

R = CH<sub>3</sub>, L = PPh<sub>3</sub>

#### Arbeitsvorschrift

Zur eisgekühlten Lösung von 360 mg (1.29 mmol) (1)<sup>[1]</sup> in 3 ml wasserfreiem Benzol lässt man innerhalb 5 min unter Röhren eine Lösung von 960 mg (1.28 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) in 7 ml Benzol tropfen. Nach ca. 15 min bei Raumtemperatur engt man die Lösung im Ölumpenvakuum ein und lässt das Produkt im Eisschrank auskristallisieren. Die Kristalle werden mit wenig kaltem Benzol zweimal gewaschen und im Vakuum 30 min bei Raumtemperatur getrocknet: Ausbeute 1.04 g (70%) (2) · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Erneutes Umkristallisieren aus Benzol und 16 h Trocknen im Ölumpenvakuum ergibt 650 mg (47%) (2) · 1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Wäscht man diese Kristalle zweimal mit Pentan, so erhält man nach mehrstündigem Trocknen benzolfreies (2), Fp = 147–149 °C (Zers.).

eingegangen am 5. Juli,  
ergänzt am 16. Oktober 1979 [Z 353]

- [1] O. J. Scherer, N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974).
- [2] O. J. Scherer, N. T. Kulbach, W. Gläbel, Z. Naturforsch. B 33, 652 (1978).
- [3] Zusammensetzung durch C,H,N-Analyse, Massenspektrum und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan gesichert. – Milde Hydrolyse von (2) ergibt die entsprechende siliciumfreie Pt-π-Verbindung mit dem in nicht koordiniertem Zustand unbekannten monomeren Metathiophosphorsäure-Derivat rBuNH – P(S)=NrBu.
- [4] Unter langsamer teilweiser Zersetzung.
- [5] Eine Rotationsbehinderung um die Si – N- oder/und P – N-Bindung bei (a) ergäbe nur bei bestimmten Konformationen das gefundene Tief temperatur Aufspaltungs muster. Bei Versuchen, das <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von (2) aufzunehmen, konnten wir bisher bei 20 und –110 °C im δ-Bereich von ca. –150 bis +150 kein Signal beobachten. (1) (20 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.); δ = 8.87 (d), <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 1.8 Hz.
- [6] Dadurch wird die für den η<sup>2</sup>-CS<sub>2</sub>-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CS<sub>2</sub>) vorgeschlagene Zuordnung (größere Pt-Pkopplungskonstante des zum S-Atom trans-ständigen P-Atoms) erhärtet: vgl. R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 144, 239 (1978).
- [7] Vorläufige Daten: Raumgruppe P1, a = 10.99, b = 13.72, c = 22.38 Å, α = 72.5, β = 78.1, γ = 69.7°, Z = 2; R = 0.04. Einige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1) – S 207, P(1) – Pt 229, Pt – S 238, P(2) – Pt 239, P(3) – Pt 225, P(1) = N 157, P(1) – N 168; Pt – P(1) S 65.9, P(1) – S – Pt 61.3, P(1) – Pt – S 52.8, P(1) – Pt – P(3) 108.4, P(2) – Pt – P(3) 103.5, P(2) – Pt – S 95.8, Winkelsumme an Pt = 360.5, N – P(1) – N 99.7; P(2) trans zu P(1), P(3) trans zu S (vgl. Tabelle 1). Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay, Dr. G. Wolmershäuser, Mülheim, danken wir für die Strukturbestimmung.

#### Stabile Vinylketene durch metallkomplex-induzierte Olefinierung und Carbonylierung von Alkinen<sup>[\*\*]</sup>

Von Karl Heinz Dötz<sup>[\*]</sup>

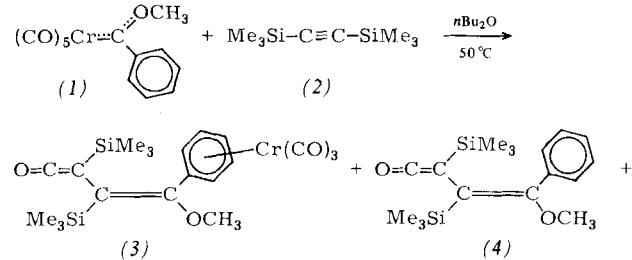
Bei der elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclobutenonen werden Vinylketene als Zwischenstufen postuliert<sup>[1]</sup>. Sie

[\*] Dr. K. H. Dötz  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Vinylketene, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

haben sich jedoch bisher einer Isolierung und somit detaillierten Charakterisierung entzogen<sup>[2]</sup>. Unsere Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Carbonyl-Carben-Komplexen gegenüber Alkinen<sup>[3]</sup> eröffneten nun einen Zugang zu Vinylketenen, die auch bei Normalbedingungen stabil und handhabbar sind.

