

Arbeitsvorschrift

(2): Zur Lösung von 17.4 g (41.8 mmol) (1)^[2] in möglichst wenig CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung langsam 18.4 g (83.6 mmol) mit gleicher Menge CH_2Cl_2 verdünntes Ph_2PCl getropft. Nach 2 h wird das ausgefallene Trichlordiphenylphosphoran abgesaugt (10 g = 34 mmol = 82 %), der in Lösung verbleibende Rest mit 1,2-Epoxybutan zerstört. Man engt im Vakuum ein und löst den trockenen Rückstand in CH_3CN . Unter Röhren wird bis zur schwachen Trübung Ether hinzugegeben; die Fällung ist nach 30 min vollständig. Man filtriert, wäscht mit Ether und trocknet im Vakuum bei 40°C. Ausbeute: 16.8 g (71 %) (2), $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$: Multiplett bei $\delta = 7.4$ bis 8.0 ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: zwei Doublets bei $\delta = -23.63$ und +61.63 ppm; $J(\text{P},\text{P}) = 42.5$ Hz.

(4): Zu 8.5 g (15 mmol) (2) in CH_2Cl_2 gibt man auf einmal 4.3 g (15 mmol) festes Trimorpholinophosphoran und röhrt die Mischung 10 bis 20 min bei Raumtemperatur. Bei 40°C dampft man bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Benzol auf und filtriert. Der Filterrückstand wird nun mit CH_2Cl_2 gerührt, dabei geht $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_3\text{PCl}_2$ in Lösung. Zurück bleibt ein weißer Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wird. Nach dem Waschen mit CH_2Cl_2 wird bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 5.8 g (79 %) (4), $\text{Fp} = 385^\circ\text{C}$. – Läßt man auf die Lösung von (4) in CH_2Cl_2 Brom einwirken, so entsteht quantitativ (5), $\text{Zp} = 365^\circ\text{C}$. $^{31}\text{P-NMR}$: Zwei Triplets bei $\delta = 14.44$ und 33.64 ppm; $J(\text{P},\text{P}) = 7.35$ Hz.

Eingegangen am 14. März 1977 [Z 696]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 57557-88-7 / (2) (ionische Form): 62414-93-1 /
(2) (kovalente Form): 62337-52-4 / (3): 62337-54-6 / (4): 62337-53-5 /
(5): 62414-92-0 / Ph_2PCl : 1079-66-9 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] 7. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 6. Mitteilung: R. Appel, W. Morbach, Angew. Chem. 89, 203 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 180 (1977).
- [2] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).
- [3] R. Appel, H. Veltmann, Tetrahedron Lett. 1976, 399; R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann, Angew. Chem. 88, 340 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 315 (1976); R. Appel, G. Erbelding, noch unveröffentlicht.
- [4] A. P. Mironenko, S. B. Stepina, V. E. Plyushchev, L. A. Zотова, Zh. Neorg. Khim. 1968, 2838; A. P. Mironenko, L. H. Kulikova, J. J. Alekseeva, S. B. Stepina, V. E. Plyushchev, L. J. Pokroskaya, ibid. 1974, 3272.
- [5] Für die Aufnahme des Spektrums danken wir Prof. Dr. H. D. Beckey und Dr. H. R. Schulten, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Bonn.

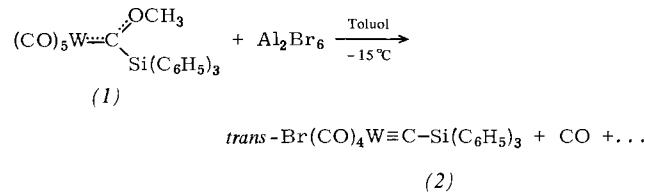
Triphenylsilylcarbin-Komplexe des Wolframs^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Hollfelder, Peter Friedrich, Fritz Roland Kreißl und Gottfried Huttner^[*]

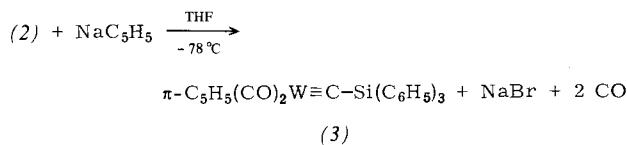
Nach *trans*-Bromotetracarbonyl-diethylaminocarbin-wolfram^[2] mit einem elektronenschiebenden Substituenten am Carbin-C-Atom stellen wir nun *trans*-Bromotetracarbonyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (2) und Dicarbonylcyclopentadienyl-triphenylsilylcarbin-wolfram (3) als erste Carbinkomplexe mit einem elektronenziehenden Heteroatom vor^[3].

