

Oligosilane mit Fe- oder Mo-Komplexsubstituenten

B. Stadelmann, P. Lassacher, H. Stüger und E. Hengge

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, A-8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 9. Februar 1994)

Abstract

Oligosilanes ($n = 2, 3, 4$) with Dicarbylcyclopentadienyliron and Tricarbonylmethylcyclopentadienylmolybdenum ($n = 2$) in terminal positions were prepared by salt elimination and characterized by means of NMR, IR, MS. The ^{29}Si -data are discussed in detail.

Zusammenfassung

Oligosilane ($n = 2, 3, 4$) mit endständigen Dicarbylcyclopentadienyleisen- und Tricarbonylmethylcyclopentadienylmolybdänkomplexen ($n = 2$) wurden auf dem Weg der Salzeliminierung hergestellt und durch NMR, IR und MS vollständig charakterisiert. Die ^{29}Si -Daten werden ausführlich diskutiert.

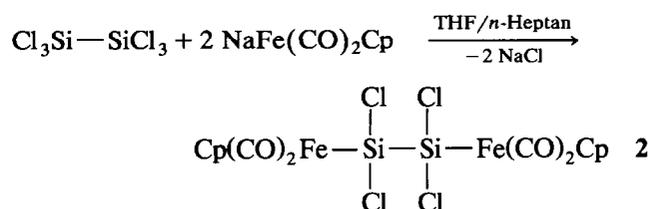
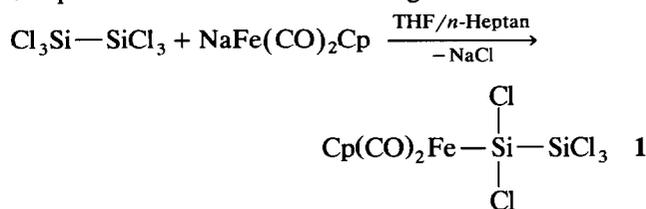
Key words: Iron; Molybdenum; Oligosilanes; Spectroscopy

1. Einleitung

Permethylierte Oligosilane mit $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ als Substituenten sind schon seit längerem bekannt [1]. Die höherkettigen ($n = 4, 5, 6$) α,ω -disubstituierten Derivate waren das Ziel einer unserer letzten Arbeiten [2]. Pyrolyseversuche (u.a. CVD-Untersuchungen) ergaben bei Anwesenheit von Methyl- bzw. Phenylgruppen nur kohlenstoffhaltige Produkte und nicht die erwünschten reinen Übergangsmetallsilicide. Eine Substitution der Alkyl- bzw. Arylgruppen am Si-Atom durch Wasserstoff ist daher von großem Interesse. Da in unserem Arbeitskreis perhydrierte Oligosilansysteme schon immer eine der Hauptrichtungen der Forschung darstellten, versuchten wir diese Erfahrungen mit jenen auf dem Gebiet der Übergangsmetallsilane zu verbinden. In dieser Arbeit konnten die ersten perhydrierten Oligosilane mit Übergangsmetallsubstituenten ($-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, $-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}'$) mittels Salzeliminierung dargestellt und mit ^{29}Si -, ^{13}C - ^1H -NMR, IR, und MS charakterisiert werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

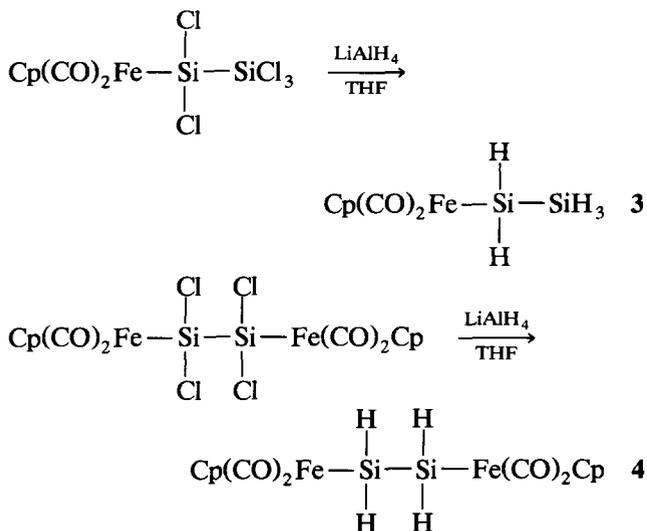
Bei der Synthese der mono- und disubstituierten Disilyseisenverbindungen wurde analog zu den Umsetzungen von W. Malisch [3*] von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$ ausgegangen und auf dem Weg der Salzeliminierung wurden die entsprechenden Chlorderivate hergestellt:



