

- [10] Bei allen Berechnungen wurde eine Sesselkonformation des δ -Sultongruments als Startgeometrie eingegeben.
- [11] QCPE Nr. 353 in der Modifizierung von J. D. Bowden (Atlanta University) und G. S. Owen (Georgia State University). Die verwendete Version, die zusätzlich aktuelle Parameter für Schwefel enthielt (M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* 7 (1986) 140), wurde uns freundlicherweise von Professor E. U. Würthwein (Münster) zur Verfügung gestellt.
- [12] MMPII-Version 1.0 von K. E. Gilbert und J. J. Gajewski (Indiana University), Serena Software.
- [13] L. A. Van Royen, R. Mijnheer, P. J. De Clercq, *Tetrahedron* 41 (1985) 4667.

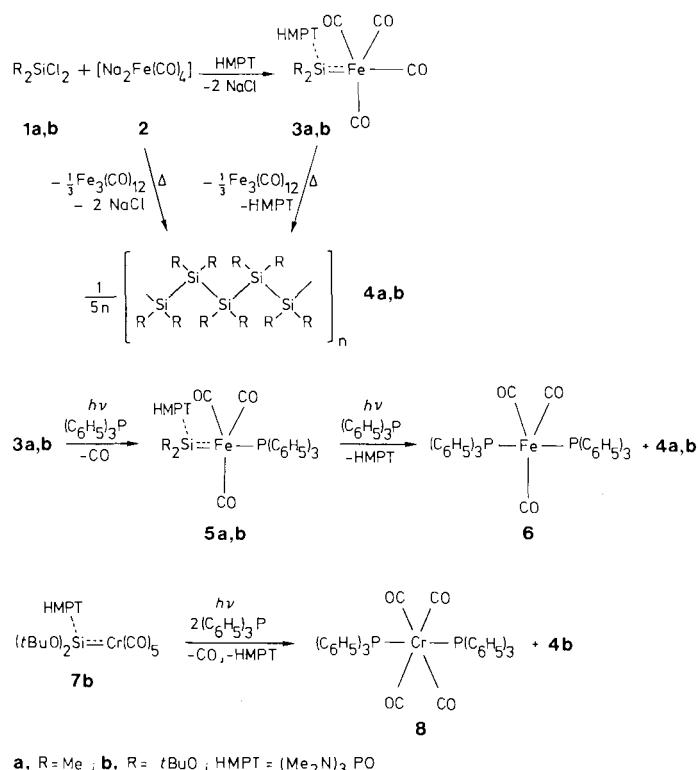
Nachweis von $[(OC)_4Fe=Si(CH_3)_2 \cdot (H_3C)_2N_3PO]$ als Zwischenstufe der Polysilanbildung aus $(H_3C)_2SiCl_2$ und $[Na_2Fe(CO)_4]^{**}$

Von Christian Zybill*, Dallas L. Wilkinson, Christian Leis und Gerhard Müller

Polysilane werden in zunehmendem Maße als Vorstufen für Halbleiter in der Elektronik und Optik, aber auch für keramische Werkstoffe eingesetzt^[1]. Für ihre Synthese gewinnt in jüngster Zeit – neben der Kupplung von Dichlorsilanen durch Natrium – vor allem die Umsetzung geeigneter Monomere in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen an Interesse. Beispielsweise lässt sich $C_6H_5SiH_3$ mit $Cp_2Zr(CH_3)_2$ katalytisch in Kettenpolymere mit Molekulargewichten von ca. 1500 umwandeln^[2-4]. Bisher blieb jedoch der Mechanismus der Polymerisationsreaktion umstritten. Dies gilt insbesondere für die Frage, ob koordinierte Silandiyle (Silylene) tatsächlich als reaktive Zwischenstufen eine Rolle spielen^[5].

Es gelang uns nun, im System **1a/2** einerseits Dimethylpolysilan **4a** zu erzeugen, andererseits durch Abspaltung mit HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) bei $-45^{\circ}C$ direkt den Silandiylkomplex **3a** nachzuweisen. **3a** wiederum lässt sich sowohl thermisch zu polymerem Dimethylsilan zersetzen als auch photochemisch schrittweise unter Polysilanbildung zum Bisphosphankomplex **6** umsetzen. Letztere Reaktion gelingt analog auch bei den *tert*-Butoxyverbindungen **3b** und **7b**. Die Polymerisationsprodukte wurden in allen Fällen spektroskopisch charakterisiert. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung einer thermisch aus **3a** erhaltenen Probe von Polydimethylsilan **4a** ergab $M_n = 550 \pm 10$.

