

anforderungen im Einzelfall an den zur Reduktion verwendeten Wasserstoff zu stellen sind.

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 588]

- [1] a) B. Erdmann u. C. Keller, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 675 (1971); b) H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 299 (1968); W. Bronger u. W. Klemm, ibid. 319, 58 (1962).
 [2] C. Keller u. B. Erdmann, Vortrag, Int. Transplutonium Element Symp., 3rd, Argonne/Ill., 22. Oktober 1971.
 [3] B. Erdmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1971; s. a. Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-1444 (1971).
 [4] B. Erdmann u. C. Keller, J. Solid State Chem., im Druck.
 [5] J. C. Spirlet u. W. Müller, Angew. Chem. 83, 932 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 857 (1971).
 [6] W. Müller, Vortrag, Int. Transplutonium Element Symp., 3rd, Argonne/Ill., 22. Oktober 1971.
 [7] C. Keller: The Chemistry of the Transuranium Elements. Verlag Chemie, Weinheim 1971.
 [8] Herrn Dr. Gantner sind wir für die Neutronenmessungen zu Dank verpflichtet.

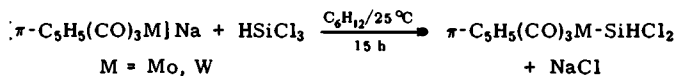
Komplexverbindungen mit Silicium-Molybdän- und Silicium-Wolfram-Bindung

Von Wolfgang Malisch, Hubert Schmidbaur und Max Kuhn^[*]

Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen sind seit einiger Zeit von großem präparativem und theoretischem Interesse^[1]. Während davon solche mit Metallen der VII. (Mn^[2]) und VIII. Gruppe (Fe^[3], Co^[4]) als relativ gut untersucht gelten dürfen, gibt es bisher nur wenige Angaben zur Bildung und Reaktivität analoger Spezies mit Metallen der VI. Gruppe^[5-7]. Dies erklärt sich vor allem aus dem Mangel an geeigneten Darstellungsverfahren.

Die „Alkalisalzmethode“, sonst einfachster Weg zur Knüpfung von VIb-Element-Metall-Bindungen^[8,9], führte bisher – sieht man von einer Ausnahme^[7] ab – aus unterschiedlichen Gründen nicht zu den erwarteten Produkten^[9-11].

Wir haben gefunden, daß dieses Verfahren jedoch dann modifiziert anwendbar ist, wenn man die thermische Instabilität der herzustellenden Verbindungen sowie deren ausgeprägte Zerfallsneigung in polaren Lösungsmitteln berücksichtigt. So lassen sich schon befriedigende Ausbeuten (40–90%) erzielen, wenn man Halogensilan und Alkalimetall-Metall in Cyclohexan oder Methylcyclohexan umsetzt, z. B.:



Zusammensetzung sowie Struktur der in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie (drei starke Carbonylvalenzschwingungen) eindeutig gesichert. In den Massenspektren (70 eV) erscheint in allen Fällen das Molekülion^[12].

Die Komplexe (I)–(II) sind bei Raumtemperatur farblos bis blaß-gelbe, sehr lichtempfindliche Kristalle. Sie

Tabelle 1. Eigenschaften der Komplexverbindungen (I)–(II) vom Typ $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M-R}$.

| Reaktand | M | R | Produkt | Nr. | Fp [°C] | Subl. [°C] [b] |
|--------------------------------------|----|------------------------------------|------------------------------------|------|-------------|----------------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ | Mo | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | (1) | 80 [a] | [c] |
| | W | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | (2) | 90–92 [a] | [c] |
| $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ | Mo | $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ | $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ | (3) | 26–27 | [c] |
| | W | $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ | $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ | (4) | 31–32 | 85–87 |
| CH_3SiCl_3 | W | SiCH_3Cl_2 | SiCH_3Cl_2 | (5) | 86–87 | 65 |
| HSiCl_3 | Mo | SiHCl_2 | SiHCl_2 | (6) | 80–81 [a] | 65–67 [c] |
| | W | SiHCl_2 | SiHCl_2 | (7) | 87–88 | 83–85 |
| SiCl_4 | Mo | SiCl_3 | SiCl_3 | (8) | 102–104 [a] | 78–80 [c] |
| | W | SiCl_3 | SiCl_3 | (9) | 142–143 | 100–103 |
| SiBr_4 | Mo | SiBr_3 | SiBr_3 | (10) | 107–110 | [c] |
| | W | SiBr_3 | SiBr_3 | (11) | 140 (Zers.) | 133–135 |

[a] Schmelzpunkt schlecht reproduzierbar, da beim Aufheizen bereits teilweiser Zerfall des Komplexes eintritt.