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom (1) reagiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (2) beim Erwärmen in Dibutylether zu Tricarbonyl[4-methoxy-4-phenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadienon]chrom (3); daneben lässt sich auch das metallfreie Vinylketen-Derivat (4) isolieren.



Die Produkte zeigen im IR-Spektrum<sup>[4a]</sup> ν(C=O)-Absorptionen bei 2089 [neben ν(Cr=C=O): 1980, 1917] für (3) bzw. 2090 cm<sup>-1</sup> für (4) sowie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>[4b]</sup> Signale bei δ = 180.4 und 18.3 bzw. 183.1 und 18.0, die jeweils den Ketenkohlenstoffatomen C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> zuzuordnen sind<sup>[5]</sup>. Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> eines aus Ether/Pentan (1:10) gewonnenen Einkristalls von (3) ergab, hat das Vinylketen s-trans-Konformation und (bezüglich der olefinischen C=C-Bindung) Z-Konfiguration. Darüber hinaus ist, wie schon aus den IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren für den gelösten Zustand hervorgeht, aufgrund der Atomabstände innerhalb des Dien-Strukturelements und der nahezu orthogonalen Anordnung von Olefin- und Ketenfunktion eine nennenswerte Konjugation auch im Kristall auszuschließen.

Vinylketene konnten bisher nur durch Koordination des Dien-Teils an Übergangsmetalle stabilisiert werden, wodurch sich jedoch ihre Eigenschaften beträchtlich ändern<sup>[7]</sup>. Charakteristische Reaktionsschritte zur Bildung der neuartigen Verbindungen (3) und (4) dürften die Einschiebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung, wobei ein Z-Styrylcarben-Komplex<sup>[8]</sup> entsteht, sowie die Carbonylierung des neuen Carbenkohlenstoffatoms sein. Diese Synthese des Vinylketens ist formal als Kopf-Schwanz-Addition eines Carben- und eines Carbonylliganden an das Alkin aufzufassen.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2.53 g (8.12 mmol) (1) in 20 ml Di-n-butylether wird unter N<sub>2</sub>-Schutz mit 1.90 ml (8.95 mmol) (2) 2 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 6 ml Dichlormethan/Pentan (1:1) aufgenommen und an Silicagel (Merck, Akt. 2–3) chromatographiert. Vor der roten Hauptzone lässt sich das nicht koordinierte Vinylketen (4) eluieren und als orangefarbene Flüssigkeit isolieren, die bei –30 °C erstarrt. Anschließend erhält man den Komplex (3), der sich aus Ether/Pentan (1:10) in roten Kristallen abscheidet. Ausbeuten: 1.92 g (52%) (3), Fp = 85 °C; 0.51 g (20%) (4).

eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 333]

- [1] H. Mayr, R. Huisgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 57.
- [2] Nachweis von Vinylketenen durch Tief temperatur-IR-Spektroskopie: O. L. Chapman, J. D. Lassila, J. Am. Chem. Soc. 90, 2449 (1968); D. Lemmer, H. Perst, Tetrahedron Lett. 1972, 2735; P. Schiess, P. Radimerski, Angew. Chem. 84, 345 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 288 (1972); Helv. Chim. Acta 57, 2583 (1974).
- [3] K. H. Dötz, R. Dietz, Chem. Ber. 111, 2517 (1978); zit. Lit.
- [4] a) In n-Octan; b) [D<sub>6</sub>]-Aceton, TMS int.

