

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XVI *. DOPPELTE OXIDATIVE ADDITION VON MONOSILAN AN DAS KOORDINATIV UNGESÄTTIGTE ORGANOMETALL-FRAGMENT $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$: DARSTELLUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON μ -SILYLEN-BIS[DICARBONYL(HYDRIDO)(η^5 -PENTA-METHYLCYCLOPENTADIENYL)MANGAN]

WOLFGANG A. HERRMANN*, ERDMUTHE VOSS,

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

ERNST GUGGOLZ und MANFRED L. ZIEGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 12. September 1984)

Summary

Upon treatment of the labile ether complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (1) with monosilane the novel dinuclear complex of composition $(\mu\text{-SiH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ (2) is formed in 15% isolated yield via double oxidative addition of the binary hydride precursor. According to a single-crystal X-ray diffraction study, the molecule exhibits a bent Mn–Si–Mn' framework (\sphericalangle Mn, Si, Mn' 124.4(3)°), with the manganese–silicon bond lengths representing single bonds (243.4(3) pm). The resulting distance of 430.6 pm between the manganese atoms precludes any metal–metal bonding so that the complex fragments $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}$ are exclusively connected to each other via the bridging silylene ligand. The hydrogen ligands attached to the manganese atoms could not be located by X-ray diffraction methods but were detected by NMR spectroscopy ($\delta(\text{SiH})$ 4.59, $\delta(\text{MnH})$ –11.55; CDCl_3). Although thermolysis of 2 yields elemental hydrogen, the expected and hitherto unknown complex $(\mu\text{-Si})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ is not observed.

* XV. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Zusammenfassung

Bei Einwirkung von Monosilan auf den substitutionslabilen Ether-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**1**) bildet sich im Zuge einer doppelten oxidativen Addition des binären Hydrids in 15% Reinausbeute der neuartige Zweikernkomplex $(\mu\text{-SiH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]_2$ (**2**). Einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zufolge besitzt das Molekül ein zu $124.4(3)^\circ$ abgewinkeltes Mn–Si–Mn'-Gerüst mit Bindungsabständen, die als Mangan–Silicium-Einfachbindungen aufzufassen sind ($243.4(3)$ pm). Der hieraus resultierende Abstand zwischen den beiden Mangan-Atomen (430.6 pm) schliesst das Vorliegen bindender Wechselwirkungen aus, so dass die beiden Komplexfragmente $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}$ nur über die Silylen-Brücke miteinander verknüpft sind. Die silicium- und manganständigen Wasserstoffatome konnten röntgenstrukturanalytisch nicht lokalisiert werden, sind aber NMR-spektroskopisch nachgewiesen ($\delta(\text{SiH})$ 4.59, $\delta(\text{MnH})$ – 11.55; CDCl_3). Die Thermolyse von **2** ergibt zwar elementaren Wasserstoff, nicht aber die bisher unbekannte Zielverbindung $(\mu\text{-Si})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$.

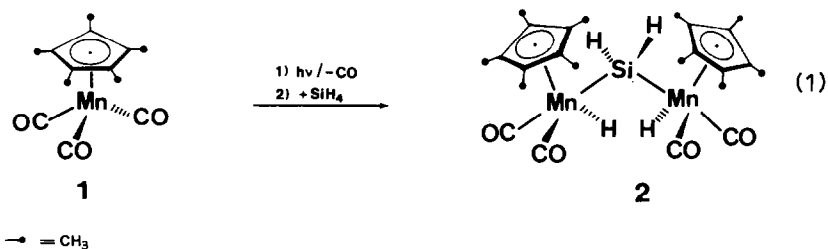
Einleitung

Substituentenfreie Germanium-Liganden lassen sich in Organometall-Komplexe vorteilhaft durch Verwendung von Monogerman als Startsubstanz einführen [2–5]. In günstigen Fällen erhält man dabei lineare dreiatomige Gerüststrukturen mit kumulierten Mehrfachbindungen zwischen der Germanium-Brücke und den beiden Übergangsmetallen [3,4]. Solche Strukturen nehmen Carben-Fragmente auf und werden dabei in anderweitig nicht zugängliche Metallspirane umgewandelt [2,4]. Auch zur Synthese von Arsen- und Tellur-Komplexen sind die binären Hydride dieser Elemente vortreffliche Startverbindungen [6–14].

