(CH_3)_2Br$, $L_nM-SiCH_3Cl_2$ und $L_nM-SiCl_3$. Der Weg über die HSi-Verbindungen stellt teilweise den einzigen Zugang zu halosilylierten Metallkomplexen dar und ist mit Ausnahme der Metallatreaktion besonders reaktiver Siliciumkomponenten wie z. B. der Halosilacyclobutane dem „direkten“ Verfahren überlegen. Eine quantitative Studie der Austauschgeschwindigkeit macht für die Halogenierung metallsubstituierter Hydrogensilane einen Radikalkettenmechanismus wahrscheinlich. Die Eigenschaften der neu hergestellten Silicium-Übergangsmetallverbindungen werden beschrieben.

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, VI¹⁾**Halogenation of Transition Metal Substituted Silicon Hydrides**

Treatment of the complexes $L_nM-Si(CH_3)_2H$, $L_nM-SiCH_3ClH$, and $L_nM-SiCl_2H$ [$L_nM = Fe(CO)_2\pi-C_5H_5$, $M(CO)_3\pi-C_5H_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $Mn(CO)_5$] with CCl_4 and CBr_4 yields the halogenated compounds $L_nM-Si(CH_3)_2Cl$, $L_nM-Si(CH_3)_2Br$, $L_nM-SiCH_3Cl_2$ and $L_nM-SiCl_3$. This procedure represents in some cases the only access to the halosilyl-substituted derivatives. With the exception of metallate reactions involving extremely reactive silanes, e. g. chlorosilacyclobutanes, this route proves to be superior to the „direct“ method. A quantitative study of the exchange rate suggests a free radical mechanism for the halogenation of the metalsubstituted silicon hydrides. The properties of the new silicon transition metal compounds are described.

Die direkte Reaktion komplexer Metallate mit Halogensilanen eröffnet bei Anwendung definierter Bedingungen einen präparativ einfachen und ergiebigen Weg zu Komplexen mit Übergangsmetall-Silicium-Einheiten¹⁻⁴⁾. Systematischen Untersuchungen zufolge erweist sich diese Art von M-Si-Bindungsknüpfung allerdings nur für Carbonylmetallate hoher Nucleophilie⁵⁾ ($[Fe(CO)_2\pi-C_5H_5]^{\ominus}$) als völlig unabhängig von der Natur des eingesetzten Halogensilans. Anionen geringerer

1) V. Mittel.: W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).

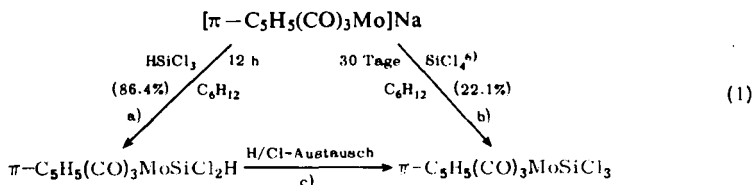
2) W. Malisch, J. Organomet. Chem. 31, C 28 (1973).

3) W. Malisch, Angew. Chem. 85, 228 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 235 (1973).

4) W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 64, C 5 (1974).

5) R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).

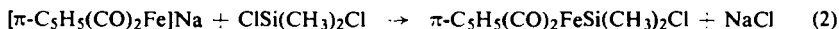
Aktivität zeigen demgegenüber ein selektives Verhalten und reagieren teilweise nur sehr zögernd oder überhaupt nicht. Daß hierfür häufig sterische Faktoren von erheblicher Bedeutung sind, geht aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:



Der Vorteil der leichteren Zugänglichkeit verschiedenster Hydrogensilyl-Komplexe der Übergangsmetalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen¹⁾ ließ es angezeigt erscheinen, bisher bekannte Wasserstoff/Halogen-Austauschverfahren^{7,8)} im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit für diese speziellen Systeme zu untersuchen. Bei einer Möglichkeit zur definierten H-Si → Cl-Si-Überführung waren für die Darstellung von Halosilyl-Komplexen nach vorstehendem Zweistufenprozeß (1a) und (1c) wesentlich günstigere Resultate zu erwarten als sie sich auf dem herkömmlichen Weg (1b) erzielen lassen.

I. Metall-Silacyclobutane

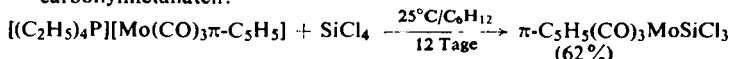
Die Einführung einer HalR₂Si-Gruppierung am metallischen Zentrum komplexer Anionen läßt sich lediglich im Falle des Eisens in befriedigendem Ausmaß verifizieren¹⁾.



Eine analoge Umsetzung von Metallreagentien der VIA-Metalle führt zu keiner nachweisbaren Metall-Metalloid-Bindungsknüpfung und resultiert auch bei Verwendung reaktiver Siliciumverbindungen ((CH₃)₂SiBr₂) unter komplexer Reaktion (teilweise Zweifachsubstitution, rascher Zerfall der Si-M-Si-Bindungseinheit) in nur schwer charakterisierbaren Produktgemischen.

Günstigere Voraussetzungen für einen erfolgreichen VIA-Metallat-Substitutionsprozeß am Si-Atom finden sich lediglich bei Dihalogensilanen mit außergewöhnlichen Bindungsverhältnissen am IVB-Element, wie den Silacyclobutanen⁹⁻¹²⁾, denen zufolge nachstehende Reaktion ungleich schneller abläuft als Umsetzungen entsprechender offenkettiger Vertreter.

⁶⁾ Ausbeutemäßig günstigere Verhältnisse finden sich beim Einsatz von Phosphonium-carbonylmetallaten:



⁷⁾ C. H. VanDyke, *Organometallic Compounds of Group IV Elements*, S. 47 (A. G. MacDiarmid, Herausgeber), Marcel Dekker Inc., New York 1972.

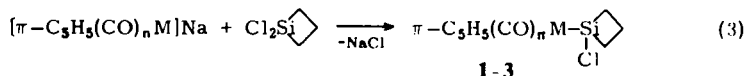
⁸⁾ R. B. King, K. H. Pannell, C. R. Bennett und M. Ishaq, *J. Organomet. Chem.* **19**, 327 (1969).

⁹⁾ R. Damrauer, *Organomet. Chem. Rev. A* **8**, 67 (1972).

¹⁰⁾ L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, Y. V. Baurova, V. M. Vdovin und P. L. Grinberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **177**, 1084 (1967) [*C. A.* **68**, 73293 m (1968)].

¹¹⁾ L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York 1965.

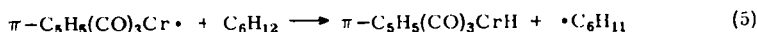
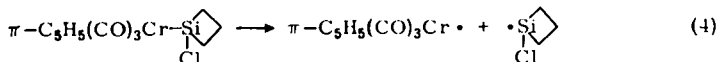
¹²⁾ L. H. Sommer und G. A. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5002 (1954).