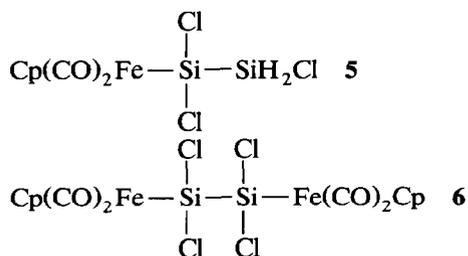
Correspondence to: Prof. Dr. E. Hengge.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

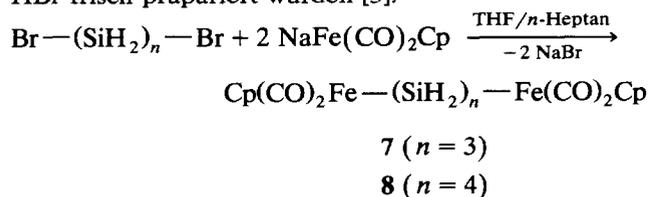
Die Reaktion wurde durch die Tatsache erschwert, daß $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ das Lösungsmittel THF polymerisiert. Um das zu vermeiden, wurde $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ in *n*-Heptan vorgelegt und eine Lösung von $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ in THF bei -70°C zugetropft. Verbindung (1) fiel als Nebenprodukt bei der Disubstitution an. Höher-substituierte Derivate konnten jedoch nicht gefunden werden. Nach Aufarbeitung wurde mit LiAlH_4 bei -70°C hydriert [3*,4]:



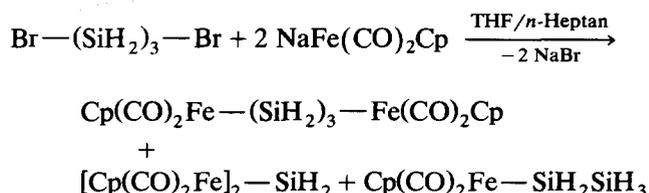
Bei höheren Temperaturen tritt teilweise Si-Si-Bindungsspaltung auf. Verwendet man einen Überschuß an LiAlH_4 , so gelangt man zu einem Gemisch teilhydrierter Verbindungen, die von den vollständig hydrierten Derivaten abgetrennt werden konnten, da sie in *n*-Pentan schlechter löslich sind. Von den Verbindungen (5, 6) existieren ^{29}Si -NMR-Daten, die im NMR-Teil diskutiert werden.



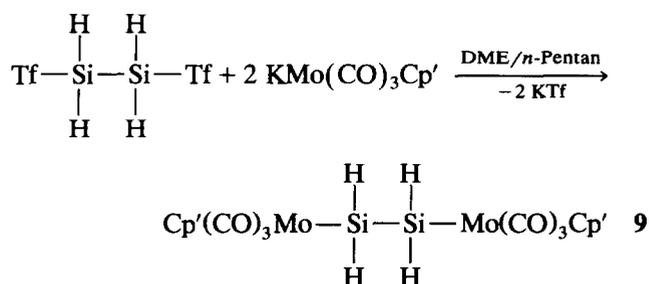
Die Darstellung der mit $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ α,ω -disubstituierten Tri- und Tetrasilane (7, 8) erfolgte über die α,ω -Dibromderivate, die aus den entsprechenden α,ω -Diphenylderivaten durch Aufkondensieren von HBr frisch präpariert wurden [5].