Wir haben jetzt auch erste Versuche zur Synthese elementhomologer Silicium-Verbindungen unternommen [2] und dabei die in der Organometall-Chemie bislang kaum in Betracht gezogene Möglichkeit geprüft, Monosilan als Vorstufe für substituentenfreie Silicium-Liganden einzusetzen. Das nachfolgend beschriebene Beispiel führte zur Erkenntnis, dass Monosilan weit weniger zur komplexinduzierten vollständigen Wasserstoff-Eliminierung bereit ist als das elementhomologe Monogerman.

A. Präparative Ergebnisse

Hatte Monogerman bei der Einwirkung auf das solvensstabilisierte Komplexfragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ in Gegenwart von Schwefelsäure den röntgenstrukturanalytisch gesicherten Komplex $(\mu\text{-Ge})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ in immerhin 40% Ausbeute ergeben [3], so widersetzte sich Monosilan bei analogen Reaktionen unter gleichen Bedingungen dem erhofften Abbau zum substituentenfreien Silicium-Liganden. Stattdessen bildete sich nach Gl. 1 in nur 15% Ausbeute der gelbe, diamagnetische Zweikernkomplex **2**, dessen Zusammensetzung und Konstitution elementaranalytisch sowie infrarot- und kernresonanzspektroskopisch fassbar waren. Danach besteht das Molekül aus zwei $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}$ -Fragmenten, die über eine SiH_2 -Brücke miteinander verknüpft sind. Neben dem FD-Massenspektrum



($m/e = 524$, Molekül-Ion) waren die NMR-Spektren von besonderer Aussagekraft: Die Protonen der Silylen-Brücke erscheinen intensitäts- und lagerichtig als Singulett bei δ 4.59 ppm, während das Signal der beiden manganständigen Wasserstoff-Liganden im hierfür typischen Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums auftritt ($\delta = 11.55$ ppm, Singulett); die 30 Protonen der beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erscheinen isochron bei δ 1.83 ppm. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für einander entsprechende Kohlenstoffatome nur die jeweils einfachen Signalsätze (Exp. Teil). Der röntgenstrukturanalytisch ermittelte grosse Abstand zwischen den Mangan-Atomen (430.6 pm) lässt Hydrid-Brücken keinesfalls zu, weist also den metallgebundenen Wasserstoff-Liganden zwingend terminale Positionen zu.

Die Entstehung des neuen μ -Silylen-Komplexes **2** nach Gl. 1 lässt sich als doppelte oxidative Addition von Monosilan an das Komplexfragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ verstehen. Als offensichtlich reaktive Zwischenstufe ist der einkernige Hydrido(silyl)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiH}_3)\text{H}$ als instabiler Grundkörper der völlig analog zugänglichen und strukturellchemisch mittlerweile bestens untersuchten Verbindungsklasse der allgemeinen Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiR}_3)\text{H}$ anzunehmen ([15–23]; R = Alkyl, Aryl, Halogen; auch Re statt Mn). Wegen der silicium- und manganständigen Wasserstoff-Substituenten stellte der Komplex **2** die Möglichkeit der konsekutiven H_2 -Eliminierung zur Zielverbindung $(\mu\text{-Si})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**3**) in Aussicht (vgl. Einleitung). Mit kristallinem **2** bei 180°C durchgeführte Thermolyseexperimente (quantitative GC-Analyse) ergaben zwar die erwartete Abspaltung von ca. 2 mol elementarem Wasserstoff, doch traten gleichzeitig weitergehende Zersetzungsreaktionen ein. Im Rückstand dieser Thermolysen verblieben unter anderem die bekannte Komplexverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_3$ [24,25] und der Startkomplex **1**. Dies bedeutet, dass bei thermischer Belastung neben den Mn–H- und Si–H- auch die Si–Mn-Bindungen gespalten werden. Photochemische Experimente erbrachten kein befriedigenderes Ergebnis.