- [5] Vgl. J. Firl, W. Runge, Z. Naturforsch. B 29, 393 (1973).  
 [6] U. Schubert, K. H. Dötz, Cryst. Struct. Commun., im Druck.  
 [7] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 642 (1963); M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King, C.-K. Chu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 10; A. E. Hill, H. M. R. Hoffmann, ibid. 1972, 574; T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Tagegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, ibid. 1978, 252; P. Binger, B. Cetinkaya, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 159, 63 (1978).  
 [8] K. H. Dötz, Chem. Ber. 110, 78 (1977); H. Fischer, K. H. Dötz, ibid., im Druck.

## Homologe Reihe cyclischer Polysilane von $(Me_2Si)_5$ bis $(Me_2Si)_{35}$ <sup>[\*\*]</sup>

Von Lawrence F. Brough, Koichi Matsumura und Robert West<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclopolsilane interessieren wegen ihrer ungewöhnlichen, durch Elektronendelokalisation hervorgerufenen Eigenschaften<sup>[1]</sup> als Modellverbindungen für das Studium elektronischer Effekte in elementarem Silicium<sup>[6]</sup>. Substituierte vier- bis siebengliedrige Cyclosilane sind bekannt<sup>[7]</sup>;  $(Me_2Si)_8$  und  $(Me_2Si)_9$  wurden kürzlich bei der Reaktion von  $Me_2SiCl_2$  mit Lithium isoliert<sup>[8]</sup>. Wir berichten hier über eine Modifikation der Cyclopolsilansynthese aus  $Me_2SiCl_2$  und Na/K-Legierung, durch die sämtliche *Permethylcyclopolsilane*  $(Me_2Si)_n$  von  $n=5$  bis  $n=35$  erzeugt werden können.

Die übliche Synthese von  $(Me_2Si)_n$  aus  $Me_2SiCl_2$  und Na/K in Tetrahydrofuran (THF) führt neben dem Hauptprodukt  $(Me_2Si)_6$  zu etwa 10%  $(Me_2Si)_5$  und 2%  $(Me_2Si)_7$ <sup>[9]</sup>. Mittlere und große Silanringe entstehen nur, wenn  $Me_2SiCl_2$  langsam zu Na/K in siedendem THF gegeben wird. Bei einem typischen Experiment wurden 1200 ml wasserfreies THF und 185 ml (4.7 mol) Na/K in einem 5 l-Kolben mit wirkungsvollem Rückflußkühler unter Rühren erhitzt. 244 ml (2.0 mol)  $(CH_3)_2SiCl_2$  wurden innerhalb von 10 h eingetropft. Nach leichtem Abkühlen und Zusatz von 1200 ml Hexan wurde überschüssige Legierung durch vorsichtiges Zutropfen von ca. 100 ml Wasser zersetzt. Nach Zugabe von 1000 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, zur Entfernung von Polymer filtriert und mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der kristalline Rückstand durch Umkristallisieren (Ethanol/

THF 7:1) und fraktionierende Sublimation von der Hauptmenge  $(Me_2Si)_5$  und  $(Me_2Si)_6$  befreit. Der dadurch an mittleren und großen Ringen angereicherte Rückstand konnte durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt werden (Abb. 1).

Die Verbindungen wurden durch hochauflöste Massenspektren als  $(Me_2Si)_n$ -Oligomere identifiziert. Für  $n=8$  bis 19 und  $n=24$  lagen die Abweichungen zwischen berechnetem und gefundem Wert unter 3.5 ppm. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der HPLC-getrennten Verbindungen traten nur scharfe Singulets auf (Tabelle 1). Den höheren Fraktionen bis  $n=35$  wird die Cyclosilanstruktur auf der Basis der HPLC-Befunde zugeordnet.

Tabelle 1. Ausbeuten und  $^1H$ -NMR-Absorptionen der *Permethylcyclosilane*  $(Me_2Si)_n$ .

n	Ausb. [%] [a]	$\delta$	n	Ausb. [%] [a]	$\delta$
5	17.0	0.135	13	0.19	0.192
6	52.1	0.132	14	0.21	0.200
7	2.6	0.128	15	0.22	0.197
8	1.3	0.144	16	0.19	0.196
9	0.76	0.163	17	0.14	0.196
10	0.16	0.188	18	0.09	0.197
11	0.18	0.186	19	0.05	0.197
12	0.16	0.190	20-35	~0.15	—

[a]  $\pm 5\%$  für  $n=5$  bis 7,  $\pm 20\%$  für  $n=8$  bis 19. Ausbeuten für  $n>8$  wurden aus den HPLC-Peakflächen berechnet (UV-Detektion bei 254 nm, Molekulargewicht und Absorption berücksichtigt).