	M	Schmp.
1	Mo blaßgelbe Nadeln	47-48 °C
2	W ockergelbe Nadeln	63-65 °C
3	Fe gelborangefarb. Flüssigkeit	-(7-5) °C

Die Silacyclobutan-Komplexe **1-3** fallen in Ausbeuten von 34–57% an, zeigen jedoch bisweilen nur schwer abzutrennende Verunreinigungen an korrespondierendem Zweikernkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}]_2$. Dies trifft hauptsächlich für Verbindung **3** zu, der in Zusammenhang mit den IR-spektroskopischen Befunden besonderes Interesse zukommt (s. IV).

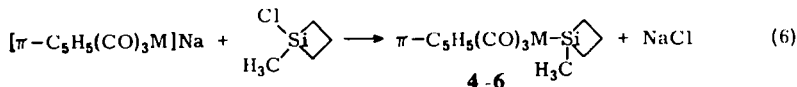
Eine zunächst überraschende Produktbildung wird beim Einsatz von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}]\text{Na}$ beobachtet. Offenbar wird hier aber, ähnlich wie bei Trialkylsilylverbindungen unter anderen Bedingungen nachgewiesen^{1,3)}, der primär gebildete Metall-Silicium-Komplex unter homolytischer Spaltung der Metall-Metalloid-Einheit¹³⁾ und Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel in komplexes Metallhydrid¹⁴⁾ übergeführt.



Über das Schicksal der Silylkomponente können keine Angaben gemacht werden.

Trotz der hohen Reaktivität wird auch bei den konfigurativ vorteilhaften cyclischen Dihalogeniden die Möglichkeit zur Wiederholung des Halogen-Metallat-Austausches ebensowenig wahrgenommen, wie bei allen bisher untersuchten offenkettigen Polyhalogensilanen.

Wie gemäß (3) zu erwarten, erweist sich die Chlor-Siliciumbindung in 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan ebenfalls für eine Metallatübertragung als hinreichend aktiv¹⁵⁾.



	M	Schmp.
4	Cr gelbgrüne Nadeln	58-62 °C
5	Mo rosa, viskose Masse ¹⁶⁾	
6	W braungelbes Pulver	69-71 °C

¹³⁾ Der Silicium-Chrom-Bindung kommt innerhalb der Reihe der VIA-Metalle weitaus die geringste Stabilität zu¹⁾.

¹⁴⁾ E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 47 (1955).

¹⁵⁾ Über ein entsprechendes $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Derivat berichteten kürzlich C. S. Cundy und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **57**, C 72 (1973).

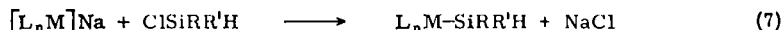
¹⁶⁾ **5** entzieht sich einer Darstellung in analytisch reiner Form.

Die einzelnen Übergangsmetall-Anionen zeigen nun aber deutlich abgestufte Reaktionsfreudigkeit ($W \gg Cr \approx Mo$), was in stark differierenden Ausbeuten und einer wirksamen Konkurrenz des Zerfallsprozesses zum Ausdruck kommt (Mo).

Bemerkenswerterweise werden bei keiner der beschriebenen Halosilacyclobutan-Umsetzungen Reaktionen von der Art registriert, wie sie für diese Substanzklasse bei der Einwirkung von Nucleophilen typisch sind¹⁷⁻²⁰. In diesem Verhalten sind die Carbonylmetallate Reagentien geringer Nucleophilie, wie den Grignard-Verbindungen, an die Seite zu stellen.

II. Hydrogensilyl-Komplexe

Um unsere Untersuchungen bezüglich des Wasserstoff/Halogen-Austauschs auf eine möglichst breite Basis zu stellen, synthetisierten wir zusätzlich zu den bereits bekannten Silicium-Wasserstoff-Komplexen^{1,3} noch eine Reihe weiterer Vertreter dieses Typs:



		Schmp.
$\pi-C_6H_5(CO)_3CrSi(CH_3)_2H$	7 goldgelbe Kristalle	37-39°C
$\pi-C_6H_5(CO)_3MoSi(CH_3)_2H$	8 blaßorange Blättchen	35-36°C
$\pi-C_6H_5(CO)_3WSi(CH_3)_2H$	9 weiße Blättchen	42-43°C
$(CO)_5MnSiCH_3ClH$	10 blaßgelbe Flüssigkeit	-(22-20)°C
$(CO)_5MnSiCl_2H$	11 blaßgelbe Kristalle	80-82°C

Unter diesen verdienen die Verbindungen 7-9 als metallsubstituierte H-Silane mit extremem Hydridcharakter und als geeignete Vorstufen für $Hal(CH_3)_2Si$ -Derivate besondere Erwähnung. Bezeichnenderweise gelingt ihre Synthese bereits über das Chlorsilan, obwohl die Instabilität dieser Komplexe infolge zusätzlicher Zerfallsmöglichkeiten²¹ die der Trimethylsilylhomologen übertrifft.

III. Wasserstoff/Halogen-Austauschprozesse

Die Umwandlung einer Silicium-Wasserstoff- in eine Silicium-Halogenfunktion gestaltet sich nach einer Vielzahl von Verfahren völlig unproblematisch⁷. Die hohe Empfindlichkeit der Metall-Metalloid-Finheit schränkt jedoch für den hier betrachteten speziellen Fall die Auswahl verwendungsfähiger Halogenierungsmittel beträchtlich ein²². Demzufolge gelangten in den bisher bekannten, einschlägigen Wasserstoff/Halogen-Austauschreaktionen: $H_3SiMn(CO)_5/HCl$ ²³, $trans-HCl_2SiPt[P(C_2H_5)_3]_2Cl/HCl$ ²⁴ und $H(CH_3)_2SiFe(CO)_2\pi-C_5H_5/CCl_4$ ⁸ stets besonders stabile Metall-Silicium-

¹⁷ N. S. Nametkin, V. D. Oppenheim, V. I. Zavyalov, K. S. Pushcheyaya und V. M. Vdovin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1965**, 1547 [C. A. **64**, 3708 d (1966)].

¹⁸ H. Gilman und W. H. Atwell, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2687 (1964).

¹⁹ H. Schmidbaur und W. Wolf, Angew. Chem. **85**, 344 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 320 (1973).

²⁰ C. S. Cundy und M. F. Lappert, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 445.

²¹ W. Malisch und M. Kuhn. Publikation in Vorbereitung.

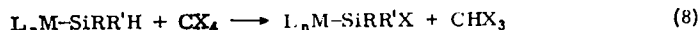
²² Hinsichtlich dieser Problematik weisen die Silicium-Übergangsmetallkomplexe enge Parallelen zu den Phenylhydrogensilanen auf. L. G. L. Ward, Inorg. Syn. **11**, 159 (1968).

²³ B. J. Aylett und J. M. Campbell, J. Chem. Soc. A **1969**, 1910.

²⁴ J. E. Bentham, S. Cradock und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. A **1971**, 587.

