

Tabelle 1. ^1H -NMR- [a] und IR-Daten [b] der Antimon-Übergangsmetallkomplexe (3), (5a), (6a) und (6b) [c].

	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$ [ppm]	ν_{CO} [cm^{-1}]							δ_{F} [ppm] [d]
(3)	4.55 (s)	2017 sst	1985 st	1979 Sch	1971 m	1944 sst			
(5a)	4.50 (s)	2054 m	2021 st	2007 st	1981 st	1965 st	1935 Sch	1926 sst, br	233
(6a)	4.77 (s)	2042 st	2008 sst	1994 sst	1988 Sch	1964 m	1951 m	1914 sst, br	
(6b)	4.73 (s)	2052 st	2010 st	1994 sst	1987 Sch	1964 m	1950 m	1914 sst	1900 Sch

[a] C_6D_6 ; Werte rel. TMS int.

[b] 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten: (3) C_6H_{12} ; (5a), (6a), (6b) THF.

[c] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[d] THF; Werte zu höherer Feldstärke bezogen auf CFCl_3 ext.

und in der Siedehitze von Unlöslichem befreit. Aus dem Filtrat ist der Vierkernkomplex (6a) nach zweimaligem Umkristallisieren (Benzol) rein isolierbar. Ausbeute: 0.47 g (68.3 %).

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 1. Juni 1976 [Z 511]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 34822-76-9 / (2): 59090-85-6 / (3): 60260-25-5 / (4a): 60260-24-4 / (4b): 60260-23-3 / (5a): 60260-22-2 / (6a): 60260-21-1 / (6b): 60270-31-7 / SbBr_3 : 7789-61-9 / $\text{Na}[\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]$: 12152-20-4 / SbF_5 : 7783-56-4 / THF- $\text{Cr}(\text{CO})_5$: 15038-41-2 / THF- $\text{W}(\text{CO})_5$: 36477-75-5.

[1] Übergangsmetall-substituierte 5B-Elementsysteme, 13. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 12. Mitteilung: W. Malisch, P. Panster u. R. Alsmann, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

[3] W. Malisch u. M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 85 (1974); W. Malisch u. P. Panster, J. Organomet. Chem. 99, 421 (1975); Chem. Ber. 108, 700 (1975).

[4] Vgl. W. Malisch u. P. Panster, VII. Int. Conf. Organomet. Chem., Venedig 1975, Abstr. Pap., S. 174.

[5] A. S. Foust u. L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 92, 7337 (1970); A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor u. G. Natile, J. Organomet. Chem. 107, 235 (1976); A. Vizi-Orosz, ibid. 111, 61 (1976).

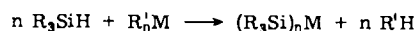
[6] P. Panster u. W. Malisch, Chem. Ber. 109, 692 (1976).

[7] P. Panster u. W. Malisch, Chem. Ber. 109, 2112 (1976).

Bis(tri-tert-butylsilyl)cadmium: Die erste in Substanz isolierte Silylcadmiumverbindung^[**]

Von Lutz Rösch und Hartwig Müller^[*]

Frühere Untersuchungen^[1] zur Synthese von Silylmetallverbindungen nach



R = Et, Ph; R' = Et, Ph, tBu

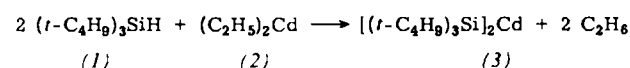
M = Hauptgruppenmetall

haben gezeigt, daß diese „Hydridreaktion“ erst unter wenig schonenden Bedingungen in erwarteter Weise abläuft. Von besonderem Nachteil war bisher, daß viele der so dargestellten Silylmetallverbindungen nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert, sondern nur anhand von Folgereaktionen nachgewiesen werden konnten – z. B. auch die einzige bekannte Organosilylcadmiumverbindung, Bis(triethylsilyl)cadmium^[2].

Sollte für den Ablauf der Reaktion tatsächlich eine Hydrid-Übertragung bestimmend sein, so kommt der Polarisierung des Silanwasserstoffs entscheidende Bedeutung zu; Tri-tert-bu-

tylsilan^[3] (niedrige Si-H-Valenzschwingungsfrequenz bei 2080 cm^{-1} , kleine $^1\text{J}(^1\text{H}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante von 179.7 Hz und Chemische Verschiebung von 3.39 ppm rel. TMS) sollte daher ein besonders wirksames Silylierungsreagens sein.

Wir fanden, daß Tri-tert-butylsilan (1) mit Diethylcadmium (2) im Molverhältnis 2:1 schon bei 90°C unter Abspaltung von Ethan reagiert:



Im Verlauf der Umsetzung wird das zunächst flüssige Gemisch von (1) und (2) fest, es bilden sich farblose Kristalle. Das durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigte Produkt wurde durch spektroskopische Untersuchung sowie Elementaranalyse als Bis(tri-tert-butylsilyl)cadmium (3) identifiziert.

Im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz; rel. C_6H_6 int.) von (3) erscheint nur ein Signal bei 1.33 ppm (umgerechnet auf TMS), das erwartungsgemäß keine Kopplungen mit Cadmium (^{111}Cd , I = 1/2, rel. Häufigkeit 12.86 %; ^{113}Cd , I = 1/2, 12.34 %) zeigt. Hingegen weist das ^{13}C -NMR-Spektrum (20 MHz; rel. C_6D_6 int.) zwei Signale bei 95.06 und 102.58 ppm auf, die beide von Kopplungssatelliten flankiert sind [$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{111/113}\text{Cd}) = 31 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{111/113}\text{Cd}) = 11.4 \text{ Hz}$]. Im IR-Spektrum (Lösung in Nujol, CsI-Platten) beobachtet man keine Si-H-Valenzschwingung.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (Schutzgas Ar). Die Ausgangsverbindungen (1) und (2) wurden nach bekannten Verfahren hergestellt^[4]. In einem 25ml-Kolben mit Argonzuleitung und einem Rückflußkühler, der über einen Blasenähler mit einer Gasbürette verbunden war, wurden 7.5 mmol (1) und 3.75 mmol (2) vereinigt. Beim Erhitzen auf 90°C entwichen innerhalb von 24 h 156 ml Gas (IR: C_2H_6 ; ca. 86 %). Unverbrauchtes (1) ließ sich bei 60°C/2.5 · 10⁻⁵ mbar abziehen. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Wir erhielten so (3) als leicht gelbliche, bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit grünschwarz werdende Kristalle, Fp ca. 140°C (Zers.).

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 513]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18159-55-2 / (2): 592-02-9 / (3): 60349-27-1 / ^{13}C : 14762-74-4.

[1] N. S. Vyazankin, Organomet. Chem. Rev. A 3, 323 (1968); N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, G. A. Razuvaev u. E. A. Arkhangelskaya, Zh. Obshch. Khim. 38, 1803 (1968); R. A. Jackson, Chem. Commun. 1966, 827.

[2] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev u. V. T. Bychkov, Zh. Obshch. Khim. 35, 395 (1965).

[3] M. P. Doyle u. C. T. West, J. Am. Chem. Soc. 97, 3777 (1975).

[4] a) M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975); b) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/2a. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973, S. 868.

[*] Dr. L. Rösch und Dipl.-Chem. H. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. R. Zeisberg, Institut für Organische Chemie der TU Berlin, für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.