

- [19] *A. R. Jones & W. J. Skraba*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2437 (1952).
 [20] *G. M. Gasparini, L. Pichat & C. Baret*, Bull. Soc. chim. France **1965**, 794.
 [21] *A. Murray, C. W. Bills & A. R. Ronzio*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2405 (1952).
 [22] *F. Weygand & G. Schaefer*, Chem. Ber. **85**, 307 (1952).
 [23] *L. C. Leitch & A. T. Morse*, Canad. J. Res. **30B**, 924 (1952); *R. A. B. Bannard, A. T. Morse & L. C. Leitch*, Canad. J. Chemistry **31**, 351 (1953).
 [24] *H. Kobel, E. Schreier & J. Rutschmann*, Helv. **47**, 1052 (1964).
 [25] *H. Plieninger, R. Fischer, G. Keilich & H. D. Orth*, Liebigs Ann. Chem. **642**, 214 (1961).
 [26] *D. Gröger, K. Mothes, H. Simon, H. G. Floss & F. Weygand*, Z. Naturforsch. **16b**, 432 (1961).
 [27] *R. M. Baxter, S. I. Kandel & A. Okany*, Chemistry & Ind. **1961**, 1453.
 [28] *H. G. Floss, U. Mothes & H. Günther*, Z. Naturforsch. **19b**, 784 (1964).
 [29] *F. Troxler & A. Hofmann*, Helv. **40**, 1721 (1957).
 [30] *E. Flückiger, F. Troxler & A. Hofmann*, (Sandoz Ltd.), Ger. Offen. 1926045 (1969); Swis Appl. 8168/68.
 [31] *F. Troxler & A. Hofmann*, Helv. **40**, 2160 (1957).
 [32] *J. Elks, D. F. Elliott & B. A. Hems*, J. chem. Soc. **1944**, 629.
 [33] *S. Agwell*, Acta pharm. scand. **18**, 2285 (1964); Acta pharm. suecica **3**, 11 (1966).
 [34] *A. Hofmann, H. Ott, R. Griot, P. A. Stadler & A. J. Frey*, Helv. **46**, 2306 (1963); *H. Ott, A. J. Frey & A. Hofmann*, Tetrahedron **19**, 1675 (1963); *A. Hofmann, A. J. Frey & H. Ott*, Experientia **17**, 206 (1961).
 [35] *P. A. Stadler, A. Hofmann & F. Troxler* (Sandoz Ltd.), Swiss Patent 503031 (1971); Swiss Appl. 5236/67.
 [36] *W. Schlientz, R. Brunner, P. A. Stadler, A. J. Frey, H. Ott & A. Hofmann*, Helv. **47**, 1921 (1964).
 [37] *P. A. Stadler, S. Guttmann, H. Haulh, R. L. Huguenin, E. Sandrin, G. Wersin, H. Willems & A. Hofmann*, Helv. **52**, 1549 (1969).

61. Metall-Bis(silyl)chelate-Komplexe

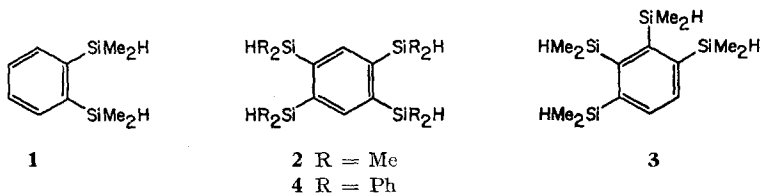
von **Walter Fink**¹⁾

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(11. VIII. 75)

Summary. The reaction of poly(silyl)benzenes with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ or $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ affords the bis(silyl)chelate complexes of Co, Fe, Ru and Pt. Infrared, proton magnetic resonance and mass spectra are reported.

Es wurde kürzlich u.a. über die Poly(dimethylsilyl)benzole **1**, **2** und **3** berichtet [1]. Diese Verbindungen, sowie das bisher nicht beschriebene Tetrakis(diphenylsilyl)benzol **4**, tendieren aufgrund ihrer *ortho*-ständigen, reaktiven Diorganosilylgruppen (Knüpfung von Silicium-Metall-Bindungen durch oxydative SiH-Metall-Anlagerung)

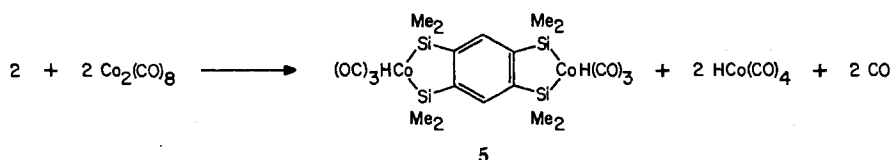


¹⁾ Experimentell mitbearbeitet von den Herren *A. Wenger* und *H. U. Kellenberger*.

in hohem Masse dazu, mit Metall-Komplexen sehr beständige Metall-Bis(silyl)chelate zu geben.

Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen mit zwei chelatgebundenen Silylgruppen haben sich wegen des Fehlens der geeigneten Chelatliganden bisher der Herstellung entzogen²⁾. Es wird nachfolgend über Bis(silyl)chelate-Komplexe der Metalle Co, Fe, Ru und Pt berichtet.

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol (**2**) reagiert mit Dikobaltoctacarbonyl in Pentan bereits bei 0° etwa nach folgender Gleichung³⁾:



in 94 bis 97% Ausbeute⁴⁾ zum Bis(silyl)kobalt(III)-Chelat **5** vom Smp. 192° (Zers.). Das farblose, diamagnetische, in (Benzol-)Lösung monomere und in festem und reinem Zustand (kristallisierbar aus Hexan) relativ luftunempfindliche **5** ist das erste Beispiel eines isolierten Silylkobalt(III)carbonyl-Komplexes⁵⁾.

Das NMR.-Spektrum (*Varian*-HA-60-IL) von **5** (Benzol-*d*₆) zeigt Singulette für die Protonen von Methyl(Si) bei 0,65 ppm und für H-aromatisch bei 7,89 ppm mit der Intensitätsverteilung 12:1. Signale für H(Co) im Bereich 13–19 ppm werden nicht beobachtet*). Im IR.-Spektrum des Komplexes (in Cyclohexan) findet sich, neben den charakteristischen Banden des aromatischen Teils, von $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$ bei 1255 cm^{-1} sowie den Absorptionen terminaler CO-Gruppen bei 2060, 2010 und 1985 (Schulter) cm^{-1} , eine schwache Bande bei 1935 cm^{-1} , die eventuell $\nu(\text{Co}-\text{H})$ zuzuordnen ist. Der zu erwartende Molekel-Ionenpik bei *m/e* 594 tritt im Massenspektrum von **5** nicht auf. Statt dessen wird als Pik höchster Masse *m/e* 566 (aus der Abspaltung von einem CO (28) aus *M*(594)) registriert. Darüber hinaus beobachtet man im

2) Ein Bis(silyl)chelate-Komplex des Platins wurde nach Abschluss vorliegender Arbeit bekannt [2].

3) Da $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit der Siliciumwasserstoff-Bindung (z.B. in R_3SiH) zu Silylkobalttetracarbonyl und H_2 reagiert [3], war zu erwarten, dass die Reaktion zu **5** gemäss: $2 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow 5 + \text{H}_2 + 2 \text{CO}$ nur ein Mol-Äquiv. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erfordern würde. Es werden bei diesem Umsetzungsverhältnis jedoch nur ca. 40% **5** gebildet. Das könnte darauf hinweisen, dass sich Kobalt-tetracarbonylwasserstoff unter diesen Reaktionsbedingungen mit **2** nicht oder nur sehr zögernd umsetzt.

4) 1,2-Bis(dimethylsilyl)äthan, bekannt als guter Chelatbildner, reagiert mit Dikobaltoctacarbonyl nicht zum Chelatkomplex, sondern zum wenig beständigen 1,2-Bis(dimethylsilyl)kobalttetracarbonyl-äthan [4].

5) Bis(silyl)kobalt(III)-Komplexe postulieren *Chalk & Harrod* [5] als Zwischenstufen im reversiblen Silylgruppenaustausch zwischen Silan und Silylkobalt(I)tetracarbonyl. Die Isolierung dieser Komplexe gelang bisher nicht.

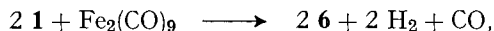
*) *Anmerkung bei der Korrektur* (1. 12. 1975).

5 wurde inzwischen mit dem Kernresonanzspektrometer WP-60 der Firma *Bruker-Spektroskopie* vermessen. Im Protonenspektrum der Verbindung (in C_6D_6 gegen TMS) tritt für H(Co) ein breites Signal bei + 8,11 ppm auf.

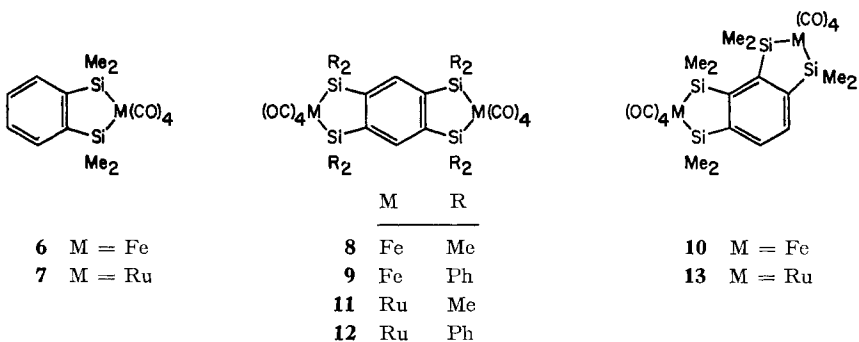
Das ^{13}C -NMR.-Spektrum (15,08 MHz) von **5** (C_6D_6) liefert für die Carbonyl-Kohlenstoffatome zwei Resonanzen bei 203,97 ppm und 208,81 ppm im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:2 (äquatorial/axial).