B. Kristall- und Molekülstruktur des μ -Silylen-Komplexes **2**

Zur endgültigen Festlegung der Konstitution musste insbesondere geprüft werden, ob die beiden manganständigen Wasserstoff-Liganden terminale oder verbrückende Positionen einnehmen. Die direkte Lokalisierung dieser Atome war zwar von einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht zu erwarten, doch liesse sich bei Vorliegen eines μ -Silylen-Liganden eine weitere Hydridverbrückung ausschliessen, wenn zwischen beiden Metallatomen ein Abstand von > 330 pm liegt [26]. Die Atomkoordinaten der Komplexverbindung **2** sind in Tab. 1, ausgewählte Struktur-

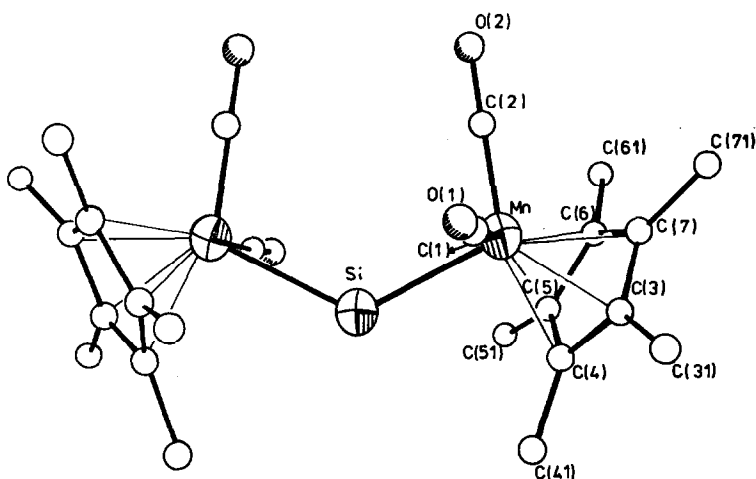


Fig. 1. Molekülstruktur des μ -Silylen-Komplexes **2** (ohne Wasserstoffatome).

parameter in Tab. 2 und röntgenographische Daten in Tab. 3 zusammengefasst*. Die in Fig. 1. wiedergegebene Molekülstruktur gleicht weitgehend jener der μ -Tellur-Verbindung $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**4**) [10,12]. Beide Verbindungen kristallisieren mit vergleichbaren Gitterkonstanten in der rhombisch-flächenzentrierten Raumgruppe $F2dd$ und weisen gewinkelte Mn–E–Mn'-Gerüstfragmente auf, die bei **2** zu $124.4(3)^\circ$ ($\text{E} = \text{SiH}_2$) und bei **4** zu $123.8(1)^\circ$ abgewinkelt sind ($\text{E} = \text{Te}$). Dennoch lässt ein genauerer Vergleich der beiden Strukturen wichtige Unterschiede erkennen:

(1) Obwohl der Kovalenzradius von Silicium (Einfachbindungen) um 20 pm kleiner ist als jener von Tellur [27], fallen die Mn–E-Abstände in den gleichen Bereich (**2**: $d(\text{Mn-Si})$ 243.4(3) pm, Tab. 2; **4**: $d(\text{Mn-Te})$ 245.9(2) pm). Mussten die Mangan–Tellur-Bindungen im Komplex **4** aus strukturchemischen und bindungstheoretischen Gründen sowie gestützt durch die Reaktivität dieser Verbindung als Doppelbindungen interpretiert werden [10], so sind die Mangan–Silicium-Bindungen im vorliegenden Komplex **2** sinngemäss als Einfachbindungen aufzufassen. Der Abstandsvergleich zeigt hier nochmals, dass sich die Einfach- und Doppelbindungsabstandsbereiche dieser und vergleichbarer Elementpaare (z.B. Mn/Te [8,10], Cr/Te [14]) grössenordnungsmässig um 20 pm unterscheiden. Die für den μ -Silylen-Komplex **2** ermittelten MnSi-Abstände markieren im übrigen das obere Bereichsende für solche Bindungen, wobei aus Vergleichsgründen die folgenden, von Schubert et al. strukturchemisch untersuchten Komplexe in Erinnerung gerufen seien: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)\text{H}$ 225.4(1) pm [18], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)_2$ (*trans*-Konfiguration) 232.0(2) pm [18], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{F}]\text{H}$ 235.2(4) pm [20], und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{H}$ 242.4(2) pm [28].

