

## Preliminary communication

Synthese und Reaktionen von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen  
II\*. Disilanylderivate der Übergangsmetallatome Molybdän, Wolfram  
und Eisen

W. MALISCH

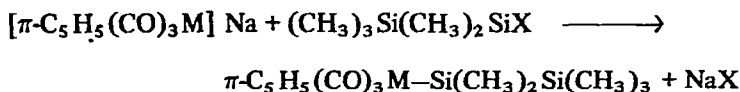
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 13. April 1972)

Substituenten mit Si-Si-Gruppierung erweisen sich in einigen Systemen als Liganden mit bemerkenswerten elektronischen<sup>2-6</sup> und sterischen<sup>7</sup> Eigenschaften.

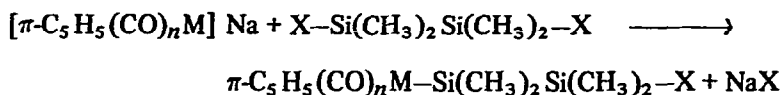
Trotzdem kennt man bisher neben einer Vielzahl von Organosilylverbindungen fast aller Übergangsmetallatome überraschend wenige Vertreter des Bindungstyps M-Si-Si<sup>8-10</sup> (M = Übergangsmetall). Verantwortlich hierfür ist das Versagen der "Alkalisalzmethod", die sich in ihrer üblichen Form lediglich zur Synthese der Derivate des stark nucleophilen Komplexanions  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]^{-11}$  ausnutzen lässt<sup>8</sup>.

Die bereits zur Darstellung von Monosilylkomplexen mit Erfolg angewandte Variante dieses Verfahrens (Cyclohexan;  $T = 25^\circ$ )<sup>1</sup>, ermöglicht, wie jetzt gefunden wurde, auch die komplikationslose Verknüpfung der Pentamethyldisilanyleinheit mit den VIA-Metallen Molybdän und Wolfram.



M = Mo, X = J; M = W, X = Cl

1,2-Dihalogenetramethyldisilane reagieren unter den gleichen Bedingungen ausschliesslich zu den  $\beta$ -halogen-funktionellen Disilanylkomplexen.

 $n = 2, \text{M} = \text{Fe}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 3, \text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 

\*Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Zweitsubstitution lässt sich im genannten Medium auch dort nicht erzwingen, wo das zu synthetisierende System M—Si—Si—M bereits als existent bekannt ist (M = Fe<sup>a</sup>).

Die in Tabelle 1 aufgeführten Molybdän- und Wolframkomplexe stellen farblose bzw. schwach rot gefärbte (X = Br), kristalline Substanzen von hoher Luftempfindlichkeit dar.

TABELLE 1

## DISILANYL-METALLKOMPLEXE DES MOLYBDÄNS, WOLFRAMS UND EISENS

Verbindung <sup>a</sup>	Chemische Verschiebungen (Hz) <sup>b</sup>			
	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(CH_3SiM)$	$\delta(CH_3SiSi)$	$\gamma(CO)^d$ (cm <sup>-1</sup> )
Cp(CO) <sub>3</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-250	-8.5	+12.5	2006, 1932, 1907
Cp(CO) <sub>3</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-253		-9.5; -5 <sup>c</sup>	2008, 1936, 1906
Cp(CO) <sub>3</sub> MoSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	-245		-10; -7.5 <sup>c</sup>	2012, 1937, 1908
Cp(CO) <sub>3</sub> WSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-235	-4.5	+20	2000, 1923, 1900
Cp(CO) <sub>3</sub> WSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-243		-7.5; +1 <sup>c</sup>	2000, 1928, 1900
Cp(CO) <sub>3</sub> WSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	-256		-17.5; -17 <sup>c</sup>	2000, 1925, 1902
Cp(CO) <sub>2</sub> FeSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-217		+2; +3 <sup>c</sup>	2002, 1951
Cp(CO) <sub>2</sub> FeSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	-216		-5; +1 <sup>c</sup>	2002, 1950

<sup>a</sup> Die Zusammensetzung aller Verbindungen wurde durch Elementaranalysen und massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung überprüft und bestätigt. Cp =  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

<sup>b</sup> Benzolische Lösung, TMS extern.

<sup>c</sup> Keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

<sup>d</sup> Lösungsmittel: Cyclohexan.

Ihre Zerfallstendenz bei thermischer Belastung und in polaren Solventien<sup>\*</sup>, erscheint gegenüber den Monosilylhomologen nur unwesentlich reduziert<sup>12</sup>. Die Einführung eines weiteren Siliciumatoms eröffnet demnach selbst bei einer Variation seiner Liganden (X = Cl, Br) keine Möglichkeit zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Metall—Siliciumbindung. Für Wolfram als zentrales Metallatom ergeben sich vielmehr die folgenden, überraschenden Stabilitätsverhältnisse: CH<sub>3</sub> > Br  $\approx$  Cl (X in MSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X). Die bei Monosilylkomplexen gültige Abstufung der Metall—Silicium-Bindungsstärke (Fe—Si > W—Si > Mo—Si) findet sich bei den Si—Si-Derivaten in unveränderter Form wieder.

DANK

Herr. Prof. Dr. H. Schmidbaur bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

<sup>\*</sup>Das Versagen der "Alkalisalzmethode" in Tetrahydrofuran resultiert auf keinem Fall aus einer mangelnden Nucleophilie der komplexen Anionen [ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Mo]<sup>-</sup> und [ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>W]<sup>-</sup> <sup>8</sup> sondern aus der Instabilität der Silicium—VIA-Übergangsmetallbindung in diesem Lösungsmittel. Bei entsprechenden Versuchen konnten wir die Zerfallsprodukte obiger Komplexe isolieren<sup>12</sup>.

## LITERATUR

- 1 W. Malisch, H. Schmidbaur und M. Kuhn, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 E.A. Chernyshev, N.G. Tolstikova, A.A. Ivashenko, A.A. Zelenetskaya und L.A. Leites, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1963) 660; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 7553.
- 3 H. Sakurai, S. Deguchi, M. Yamagata, S.I. Morimoto, M. Kira und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 285.
- 4 H. Sakurai und M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (1964) 1894.
- 5 C.G. Pitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6613.
- 6 A.G. Brook, D.G. Anderson, J.M. Duff, P.F. Jones und D.M. MacRae, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1076.
- 7 H. Schmidbaur und W. Vornberger, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 773.
- 8 R.B. King, K.H. Panell, C.R. Bennett und M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 327.
- 9 B.K. Nicholson und J. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) C29.
- 10 A.G. MacDiarmid, unveröffentlicht, zitiert in Ref. 8.
- 11 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 12 W. Malisch und M. Kuhn, unveröffentlichte Versuche.

*J. Organometal. Chem.*, 39 (1972)