oberen Massenbereich fünf intensive Signale bei m/e 538, 510, 482, 454 und 424 die den Fragment-Ionen der vom Ion m/e 566 ausgehenden stufenweisen Eliminierung von fünf CO-Liganden (bzw. beim Übergang m/e 454 \rightarrow m/e 424 von CO + 2 H) entsprechen.

Ähnlich leicht und einheitlich wie mit Dikobaltoctacarbonyl reagieren die Poly(silyl)benzole **1–4** auch mit Eisen-[6] und Rutheniumcarbonylen. 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol (**1**) gibt mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Cyclohexan bei 45–50°/4 Std. (oder auch mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, jedoch ist in diesem Falle die Reaktion langsamer und die Isolierung des Komplexes erschwert) in 78proz. Ausbeute den sublimierbaren Eisen-Bis(silyl)-chelate-Komplex **6**:



mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Hexan (70°) den entsprechenden Ruthenium-Komplex **7** (77% Ausb.):



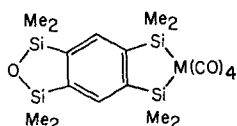
2, sowie das *vic*-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol (**3**), liefern unter den gleichen, **4** in Benzol unter verschärften Reaktionsbedingungen (70°/9 Std.) mit einem Mol-Äquiv. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (im molaren Verh. 3:2) die farblosen, in Luft beständigen Chelatkomplexe des Eisens (**8, 9, 10**) und Rutheniums (**11, 12, 13**) in 84- bis 97proz. Ausbeute.

Auffallend ist die hohe thermische Beständigkeit der Komplexe, besonders der Verbindungen **8** und **9**. So schmilzt **8** bei 298° unter nur geringer Zersetzung; **9** ist bis 362° stabil.

Verb. **6–13** sind durch Analysen (vgl. exper. Teil), NMR.- (Signale der Protonen von $\text{CH}_3(\text{Si})$ bei 0,6–0,9 ppm und von H-aromatisch bei 7–8 ppm) und IR.-Spektren ($\nu(\text{CO})$ -Banden endständiger CO-Gruppen bei 2070–1975 cm^{-1} ; keine Absorptionen von Brücken-CO-Liganden) sowie Massenspektren charakterisiert.

Im Massenspektrum (70 eV) von **6** findet sich der Molekel-Pik bei m/e 360. Das Fragmentierungsmuster ist geprägt durch die sukzessive CO-Eliminierung bis zum $\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Fe}^+$ -Ion, m/e 248(100). Mit geringerer Intensität treten zwei weitere Abbaureihen auf, die aus der Abspaltung von je zwei Methyl aus M^+ (m/e 360 \rightarrow m/e 345 \rightarrow m/e 330) und aus dem Ion $\text{C}_6\text{H}_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ (m/e 304 \rightarrow m/e 289 \rightarrow m/e 274) resultieren. Das Fragmentierungsbild der Komplexe **7, 8, 10** und **11** ist

ähnlich. Es enthält neben den Molekel-Ionenpiken mit korrekten m/e -Werten (bzw. $M^+ - 1$ bei **8** und **10**) vor allem Pike der Fragment-Ionen der Abbaufolgen $M^+ - 4$ CO bzw. $M^+ - 1 - 8$ CO.

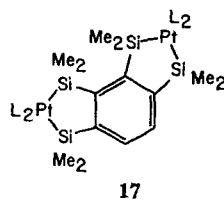
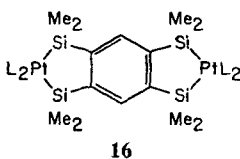
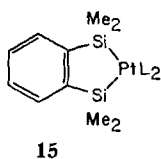
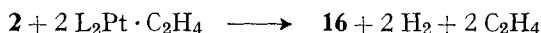


14a M = Fe

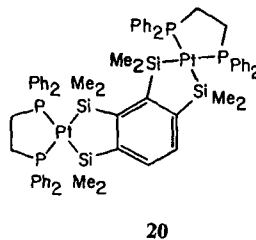
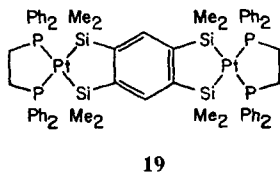
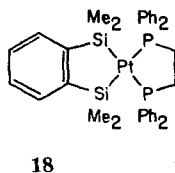
14b M = Ru

Aus den Rückständen der Kristallisation von **8** und **11** liessen sich in geringer Menge die – wahrscheinlich durch partielle Hydrolyse während der Reinigungsprozesse⁶) gebildeten – Verbindungen **14a** (Smp. 228°) und **14b** [NMR. (60 MHz, CCl₄): 0,06 (s, 12 H, CH₃(SiRu)); 0,33 (s, 12 H, CH₃(SiO)); 7,62 (s, 2 H arom.)] isolieren (**14a**) bzw. NMR.-spektroskopisch nachweisen (**14b**).