(2) In beiden Verbindungen sind die Übergangsmetallzentren bei alleiniger Berücksichtigung der schweren Haftatome (C, Si, Te) verzerrt tetraedrisch

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51025, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 1
 ATOMKOORDINATEN DES μ -SILYLEN-KOMPLEXES 2

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn	-1234(7)	649(2)	478(1)
Si	0	0	0
C(1)	-1181(26)	-597(11)	538(3)
O(1)	-1218(19)	-1417(7)	597(2)
C(2)	-3115(21)	589(15)	419(4)
O(2)	-4389(17)	524(12)	382(4)
C(3)	33(13)	844(6)	902(2)
C(4)	785(13)	1266(6)	635(2)
C(5)	-105(13)	2006(6)	504(2)
C(6)	-1407(13)	2041(6)	690(2)
C(7)	-1322(13)	1323(6)	936(2)
C(31)	-675(22)	101(13)	1138(4)
C(41)	2303(23)	1070(14)	538(4)
C(51)	326(23)	2676(12)	239(4)
C(61)	-2574(24)	2758(13)	659(4)
C(71)	-2360(23)	1140(13)	1206(4)

koordiniert. Unterzieht man jedoch die durch die Atome Mn, E, C(1) und C(2) definierten Strukturpyramiden einer genaueren Analyse, so zeigt sich, dass die drei Interligandwinkel bei der Tellur-Verbindung **4** grössenordnungsmässig vergleichbar sind (85.7 – 94.7°), während im Silylen-Komplex **2** zwei kleine Winkel (74.4 , 89.9°) einem vergleichsweise grossen Winkel von 109.5° gegenüberstehen (Fig. 2). Dieser stark aufgeweitete Interligandwinkel ist gut mit der abstossenden Wirkung des zusätzlichen, manganständigen Hydrido-Liganden verträglich, so dass letzterer in transoider Position zur Carbonyl-Gruppe C(2)–O(2) angenommen werden muss. Die Winkelsummen zwischen diesen drei Liganden sind in beiden Fällen vergleichbar und betragen 273.8 (**2**) bzw. 274.4° (**4**). Somit besitzen im μ -Silylen-Komplex **2** die Mangan-Atome wie in den vergleichbaren Komplexen der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiR}_3)\text{H}$ [18,20,28] unter Berücksichtigung des Hydrido-Liganden eine quadratisch-pyramidale Konfiguration.

Schlussfolgerung

Monosilan steht aufgrund der hier beschriebenen Ergebnisse in seiner Bereitschaft zum vollständigen komplexinduzierten Verlust seiner Wasserstoffsubstituenten den

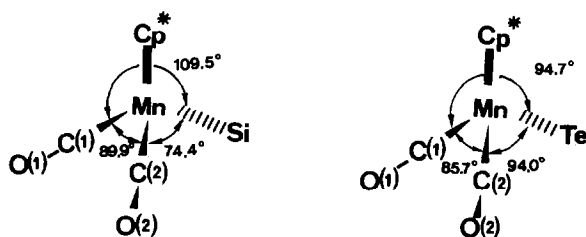


Fig. 2. Interligandwinkel der Strukturpyramiden von **2** und **4**.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL, GERADEN, AUSGLEICHSEBENEN SOWIE SCHNITTWINKEL DES μ -SILYLEN-KOMPLEXES 2

<i>Bindungslängen (pm)</i>					
Mn–Si	243.4(3)	C(1)–O(1)		117(2)	
Mn–C(1)	175(2)	C(2)–O(2)		119(3)	
Mn–C(2)	175(2)	C(3)–C(31)		153(2)	
Mn–C(3)	211(1)	C(4)–C(41)		147(2)	
Mn–C(4)	214(1)	C(5)–C(51)		148(2)	
Mn–C(5)	216(1)	C(6)–C(61)		147(2)	
Mn–C(6)	213(1)	C(7)–C(71)		148(2)	
Mn–C(7)	210(1)				
<i>Bindungswinkel (grad)</i>					
Mn–Si–Mn'	124.4(3)				
Si–Mn–C(1)	74.4(5)				
Si–Mn–C(2)	109.5(6)	Mn–C(1)–O(1)		175(1)	
C(1)–Mn–C(2)	89.9(10)	Mn–C(2)–O(2)		178(2)	
<i>Geraden und Beste Ebenen</i>					
<i>Gerade a: Mn, Mn'</i>					
<i>Ebene A: Mn, Si, Mn'</i>					
<i>Ebene B: Mn, C(1), C(2)</i>					
<i>Ebene C: Mn', C(1'), C(2')</i>					
<i>Ebene D: Cp^a</i>					
<i>Ebene E: Cp^b</i>					
<i>Schnittwinkel (grad)</i>					
	A	B	C	D	E
B	106.9				
C	106.9	16.4			
D	70.2	50.4	40.7		
E	70.2	40.7	50.4	49.9	
a ^c	90.0	161.1	161.1	147.3	147.3