Komplexe zur Umsetzung. Für die glatte Wasserstoffsubstitution im letztgenannten Beispiel machen die Autoren den ausgeprägten hydridischen Charakter der Si—H-Gruppierung verantwortlich, so daß eine Übertragung dieses Reaktionsprinzips nur auf Komplexe mit vergleichbarer Si—H-Aktivität sinnvoll erschien.

Es läßt sich aber zeigen, daß seine Realisierung völlig unabhängig von der Natur der Metallatome und der übrigen Substituenten am IVB-Element ist und auch bezüglich des einzuführenden Halogenatoms eine breite Variation zuläßt (vgl. Tab. 1).



X = Cl, Br L_nM, R, R' vgl. Tab. 1

Tab. 1. Wasserstoff/Chlor(Brom)-Austauschprozesse mit Tetrachlor(brom)kohlenstoff: Hydrogensilylverbindung (vSiH), Reaktionsbedingungen und Produkte

	Hydrogensilyl- verbindung	vSiHa) [cm ⁻¹]	Reaktions-b,c) temp. -dauer [°C] [min]		Produkt Schmp.d)
7	Cp(CO) ₃ CrSiH(CH ₃) ₂	2072	50	5	20 Cp(CO) ₃ CrSi(CH ₃) ₂ Cl 98–101°C
8	Cp(CO) ₃ MoSiH(CH ₃) ₂	2070	50	1	21 Cp(CO) ₃ MoSi(CH ₃) ₂ Cl 66–67°C
9	Cp(CO) ₃ WSiH(CH ₃) ₂	2068	35	3.5	22 Cp(CO) ₃ WSi(CH ₃) ₂ Cl 75–76°C
10	(CO) ₅ MnSiHCH ₃ Cl	2111	50	30	23 (CO) ₅ MnSiCH ₃ Cl ₂ 105–107°C
12	Cp(CO) ₃ CrSiHCH ₃ Cl	2111	50	610	24 Cp(CO) ₃ CrSiCH ₃ Cl ₂ 141–142°C
13	Cp(CO) ₃ MoSiHCH ₃ Cl	2104	50	47	25 Cp(CO) ₃ MoSiCH ₃ Cl ₂ 106–108°C
14	Cp(CO) ₃ WSiHCH ₃ Cl	2104	50	350	26 Cp(CO) ₃ WSiCH ₃ Cl ₂
15	Cp(CO) ₂ FeSiHCH ₃ Cl	2103	50	520	27 Cp(CO) ₂ FeSiCH ₃ Cl ₂
16	Cp(CO) ₃ CrSiHCl ₂	2161	50	830	28 Cp(CO) ₃ CrSiCl ₃ 184–186°C
17	Cp(CO) ₃ MoSiHCl ₂	2159	50	180	29 Cp(CO) ₃ MoSiCl ₃
18	Cp(CO) ₃ WSiHCl ₂	2160	50	520	30 Cp(CO) ₃ WSiCl ₃
19	Cp(CO) ₂ FeSiHCl ₂	2148	50	742	31 Cp(CO) ₂ FeSiCl ₃
8		2070	35	22	32 Cp(CO) ₃ MoSi(CH ₃) ₂ Br 76–77°C
9		2068	35	31	33 Cp(CO) ₃ WSi(CH ₃) ₂ Br 67–68°C
	(C ₂ H ₅) ₃ SiH ²⁵⁾	2097 ²⁹⁾	80	600	keine Reaktion ^{e)}
	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiH ²⁵⁾	2120 ²⁹⁾	80	600	keine Reaktion ^{e)}
	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiH ²⁵⁾	2124 ²⁹⁾	80	600	keine Reaktion ^{e)}
	(C ₆ H ₅) ₃ SiH ²⁵⁾	2126 ²⁹⁾	80	600	keine Reaktion ^{e)}
	C ₆ H ₅ (α-Naph)CH ₃ SiH ²⁶⁾	2130	80	7020	keine Reaktion ^{e)}
	[(CH ₃) ₃ Si] ₃ SiH ²⁷⁾	2055	80	120	[(CH ₃) ₃ Si] ₃ SiCl
	[C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ Si] ₃ SiH ²⁸⁾	2053	25	4320	[C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ Si] ₃ SiCl

a) Gemessen in Cyclohexan (Metallderivate) bzw. CCl₄ (einfache Silane).

b) Diese Angaben gelten für den quantitativen Umsatz und entstammen entweder NMR-spektroskopischen Bestimmungen oder Abschätzungen aus präparativen Ansätzen (16–19).

c) Molare Verhältnisse der Reaktanden: 7–9 (CCl₄) und 8,9 (CBr₄) 1:1, Reaktionsmedium Benzol; 10–16 0.78 M Lösung des Komplexes in reinem CCl₄; 16–19 Umsetzung in reinem CCl₄.

d) Nur für unbekannte Substanzen aufgeführt. Hier wie in allen anderen Fällen: Geschlossene Kapillare, Cu-Block.

e) Reaktion zum entsprechenden Halogensilan erfolgt erst bei Zugabe des Radikalstarters Bz₂O₂. Unter den angegebenen Bedingungen findet sich dann z. B. für (C₆H₅)₃SiH 62proz. Umsatz.

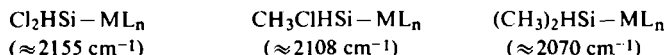
Die Durchführung ist sehr einfach; man löst den Hydrogensilyl-Komplex in einem Kohlenstoffhalogenid (CCl_4) oder einer Lösung desselben in Benzol (CBr_4). Der homogene Austausch läuft zumeist bei Raumtemperatur in vernünftigem Umfang ab und entzieht auch die instabileren Vertreter $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{ML}_n]$ noch genügend rasch eventuellen Zerfallsprozessen. Der Vorgang ist NMR-spektroskopisch kontrollierbar, kann thermisch beschleunigt werden und liefert die nahezu reinen Halosilyl-Komplexe in hohen Ausbeuten³⁰. Diese Kriterien weisen die zweistufige Synthese als einzig präparativ sinnvolle Methode für diese Substanzklasse aus [$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_3\text{MoSiCl}_3$: 85% (Zweistufensynthese), 22.1% (Direkte Synthese)].

Als Nebenprodukt entsteht ausschließlich CHCl_3 (CHBr_3), das lediglich bei den H-Si-aktivsten Komplexen und unter verschärften Bedingungen in der Lage ist, in den Austauschprozeß einzugreifen.

Über die Reaktionsbedingungen für einen quantitativen Umsatz der Komplexe orientiert Tab. I, in die zum Vergleich auch entsprechende Beispiele mit einfachen Silanen mitaufgenommen sind.

Bekanntlich fungiert die SiH-Valenzschwingung als empfindliche Sonde für die Bindungsverhältnisse am Siliciumatom und läßt sich in ihrem Betrag gut mit spezifischen Kenngrößen der IVB-Elementsubstituenten korrelieren^{29,31}.