Ebenfalls sehr leicht zu gewinnen sind die Platin-Bis(silyl)chelate-Komplexe **15**, **16** und **17**. Dazu wird Bis(triphenylphosphin)äthylenplatin(0) mit **1** (ohne Lösungsmittel), **2** und **3** (beide in Hexan) bei 20–25° umgesetzt. Die z.T. spontan unter Freisetzung von Wasserstoff und Äthylen ablaufenden Reaktionen liefern die farblosen, kristallinen Komplexe in ca. 96proz. Ausbeute und bereits sehr rein. Als Beispiel sei die Herstellung von **16** (L = Ph₃P) aus **2** erwähnt:



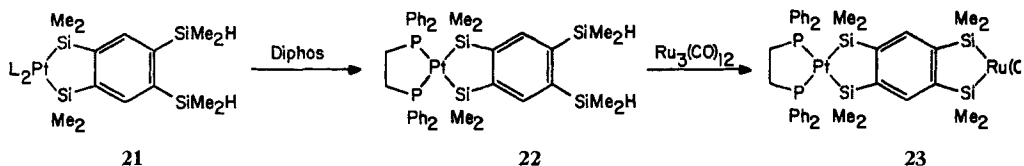
Durch Behandeln mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan (Diphos) in Benzol werden **15**, **16** und **17** in die sehr beständigen und hochschmelzenden Poly-Chelate **18**, **19** und **20** übergeführt.



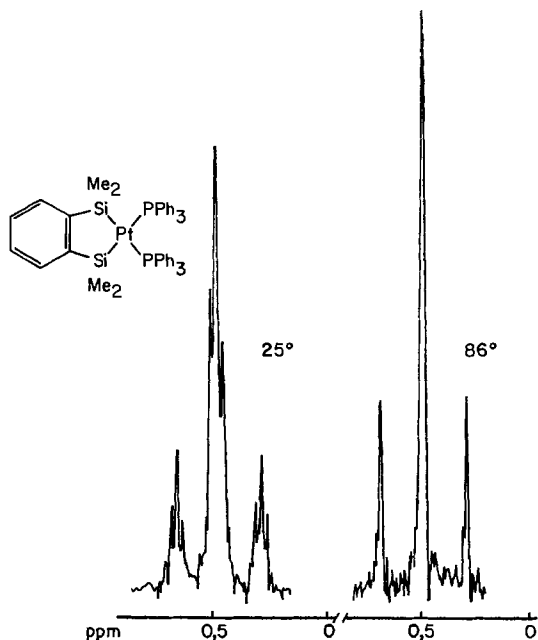
⁶) Die DT.-Analyse von **8** im Temperaturbereich 25–263,3° (Sublimationspunkt) gibt keinen Anhaltspunkt für eine Silylgruppenwanderung oder CO-«insertion» nach: $-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{FeC}=\text{O} \rightarrow -\text{FeCO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ (mit anschliessender Stabilisierung zum Oxadisilol-System), wie sie z. B. für Silylkobalt-Komplexe beschrieben wurde [7].

Die Umsetzung von Bis(triphenylphosphin)äthylenplatin(0) mit einem Überschuss (ca. 2–3 Mol.-Äquiv.) an **2** (in Hexan) ergibt den funktionellen Komplex **21** (99% Ausb.), aus dem nach Behandeln mit Diphos in Benzol **22** und daraus durch Umsetzung mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (im molaren Umsetzungsverhältnis 3:1) das die Metalle Platin und Ruthenium enthaltende **23** in 35proz. Ausbeute erhalten wird (vgl. *Schema*).

Schema



In den ^1H -NMR.-Spektren quadratisch-planarer Silicium-Platin(II)-Komplexe vom Typ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ erscheinen die Protonen von Methyl(Si) in den *trans*-Komplexen als 1:4:1 Triplet ($^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{195}\text{Pt}$; Spin 1/2, 34%), das in den entsprechenden Komplexen mit *cis*-Konfiguration durch die zusätzliche $^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{Pt}-^{31}\text{P}$ -Kopplung in ein Sechslinienspektrum der Intensitätsverteilung 1:1:4:4:1:1 aufgespalten ist. Das in Benzol- d_6 bei 25° aufgenommene Protonen-Spektrum (60 und 220 MHz) von **15** entspricht (ebenso wie die Spektren der übrigen vermessenen Komplexe⁷⁾)