^a Ausgleichsebene des an Mn gebundenen C₅Me₅-Liganden. ^b Ausgleichsebene des an Mn' gebundenen C₅Me₅-Liganden. ^c Winkel zwischen den Normalen der Ebene und der Geraden a.

analogen Hydriden Monogerman, Monoarsan und Tellurwasserstoff weit nach, lässt aber immerhin eine doppelte oxidative Addition an koordinativ ungesättigte Organometall-Fragmente unter Bildung von SiH₂-Komplexen zu. Es erscheint jetzt angeraten, die Suche nach Hydrido(silylen)-Komplexen vom Typ L_x(H)M–SiH₂–M(H)L_x aufzunehmen, deren Metall–Silicium-Bindungen stabiler als jene von 2 sind und damit nicht der thermolytischen H₂-Eliminierung zum Opfer fallen.

Experimenteller Teil

Wegen der Explosionsgefährlichkeit von Silan/Sauerstoff-Gemischen [29] muss die Darstellung der neuen Komplexverbindung 2 in einer speziellen Apparatur unter

TABELLE 3

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES ZWEIKERNIGEN μ -SILYLEN-KOMPLEXES 2

Summenformel	$C_{24}H_{34}Mn_2O_4Si$
Kristallgrösse	0.5 mm · 0.4 mm · 0.34 mm (gelbe Blättchen)
Dichte	$\delta_{\text{röntg.}} = 1.25 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Kristallsystem	rhombisch
Raumgruppe	$F2dd-C_{2v}^{19}$
Gitterkonstanten	$a = 919.9(3) \text{ pm}$ $b = 1391.3(3) \text{ pm}$ $c = 4085.7(9) \text{ pm}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 5229 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Besetzungszahl	$Z = 8$
$F(000)$	2192
Lin. Absorptionskoeffizient	$\mu, 9.79 \text{ cm}^{-1}$
Systemat. Auslöschungen	$h00, 0k0, 00l, hk0, h0l, hkl$
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Mo- K_α -Strahlung, $\lambda 71.069 \text{ pm}$)
Gerät	Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer
Reflexzahl	798 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$
R-Werte	$R_{\text{iso}} = 0.104$ $R_{\text{aniso}} = 0.060$ $R_w = 0.055^a$

$$^a R_w = \frac{\sum |F_c - F_{\text{obs}}| \sqrt{\text{wght}}}{\sum F_{\text{obs}} \sqrt{\text{wght}}}, \text{ mit wght} = 1/\sigma^2(F).$$

strengstem Luftausschluss durchgeführt werden. Die Komplexvorstufe 1 wurde nach einer literaturbekannten Arbeitsvorschrift bereitet [3].

Reaktionsapparatur

Das einem Druckgasbehälter * entnommene Monosilan wird über einen mit drei Hähnen versehenen Waschflaschenaufsatz in das zur Aufnahme der Substratlösung bestimmte thermostatisierbare Schlenkgefäss A eingespeist. Das Gaseinleitungsrohr des Waschflaschenaufsatzes führt über ein Quecksilber-Rückschlagventil B zum grossen Quecksilber-Überdruckventil C, das mit einer Füllhöhe von 12 cm ein zu rasches Entweichen von Monosilan aus der Apparatur verhindert. Entweichendes Gasgemisch wird durch eine mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung gefüllten Waschflasche D geleitet, um an der Luft sofort entzündliches Monosilan zu oxidieren. Alle Schliffverbindungen sind sorgfältig mit Silikonfett zu fetten und fest aneinander zu klammern. Zur gegenseitigen Verbindung der einzelnen Glasteile eignet sich starkwandiger PVC-Schlauch, der von Zeit zu Zeit erneuert werden muss.