Nach den vorliegenden Resultaten (s. Tab. I) entwickeln metallische Liganden in diesen Systemen den aufgrund ihres elektropositiven Charakters voraussagbaren induktiven Effekt. Seine Auswirkung ist jedoch unerwartet stark und weitgehend unabhängig von der Natur des Metallatoms, so daß sich für die einzelnen Elementsubstituentenkombinationen charakteristische SiH-Frequenzwerte finden:



Die Umwandlung metallfreier Hydrogensilane nach (8) gelingt nur bei Vertretern mit extremem Hydridcharakter^{27,28}. Die Indifferenz kürzerwellig absorbierender Silane gegenüber dem Halogenierungsagens CCl_4 wird erst bei der Einwirkung von Katalysatoren³² oder bei radikalischer Initiierung^{25,26,33} aufgehoben. Diese Regel verliert mit der Einführung eines Metallatliganden ihre Gültigkeit, denn den Hydrogensilyl-Metallkomplexen kommt auch dann noch eine erhebliche Reaktionsbereitschaft zu, wenn ihre IR-spektroskopisch ausgewiesene SiH-Aktivität gegenüber der nicht austauschfähiger Silane deutlich reduziert erscheint.

²⁵ Y. Nagai, K. Yamazaki und I. Shiojima, *J. Organomet. Chem.* **9**, P 21 (1967); Y. Nagai, H. Matsumoto, M. Hayashi, E. Tajima, M. Oksuki und N. Sekikawa, ebenda **29**, 209 (1971).

²⁶ H. Sakurai, M. Murakami und M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 520 (1969).

²⁷ H. Gilman und R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **5**, 199 (1966).

²⁸ H. Gilman, W. H. Atwell, P. K. Sen und C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **4**, 163 (1966).

²⁹ A. Lee-Smith und N. C. Angelotti, *Spectrochim. Acta* **1959**, 412.

³⁰ Die Chromkomplexe erleiden in untergeordnetem Maße Spaltung der Metall-Siliciumbindung.

³¹ C. J. Attridge, *J. Organomet. Chem.* **13**, 259 (1968).

³² L. H. Sommer und J. D. Citron, *J. Org. Chem.* **34**, 638 (1969).

³³ P. Cadman, G. M. Tilsley und A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1370.

Zeitliche Verfolgung des Reaktionsablaufs

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden die Austauschprozesse der HSi-Komplexe als Funktion der im folgenden aufgeführten Reaktionsparameter quantitativ ^1H -NMR-spektroskopisch an Hand charakteristischer Signale ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ bzw. CH_3Si) verfolgt (Abb. 1).

1. Zentrales Metallatom (Abb. 1a)

Die beobachtete Abstufung geht für die Metalle Molybdän, Wolfram und Eisen der $\text{M}-\text{Si}$ -Bindungsreaktivität der eingesetzten Komplexe konform¹⁾.

2. Silyl-Einheit

Die zunehmende Reaktionstendenz $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} \gg \text{SiCH}_3\text{ClH} > \text{SiCl}_2\text{H}$ steht im Einklang mit der SiH-Aktivität und der Stabilität der funktionellen Bindung¹⁾ (s. Reaktionszeiten Tab. 1).

3. Halogenierungsagens (Abb. 1b)

Tetrachlorkohlenstoff ist grundsätzlich in höherem Maße zum Ligandenaustausch befähigt als die bromanalogue Verbindung.

4. Reaktionstemperatur (Abb. 1b)

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur im System $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}/\text{CCl}_4$ von 35 auf 50°C führt zu einer Beschleunigung des Austauschs um den Faktor 3.

5. Reaktionseingriffe (Abb. 1c)

Der Zusatz von typischen Radikalstartern beschleunigt den Austausch deutlich. Von den untersuchten Inhibitoren zeigte nur Hydrochinon einen quantitativ erfaßbaren Effekt, während *o*-Phenylendiamin, dem bezüglich Silyl-Radikalen spezifische Abfangeigenschaften zugeschrieben werden³⁴⁾, Anlaß zu nur schwer interpretierbaren Reaktionsfolgen gab.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die beobachtete Metallabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit bei gleicher Lage von νSiH schließt einen Ablauf von (8) nach einem Vierzentrenmechanismus aus³⁵⁾. Von den beiden aus dem Verhalten einfacher Silane ableitbaren Erklärungsmöglichkeiten für die hier beobachtete Sonderstellung metallsubstituierter Hydrogensilane — Aktivierung des Halogenierungsagens etwa entsprechend den Ergebnissen von *Sommer et al.*³²⁾ im System $\text{HSiR}_3/\text{CCl}_4/\text{PdC}$ ³⁶⁾ oder radikalische Überführung — bevorzugen wir letztgenannte. Wie teilweise auch unter I. ausgeführt, unterliegen Übergangsmetall-Silicium-Komplexe bereits bei Raumtemperatur sowohl in Festsubstanz als auch in Lösung Abbauprozessen, deren einleitender Schritt mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung radikalischer Spezies beinhaltet¹⁾.

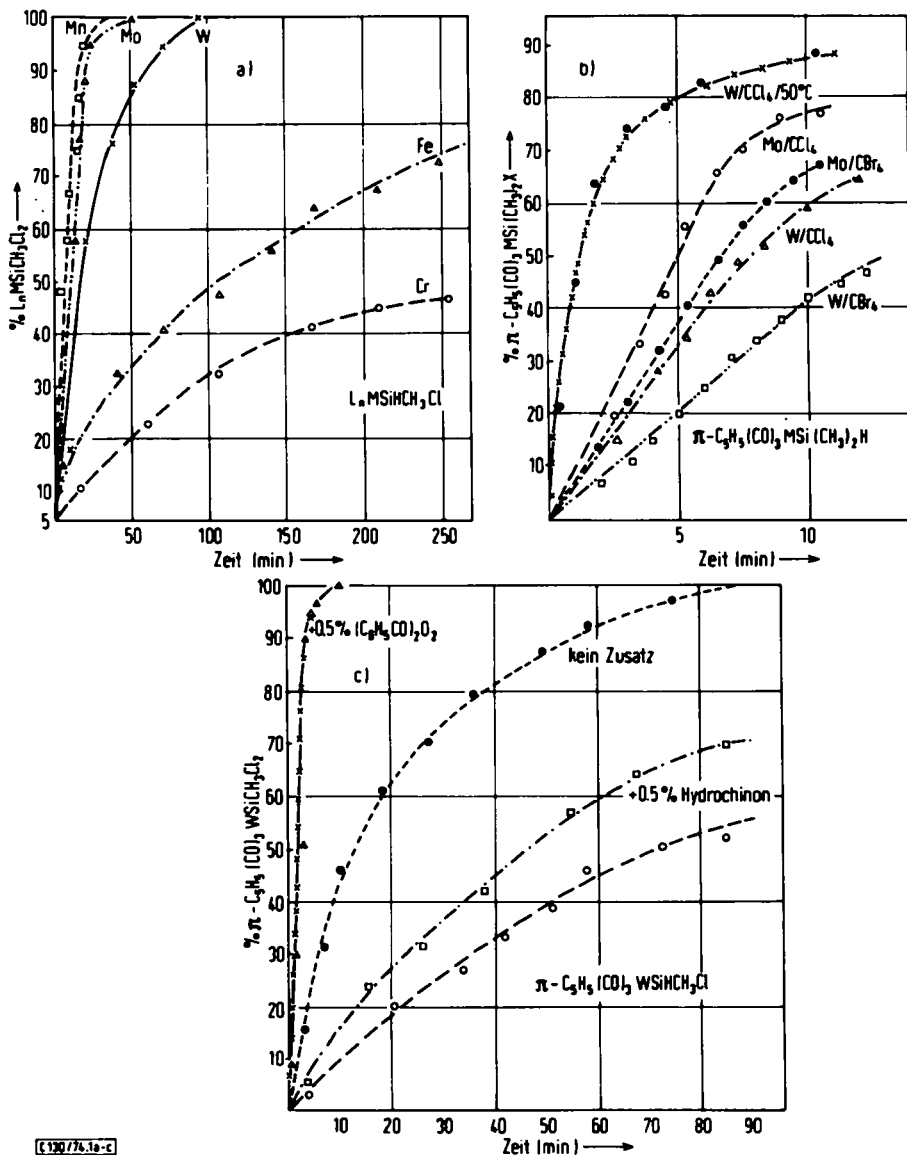
Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der bekannten Reaktivität in Frage kommender Teilchen^{25,33,37)} erscheint die nachstehend formulierte Radikalreaktion zwangsläufig. Sie findet sich auch in gutem Einklang mit den unter 1., 2., 4. und insbesondere 5.