3a ist eine Koordinationsverbindung von Dimethylsilandiyl, die vor allem hinsichtlich ihrer Reaktivität interessiert. **3a** wurde spektroskopisch (^{29}Si -NMR: $\delta = 92.4$) eingehend untersucht; die CO-Substituenten fluktuieren bei Raumtemperatur, und die Rotation um die Fe–Si-Bindung ist nicht eingeschränkt. Eine Röntgenstrukturanalyse^[6] an einem Einkristall von **3a** bestätigt die aus den IR-Daten ableitbare axiale Koordination des Silandiylliganden an das $Fe(CO)_4$ -Fragment (Abb. 1). Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die sich in ihrer Molekülstruktur nicht wesentlich unterscheiden. Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei das HMPT-Molekül nur locker (Si-O 1.731(4) bzw. 1.736(4) Å für die beiden kristallographisch unabhängigen



a, $R = Me$; **b**, $R = tBuO$; HMPT = $(Me_2N)_3PO$

Moleküle) über den Sauerstoff gebunden ist. Die Fe-Si-Bindungslänge beträgt 2.279(2)/2.292(2) Å (zum Vergleich: Si-O 1.730(3), Fe-Si 2.289(2) Å in **3b**^[5a]).

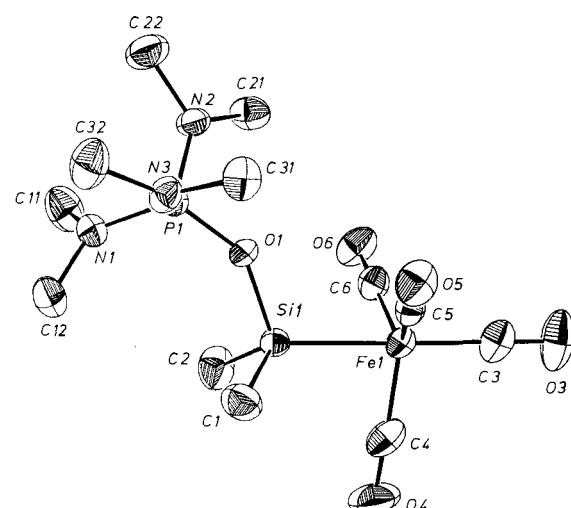


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **3a** im Kristall (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] für beide Moleküle: Fe-Si 2.279(2)/2.292(2), Si-O1 1.731(4)/1.736(4), Fe-C3 1.789(7)/1.782(7), Fe-C4 1.775(7)/1.743(7), Fe-C5 1.751(6)/1.762(7), Fe-C6 1.757(6)/1.743(6), Si-C1 1.871(6)/1.852(6), Si-C2 1.875(6)/1.862(6); Fe-Si-O1 110.4(1)/109.6(1), Fe-Si-C1 115.5(2)/116.8(2), Fe-Si-C2 115.4(2)/115.6(2), O1-Si-C1 103.8(2)/101.8(2), O1-Si-C2 102.7(2)/103.8(2), C1-Si-C2 107.7(3)/107.6(3).

Dies bedeutet, daß überraschenderweise der Austausch der Si-ständigen *t*BuO-Substituenten in **3b** gegen die Methylgruppen in **3a** keine wesentlichen strukturellen Unterschiede bei den $Fe(CO)_4$ -komplexierten Silandiylliganden hinsichtlich der Metall-Si-Bindungslänge bewirkt; **3a** weist aber eine deutlich stärkere Pyramidalisierung am Silanatom auf. Die vorgestellten Ergebnisse belegen, daß Silan-

* Dr. C. Zybill, Dr. D. L. Wilkinson [†], C. Leis, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Ständige Adresse:
Monash University, Clayton, Vic. (Australien)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch ein Stipendium der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (D. L. W.) gefördert. Wir danken Prof. H. Schmidbaur für die Unterstützung dieser Arbeit.

diylkomplexe im System **1a/2** Zwischenstufen der Polymerisation von $(CH_3)_2Si$ -Einheiten sein können. Detailfragen dieser sowohl thermisch als auch photochemisch initiierten Reaktion bleiben aber noch offen. Die derzeit diskutierten Metathese-analogen Mechanismen erscheinen zwar nach wie vor plausibel^[2-4], können aber nicht als vollständig bewiesen gelten^[7].

Experimentelles

3a: Zu 2.0 g (5.8 mmol) **2** · 1.5 Dioxan in 100 mL THF werden bei $-45^\circ C$ tropfenweise 0.75 g (5.8 mmol) **1a** gegeben, das von K_2CO_3 abdestilliert worden war. Nach Zufügen von 5 mL HMPT wird die Mischung weitere 2 h gerührt. Ausgefallenes NaCl wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Man löst den teeren Rückstand erneut in ca. 15 mL THF und läßt in der Kälte kristallisieren. **3a** kann auch durch Säulenchromatographie auf einer wassergekühlten Säule an Kieselgel gereinigt werden. Die Elution erfolgt mit THF, wobei die schnell wandernde, nahezu farblose Fraktion gesammelt wird; Ausbeute 0.72 g (40%).