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl-methoxy(triphenylsilyl)carben-wolfram (1)^[4] mit Aluminiumbromid unter schonenden Bedingungen erhält man (2) in elfenbeinfarbenen, diamagnetischen Kristallen, die sich gut in Dichlormethan und nur mäßig in *n*-Pentan lösen.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. H. Hollfelder, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dr. F. R. Kreißl, Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2



Mit Natriumcyclopentadienid reagiert (2) in Tetrahydrofuran unter CO-Entwicklung und Farbvertiefung zu (3), dessen orange, diamagnetische Kristalle in Ether und Dichlormethan gut löslich sind.



Die IR-Spektren von (2) und (3) (in CH_2Cl_2 ; cm^{-1}) zeigen im vCO-Bereich die zu erwartenden Absorptionen (2132 s, 2052 sst bzw. 2003 st, 1926 sst). – Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton, -30°C) beobachtet man für (2) ein Multiplett bei $\delta = 7.55$ ppm, das der Triphenylsilylgruppe zuzuordnen ist; für (3) erscheint das entsprechende Signal bei $\delta = 7.53$ ppm und zusätzlich ein Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei $\delta = 5.89$ ppm (Intensitätsverhältnis 15:5). – In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexe (Tabelle 1) fällt die relativ starke Entschirmung des Carbinkohlenstoffs auf, dessen Signal im Vergleich zu Aryl- oder Alkylcarbinkomplexen des Wolframs^[5] beträchtlich paramagnetisch verschoben ist.

Tabelle 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbinkomplexe (2) und (3) in CD_2Cl_2 ; δ -Werte in ppm, rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm.

| $\text{W}\equiv\text{C}$ | CO | C_6H_5 | C_5H_5 | Meßtemp. [°C] | |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------------|
| (2) | 337.14 (146.5) [a] | 192.57 (131.8) [a] | 135.72 130.75 | 131.73 128.60 | -40 |
| (3) | 354.29 (178.2) [a] | 222.24 (202.6) [a] | 135.93 130.00 | 134.32 128.27 | 92.56 -20 |

[a] $^1\text{J}(\text{W}-^{13}\text{C})$ in Hz für Satelliten.

Obschon die spektroskopischen Daten beweisen, daß (3) prinzipiell die gleiche Struktur hat, wie sie für andere Cyclopentadienyldicarbonylwolfram-Carbinkomplexe bereits röntgenographisch gesichert worden war^[6], sollte die Röntgen-Strukturanalyse von (3)^[7] klären, ob der Triphenylsilylsubstituent einen erkennbaren Einfluß auf die $\text{W}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge hat (Abb. 1).

Der für (3) erwartete pseudooktaedrische Bau wurde bestätigt. Der $\text{W}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstand ist mit 181(2) pm ebenso groß wie in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WC-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (4) (182(2) pm^[6a]); der Austausch der *p*-Tolylgruppe in (4) gegen die Triphenylsilylgruppe in (3) hat offenbar keine Änderung der $\text{W}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge zur Folge. Wie in (4) ist die zentrale Gruppierung $\text{W}\equiv\text{C}-\text{R}$ annähernd linear (176(1) $^\circ$). Innerhalb der Fehlergrenzen sind alle vier SiC-Bindungen in (3) gleich lang. Gegenüber einer $\text{C}_{\text{sp}}-\text{Si}$ -Einfachbindung (181 pm^[8]) erscheint die $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Si}$ -Bindungslänge mit 187(2) pm etwas aufgeweitet; der Effekt ist allerdings bei weitem nicht so deutlich wie in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})(\text{SiPh}_3)]$ ^[4], für das ein $\text{C}_{\text{sp}}-\text{Si}$ -Abstand von 200(2) pm gefunden wurde.

