

Preliminary communication

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

W. MALISCH

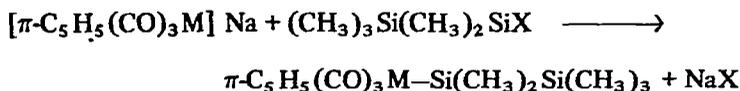
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 13. April 1972)

Substituenten mit Si–Si-Gruppierung erweisen sich in einigen Systemen als Liganden mit bemerkenswerten elektronischen²⁻⁶ und sterischen⁷ Eigenschaften.

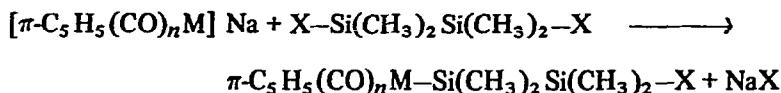
Trotzdem kennt man bisher neben einer Vielzahl von Organosilylverbindungen fast aller Übergangsmetallatome überraschend wenige Vertreter des Bindungstyps M–Si–Si⁸⁻¹⁰ (M = Übergangsmetall). Verantwortlich hierfür ist das Versagen der "Alkalisalzmethode", die sich in ihrer üblichen Form lediglich zur Synthese der Derivate des stark nucleophilen Komplexanions $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]^{-11}$ ausnutzen lässt⁸.

Die bereits zur Darstellung von Monosilylkomplexen mit Erfolg angewandte Variante dieses Verfahrens (Cyclohexan; $T = 25^\circ$)¹, 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 β -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^a).

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

^a Die Zusammensetzung aller Verbindungen wurde durch Elementaranalysen und massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung überprüft und bestätigt. Cp = π -C₅H₅.

^b Benzolische Lösung, TMS extern.

^c Keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

^d Lösungsmittel: Cyclohexan.

Ihre Zerfallstendenz bei thermischer Belastung und in polaren Solventien^{*}, erscheint gegenüber den Monosilylhomologen nur unwesentlich reduziert¹². 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: CH₃ > Br \approx Cl (X in MSi(CH₃)₂Si(CH₃)₂X). 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.

^{*}Das Versagen der "Alkalisalzmethode" in Tetrahydrofuran resultiert auf keinem Fall aus einer mangelnden Nucleophilie der komplexen Anionen [π -C₅H₅(CO)₃Mo]⁻ und [π -C₅H₅(CO)₃W]⁻ ⁸ sondern aus der Instabilität der Silicium—VIA-Übergangsmetallbindung in diesem Lösungsmittel. Bei entsprechenden Versuchen konnten wir die Zerfallsprodukte obiger Komplexe isolieren¹².

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)