[b] Sublimation bei 10^{-2} Torr.

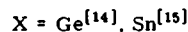
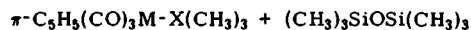
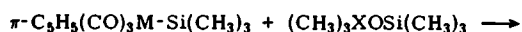
[c] Ausfrieren aus Pentan bei -78°C .

zeigen in Lösung, außer in Cyclohexan, Methylcyclohexan und Pentan, starke Tendenz zur Zersetzung. Diese Eigenschaft ist stark abhängig von der Natur des Metallatoms (M(Mo > W)) und der Substituenten am Silicium:



Die Tatsache, daß beim Zerfall Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3\text{M-M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ gefunden werden, weist auf eine im Vergleich mit den Co-, Fe- und Mn-Analogen gesteigerte Reaktivität der Metall-Silicium-Bindung hin.

Dies zeigt sich auch beim glatten Austausch der Trimethylsilylgruppe in Reaktionen mit Heterosiloxanen^[13].



Hierbei kommt noch die hohe Bildungstendenz der Siloxan-gruppierung als zusätzliche Triebkraft der Reaktion^[16] zur Geltung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 1.1 g (4.1 mmol) $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]$ in 40 ml Cyclohexan gibt man das Halogensilan in 3–5fachem Überschuß (12–20 mmol). Nach 15–45stündigem Rühren im verschlossenen Gefäß bei 25°C wird Unlösliches aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das Filtrat am Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird mit Pentan extrahiert; aus dieser Lösung läßt sich der Silyl-Komplex durch Ausfrieren (-78°C) rein erhalten.

Eingegangen am 28. Dezember 1971 [Z 590]

[*] Dr. W. Malisch [**], Prof. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. M. Kuhn
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr

[**] Korrespondenzautor.

[1] L. H. Sommer, Pure Appl. Chem. 19, 525 (1969).

[2] A. D. Berry u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 601 (1969).

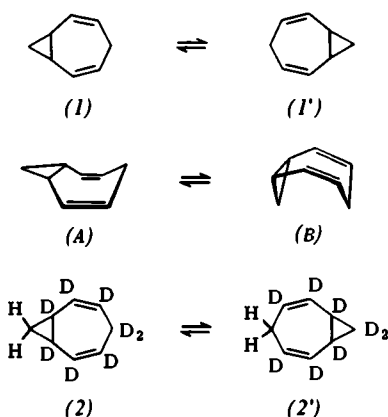
[3] Y. L. Baay u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 8, 987 (1969).

- [4] M. A. Nasta u. A. G. MacDiarmid, *J. Organometal. Chem.* 18, P 11 (1969).
 [5] W. Jetz u. W. A. G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2773 (1967).
 [6] D. J. Cardin, S. A. Keppie, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, *Chem. Commun.* 1967, 1035; D. J. Cardin, S. A. Keppie u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2594.
 [7] A. P. Hagen, C. R. Higgins u. P. J. Russo, *Inorg. Chem.* 10, 1657 (1971).
 [8] H. R. H. Patil u. W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* 5, 1401 (1966).
 [9] D. J. Cardin, S. A. Keppie u. M. F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 4, 365 (1968).
 [10] R. B. King, K. H. Pannel, C. R. Bennett u. M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.* 19, 327 (1969).
 [11] R. B. King, *Accounts Chem. Res.* 3, 424 (1970).
 [12] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren.
 [13] Ein Teil der Substanz wird dem Ligandenaustausch durch Zersfallsreaktion entzogen.
 [14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 201 (1965).
 [15] H. Schmidbaur u. H. Hussek, *J. Organometal. Chem.* 1, 244 (1964).
 [16] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 3545 (1968).

Kinetik der Homotropiliden-Valenztautomerie^[**]

Von Harald Günther, Josef Bernd Pawliczek,
Joachim Ulmen und Wolfram Grimme^[*]

Die Möglichkeit, fluktuierende Systeme NMR-spektroskopisch nachzuweisen, wurde zum ersten Mal beim Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3,4-Homotropiliden) (1) eindrucksvoll demonstriert^[1]. Eine kinetische Untersuchung dieser Umlagerung, der ein Konformations-Gleichgewicht [(A) ⇌ (B)] vorgelagert ist^[1,2], stand bisher jedoch noch aus, da das Spinsystem von (1) (10H) für eine exakte NMR-Linienform-Analyse zu kompliziert ist.



Wir haben deshalb das Gemisch der Octadeuterio-bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene (2) ⇌ (2') mit jeweils einer Dihydro-methylengruppe synthetisiert^[3] und die Daten der Umlagerung (2) ⇌ (2') zwischen -65 und 102°C aus der temperaturabhängigen Linienform des ¹H-NMR-Spektrums (Lösungsmittel [D₈]-Toluol, Meßfrequenz 100 MHz, innerer Standard Benzol) erstmals abgeleitet.