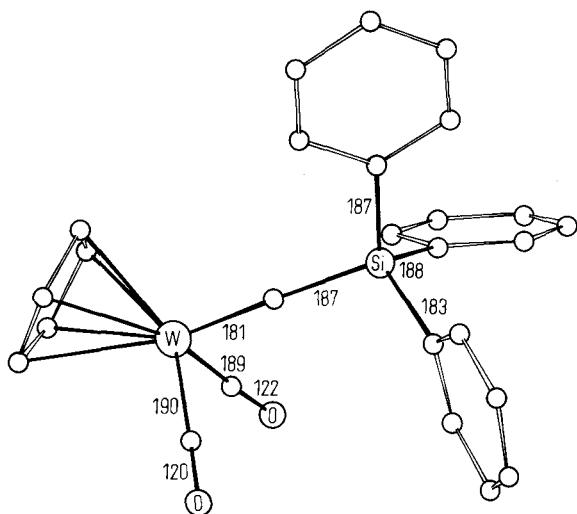


Abb. 1. Molekülstruktur von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C—Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (3).

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten (Na , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

(2): Zu 1.57 g (2.5 mmol) (1) in 30 ml Toluol gibt man bei -78°C unter Röhren Al_2Br_6 im Überschuss. Beim Erwärmen auf -15°C tritt CO-Entwicklung und ein langsamer Farbumschlag von dunkelrot nach gelb ein. Nach 30 min gibt man bei -100°C 5 ml Methanol zu. Das orange Reaktionsgemisch wird dann bei -30°C bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit möglichst wenig CH_2Cl_2 (-50°C) aufgenommen und bei -50°C an Kieselgel chromatographiert (Säule: $l=15$, $d=2.5$ cm). Aus der orangen Zone läßt sich nach Einen- gen auf 2 ml mit 50 ml Pentan bei -78°C ein feinkristalliner Niederschlag fällen. Man dekantiert, kristallisiert fünfmal bei -78°C aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:40) um und trocknet 2 d bei -30°C am Hochvakuum. Elfenbeinfarbene Kristalle, Zers. ab ca. 65°C ; Ausbeute 1.5 g (93%).

(3): Zu 2.25 g (3.5 mmol) (2) in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -78°C unter Röhren überschüssiges NaC_5H_5 ^[9], wobei sich das Gemisch unter CO-Entwicklung orangebraun färbt. Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes bei -30°C an Kieselgel (Säule: $l=25$, $d=2.5$ cm) in Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1). Die orange Zone wird aufgefangen und bei -30°C auf 2 ml eingeengt. Nach Zugabe von 50 ml Pentan fällt bei -78°C (3) feinkristallin aus. Man kristallisiert dreimal bei -78°C aus Ether/Pentan um und trocknet 2 d bei -20°C am Hochvakuum. Orange Kristalle, $\text{Fp}=103$ bis 104°C ; Ausbeute 1.1 g (55%).

Eingegangen am 8. März 1977 [Z 695]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62319-83-9 / (2): 62319-82-8 / (3): 62319-81-7 / Al_2Br_6 : 18898-34-5 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. 29. Mitteilung: [6b].
- [2] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus, E. Winkler, J. Organomet. Chem. 65, C 53 (1974).
- [3] Vgl. R. A. Andersen, A. L. Galer, G. Wilkinson, Angew. Chem. 88, 692 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 609 (1976). Der hier beschriebene Komplex enthält keinen endständigen, sp-hybridisierten Carbinliganden.
- [4] E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl, G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- [5] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1976).
- [6] a) E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck; b) G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, Isr. J. Chem., im Druck.