³⁴⁾ G. A. Razuvaev, Ju. A. Aleksandrov, V. N. Glushakova und N. V. Anfilov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **188**, 6 (1969) [C. A. **72**, 79175 d (1970)].

³⁵⁾ J. Y. Corey und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2430 (1963).

³⁶⁾ Diese Aktivierung ist nicht CCl_4 -spezifisch und führt zur vollständig reduzierten Kohlenstoffverbindung und C—C-Kopplungsprodukten.

³⁷⁾ C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham, J. C. S. Chem. Commun. **1965**, 300.



[C 190/75.1a-c]

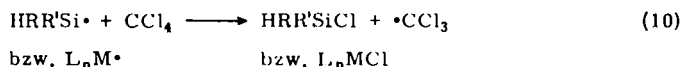
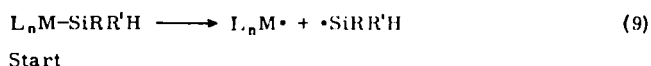
Abb. 1a – c. Zeitlicher Verlauf einiger Wasserstoff/Halogen-Austauschprozesse.

a) $L_nMSiHCH_3Cl$ (reines $CCl_4/50^\circ C/c = 0.78$ mol/Liter); $L_nM = Mn(CO)_5, \pi-C_5H_5(CO)_3M$ ($M = Cr, Mo, W$), $\pi-C_5H_5(CO)_2Fe$

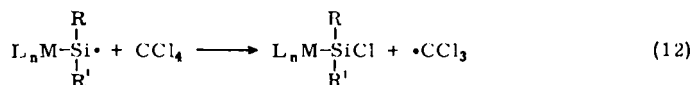
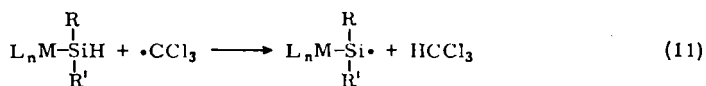
b) $\pi-C_5H_5(CO)_3MSi(CH_3)_2H$ ($M = Mo, W$)/ CX_4 ($X = Cl, Br$);
 $c_{Reaktanden} = 0.78$ mol/Liter in Benzol ($35^\circ C$) außer $-x-x$ ($50^\circ C$)

c) $\pi-C_5H_5(CO)_3WSiHCH_3Cl$ ($50^\circ C/0.78$ mol/Liter in CCl_4),
 - - - - (kein Zusatz); $-x-x$ (+0.5% Benzoylperoxid); $- \cdot \cdot \cdot$ (+0.5% Hydrochinon);
 - - - - Komplex/ CCl_4 (1:1/0.78 mol/Liter in Benzol)

aufgeführten Befunden (unterschiedliche Radikalkonzentration infolge unterschiedlicher M—Si-Bindungsstärken, substituentenabhängige Aktivität reaktionsbestimmender Einheiten).



Kettenreaktion



In Frage kommende Rekombinationsprodukte werden fast nie in NMR-spektroskopisch nachweisbaren Mengen erhalten, was als Hinweis für eine oftmalige Wiederholung der Folge (11) und (12) gewertet werden kann. Unklar bleibt, weshalb entgegen der feststehenden Regel^{25,33)} CCl_4 generell schneller reagiert als CBr_4 und weshalb die metallische Substitution einen zur Reaktion von H-Silanen unter radikalischen Bedingungen vergleichsweise deutlich schnelleren Austausch induziert.

IV. Chemische und spektroskopische Eigenschaften

Die beschriebenen Silicium-Übergangsmetallverbindungen zeigen durchwegs die bereits früher an homologen Vertretern¹⁾ diskutierte Abhängigkeit des Lösungs- und Stabilitätsverhaltens von der Elektronegativität der IVB-Elementliganden. Ihre Konstitution ist aufgrund von analytischen und spektroskopischen Daten (s. Tab. 2 und 3) gesichert.

Die *Protonenresonanzspektren* enthalten die theoretisch geforderte Anzahl der Signale im erwarteten Flächenverhältnis und können fast ausnahmslos nach erster Ordnung interpretiert werden. Aufspaltung höherer Ordnung liefern die Silacyclobutangruppierungen der Komplexe 1–6. Ihre Identität folgt jedoch zweifelsfrei aus einem Vergleich mit dem Erscheinungsbild metallfreier Silacyclobutane, wie es sich auch bei theoretischer Behandlung ergibt¹⁸⁾. Auffallend ist die Verschiebungsänderung α -ständiger Ringprotonen bei Variation der Element-Si-Substituenten (6 \rightarrow 2, 20 Hz Hochfeldverschiebung), während die β -Atome hiervon unbeeinflusst bleiben.

Die Analyse des CO-Valenzschwingungsbereichs der *IR-Spektren* ergibt für 1 und 2 Absorptionen, die in ihrem Betrag über denen entsprechender, offenkettig substituierter Systeme liegen (vgl. 1/21; 2/22)³⁸⁾. Hieraus kann auf eine gesteigerte Stabilität

³⁸⁾ Bei strenger Analogie wäre hierfür die Verbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MSiCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ heranzuziehen, deren ν_{CO} -Werte noch tiefer anzusetzen sind.