Bei der Umsetzung von 1,3-Dibromtrisilan mit einem Überschuß an $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ trat Si-Si-Bindungsspaltung auf [6] und es entstanden neben dem α,ω -disubstituierten Silanen auch Bis(dicarbonylcyclopentadienyleisen)silan und 1-(Dicarbonylcyclopentadienyleisen)disilan, welche durch Umkristallisation nur schwer voneinander trennbar sind:



Schließlich gelang es das erste $\text{Cp}'(\text{CO})_3\text{Mo}$ -substituierte Oligosilan darzustellen:



Dabei wurde Bistrifluormethansulfonyloxydisilan aus 1,2-Diphenyldisilan durch Zutropfen von Trifluormethansulfonsäure [7] bei -40°C in Pentan dargestellt und sofort weiter umgesetzt. Bei -60°C wurde zu dieser Lösung $\text{KMo}(\text{CO})_3\text{Cp}'$ in DME zugetropft. Die Verwendung des Liganden $\text{Cp}' = \text{MeCp}$ statt Cp steigert unserer Erfahrung nach die Nukleophile des Übergangsmetallanions, ebenso wie der Ersatz des Natriums durch Kalium. Als Lösungsmittel für $\text{KMo}(\text{CO})_3\text{Cp}'$ kann nur das komplexierende DME verwendet werden, das in Verbindung (9) als Ligand die Mo-Si Bindung stabilisiert (siehe Syntheseteil ^1H -NMR). Trotzdem handelt es sich bei (9) um eine thermisch sehr instabile Substanz, die sogar bei -30°C in einigen Stunden zerfällt.

2.1. ^{29}Si -NMR

2.1.1. Methoden

Alle Verbindungen mit Chlorsubstitution am Silicium wurden mittels gewöhnlicher Cyclops-Pulsfolge gemessen, für die vollständig hydrierten Derivate wurde ein DEPT-Pulsprogramm angepaßt. Die chemischen Verschiebungen wurden auf TMS in C_6H_6 als internen Standard bezogen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

TABELLE 1. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-(\text{SiH}_2)_n-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ $n = 2, 3, 4$ Fp- = $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-$

| n | 2 | 3 | 4 | FpSi ₂ H ₅ |
|-------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|
| $\delta_{\text{Si}(1)}$ | -37.9 | -46.4 | -47.7 | -53.9 |
| $\delta_{\text{Si}(2)}$ | | -91.1 | -99.3 | -93.9 |
| $^1J(\text{Si1-H1})$ | 169.8 | 173.6 | 177.7 | 181.0 |
| $^1J(\text{Si2-H2})$ | | 172.7 | 179.5 | 187.0 |
| $^2J(\text{Si1-H2})$ | 7.5 | ≈ 3.0 | 3.1 | 3.5 |
| $^2J(\text{Si2-H1})$ | 7.5 | 8.5 | 4.2 | 7 |

Die chemische Verschiebung des Übergangsmetallsubstituierten Siliciums ($\delta_{\text{Si}(1)}$) verlagert sich mit zunehmender Kettenlänge in Richtung Hochfeld. Dabei wird der Einfluß des Übergangsmetallsubstituenten über mehrere Bindungen deutlich: Während beim Disilanderivat durch den elektropositiven Effekt beider Substituenten das Signal nach Tieffeld verschoben wird, macht sich bei Tri- und Tetrasilanen kaum ein Einfluß des zweiten Substituenten bemerkbar. Bestätigt wird dieser Effekt über zwei Bindungen durch die chemische Verschiebung des mittleren Siliciumatoms des Trisilanderivates. Auch ihr Wert liegt im Vergleich zu Si(2) des Tetrasilans weiter in Richtung Tieffeld.

Interessant ist auch der Einfluß der Übergangsmetallsubstituenten auf die Kopplungskonstante $^1J(\text{Si1-H1})$. Die Größe der Kopplungskonstante ist stark vom Fermi-Kontaktterm abhängig. Dieser wiederum wird von der Elektronendichte am Kern bestimmt. Daher ist für eine Kopplung über eine Bindung mit großem s-Charakter ein höherer Wert zu erwarten als für eine Bindung mit p-Charakter [8]. Mit zunehmender Kettenlänge, d.h. mit abnehmendem Einfluß des zweiten Übergangsmetallsubstituenten, vergrößert sich also der "s-Anteil" der Si-H-Bindung am substituierten Silicium. Jedoch nicht einmal beim Tetrasilanderivat erreicht der Wert der Si-H-Kopplungskonstante den des perhydrierten Tetrasilans (199.1 Hz) [9].