Vorbereitung der Reaktionsapparatur. Man schliesst Hahn 2 und 4 und öffnet Hahn 1. Über Hahn 3 werden das Schlenkgefäss und die Gaszuleitung vom Monosilan-Druckgasbehälter mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und unter Stickstoff gesetzt. Man schliesst Hahn 1 und öffnet Hahn 2 (Hahn 3 bleibt geöffnet, Hahn 4 geschlossen). Unter Stickstoffspülung (über Hahn 2 und 3) wird der Waschflaschen-Aufsatz vom Schlenkgefäss abgenommen und die Substratlösung in

* 0.12 kg-Druckgasbehälter Monosilan der Fa. Messer-Griesheim. An den Druckgasbehälter ist ein Druckminderer FMD 650-02 der Fa. Messer-Griesheim angeschlossen (Anschluss nach DIN 477, Vordruck max. 90 bar, Hinterdruck 0.01–5.0 bar).

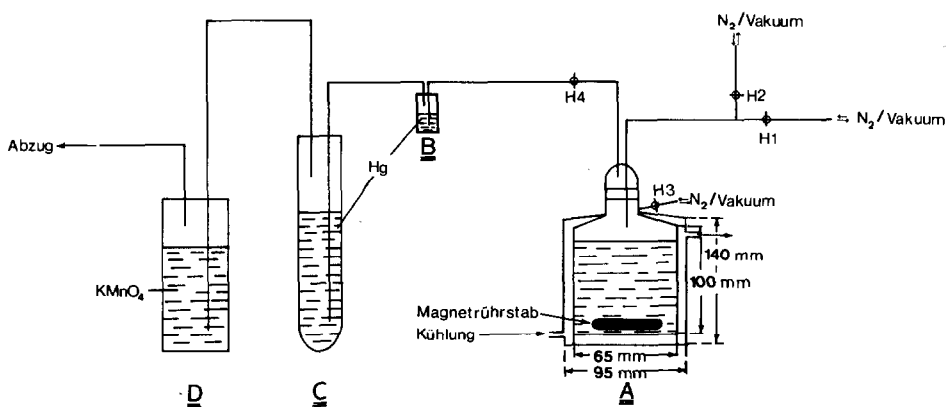


Fig. 3. Versuchsanordnung für die Umsetzung von Monosilan mit Organometall-Komplexen.

das kühlbare Schlenkgefäß eingefüllt. Man befestigt den Waschflaschenaufsatz sorgfältig am Schlenkgefäß, öffnet Hahn 4 und verbläst die in der restlichen Apparatur noch befindliche Luft etwa 10 min lang mit Stickstoff. Nun schliesst man Hahn 2, öffnet Hahn 1, evakuiert über Hahn 3 langsam (ca. 1 min), so dass das Quecksilberrückschlagventil B dicht abschliessen kann, und schliesst dann Hahn 3.

Durchführung der Reaktion. Hahn 1 und 4 sind geöffnet, Hahn 2 und 3 geschlossen. Bedienkappe und Entnahmeventil des Druckminderers sind ebenfalls geschlossen. Das Absperrventil des Druckgasbehälters wird langsam geöffnet und wieder geschlossen, wenn das Vordruckmanometer ca. 30 bar anzeigt. Die Bedienkappe wird nun soweit geöffnet, bis das Hinterdruckmanometer ca. 0.2 bar anzeigt. Über das Entnahmeventil wird jetzt soviel Monosilan in das Schlenkgefäß geleitet, bis das Quecksilber-Rückschlagventil Druckausgleich anzeigt (Druckabnahme am Vordruckmanometer um 10 bis 15 bar). Da Monosilan von der Substratlösung absorbiert wird, herrscht bereits nach kurzer Zeit wieder Unterdruck im Schlenkgefäß. Man gleicht ihn durch anteilsweise Zugabe von Monosilan aus, bis alles vorgegebene Monosilan verbraucht ist. In den meisten Fällen reicht die vorgegebene Gasmenge zwar für die Umsetzungen völlig aus, nicht jedoch zur Herstellung eines konstanten Druckausgleichs in der Apparatur. In diesem Fall dosiert man über Hahn 2 Stickstoff in kleinen Anteilen zu, bis sich die Druckverhältnisse im Schlenkgefäß stabilisiert haben. Die Umsetzung bedarf dann keiner ständigen Kontrolle mehr.