^1H -NMR.-Spektrum (Ausschnitt) von **15** in Benzol- d_6 bei 25° und 86° (60 MHz)

⁷⁾ Wegen der geringen Löslichkeit der Platin-bis(silyl)chelate-Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln konnten nur die Verb. **15**, **18** und **21** NMR.-spektroskopisch untersucht werden.

im $\text{CH}_3(\text{Si})$ -Bereich dem eines $A_6A'_6XX'M$ -Systems. Neben dem Multipllett für H-aromatisch bei 7,18 ppm (H-aromatisch/ $\text{CH}_3(\text{Si}) = 34:12$) findet sich im Methyl(Si)-Bereich ein Multipllett bei 0,49 ppm (Intensitätsverteilung etwa 1:2:1:4:8:4:1:2:1) mit der $^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{195}\text{Pt}$ -Kopplung von ca. 22,5 Hz und einer Aufspaltung von 1,4–2,5 Hz (Fig.) Bei 86° vereinfacht sich das Multipllett zu einem Tripllett (?); der Vorgang ist reversibel.

Im ^{31}P -NMR.-Spektrum (36,43 MHz; 85proz. H_3PO_4 als externer Standard) von **15** (Benzol) tritt nur ein Signal bei -36 ppm mit $J(^{195}\text{Pt}-\text{P}) = 1692$ Hz auf.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Poly(dimethylsilyl)benzole **1**, **2** und **3** standen zur Verfügung [1]. **4** [Smp. 191° (aus Cyclohexan); NMR. (CDCl_3)⁸): 5,6 (s, 4 H, H(Si)); 7,2 (s, 40 H arom.); 7,7 (s, 2 H arom.). – $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{Si}_4$ (807,3) Ber. C 80,34 H 5,74% Gef. C 80,30 H 5,78%] wurde nach der für **2** gegebenen Vorschrift aus Diphenylchlorosilan und 1,2,4,5-Tetrabrombenzol in Tetrahydrofuran erhalten. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sind Handelsprodukte. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde durch Kristallisation aus Pentan bei 0° , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach [8] gereinigt. Smp. der Substanzen (Büchi-Schmelzpunktapparat nach *Tottoli*) in abgeschmolzenen Kapillaren; Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{Min}$. Alle Herstellungen und die Reaktionen der Platin-Komplexe unter Argon als Inertgas.

Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur; RB. = Reaktionsbedingungen; i.V. = im Vakuum; MG. = Molekulargewicht.

1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-2,2,2,6,6,6-hexacarbonyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[2,1,3]kobalta(III)disilol (**5**). 1,2 g (3,6 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden bei 0° mit 17 ml Hexan und 509 mg (1,6 mmol) **2** versetzt und nach 23stdg. Röhren (20 Std. bei 0° , 3 Std. bei RT.) die dunkelrote, mit Kristallen durchsetzte Lösung i.V. bei RT. bis auf ca. 6 ml eingengt. Man filtriert **5** (823 mg) über eine Glasfritte ab, wäscht mit wenig Pentan nach und trocknet bei 0,01 Torr/RT. Weitere 122 mg **5** werden durch starkes Einengen des Filtrats und Versetzen mit Pentan bei 0° gewonnen; Ausb. 945 mg (97%) **5** vom Smp. 192° (Zers.). **5** kann aus Hexan (Lösen bei $40-50^\circ$) kristallisiert werden. – NMR. (Benzol- d_6): 0,65 (s, 24 H, CH_3); 7,89 (s, 2 H arom.). – IR. (Cyclohexan)⁹: 2060, 2010, 1985 (CO), 1935 (CoH?), 1435 (Si-Aromat), 1255 (Si-Aliphat). – MS.¹⁰: 566 (9), 538 (54), 510 (6), 482 (55), 454 (40), 424 (32), 262 (100), 252 (48), 183 (62). – MG. (kryosk. in Benzol): gef. 563.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}_4$ (594,7) Ber. C 40,40 H 4,75 Co 19,82% Gef. C 40,62 H 4,71 Co 20,02%

Zur Herstellung der Komplexe **6–13** werden die Lösungen (Hexan, Cyclohexan, Benzol) von **1–4** mit den jeweiligen Metallcarbonylen unter den angegebenen Bedingungen gerührt und nach beendeter Reaktion **11**, **12** und **13** abfiltriert und durch Kristallisation oder Umfällen gereinigt. Zur Isolierung von **6–10** wird das Lösungsmittel i.V. bei RT. vollständig abgedampft, der Rückstand in Hexan (**6** und **7**) bzw. Methylenchlorid (**8**, **9** und **10**) gelöst und die Lösungen über *Celite* filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel bei RT./1–5 Torr. werden die farblosen Rückstände kristallisiert oder sublimiert.