Beim monosubstituierten Disilan (äußerst rechte Spalte) findet man den höchsten Wert für die chemische Verschiebung $\delta_{\text{Si}(1)}$ und ebenso die größte Kopplungskonstante $^1J(\text{Si1-H1})$. Beides läßt sich auf die

TABELLE 2. Chemische Verschiebungen δ [ppm] von $\text{X}-(\text{SiH}_2)_n-\text{X}$ $n = 3, 4$ Fp- = $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-$

| n | 3 | | 4 | |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|
| | -Fp | -Br | -Fp | -Br |
| $\delta_{\text{Si}(1)}$ | -46.4 | -40.8 | -47.7 | -39.1 |
| $\delta_{\text{Si}(2)}$ | -91.1 | -99.2 | -99.3 | -103.8 |
| $ \delta_1 - \delta_2 $ | 44.7 | 58.4 | 51.6 | 64.7 |

Abwesenheit eines zweiten Übergangsmetallrestes zurückführen und bestätigt den oben beschriebenen Effekt, den man auch für die chemischen Verschiebungen der methylierten Si-Übergangsmetallverbindungen feststellen kann [2].

In Tabelle 2 (Daten teilweise aus [5]) werden die chemische Verschiebungen der α,ω -Dibromderivate von Tri- und Tetrasilanen mit jenen der α,ω -Diseisenderivate verglichen. Auch hier zeigt sich der Einfluß des Übergangsmetallkomplexes über mehrere Bindungen. Während bei den Bromsilanen das Resonanzsignal des substituierten Siliciums bei tieferem Feld liegt als das der Eisenanaloge, liegt das Signal des benachbarten Siliciumatoms bei höherem Feld. Die Differenz der chemischen Verschiebungen soll als relatives Maß für diesen Effekt dienen: Sowohl beim Tri- als auch beim Tetrasilan ist sie für die Eisenkomplexe um über 10 ppm kleiner als für die Bromsilane. Dieser generelle Effekt bleibt nach K.H. Pannell z.B. [10] auch dann erhalten, wenn das α -Si-Atom gegen ein C-Atom ausgetauscht wird. Das schließt laut Pannell die Beteiligung von d-Orbitalen seitens des Si-Atoms aus und weist auf das Wirken eines einfachen induktiven Effektes hin.

Betrachtet man die chemische Verschiebung der in Tabelle 3 angeführten Disilylisenkomplexe, deren Si-Atome durch Cl bzw. zum Teil durch H substituiert sind, so wird der starke Einfluß von Chlor (zu tiefem Feld) sichtbar. Gegenüber den perhydrierten Analoga (siehe Tabelle 1) sind die Siliciumsignale um mehr als +100 ppm verschoben. Bei teilweise hydrierten Verbindungen (Spalte 2 und 4 von Tabelle 3) liegen die chemischen Verschiebungen erwartungsgemäß zwischen den rein substituierten Derivaten. Diese

TABELLE 3. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] von teilhydrierten Verbindungen

| | $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\text{SiCl}_3$ | $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\text{SiH}_2\text{Cl}$ | $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ | $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{Cl} \end{array}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ |
|-------------------------|--|--|---|--|
| $\delta_{\text{Si}(1)}$ | 77.3 | 79.0 | 94.2 | 100.7 |
| $\delta_{\text{Si}(2)}$ | -1.7 | -23.8 | | 54.9 |
| $^1J(\text{Si-H})$ | | 170.3 | | 184.7 |
| $^2J(\text{Si-H})$ | | 37.3 | | 27.7 |

TABELLE 4. Chemische Verschiebungen δ [ppm] von $L_nM-(SiH_2)_2-ML_n$

| $-ML_n$ | $-Fe(CO)_2Cp$ | $-Mo(CO)_3Cp'$ |
|------------------|---------------|----------------|
| $\delta_{Si(1)}$ | -37.9 | -47.1 |
| $^1J(Si-H)$ | 169.8 | 183 |
| $^2J(Si-H)$ | 7.5 | 7.6 |

Beobachtung deckt sich gut mit jener von W. Malisch an Monosilylisenkomplexen [11].