Ist die Reaktion beendet, wird Hahn 1 geschlossen und überschüssiges Monosilan über Hahn 2 und 3 ca. 5 min mit Stickstoff verblasen. Unter Umständen wird dabei das Monosilan nicht vollständig von der Permanganat-Lösung oxidiert, sondern fackelt am Ende der Abgasleitung ab*. Erst jetzt kann man das Schlenkgefäß gefahrlos öffnen, die Reaktionslösung in ein Schlenkrohr überführen und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum abziehen. Da bei den Umsetzungen Monosilan stets im Überschuss eingesetzt wird, enthält die Reaktionslösung noch unumge-

* In diesem Fall ist vor einem neuen Ansatz zu prüfen, ob das Ende der PVC-Abgasleitung durch das abbrennende Silan nicht zugeschmolzen wurde.

setztes Monosilan, das beim Abziehen des Lösungsmittels in den der Ölpumpe vorgeschalteten Kühlfallen (-196°C) kondensieren kann. *Achtung: Die Kühlfallen dürfen deshalb beim Abstellen der Ölpumpen keinesfalls belüftet werden!* Man setzt sie unter Stickstoff und lässt sie über ein an das Abgasleitungssystem angeschlossenes Quecksilber-Rückschlagventil auftauen.

Achtung: Alle oben beschriebenen Manipulationen müssen unbedingt in einem gut ziehenden Abzug hinter einem ausreichenden Explosionsschutz durchgeführt werden!

Darstellung von μ -Silylen-bis[dicarbonyl(hydrido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-mangan] (2)

Eine Lösung von 1.00 g (3.65 mmol) Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan (**1**) in ca. 250 ml Tetrahydrofuran wird in einer Tauchlampenapparatur aus Duranglas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (150 W) 2–3 h lang bei $+10^{\circ}\text{C}$ photolytisiert. Der unter CO-Abspaltung gebildete rote Solvenskomplex (η^5 - C_5Me_5) $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ wird anschliessend 1 h in der oben beschriebenen Apparatur bei $+25^{\circ}\text{C}$ in Monosilan-Atmosphäre gerührt. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Man verbläst anschliessend überschüssiges Monosilan mit Stickstoff, überführt die Lösung in ein Schlenkrohr und zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der verbleibende gelbe Rückstand wird aus Tetrahydrofuran/n-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Dabei kristallisiert neben dem erwünschten Produkt **2** auch unverbrauchtes **1** mit aus, das sich aber durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan vollständig abtrennen lässt. Ausb. 144 mg (15%, bezogen auf eingesetztes **1**). Gelbe, kaum luftempfindliche Kristalle, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind; Zers. ab ca. 130°C (Schwarzfärbung). Elementaranalyse: Gef.: C, 55.05; H, 6.18; Mn, 20.75; Si, 5.35; $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Si}$ (524.49) ber.: C, 54.96; H, 6.53; Mn, 20.95; Si, 5.35%. IR (cm^{-1} ; KBr): 1888st, 1952st, 1964st ($\nu(\text{CO})/\nu(\text{MnH})$); 2040br ($\nu(\text{SiH})$); 2860–2980br ($\nu(\text{CH})$). IR (cm^{-1} ; THF): 1902st, 1955st, 1974st ($\nu(\text{CO})/\nu(\text{MnH})$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta(\text{SiH})$ 4.59 [s,2H], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.83 [s,30H], $\delta(\text{MnH})$ -11.55 [s,2H]. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta(\text{CO})$ 233.47, $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 97.74, $\delta(\text{CH}_3)$ 13.27.

Auszug aus dem EI-Massenspektrum (Varian MAT CH7, 70 eV, 300 μA , T_E 160°C , T_Q 150°C): $m/e = 520$, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{Si}]^+$ (rel. Int. 17%); 464, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{Si}]^+$ (50); 436, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})\text{Si}]^+$, (14); 408, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2\text{Si}]^+$, (11); 380, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2]^+$, (28); 353, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})]^+$, (25); 325, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}]^+$, (100); 274, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$, (17); 218, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})]^+$, (14); 190, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}]^+$, (100); 135, $[\text{C}_5\text{Me}_5]^+$, (100).