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dr. J. B. Pawliczek, Dipl.-Chem. J. Ulmen und Prof. Dr. W. Grimme
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln, Zulpicher Straße 47

[**] Die Förderung dieser Arbeit durch das Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankbar anerkannt.

Unter H{D}-Entkopplung beobachtet man im Bereich des langsamen Austauschs (-65°C) für (2) ⇌ (2') zwei AB-Systeme ($\nu_a = 620.6_4$, $\nu_b = 685.4_8$ und $J = 2.6_7$ Hz sowie $\nu'_a = 424.0_5$, $\nu'_b = 474.9_6$ und $J = 20.6_3$ Hz), die den CH₂-Gruppen in der Form (2) bzw. (2') zugeordnet werden müssen (Abb. 1).

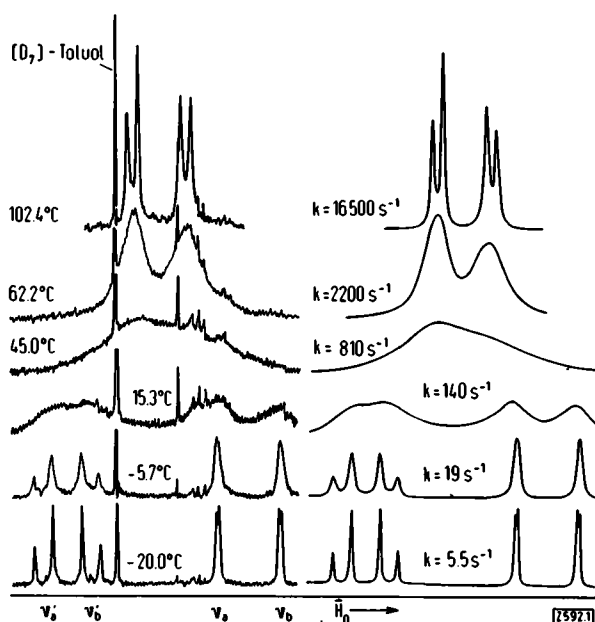


Abb. 1. Temperaturabhängige experimentelle (links) und theoretische (rechts) ¹H-NMR-Spektren der Methylenprotonen in (2) ⇌ (2') unter H{D}-Entkopplung; unterhalb ν_a Signale unvollständig deuterierter Anteile.

Temperaturerhöhung führt zu Linienverbreiterung, Koaleszenz (ca. 35°C) und schließlich im Bereich des schnellen Austauschs (>40°C) zu einem Mittelwertsspektrum: $\bar{\nu}_a = 523.0_4$, $\bar{\nu}_b = 582.2_2$ und $\bar{J} = 11.4_9$ Hz. Die Integration des Tieftemperatur-Spektrums ergab für (2) und (2') verschiedene Konzentrationen: K (-35°C) ≈ 0.9 . Ein ähnlicher Isotopeneffekt, nämlich daß Wasserstoff in Konkurrenz mit Deuterium die Cyclopropyl- vor der Allylposition bevorzugt, wurde kürzlich bei Barbaralon^[4] und bei Octadeuterio-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien^[3] beobachtet.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k wurde die temperaturabhängige Linienform des Spektrums quantenmechanisch^[5] für den Austauschprozeß $AB \rightleftharpoons A'B'$ berechnet (Abb. 1). Die Änderungen der spektralen Parameter^[6] sowie der Molenbrüche wurden dabei berücksichtigt. Mit 20 Meßpunkten erhielten wir als beste Arrhenius-Gleichung für die Reaktion (2') → (2) die Beziehung

$$k = 10^{11.5 \pm 0.1} \exp[-(12450 \pm 220)/RT] \text{ s}^{-1}$$

und aus einem $\log(k/T)/(1/T)$ -Diagramm die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 11.8 \pm 0.2$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -8.0 \pm 0.3$ Clausius. Für 1,3,4,6-Tetramethyl-3,4-homotropiliden wurde früher ΔG^\ddagger (0°C) = 13.6 kcal/mol abgeschätzt^[2]. Aus der Temperaturabhängigkeit der K-Werte ergibt sich nach van't Hoff $\Delta H^0 = 240 \pm 25$ cal/mol zugunsten von (2).

Unsere Ergebnisse ermöglichen es nun auch zu entscheiden, ob die Umlagerung (1) ⇌ (1') über einen transoiden oder cisoiden Übergangszustand^[1] abläuft. Mit den ermittelten ³J_{H,D}-Daten konnten wir die Protonenzuordnun-