1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,2-tetracarbonyl-1,3-dihydro-benzo[d][2,1,3]ferra(II)disilol (**6**). 500 mg (2,5 mmol) **1**, 900 mg (Überschuss) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 5 ml Cyclohexan, RB. 4 Std./ 50° ; isoliert werden 720 mg (78%) **6** vom Smp. $46-47^\circ$ (Subl. bei $38-40^\circ/5 \cdot 10^{-3}$ Torr). – NMR. (CCl_4): 0,70 (s, 12 H, CH_3); 7,35 (m, 4 H arom.). – MS.: 360 (M^+) (6), 345 (3), 332 (46), 330 (3), 304 (7), 289 (4), 276 (44), 274 (3), 248 (100), 177 (40). – MG. (osmometrisch in CH_2Cl_2): Gef. 356.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}_4\text{Si}_2$ (360,3) Ber. C 46,67 H 4,48 Fe 15,50% Gef. C 46,82 H 4,54 Fe 15,40%

1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-2,2,2,6,6,6,6-octacarbonyl-3,7-dihydro-1 H, 5 H-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[2,1,3]ferra(II)disilol (**8**). 800 mg (2,57 mmol) **2**, 940 mg (2,58 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 15 ml

⁸) NMR.-Spektren bei 60 MHz; chemische Verschiebungen (δ) in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung) bezogen auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$).

⁹) IR.-Spektren: Angaben in cm^{-1} .

¹⁰) Massenspektren (70 eV): Angaben in m/e (rel. %).

Cyclohexan, RB. 4 Std./50°; erhalten werden 1,52 g (92%) **8** vom Smp. 298° (aus Hexan). - NMR. (CDCl₃): 0,73 (s, 24 H, CH₃); 7,65 (s, 2 H arom.). - MS. (15 eV): 642 (M⁺); (70 eV): 643 (M⁺ - 1) (9), 626 (5), 613 (74), 557 (48), 529 (30), 501 (100), 473 (34), 445 (34), 417 (52). - MG. (osmometrisch in CH₂Cl₂): Gef. 642.

C₂₂H₂₆Fe₂O₈Si₄ (642,5) Ber. C 41,13 H 4,08 Fe 17,38% Gef. C 41,19 H 4,20 Fe 17,36%

Zur Isolierung von **14a** befreit man i.V. das Filtrat von **8** vom Lösungsmittel, versetzt mit sehr wenig Pentan und trennt eventuell noch vorhandenes, schwerlösliches **8** ab. Aus der stark konzentrierten Lösung kristallisiert **14a** (85 mg) vom Smp. 228°. - NMR. (CCl₄): 0,33 (s, 12 H, CH₃(SiO)); 0,73 (s, 12 H, CH₃(SiFe)); 7,60 (s, 2 H arom.).

C₁₈H₂₆FeO₅Si₄ Ber. C 44,07 H 5,34 Fe 11,38 Si 22,90%
(490,6) Gef. ,, 44,27 ,, 5,47 ,, 11,20 ,, 23,08%

1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-2,2,2,2,6,6,6,6-octacarbonyl-3,7-dihydro-1H,5H-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[2,1,3]ferral(II)disilol (**9**). 200 mg (0,25 mmol) **4**, 200 mg Fe₂(CO)₉, 7 ml Benzol, RB. 8–9 Std./70°. Zur Reinigung wird **9** in Methylenchlorid gelöst und mit Hexan gefällt; Ausb. 221 mg (78,3%), Smp. 362°.

C₆₂H₄₂Fe₂O₈Si₄ (1139,1) Ber. C 65,38 H 3,72 Fe 9,81% Gef. C 65,11 H 3,82 Fe 9,65%

1,1,3,3,4,4,6,6-Octamethyl-2,2,2,2,5,5,5,5-octacarbonyl-1,3,4,6-tetrahydro-benzo[1,2-d:3,4-d]bis[2,1,3]ferral(II)disilol (**10**). 622 mg (2 mmol) **3**, 728 mg (2 mmol) Fe₂(CO)₉, 5–6 ml Cyclohexan, RB. 4 Std./50°; Ausb. 1,1 g (84%) **10** vom Smp. 228–230° (aus Hexan). - NMR. (CDCl₃): 0,68 (s, 12 H, CH₃); 0,93 (s, 12 H, CH₃); 7,53 (s, 2 H arom.). - MS. (15 eV): 642 (M⁺); (70 eV): 641 (M⁺ - 1) (5), 613 (50), 557 (56), 529 (18), 501 (100), 473 (27), 445 (54), 417 (41). - MG. (osmometrisch in CH₂Cl₂): Gef. 640.