Die erwartete Abnahme der Ausbeuten mit zunehmender Ringgröße (Tabelle 1) wird von  $n=6$  bis 10 und oberhalb  $n=16$  gefunden. Zwischen  $n=10$  und  $n=16$  bleiben die Ausbeuten jedoch etwa gleich. Offenbar wird bei diesen Cyclosilanen wie bei analogen Cycloalkanen der erhöhte Entropiebedarf für die Bildung größerer Ringe durch die nachlassende sterische Abstoßung ausgeglichen. Abgesehen von den Cycloalkanen dürften die 31 *Permethylcyclosilane* die längste bekannte homologe Reihe cyclischer Verbindungen bilden.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 340]

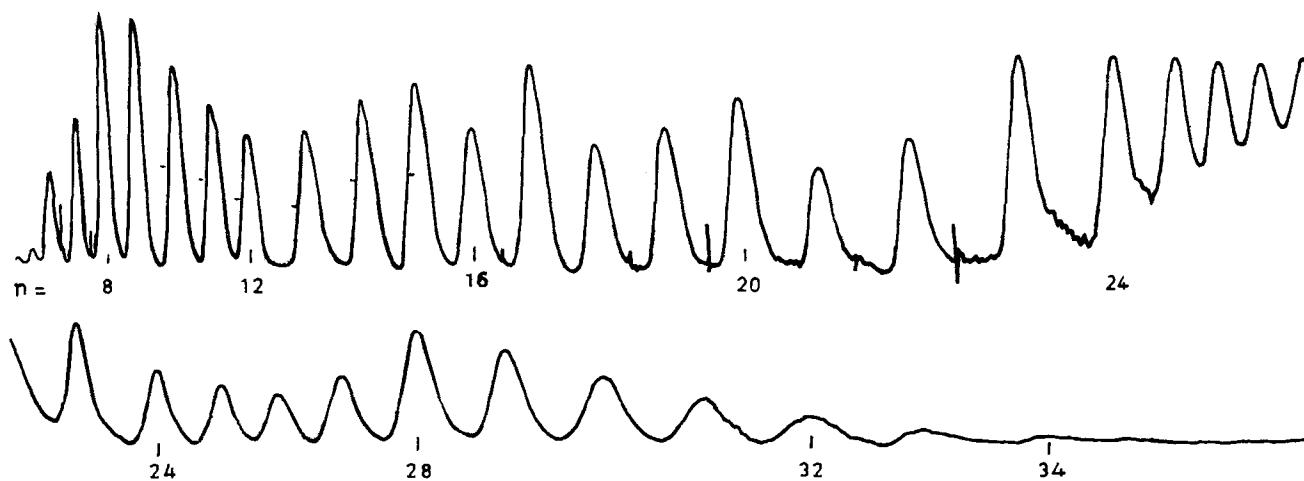


Abb. 1. Hochdruckflüssigkeitschromatogramm der *Permethylcyclosilane*  $(Me_2Si)_n$  (Methanol/THF auf Whatman-M9-Säule mit Partisil-10 ODS).

[\*] Prof. Dr. R. West, L. F. Brough, Dr. K. Matsumura  
Department of Chemistry, University of Wisconsin  
Madison, WI 53706 (USA)

[\*\*] Cyclische Polysilane, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. Air Force of Scientific Research unterstützt (Grant AF-AFOSR-78-3570). - 13. Mitteilung: [3].

[1] Cyclopolsilane bilden z. B. Radikalionen [2] und Radikalkationen mit delokalisiertem Elektron [3], vereinigen sich mit  $\pi$ -Aczeptoren zu CT-Komplexen [4] und wirken stark dirigierend bei weiterer Substitution [5].

[2] E. Carberry, R. West, G. E. Glass, J. Am. Chem. Soc. 91, 5446 (1969).

[3] H. Bock, W. Kaim, M. Kira, R. West, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

[4] V. F. Traven, R. West, J. Am. Chem. Soc. 95, 6824 (1973); H. Sakurai, M. Kira, T. Uchida, ibid. 95, 6826 (1973).