Ein Vergleich der durch Fe bzw. Mo-Komplexe disubstituierten Disilane (Tabelle 4) verdeutlicht den erwartungsgemäß schwächeren elektropositiven Effekt des schwereren Übergangsmetalls. Das Mo-Derivat zeigt eine geringere Verschiebung zu tiefem Feld und die Si-H-Kopplung und damit der "s-Charakter" dieser Bindung ist größer als beim Eisenanalogons.

3. Experimenteller Teil

3.1. (1)-[(Dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-(1,1,2,2)-pentachlordisilan (1) und (1,2)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-(1,1,2,2)-tetrachlordisilan (2)

$NaFe(CO)_2Cp$ wird nach Piper und Wilkinson [12] durch Spaltung von $[CpFe(CO)_2Cp]_2$ mit Na/Hg in THF hergestellt. Bei $-60^\circ C$ wird eine Lösung von $NaFe(CO)_2Cp$ in THF zu einer Lösung von $Cl_3SiSiCl_3$ in Petrolether während 2 h zugetropft und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wird bis zur Trockne eingengt und durch Toluol ersetzt, das entstandene NaCl wird abfiltriert und mit Toluol mehrmals nachgewaschen. Schließlich werden die vereinigten Filtrate eingengt und 5 h lang bei 10^{-3} Torr/ $30^\circ C$ (RT) getrocknet.

3.1.1. Einsatzmengen für (1)

$Cl_3SiSiCl_3$ 3 g (11.2 mmol), $[CpFe(CO)_2]_2$ 2 g (5.6 mmol), Na 0.77 g (33.4 mmol), Hg 100 g, THF 70 ml, Petrolether 50 ml.

3.1.2. Aufarbeitung von (1)

Das braune Öl, das nach dem Trocknen zurückbleibt, wird in *n*-Pentan aufgenommen und von den unlöslichen Anteilen, die dabei ausfallen (2) abfiltriert. Anschließend wird der Extrakt eingengt. Das honiggelbe Öl kristallisiert bei $-5^\circ C$ langsam, aber nicht vollständig aus. Der Filtrationsrückstand besteht aus dem disubstituierten Produkt (2) und kann ebenso weiter verwendet werden.

(1): Ausbeute: 2.11 g (46%). ^{29}Si (ppm): 77.31 s, -1.7 . 1H (ppm): 4.42. ^{13}C (ppm): 214.5 (CO), 85.2 (Cp) IR (cm^{-1}): 2025, 1976. MS: 410 (4.4, M^+), 382 (7.3, M^+-CO), 354 (51.5, M^+-2CO), 275 (62.5, M^+-SiCl_3),

256 (78.7, $CpFeSiCl_3$), 186 (20, Cp_2Fe), 156 (100, $CpFeCl$), 121 (58.8, $CpFe$), 93 (100, $CpSi$).

3.1.3. Einsatzmengen für (2)

$Cl_3SiSiCl_3$ 2 g (7.4 mmol), $[CpFe(CO)_2]_2$ 2.6 g (7.4 mmol), Na 0.7 g (30.4 mmol), Hg 90 g, THF 70 ml, Petrolether 50 ml.

3.1.4. Aufarbeitung von (2)

Der Rückstand, der nach dem Trocknen zurückbleibt, ist ein braunes Pulver, das durch (1) und dem Dimeren $[Cp(CO)_2Fe-]_2$ verunreinigt ist. (1) löst sich in *n*-Pentan besser als (2) und läßt sich durch einfache Extraktion abtrennen. Der Rückstand enthält (2) und $[Cp(CO)_2Fe-]_2$, letzteres bleibt beim Eluieren über eine kurze Celithsäule zurück. Nach Einengen des Eluats auf die Hälfte kristallisiert (2) bei $-30^\circ C$ aus.