C₂₂H₂₆Fe₂O₈Si₄ (642,5) Ber. C 41,13 H 4,08 Fe 17,38% Gef. C 41,10 H 4,00 Fe 17,51%

1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,2,2-tetracarbonyl-1,3-dihydro-benzo[d][2,1,3]ruthenadisilol (**7**). 290 mg (1,5 mmol) **1**, 320 mg (0,5 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 8 ml Hexan, RB. 9 Std./65–70°; Ausb. 465 mg (77%), Smp. 53,5° (Subl. bei 40°/5 · 10⁻³ Torr). - NMR. (CCl₄): 0,63 (s, 12 H, CH₃); 7,35 (m, 4 H arom.). - MS.: 406 (M⁺) (9), 378 (35), 350 (48), 322 (39), 294 (43), 278 (100), 193 (52).

C₁₄H₁₆O₄RuSi₂ (405,5) Ber. C 41,47 H 3,98 Ru 24,92% Gef. C 41,41 H 3,87 Ru 25,06%

1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-2,2,2,2,6,6,6,6-octacarbonyl-3,7-dihydro-1H,5H-benzo[1,2-d:4,5-d]bis[2,1,3]ruthena(II)disilol (**11**). 1,5 g (4,7 mmol) **2**, 2 g (3,1 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 36 ml Hexan, RB. 9 Std./65–70°; erhalten werden 3,2 g (93%) **11** vom Smp. 260–265° (aus Hexan). - NMR. (Benzol-d₆): 0,71 (s, 24 H, CH₃); 8,0 (s, 2 H arom.). - MS.: 733 (M⁺) (18), 705 (23), 677 (51), 649 (18), 621 (19), 593 (100), 565 (25), 537 (17), 521 (15), 504 (21), 489 (32).

C₂₂H₂₆O₈Ru₂Si₄ (732,9) Ber. C 36,05 H 3,58 Ru 27,58% Gef. C 36,20 H 3,66 Ru 27,72%

1,1,3,3,5,5,7,7-Octaphenyl-2,2,2,2,6,6,6,6-octacarbonyl-3,7-dihydro-1H,5H-benzo[1,2-d:4,5-d]bis[2,1,3]ruthena(II)disilol (**12**). 200 mg (0,25 mmol) **4**, 105 mg (0,17 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 8 ml Benzol, RB. 20 Std./78°; erhalten werden 198 mg (64%) **12**, die zur Reinigung in Methylenchlorid gelöst und mit Hexan gefällt werden, Smp. 320°.

C₆₂H₄₂O₈Ru₂Si₄ (1229,5) Ber. C 60,57 H 3,44 Ru 16,44% Gef. C 60,45 H 3,47 Ru 16,23%

1,1,3,3,4,4,6,6-Octamethyl-2,2,2,2,5,5,5,5-Octacarbonyl-1,3,4,6-tetrahydro-benzo[1,2-d:4,5-d]bis[2,1,3]ruthena(II)disilol (**13**). 110 mg (0,35 mmol) **3**, 150 mg (0,23 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 6 ml Hexan, RB. 9 Std./65–70°; Ausb. 221 mg (86%) **13** vom Smp. 220° (aus Hexan). - NMR. (Benzol-d₆): 0,62 (s, 12 H, CH₃); 0,97 (s, 12 H, CH₃); 7,20 (s, 2 H arom.).

C₂₂H₂₆O₈Ru₂Si₄ (732,9) Ber. C 36,05 H 3,58 Ru 27,58% Gef. C 36,13 H 3,55 Ru 27,51%

Zur Darstellung der Verbindungen **15**, **16** und **17** werden 250 mg (0,33 mmol) Bis(triphenylphosphin)äthylplatin(0) zusammen mit der angegebenen Menge des entsprechenden Silans in ca. 3 ml Hexan (bei **15** ohne Lösungsmittel) bei 20–25° die angegebene Zeit gerührt, die farblosen Komplexe anschliessend über eine Glasfritte abfiltriert, 2–3mal mit Hexan gewaschen und i.V. bei RT. getrocknet.

1,1,3,3-Tetramethyl-2,2-bis(triphenylphosphin)-1,3-dihydro-benzo[d][2,1,3]platina(II)disilol (**15**). 2 g **1**, 50 Min.; zur Filtration wird mit etwas Hexan verdünnt. Die Ausb. an **15** vom Smp. 177°

(Lit. [2] 146–169°) beträgt 98% (301 mg). **15** kann durch Lösen in Benzol und Fällen mit Hexan gereinigt werden. – NMR. (Benzol- d_6): 0,49 (*m*, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{195}\text{Pt}) = 22,5 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2,5 \text{ Hz}$, 12 H, CH_3); 7,18 (*m*, 34 H arom.).

$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (912,1) Ber. C 60,58 H 5,08 P 6,79% Gef. C 60,94 H 4,95 P 6,96%

1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-2,2,6,6-tetrakis(triphenylphosphin)-3,7-dihydro-1H,5H-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[2,1,3]platina(II)disilol (16). 53 mg (0,17 mmol) **2**, 15 Std.; Ausb. 275 mg (94%), Smp. 185° (Zers.).