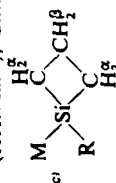
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^{a)} und νCO -Absorptionen [cm^{-1}]^{b)} der Silylkomplexe 1–11, 20–25, 28, 32 und 33

Nr.	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$ (s, 5H)	δSiCH_3	$\delta\text{CH}_2^{\beta}$ (m, 4H) ^{c)} $\delta\text{CH}_2^{\alpha}$ (m, 2H) oder δSiH_s $\nu(\text{HCSiH})^d)$	νCO	
1	-325.6		-(118.6–90.8) -(170.8–130.6)	2018 (st)	1918 (sst)
2	-329.0		-(117.6–90.0) -(168.2–124.6)	2015 (st)	1917 (sst)
3	-249.4		-(123.4–79.4) -(170.2–123.4)	2012 (sst)	1960 (sst)
4	-285.2	-42.8 (s, 3H)	-(97.4–58.5) -(163.0–112.4)	1992 (sst)	1927 (m)
5	-284.4	-49.6 (s, 3H)	-(99.6–63.6) -(165.0–114.4)	2001 (sst)	1931 (st)
6	-326.4	-50.2 (s, 3H)	-(96.1–69.2) -(168.4–111.8)	1999 (sst)	1925 (st)
7	-290.0	-36.1 (d, 6H)	-297.4 (spt., 1H) 3.6	1993 (sst)	1930 (st)
8	-317.0	-34.3 (d, 6H)	-285.0 (spt., 1H) 3.8	2005 (sst)	1933 (sst)
9	-321.3	-36.2 (d, 6H)	-284.1 (spt., 1H) 3.7	2000 (sst)	1924 (sst)
10		-17.0 (d, 3H)	-303.2 (q, 1H) 3.5	2103 (st) 2041 (Sch)	2013 (sst)
11			-376 (s, 1H)	2118 (st) 2044 (Sch)	2028 (sst)

Tab. 2. (Fortsetzung)

Nr.	$\delta_{C_5H_5}$ (s, 5H)	δ_{SiCH_3}	ν_{CO}
20	-298	-58 (s, 6H)	2001 (sst) 1942 (s) 1909 (sst)
21	-323	-55 (s, 6H)	2014 (sst) 1949 (sst) 1919 (sst)
22	-330	-57 (s, 6H)	2008 (sst) 1938 (st) 1910 (sst)
23		-31 (s, 3H)	2118 (st) 2055 (s) 1995 (Sch)
24	-302	-75 (s, 3H)	2017 (st) 1958 (m) 1930 (sst)
25	-336.4	-74.4 (s, 3H)	2027 (sst) 1960 (st) 1935 (st)
28	-219	-69 (s, 6H)	2025 (st) 1960 (m) 1949 (sst)
32	-333	-68 (s, 6H)	2013 (sst) 1942 (sst) 1914 (sst)
33	-332	(s, 6H)	2010 (sst) 1940 (sst) 1912 (sst)

a) Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Hz (60 MHz). Negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Lösungsmittel $CDCl_3$ (TMS int.), außer für 3, 5, 10, 11, 23, 25 und 28 (Benzol, TMS ext.). Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern.
 b) Vermessen in Cyclohexan, 0,1-mm-Cs₂F₂-Flüssigkeitskajetten (kompensiert) (sst = sehr stark, st = stark, = m mittel, s = schwach, Sch = Schulter); Polystyrol-Eichung (1601,4 cm⁻¹); Gitterspektrometer Typ 457 Fa. Perkin-Elmer.



Die angegebenen Werte charakterisieren die Ausdehnung der Multipletts.

d) Gilt für 7-11.

Tab. 3. Massenspektren einiger metallsubstituierter Silacyclobutane bei 70 eV (20°C)

wahrscheinliches Fragment	<i>m/e</i>	rel. Int.	wahrscheinliches Fragment	<i>m/e</i>	rel. Int.	wahrscheinliches Fragment	<i>m/e</i>	rel. Int.	wahrscheinliches Fragment	<i>m/e</i>	rel. Int.
1											
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoSiC}_3\text{H}_6^-$	352	11	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_2\text{H}_6\text{Cl}^+$	398	6	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}^-$	105	4	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiHCH}_3^+$	349	8
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoSiC}_3\text{H}_6^+$	324	72	$\text{CpCOWSiC}_3\text{H}_6^+$	382	88	Cl	3		$\text{CpWSiC}_3\text{H}_6^+$	334	100
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoSiC}_3\text{H}_6^+$	317	5	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	375	3	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiC}_3\text{H}_6^+$	282	24	$\text{CpWSiC}_3\text{H}_5^-$	330	64
$\text{CpCOMoSiC}_3\text{H}_6^-$	296	54	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiCl}^+$	368	15	$\text{CpCOFeSiC}_3\text{H}_6^+$	254	96	CpCOWSiHCH_3^+	321	9
						Cl					
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoSiC}_3\text{H}_6^+$	289	4	$\text{CpWSiC}_3\text{H}_6^+$	354	100	$\text{CpFeSiC}_3\text{H}_6^+$	226	100	$\text{CpWSiC}_3\text{H}_5^+$	306	79
$\text{CpMoSiC}_3\text{H}_6^+$	268	100	Cl			Cl			CpWSi^+	277	34
						$\text{CpWSiC}_3\text{H}_4\text{Cl}^+$	352	98			
$\text{CpMoSiC}_3\text{H}_4\text{Cl}^-$	264	59	$\text{CpWSiCH}_2\text{Cl}^-$	326	82	CpFeSiCl^+	184	22	CpW^+	249	31
$\text{CpMoSiCH}_2\text{Cl}^-$	240	33	CpWSiCl^-	312	68	CpFeCl^+	156	8	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiHCH}_3^+$	174.5	6
CpMoSiCl^-	226	92	CpWCl^-	284	66	CpFe^-	121	32	$\text{CpWSiC}_3\text{H}_6^+$	167	9
CpMoCl^+	198	78	CpW^+	249	33	SiC_3H_6^+	105	14	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiHCH}_3^+$	160.5	12
						Cl			$\text{CpWSiC}_3\text{H}_5^+$	153	20
CpMo^+	163	34	$\text{CpCOWSiC}_3\text{H}_6^+$	191	3		6				
SiC_3H_6^+	105	5	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiCl}^+$	184	4	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	418	92	CpW^+	124.5	6
Cl			$\text{CpWSiC}_3\text{H}_6^+$	177	5	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	403	8	CpW^+		
			Cl			CH ₃			$\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}^-$	85	87
2						$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^-$	390	14	CH ₃		
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	438	49	CpWSiCl^+	156	4	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	377	12			
			Cl			CH ₃					
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	410	72	CpWCl^+	142	5	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiHCH}_3^+$	362	72			
			CpW^+	124.5	4	$\text{CpCOWSiC}_3\text{H}_6^+$					
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WSiC}_3\text{H}_6^+$	403	5				CH ₃					

Peaks mit geringerer Intensität als 1 sind nicht aufgeführt.