(2): Ausbeute: 1.53 g (37.5%). ^{29}Si (ppm): 94.2 s. 1H (ppm): 4.03. ^{13}C (ppm): 212.2 (CO), 84.9 (Cp) IR (cm^{-1}): 2020, 1977. MS: 552 (5.8, M^+), 496 (1.7, M^+-2CO), 468 (10, M^+-3CO), 440 (6.6, M^+-4CO), 404 (2.3, $Cp_2Fe_2Si_2Cl_3$), 347 (3.3, $Cp_2FeSi_2Cl_3$), 275 (11.6, $Cp_2(CO)_2FeSiCl_2$), 240 (28.3, $Cp_2(CO)_2FeSiCl$), 212 (15, $Cp_2(CO)FeCl$), 186 (29.1, Cp_2Fe), 121 (35, $CpFe$), 93 (100, $CpSi$).

3.2. (1)-[(Dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-disilan (3) und (1,2)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-disilan (4)

Zu einer Lösung von (1, 2) in THF wird bei $-70^\circ C$ eine etherische Lösung von $LiAlH_4$ zugetropft. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt und nach 30 min Cl_3SiMe zugesetzt, um nichtumgesetztes $LiAlH_4$ zu zerstören.

3.2.1. Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird bis zur Trockne eingengt und in Toluol aufgenommen, wobei die entstandenen Salze ausfallen. Diese werden durch Zentrifugieren abgetrennt, erneut in Toluol aufgenommen und ein weiteres Mal zentrifugiert. Die vereinigten Zentrifugate werden bis zur Trockne eingengt und ein Gemisch von Et_2O/n -Pentan (1/1) aufdestilliert. Der gelblich weiße Rückstand enthält immer noch AlH_xCl_{3-x} und wird wie oben beschrieben durch Zentrifugieren weiter gereinigt. Aus dem Zentrifugat fallen bei $-30^\circ C$ nach mehreren Tagen gelbe Kristalle (3 bzw. 4) aus.

3.2.2. Einsatzmengen für (3)

$Fp-Si_2Cl_5$ (1) 1.65 g (3 mmol), $LiAlH_4$ 7.2 mmol, Cl_3SiMe 0.5 g (5 mmol), THF 30 ml.

(3): Ausbeute: 0.51 g (41.5%). ^{29}Si (ppm): -53.9 tq, -93.9 qt, $^1J(Si1-H1)$: 181.0, $^1J(Si2-H2)$: 187.0, $^2J(Si1-$

H2): 3.5, $^2J(\text{Si2-H1})$: 7. ^1H (ppm): 4.0 (5H), 3.85 (2H), 3.57 (3H). ^{13}C (ppm): 214.3 (CO), 84.12 (Cp). IR (cm^{-1}): 2030 (Si-H), 2012, 1964 (CO). MS: 238 (3.4, M^+), 210 (5.6, $\text{M}^+\text{-CO}$), 186 (10, Cp_2Fe), 177 (8.7, CpFeSi_2), 149 (100, CpFeSi), 120 (60, CpFe), 93 (30, CpSi).

3.2.3. Einsatzmengen für (4)

Fp-(SiCl₂)₂-Fp (2) 1.2 g (2.9 mmol), LiAlH₄ 7.0 mmol, Cl₃SiMe 0.5 g (5 mmol), THF 30 ml.

(4): Ausbeute: 0.38 g (32.2%). ^{29}Si (ppm): -37.9, $^1J(\text{Si1-H1})$: 169.8, $^2J(\text{Si1-H2})$: 7.5. ^1H (ppm): 4.2. (10H), 3.98 (4H). ^{13}C (ppm): 214.4 (CO), 84.4 (Cp) IR (cm^{-1}): 2012, 1964 (CO), 2024 (Si-H). MS: 414 (1.3, M^+), 387 (6.1, $\text{M}^+\text{-CO}$), 354 (25.9, $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 326 (19, $\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 298 (19.7, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 268 (59.9, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{Si}$), 150 (100, CpFeSi), 120 (44.9, CpFe), 93 (18.4, CpSi).