Feststoff-Thermolyse des Silylen(hydrido)-Komplexes 2 (unter Mitarbeit von A. Schäfer)

In einem Schlenkrohr (Rauminhalt 4.8 ml) wurden 14.8 mg **2** 15 min in N_2 -Atmosphäre auf 120°C erhitzt. Gaschromatographisch wurden 768 μl (= 0.82 mol H_2 bezüglich 1 mol **2**) Wasserstoff ermittelt. Wurde dasselbe Experiment bei 180°C durchgeführt, so enthielt die Gasphase 1118 μl Wasserstoff (= 1.78 mol H_2 bezüglich 1 mol **2**). Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer F20-H; Injektor: 100°C ; Detektor: TCD, 80°C ; Säule: Molsieb 5 Å ($1.5 \text{ m} \times 1/8''$, 35°C); Trägergas: Argon, 30 ml/min; Dauer: 7 min. Bei beiden Experimenten traten im Thermolyserückstand massenspektrometrisch nachgewiesenes (η^5 - C_5Me_5) $_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_3$ und (η^5 - C_5Me_5)- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ auf.

Röntgenstrukturanalyse

Der Komplex **2** kristallisierte aus n-Hexan/Tetrahydrofuran-Gemischen bei -25°C in gelben Blättchen. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte in der üblichen Weise, wobei die Gitterkonstanten über eine Gittermatrix (berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen) und die Reflexintensitäten durch θ - 2θ -Abtastung (3-Wertmessung) bestimmt wurden. Nur die Reflexe mit einer Intensität $I \geq 2.5\sigma(I)$ wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP- und Absorptionskorrekturen (empirisch, Ψ -scans von einem Reflex) durchgeführt. Bei der Strukturlösung wurden die Positionen der Mangan-Atome aus der Analogverbindung **4** übernommen [10,12]. Bei der Verfeinerung mussten die Ringkohlenstoffatome der Cp*-Liganden in idealer Lage festgehalten werden. Diese Atome sowie die Atome der Methylgruppen wurden isotrop gemeinsam verfeinert, um die Zahl der L.S.-Parameter gering zu halten. Die idealisierte Annahme von H-Atomen an den Methylgruppen verbesserte den R-Wert um 1.4% und wurde beibehalten. Lediglich am Si-Atom und an den Mn-Atomen wurden keine H-Atome angenommen. Alle Rechnungen basierten auf dem Programmsystem SHELXTL [30]; die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [31].

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Chemischen Werke Hüls AG, die HOECHST Aktiengesellschaft und die DEGUSSA AG. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich. Der Stiftung der Fa. Messer-Griesheim sind wir für die Überlassung des kostspieligen Monosilan-Druckgasbehälters sowie der zugehörigen Edelstahl-Armaturen mit besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543.
- 3 J.D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4 Kurze Zusammenfassung: W.A. Herrmann, in B.L. Shapiro (Hrsgb.), *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory*, Bd. I, Texas A&M University Press, College Station, Texas/USA 1983, S. 383ff.
- 5 Bindungstheorie: N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 6 W.A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 812.
- 7 W.A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 8 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 9 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 10 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 11 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 323.
- 12 Ch. Hecht, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1984.

- 13 M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 14 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet.*, 273 (1984) 221.
- 15 Übersichtsartikel: (a) E. Colomer und R.J.P. Corriu, *Top. Curr. Chem.*, 96 (1981) 79; (b) B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 25 (1982) 1.
- 16 Zusammenfassung: K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 17 U. Schubert, B. Wörle und P. Jandik, *Angew. Chem.*, 93 (1983) 683.
- 18 U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft und B. Wörle, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1488.
- 19 U. Schubert, K. Ackermann, B. Wörle, R. Goddard und R.F.D. Stansfield, *Organometallics*, im Druck.
- 20 U. Schubert, K. Ackermann und B. Wörle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7378.
- 21 W.A.G. Graham und M.J. Bennett, *Chem. Eng. News*, 48 (24), 75 (1970) und die dort zitierte Literatur.
- 22 A.J. Hart-Davis und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1971) 4388.
- 23 R.A. Smith und M.J. Bennett, *Acta Crystallogr.*, B33 (1977) 1113.
- 24 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57.
- 25 J.D. Korp, I. Bernal, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 26 I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345.
- 27 Die kovalenten Einfachbindungsradien werden für Silicium zu 117 pm, für Tellur zu 137 pm angenommen: L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 28 K. Ackermann, Dissertation, Technische Universität München 1982.
- 29 Sicherheitshinweise zum Umgang mit Monosilan: Kühn-Birett, Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe, Blatt-Nr. M 40, ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Justus von Liebig-Strasse 1, 8910 Landsberg/Lech (Deutschland).
- 30 G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 31 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 99.