Die Bruchstücke sind berechnet auf Isotopen größter Häufigkeit:

²⁸Si, ³⁵Cl, ⁹⁵Mo, ¹⁸⁴W. Massenspektrometer Typ Varian MAT SM-11BSiC₃H₆ = Si◇

der Metall-Metalloid-Einheit geschlossen werden, wie sie sich teilweise auch im chemischen Verhalten dieser Komplexe äußert.

Dieser spezielle, elektronische Effekt des cyclischen Liganden, der auch bei Systemen mit anderen Bindungsmechanismen wirksam ist⁹⁾, wäre eine mögliche Erklärung für den Verlust einer IR-spektroskopisch erfaßbaren Rotationsisomerie^{39,40)} beim Übergang vom Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ^{1,8)} zu 3. Infolge der Erhöhung der Rotationsbarriere könnte von den beiden theoretisch denkbaren Isomeren das Auftreten einer Form durchaus bevorzugt sein.

Wie an Hand der Carbonyl-Valenzschwingungszahl ausgewiesen, zeigt die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Einheit in den Spezies 10, 11 und 23 eine Abweichung von der idealen C_{4v} -Symmetrie. Die Zuordnung der Banden ist aufgrund von Erfahrungswerten⁴¹⁻⁴³⁾ und ihrer Intensitäten⁴⁴⁾ möglich. Ihre fortlaufende Klassifizierung bei abnehmender Wellenzahl in die Schwingungsformen $A_1^{(2)}$, B_1 , E, $A_1^{(1)}$ wird durch die Raman-Spektren unterstützt⁴⁵⁾.

Die *Massenspektren* enthalten in allen Fällen den Molekül-Peak mit mittlerer Intensität und lassen sich zwanglos in bekannte Fragmentierungsschemata einordnen¹⁾. Bemerkenswert ist der synchrone Verlust von Wasserstoff- und Methylliganden in den $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}$ -Komplexen, während die in Tab. 3 aufgeführten metallsubstituierten Silacyclobutane, wie auch schon an einfachen Vertretern beobachtet⁹⁾, eine Ringöffnung unter Äthylen-Eliminierung erleiden.

Herrn Prof. Dr. *H. Schmidbauer* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz* für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Chem. *W. Wolf* für die Überlassung von 1,1-Dichlor- und 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan. Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Der Firma *Bayer AG* danken wir für die zur Verfügung gestellten Halogensilane.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von sorgfältig gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau *E. Ullrich* im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Die Silane $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ und HSiCl_3 wurden ebenso wie die Silacyclobutanverbindungen jeweils unmittelbar vor Gebrauch destilliert und nach Einfrieren (-78°C) i. Ölpumpenvak. von Halogenwasserstoffspuren befreit.

³⁹⁾ *W. Jetz* und *W. A. G. Graham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2773 (1967).

⁴⁰⁾ *J. Dalton*, *Inorg. Chem.* **10**, 1822 (1971).

⁴¹⁾ *C. S. Kraihanzel* und *F. A. Cotton*, *Inorg. Chem.* **2**, 533 (1963).

⁴²⁾ *J. Dalton*, *I. Paul*, *J. G. Smith* und *F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1195.

⁴³⁾ *F. T. Delbecke*, *E. G. Claeys*, *G. P. van der Keelen* und *R. M. De Caluwe*, *J. Organomet. Chem.* **23**, 497 (1970).

⁴⁴⁾ *L. E. Orgel*, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1963).

⁴⁵⁾ *Z. B.* **24**: 2130 (3), 2056 (7), 2032 (5), 2012 (1); geschätzte Intensitäten in Klammern (Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz Krypton-Laser).

Die Darstellung der komplexen Metallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]^{46)}$, $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)⁴⁷⁾, $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{48)}$ und von CBr_4 ⁴⁹⁾ erfolgte nach bekannten Verfahren. Die Synthese der Silylkomplexe **12**–**19** wurde von uns an anderer Stelle beschrieben^{1,3)}.

Darstellung der Silacyclobutan-Metallderivate 1–6: Zu einer Suspension des trockenen Metallats in Cyclohexan wird eine überschüssige Menge an Halogensilacyclobutan gegeben und das Reaktionsgemisch im verschlossenen Kolben kräftig gerührt (25°C). Nach der angegebenen Reaktionszeit werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der feste Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert und das reine Produkt durch Ausfrieren (–78°C) erhalten. Als zusätzliche Reinigung empfiehlt sich die Umkristallisation aus Cyclohexan.

Tab. 4. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der Di- oder Tricarbonyl(π -cycloperadieryl)(1-chlor- bzw. 1-methylsilacyclobut-1-yl)metalle(II) **1**–**6**

Metallat		Silacyclobutan		Rührdauer	Produkt	%
g	mmol	g	mmol	Tage Nr.		
$\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$		$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_2$				
1.51	5.63	1.21	8.58	7	1	1.12
$\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$						
2.85	8.01	2.23	15.81	6	2	1.50
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$						
1.82	9.10	1.68	11.91	4	3	0.88
$\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$		$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiCl}$				
1.52	6.78	1.08	8.95	10	4	0.14
$\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$						
2.12	7.91	1.23	10.19	30	5	0.23
$\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$						
1.18	3.31	1.86	15.41	12	6	0.76

Darstellung der Hydrogensilyl-Komplexe 7–11: Hierzu wird wie vorstehend beschrieben verfahren. In den besonders kritisch gelagerten Fällen **7** und **8** muß während der Präparation auf absoluten Lichtausschluß geachtet werden (Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten s. Tab. 5).

Wasserstoff/Halogen-Austauschreaktionen: Die angegebene Menge des HSi-Komplexes wird in ca. 10–20 ml absol. CCl_4 gelöst (Wärmeentwicklung!) und unter den in Tab. 7 aufgeführten Bedingungen behandelt. Nach Beendigung der Reaktion (NMR-spektroskopische Verfolgung) wird das überschüssige CCl_4 zusammen mit gebildetem CHCl_3 abgezogen und der trockene Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Das Halogenierungsprodukt kann dann durch Sublimieren und Umkristallisieren (Cyclohexan) bzw. Ausfrieren in reiner Form gewonnen werden. Zur Darstellung der Bromsilyl-Komplexe wird der HSi-Komplex mit CBr_4 (5facher Überschuß) in Benzol als Reaktionsmedium (ca. 25 ml) umgesetzt. Überschüssiges CBr_4 wird i. Hochvak. abgezogen.

Quantitative Messungen: Zur quantitativen Verfolgung des Austauschvorgangs wurden Lösungen der extrem vorgereinigten Reaktanden ($c_{\text{Komplex}} = 0.78 \text{ mol/Liter}$ in reinem CCl_4 bzw. $c_{\text{Komplex}} = c_{\text{Halogenierungsagens}} = 0.78 \text{ mol/Liter}$ in Benzol) durch kernresonanz-

⁴⁶⁾ E. O. Fischer und R. Böttcher, Z. Naturforsch. **10B**, 599 (1955).

⁴⁷⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1965).