3.3. (1,3)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-trisilan (7) und (1,4)-Bis[(dicarbonyl)-cyclopentadienyl-eisen]-tetrasilan (8)

Die Ausgangsverbindungen Br-(SiH₂)_n-Br ($n = 3, 4$) werden frisch aus den entsprechenden Phenyl-derivaten, Ph-(SiH₂)_n-Ph, durch Aufkondensieren von HBr bei -80°C dargestellt. Nach dem Abziehen von überschüssigem HBr und entstandenem Benzol wird *n*-Heptan aufdestilliert. Br-(SiH₂)₄-Br kann aus dieser Lösung umkristallisiert und gereinigt werden, Br-(SiH₂)₃-Br wird ohne Reinigungsschritt weitereingesetzt. Während 2 Stunden wird eine Lösung von NaFe(CO)₂Cp in THF bei -60°C zugetropft. Diese Lösung von NaFe(CO)₂Cp wird wie für Verbindung (1, 2) durch Spaltung von [CpFe(CO)₂]₂ erhalten.

3.3.1. Aufarbeitung von (7, 8)

Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist der Umsatz vollständig (IR-Spektrum) und das Reaktionsgemisch wird bis zur Trockne eingengt. Danach wird Toluol aufdestilliert und von NaCl abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt und der verbleibende trockene Rückstand wird in Et₂O gelöst. Bei -30°C fallen gelbe Kristalle aus (7 bzw. 8).

3.3.2. Einsatzmengen für (7)

Ph-(SiH₂)₃-Ph 2.37 g (9.7 mmol), HBr ca. 10 g (123 mmol), [CpFe(CO)₂Cp]₂ 3.25 g (9.7 mmol), Na 1.1 g (50 mmol), Hg 125 g, THF 110 ml, *n*-Heptan 75 ml, Toluol 60 ml, Et₂O 30 ml.

(7) Ausbeute: 3.5 g (82.6%). ^{29}Si (ppm): -46.4, -91.1, $^1J(\text{Si1-H1})$: 173.6, $^1J(\text{Si2-H2})$: 172.7, $^2J(\text{Si1-H2})$: 3, $^2J(\text{Si2-H1})$: 8.5. ^1H (ppm): 4.19-4.17 m (4H), 4.1 s (10H), 3.8-3.75 m (2H). ^{13}C (ppm): 214.6 (CO), 84.3 (Cp). IR (cm^{-1}): 2001, 1951 (CO), 2070 w (Si-H). MS: 444 (0.7, M^+), 417 (9.7, $\text{M}^+\text{-CO}$), 355 (55.2,

$\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 326 (46.9, $\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 298 (22.8, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 208 (27.6, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiH}_2$), 178 (38.62, $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeSi}$), 150 (29.7, CpFeSi), 121 (45.5, CpFe), 93 (100, CpSi).

3.3.3. Einsatzmengen für (8)

Ph-(SiH₂)₄-Ph 1.96 g (7.1 mmol), HBr ca. 10 g (123 mmol), [CpFe(CO)₂Cp]₂ 2.5 g (7.1 mmol), Na 1.1 g (50 mmol), Hg 125 g, THF 100 ml, *n*-Heptan 80 ml, Toluol 80 ml, Et₂O 30 ml.

(8) Ausbeute: 2.5 g (75.7%). ^{29}Si (ppm): -46.4, -91.1, $^1J(\text{Si1-H1})$: 173.6, $^1J(\text{Si2-H2})$: 172.7, $^2J(\text{Si1-H2})$: 3, $^2J(\text{Si2-H1})$: 8.5. ^1H (ppm): 4.24-4.19 m (4H), 4.12 s (10H), 3.85-3.79 m (4H). ^{13}C (ppm): 214.5 (CO), 84.4 (Cp). IR (cm^{-1}): 2001, 1955 (CO), 2072 w (Si-H). MS: 474 (0.7, M^+), 446 (10.7, $\text{M}^+\text{-CO}$), 418 (1, $\text{M}^+\text{-2CO}$), 354 (40.7, $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 326 (26.4, $\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 297 (42.9, $\text{Cp}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$), 208 (10.7, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiH}_2$), 178 (29.7, $\text{Cp}(\text{CO})\text{FeSi}$), 150 (46.4, CpFeSi), 121 (65.7, CpFe), 93 (100, CpSi).