$\text{C}_{86}\text{H}_{86}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_4$ (1746,1) Ber. C 59,16 H 4,96 P 7,10% Gef. C 59,37 H 5,10 P 7,06%

1,1,3,3,4,4,6,6-Octamethyl-2,2,5,5-tetrakis(triphenylphosphin)-1,3,4,6-tetrahydro-benzo[1,2-d:4,5-d']bis[2,1,3]platina(II)disilol (17). 53 mg (0,17 mmol) **3**, 35 Std.; Ausb. 280 mg (96%), Smp. 128–140° (Zers.).

$\text{C}_{86}\text{H}_{86}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_4$ (1746,1) Ber. C 59,16 H 4,96 P 7,10% Gef. C 59,30 H 5,05 P 7,16%

Die Überführung der Komplexe **15**, **16** und **17** in die Verbindungen **18**, **19** und **20** erfolgte durch ein-(**15**) bzw. zwölfstdg. (**16**, **17**) Rühren mit Diphos in Benzol bei RT.

18: 228 mg (0,25 mmol) **15**, 150 mg Diphos, 4 ml Benzol; die Lösung wird bei *ca.* 1 Torr/RT. auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingengt, mit Hexan versetzt, der farblose Komplex abfiltriert und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen bei 25–30° i.V. werden 183 mg (93%) **18** vom Smp. 251° (Zers.) erhalten. – NMR. (CDCl_3): 0,01 (*m*, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{195}\text{Pt}) = 23 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{Pt}-^{13}\text{P}) = 1,4 \text{ Hz}$; 12 H, CH_3); 2,1 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2(\text{P})$); 7,3 (*m*, 24 H arom.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (785,9) Ber. C 55,02 H 5,13 P 7,88% Gef. C 55,29 H 5,18 P 7,85%

19: 175 mg (0,1 mmol) **16**, 150 mg Diphos, 5 ml Benzol; die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen und i.V. getrocknet. Ausb. 132 mg (89%), Smp. 388–392° (Zers.).

$\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_4$ (1493,8) Ber. C 53,07 H 4,99 P 8,29% Gef. C 53,39 H 4,80 P 8,40%

20: 175 mg (0,1 mmol) **17**, 150 mg Diphos, 4 ml Benzol; Aufarbeitung wie für **19** beschrieben. Ausb. 124 mg (83%), Smp. 278–285° (Zers.).

$\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Si}_4$ (1493,8) Ber. C 53,07 H 4,99 P 8,29% Gef. C 53,21 H 4,87 P 8,43%

Verbindung **21** wurde nach der für **16** gegebenen Vorschrift aus 125 mg (0,16 mmol) Bis(triphenylphosphin)äthylenplatin(0) und 110 mg (0,35 mmol) **2** erhalten; Ausb. 170 mg (99%), Smp. 205–215°. – NMR. (CDCl_3): 0,03 (*m*, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-^{195}\text{Pt}) = 22,5 \text{ Hz}$, $J(^1\text{H}-\text{C}-\text{Si}-\text{Pt}-^{13}\text{P}) = 2,0 \text{ Hz}$; 12 H, CH_3); 0,36 (*d*, $J = 3,5 \text{ Hz}$, 12 H, CH_3); 4,6 (*m*, 2 H, H(Si)); 7,2 (*m*, 2 H arom.).

$\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{P}_2\text{PtSi}_4$ (1028,4) Ber. C 58,40 H 5,68 P 6,02% Gef. C 58,63 H 5,61 P 6,15%

Zur Darstellung von **23** wurden 190 mg (0,22 mmol) **22** (erhalten aus **21** und Diphos; Smp. 320° (Zers.)) mit 45 mg (0,07 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 6 ml Cyclohexan während 10 Std. bei 70° gerührt und anschliessend wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 202 mg (86%) **23** vom Smp. 350° (Zers.) erhalten.

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{PtRuSi}_4$ (1113,3) Ber. C 47,46 H 4,52 P 5,56% Gef. C 47,67 H 4,68 P 5,16%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv.* **57**, 1010 (1974).
- [2] *C. Eaborn*, *T. N. Metham* & *A. Pidcock*, *J. organometal. Chem.* **63**, 107 (1973).
- [3] *Y. L. Baay* & *A. G. MacDiarmid*, *Inorg. Chemistry* **8**, 986 (1969).
- [4] *L. Vancea* & *W. A. G. Graham*, *Inorg. Chemistry* **13**, 511 (1974).
- [5] *A. J. Chalk* & *J. F. Harrod*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1640 (1967).
- [6] *W. Fink*, *Helv.* **58**, 1464 (1975).
- [7] *W. M. Ingle*, *G. Preti* & *A. G. MacDiarmid*, *Chem. Commun.* **1973**, 497.
- [8] *J. J. Eisch* & *R. B. King*, 'Organometallic Syntheses', Academic Press, S. 94.