⁴⁸⁾ R. D. Closson, J. Kozikowski und T. H. Coffield, J. Org. Chem. **22**, 598 (1957).

⁴⁹⁾ C. F. Woodward und R. C. Fuson, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3472 (1933).

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der Hydrogensilyl-Komplexe 7–11

Metallat g	mmol	Halogensilan	Rührdauer Tage	Produkt	g	%
Na[Cr(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] 2.28	10.18	(CH ₃) ₂ SiHCl 2.12 22.40	10	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylsilyl)chrom(II) (7)	1.12	42.3
Na[Mo(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] 1.51	5.63	3.23 34.13	2	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylsilyl)molybdän(II) (8)	0.83	48.6
Na[W(CO) ₃ π-C ₅ H ₅] 1.74	4.89	2.51 26.53	2	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylsilyl)wolfram(II) (9)	1.36	71.0
Na[Mn(CO) ₅] 6.33	29.04	CH ₃ SiHCl ₂ 5.59 48.59	2	Pentacarbonyl(chlormethyl- silyl)mangan(I) (10)	5.32	66.7
1.17	5.37	HSiCl ₃ 3.00 22.13	1	Pentacarbonyl(dichlorsilyl)- mangan(I) (11)	0.37	23.2

Tab. 6. Analysen und Mol.-Massen der Komplexe 1–11, 20–25, 28, 32 und 33

	Summenformel (Mol.-Masse) ^{a)}		Analyse		
	Ber.	Gef.	C	H	Halogen ^{b)}
1	C ₁₁ H ₁₁ ClMoO ₃ Si 350.7	352	Ber. 37.67 Gef. 37.32	3.16 3.33	10.11 9.82
2	C ₁₁ H ₁₁ ClO ₃ SiW 438.6	438	Ber. 30.12 Gef. 29.78	2.53 2.81	8.08 7.25
3	C ₁₀ H ₁₁ ClFeO ₂ Si 286.6	286	Ber. 41.91 Gef. 42.43	3.87 3.62	12.37 12.01
4	C ₁₂ H ₁₄ CrO ₃ Si 286.3		Ber. 50.34 Gef. 49.21	4.93 4.05	
5 ^{c)}	C ₁₂ H ₁₄ MoO ₃ Si 330.3	332	Ber. 43.64 Gef. 41.03	4.27 3.17	
6	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ SiW 418.2	418	Ber. 34.47 Gef. 33.89	3.37 3.49	
7	C ₁₀ H ₁₂ CrO ₃ Si 260.3	260	Ber. 46.14 Gef. 45.83	4.65 4.80	
8	C ₁₀ H ₁₂ MoO ₃ Si 304.2	306	Ber. 39.48 Gef. 39.15	3.98 3.72	
9	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ SiW 392.1	392	Ber. 30.63 Gef. 30.87	3.08 3.11	
10 ^{d)}	C ₆ H ₄ ClMnO ₅ Si 274.6	274	Ber. 26.24 Gef. 25.91	1.47 1.65	12.91 13.32
11	C ₅ HCl ₂ MnO ₅ Si 295.0	294	Ber. 20.36 Gef. 21.03	0.34 0.78	24.04 23.32
20 ^{d)}	C ₁₀ H ₁₁ ClCrO ₃ Si 294.7	294	Ber. 40.75 Gef. 39.99	3.76 3.81	12.03 11.92
21	C ₁₀ H ₁₁ ClMoO ₃ Si 338.7	340	Ber. 35.46 Gef. 34.51	3.27 3.46	10.47 10.03
22	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃ SiW 426.6	426	Ber. 28.16 Gef. 28.73	2.60 2.59	8.31 8.04
23	C ₆ H ₃ Cl ₂ MnO ₅ Si 309.0	308	Ber. 23.32 Gef. 23.61	0.98 0.84	22.95 22.23
24 ^{d)}	C ₉ H ₈ Cl ₂ CrO ₃ Si 315.2	314	Ber. 34.30 Gef. 35.2	2.56 2.81	22.80 21.75
25 ^{d)}	C ₉ H ₈ Cl ₂ MoO ₃ Si 359.1	360	Ber. 30.10 Gef. 29.77	2.24 2.45	19.75 19.91
28 ^{d)}	C ₈ H ₅ Cl ₃ CrO ₃ Si 335.6	334	Ber. 28.63 Gef. 29.32	1.50 1.46	31.20 31.97
32	C ₁₀ H ₁₁ BrMoO ₃ Si 383.1	384	Ber. 31.35 Gef. 30.71	2.89 2.95	20.85 20.17
33	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₃ SiW 471.0	470	Ber. 25.50 Gef. 24.99	2.35 2.30	16.96 16.07

^{a)} Massenspektroskopische Bestimmung.^{b)} Nach Volhard.^{c)} 5 konnte nicht analytisch rein erhalten werden.^{d)} Sdp.^{c)}C/Torr: 10 50/10⁻²; Subl.-P.^{c)}C/Torr: 20 72--74/10⁻²; 24 80 83/10⁻²; 25 78 79/10⁻²; 28 90–93/10⁻³.

Tab. 7. Wasserstoff/Halogen-Austauschreaktionen: Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produkte

Hydrogensilyl-Komplex Nr.	g	mmol	Halogenierungs- agens	Reaktions- dauer [h]	Reaktions- temp. [°C]	Nr.	Produkt g	%
7	0.64	2.47	CCl ₄	15	25	20	0.46	63.2
8	0.96	3.16	CCl ₄	12	25	21	1.01	94.4
9	0.73	1.87	CCl ₄	12	25	22	0.78	98.7
10	1.42	5.17	CCl ₄	5	50	23	1.49	93.1
12	0.50	1.77	CCl ₄	8	55	24	0.48	87.3
13	0.83	2.56	CCl ₄	5	50	25	0.91	98.9
14	0.88	2.13	CCl ₄	5	50	26	0.90	97.8
15	0.69	2.69	CCl ₄	9	55	27	0.74	93.6
16	1.06	3.34	CCl ₄	20	60	28	1.03	92.0
17	1.11	3.21	CCl ₄	12	65	29	1.20	98.4
18	0.85	1.96	CCl ₄	15	55	30	0.91	98.9
19	0.73	2.63	CCl ₄	24	60	31	0.76	92.7
8	1.76	5.78	CBr ₄	20	25	32	1.94	87.6
9	0.85	2.17	CBr ₄	20	25	33	0.83	81.3

spektroskopische Integration analysiert. Als Meßbanden dienten die Cyclopentadienyl- bzw. CH₃Si-Signale von Ausgangskomplex und halogeniertem Produkt. Die Thermostatisierung erfolgte mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$, die Meßintervalle betragen je nach Reaktivität der Komplexe 1–5 min und sind aus Abb. 1 ersichtlich. Die angegebenen Meßwerte stellen das Mittel aus zwei Messungen dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich für alle zitierten Prozesse innerhalb des untersuchten Bereichs (bis 8facher Überschuß) als abhängig von der Konzentration beider Reaktionskomponenten.

[130/74]