3a: ^{29}Si -NMR (53.54 MHz, C_6D_6): $\delta = -92.4$ ($^2J(^{31}P, ^{29}Si) = 17.5$ Hz); 1H -NMR (270.17 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.77$ (s, 6 H, H_3C-Si), 1.90 (d, 18 H, $^3J(^{31}P, ^1H) = 4.6$ Hz, H_3C-N); ^{13}C -NMR (67.94 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.00$ (H_3C-Si), 26.39 (d, $^2J(^{31}P, ^{13}C) = 4.6$ Hz, H_3C-N), 218.87 (CO). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N). **3b:** siehe [5a, c].

4 aus **1** und **2**: 1.32 g (3.8 mmol) **2** · 1.5 Dioxan in 50 mL THF werden mit 5 mL **1a** bzw. **1b** versetzt und 1 h bis zum Sieden erhitzt. Der THF-Extrakt der Reaktionsmischung wird auf eine mit Florisil beschickte Chromatographiesäule gegeben (10 cm) und $Fe_3(CO)_{12}$ mit THF eluiert. Anschließend wird das Florisil mit THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lassen sich 121 mg **4a** bzw. 154 mg **4b** isolieren.

4a: ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -22$ (br.); 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.2$ (br.); IR (KBr): keine Si-O-Banden; MS (EI): Massen bis m/z 420 beobachtbar, Basispeak m/z 57; kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan: $M_n = 550 \pm 10$. Korrekte Elementaranalyse (C, H). **4b:** ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -91.2$ (br.); 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (br.).

4 aus **3**: 1 g **3** wird im Vakuum in 30 min auf $120^\circ C$ erhitzt und 10 min bei dieser Temperatur gelassen. Das Polysilan **4** wird in der Kälte mit THF extrahiert; Ausbeute 120 mg **4a** bzw. 80 mg **4b**.

5: Eine Lösung von 0.93 g (3 mmol) **3a** bzw. 1.54 g (3 mmol) **3b** in 100 mL THF wird in Gegenwart von 787 mg (3 mmol) $(C_6H_5)_3P$ in einem Photoreaktor 2 h bei $-70^\circ C$ mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum läßt sich **5a** bzw. **5b** quantitativ isolieren.

5a: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.7$ (d, 6 H, H_3C-Si), 2.5 (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10.5$ Hz, H_3C-N), 7.0–7.3 (br., 15 H, C_6H_5). **5b:** 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.7$ (s, 18 H, $tBuO$), 2.5 (d, $^3J(^{31}P, ^1H) = 10.5$ Hz, 18 H, HMPT), 7.0–7.3 (br., 15 H, C_6H_5); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 87.8$.

6: Weitere Bestrahlung von **5** im Photoreaktor bei $-40^\circ C$ in Gegenwart von $(C_6H_5)_3P$ (Molverhältnis 1 : 2) liefert den Phosphankomplex **6** und das Polysilan **4**, die, wie oben beschrieben, über Florisil getrennt werden können; Ausbeute 81%.

6: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.1$ (br., 18 H), 7.5–8.0 (m, 12 H); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 95.2$. Korrekte Elementaranalyse (C, H).

8: Die Synthese von **8** aus **7b** [5c] gelingt in Analogie zur Synthese von **6**; Ausbeute 79%.

8: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.1$ (br., 18 H), 7.5–8.0 (m, 12 H); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 79.6$. Korrekte Elementaranalyse (C, H).

Eingegangen am 15. August 1988 [Z 2926]

- [1] a) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7352; b) *The XXI Organosilicon Symposium*, Montreal, 3.–4. Juni 1988; c) R. D. Miller in [1b], Abstr. O 9; d) N. Matsumoto in [1b], Abstr. O 11; e) J. Maxka, T. Asuke, R. West in [1b], Abstr. P 26; f) R. J. Weagley, K. McGrane, M. Abkowitz, F. Knier, M. Stolka in [1b], Abstr. P 38; g) P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2342; h) Y. Nagai, H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, K. Kubota, H. Koike, Y. Naoi in [1b], Abstr. O 34; i) J. Dunogués in [1b], Abstr. O 5; j) R. M. Laine, K. A. Youngdahl, R. A. Kennish, T. R. Cronin in [1b], Abstr. P 51.

- [2] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **279** (1985) C 11.