3.4. (1,2)-Bis[(tricarbonyl)-methylcyclopentadienyl-molybdän]-disilan (9)

1,2-Diphenyldisilan wird in *n*-Pentan gelöst, auf -40°C abgekühlt und eine equimolare Menge Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung durch Abdekantieren von Nebenprodukten, die durch geringe Mengen von Olefinen in *n*-Pentan entstanden sind, abgetrennt und auf -60°C abgekühlt. Eine Lösung von KMo(CO)₃Cp' in DME (1,2-Dimethoxyethan) wird während 2 Stunden zu der frisch bereiteten Lösung zugetropft. Dann läßt man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur annehmen und kontrolliert mittels IR den Umsatz. Nach einer weiteren Stunde ist die Reaktion beendet und nach Einengen auf ein Viertel wird die Reaktionslösung von den Salzen abgetrennt. Bei -30°C fallen aus der orangefarbenen Lösung gelbe Kristalle aus. Sie enthalten DME, das entsprechend der ^1H - bzw. ^{13}C -Verschiebung als Komplexligand vorliegt (siehe ^1H -, ^{13}C -NMR.)

3.4.1. Einsatzmengen für (9)

PhH₂SiSiH₂Ph 1 g (4.7 mmol), TfH 1.3 g (8.8 mmol), KMo(CO)₃Cp' 2.7 g (9 mmol), *n*-Pentan 60 ml, DME 40 ml.

(9): Ausbeute: 1.69 (45.1%). ^{29}Si (ppm): -47.1, $^1J(\text{Si1-H1})$: 183, $^2J(\text{Si1-H2})$: 7.6. ^1H (ppm): MeCp: 5.35 m (4H), 5.25 m (4H), 2.1 s (6H), Si-H: 3.8 s (4H), DME: 3.57 s (8H), 3.4 s (12H). ^{13}C (ppm): MeCp: 14.1, 90.2, 92.5, 110.34, DME: 71.9, 59.2.

Die ^1H -, ^{13}C -NMR Signale für DME liegen leicht tieffeldverschoben (^1H von reinem DME: 3.3 s, 3.1 s). Das läßt auf eine Komplexierung von DME an

Molybdän rückschließen. Aus der Integration des Protonenspektrums kann man das Verhältnis von DME zu (9) bestimmen: Ein Molekül (9) wird von zwei Molekülen DME komplexiert.

IR (cm^{-1}): 2012, 1964 (CO), 2024 (Si-H). MS: 550 (17.1, M^+ -CO), 518 (30, $\text{MeCp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\text{Si}_2$), 464 (25, $\text{MeCp}_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2\text{Si}_2$), 436 (52.8, $\text{MeCp}_2(\text{CO})\text{Mo}_2\text{Si}_2$), 404 (74.2, $\text{MeCp}_2\text{Mo}_2\text{Si}_2$), 376 (20.7, $\text{MeCp}_2\text{Mo}_2\text{Si}$), 232 (55, $\text{MeCpMoSi}_2\text{H}_2$), 202 (100, MeCpMoSi), 175 (100, MeCpMo), 149 (22.9, MoSi), 98 (27.1, Mo^{98}), 78 (50, MeCp). Das komplexierte DME geht anscheinend schon beim Evakuieren verloren.

Literatur und Noten

- 1 R.B. King, K.H. Pannell, C.R. Bennett und M. Ishaq, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 327.
- 2 E. Hengge, M. Eibl und B. Stadelmann, *Monatsh. Chem.*, 124 (1993) 523.
- 3 W. Malisch und H.U. Wekel, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) C10. In einer Privatmitteilung von Dr. Malisch wurden wir informiert, daß die Hydrierung auch bei Disilylderivaten möglich sei.
- 4 E. Amberger, E. Mühlhofer und H. Stein, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) P5.
- 5 H. Stüger, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 11.
- 6 P. Lassacher, *Dissertation*, 1993.
- 7 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47.
- 8 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 9 Gmelin, *Handbook of Inorg. Chem.*, Vol. B1, Springer, 1982.
- 10 K.H. Pannell und A.R. Bassindale, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 1.
- 11 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- 12 T.S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwiss.*, 43 (1987) 129.