- [7] Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$; $a=2709.5$, $b=1011.5$, $c=1941.9$ pm, $\beta=120.09^\circ$; $Z=8$; 1350 unabhängige Beugungsdaten: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069$ pm), Graphit-Monochromator. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, $R_1=0.049$.
- [8] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 215, 221.
- [9] R. B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 64. Academic Press, New York 1965.

Darstellung von Cyclohexasilan, Si_6H_{12}

Von Edwin Hengge und Dieter Kovar^[*]

Nach der Entdeckung des ersten cyclischen Siliciumwasserstoffs Si_5H_{10} ^[1] ist es uns jetzt gelungen, das nächsthöhere Homologe Si_6H_{12} darzustellen und zu charakterisieren. Ausgehend von Dodecaphenylcyclohexasilan, das bereits von Kipping et al.^[2] aus Ph_2SiCl_2 durch Umsetzung mit Alkalimetall erhalten wurde, konnten wir mit AlCl_3/HCl alle Phenylgruppen abspalten und $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ isolieren^[3]. AlCl_3 war schon früher zu Si—Phenyl-Spaltungen bei einfachen Silanen herangezogen worden^[4]. Die nach unseren Untersuchungen elektrophile Spaltungsreaktion gelingt auch bei Phenylcyclosilanen ohne Öffnung des Ringes, während in Abwesenheit von AlCl_3 mit Halogenwasserstoffen unter Druck nur eine teilweise Abspaltung der Phenylgruppen erreicht wird^[5]. Arbeitstechnisch bringt die Verwendung von AlCl_3 den großen Vorteil, daß die Reaktion mit gasförmigem HCl abläuft und auf flüssiges HCl (Bombenrohr) verzichtet werden kann.

$\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ läßt sich mit reinem LiAlH_4 in Benzol/Ether glatt zum unsubstituierten Cyclohexasilan hydrieren. Si_6H_{12} ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wegen ihres geringeren Dampfdruckes ist die neue Verbindung leichter handhabbar als Si_5H_{10} . Zur Charakterisierung wurden $^1\text{H-NMR}$ -, IR-, Raman- und Massenspektren aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; in Benzol, TMS int.): ein Singulett bei $\tau=6.50$, $J_{\text{SiH}}=195$ Hz
 IR [cm^{-1}]: 330 s, 384 m (br), 519 s, 625 sst, 720 sst (br), 865 m, 892 sst, 904 sst, 2120 sst
 Raman [cm^{-1}]: 114 st (p), 350 sst (p), 379 s (p), 455 m, 476 ss (Sch), 517 ss (p), 625 s, 655 m, 736 ss (?), 893 m, 2128 sst (br, p)
 MS : Molekül-Ion bei $m/e=180$, übliche Isotopenverteilung durch ^{29}Si ; das Fragmentierungsmuster ergibt sich durch sukzessive Abspaltung von H und SiH_4

Unter Zugrundelegung einer Sesselform – ähnlich wie beim Cyclohexan – sollten sich im Raman-Spektrum 14 Linien zeigen ($6\text{A}_{1g}+8\text{E}_g$), die auch tatsächlich beobachtbar sind (vSiH ist dabei vierfach zu zählen). Im IR-Spektrum erwartet man 13 Schwingungen ($5\text{A}_{2u}+8\text{E}_u$), von denen 9 beobachtbar sind, wobei jedoch ebenfalls die SiH-Valenzschwingung mehrfach entartet ist; die Ringdeformationsschwingungen liegen außerhalb des Meßbereiches. Aus diesen Befunden sowie aus den Polarisationsmessungen ergibt sich eine hohe Wahrscheinlichkeit für die angenommene Konformation des Cyclohexasilans.

Arbeitsvorschrift

Zu 4 g (3.6 mmol) $\text{Si}_6\text{Ph}_{12}$ gibt man 200 ml Benzol und 1 g (7.5 mmol) AlCl_3 . In diese Suspension wird unter Röhren solange HCl eingeleitet, bis eine klare Lösung vorliegt. Vom AlCl_3 wird abfiltriert, und es werden 100 ml einer frisch bereite-

[*] Prof. Dr. E. Hengge, Dipl.-Ing. D. Kovar
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
 Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)