- [3] K. A. Brown-Wensley in [1b], Abstr. O 27.

- [4] a) T. D. Tilley, J. Arnold, B. K. Campion, H. G. Woo, F. Elsner, R. H. Heyn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Third Chemical Congress of North America*, 5.–10. Juni 1988, Toronto, Abstr. INOR 62; b) J. Y. Corey, L. Chang, L. D. Lange in [1b], Abstr. P 27.

- [5] a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* **99** (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 669; b) D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5872; c) C. Zybill, G. Müller, *Organometallics* **7** (1988) 1368; d) C. Zybill, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 583; e) C. Zybill, G. Müller in [1b], Abstr. O 29.

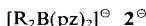
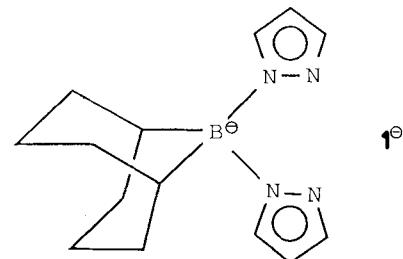
[6] Kristallstrukturuntersuchung von **3a**: $C_{12}H_{24}FeN_3O_5PSi$, $M_r = 405.249$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 8.353(1)$, $b = 16.079(3)$, $c = 30.445(4)$ Å, $\beta = 106.74(1)^\circ$, $V = 3915.7$ Å 3 , $\rho_{ber} = 1.375$ g cm $^{-3}$ für $Z = 8$, $\mu(Mo_K\alpha) = 9.3$ cm $^{-1}$, $T = -40^\circ C$. 9055 gemessene Reflexe, davon 6153 unabhängig ($R_{int} = 0.038$) und 4539 „beobachtet“ mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ (($\sin\theta/\lambda$) $_{max} = 0.572$ Å $^{-1}$, $\pm h$, $+l$, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, Syntex-P2₁, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86), $R(R_w) = 0.053$ (0.051) für 415 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, SHELX-76). $\Delta\rho_{fin}(\text{max/min}) = 0.44/-0.37$ e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53340, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] Ältere Arbeiten favorisieren für die katalytische Polymerisation von Ph_3Si mit Cp_ZrCl_2 einen Radikalmechanismus; siehe auch in: *ACS-Monogr.* **360** (1988) („Inorganic and Organometallic Polymers“).

Bis[(cyclooctan-1,5-diyl)di(pyrazol-1-yl)borato]cobalt – ein Polypyrazolylborat-Komplex mit zwei agostischen Wasserstoffbrücken**

Von Swiatoslaw Trofimenco, Joseph C. Calabrese und Jeffery S. Thompson*

Wir berichten über Synthese und Koordinationschemie des neuen Polypyrazolylborat-Liganden (Cyclooctan-1,5-diyl)di(pyrazol-1-yl)borat **1** $^\ominus$, den wir aus 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (BBN), Pyrazol (Hpz) und Kaliumpyrazolid erhielten. Der Ligand **1** $^\ominus$ ähnelt den bekannten Dialkyl-(pyrazol-1-yl)borat-Liganden **2** $^\ominus$ darin, daß das Boratom an zwei Pyrazolylgruppen gebunden ist. In **1** $^\ominus$ sind die Alkylsubstituenten jedoch Teile eines starren bicyclischen Systems. Bei der Koordination von Cobalt(II) verhält sich **1** $^\ominus$ anders als die Liganden **2** $^\ominus$ ^[1-4]: Es koordiniert das Zentralatom mit zwei Pyrazolyl-Stickstoffatomen und einer agostischen Wasserstoffbrücke, betätigt sich also als dreizähniger Ligand.



2a $^\ominus$: R = Me; **2b** $^\ominus$: R = Et; **2c** $^\ominus$: R = nBu

Verbindungen mit agostischen C–H–M-Bindungen spielen möglicherweise eine Rolle bei Additions/Eliminierungs-Reaktionen zwischen Alkanen und Übergangsmetall-Ionen und bei der Polymerisation von Olefinen^[5-8]. Der Ligand **2b** $^\ominus$ hat zwar einige der ersten Beispiele für Mo-Komplexe mit agostischen Wasserstoffbrücken bei steuern können, weil seine pseudoaxiale Ethylgruppe wie der Schwanz eines Skorpions zum Metall-Ion hin ausge-

[*] Dr. J. S. Thompson, Dr. S. Trofimenco, Dr. J. C. Calabrese
E. I. du Pont de Nemours & Company
Central Research & Development Department
Experimental Station
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

[**] Beitrag Nr. 4781 des Central Research & Development Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Experimental Station, Wilmington, DE 19880-0328 (USA).