

Günter Schmid und Roland Boese

Silylen-Metallkomplexe, II¹⁾

Dijodsilylen-pentacarbonyl-wolfram(0)

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 8. Juni 1972)

UV-Bestrahlung einer Lösung von $W(CO)_6$ und Si_2J_6 in n-Pentan führt zu dem dimeren Dijodsilylen-pentacarbonyl-wolfram(0), $[(CO)_5WSiJ_2]_2$. Auf Grund der Spektren wird eine Struktur vorgeschlagen, in der Jodatome als Brückenliganden zwischen den Si-Atomen dienen. Tetrahydrofuran löst diese Halogenbrücken und wird an die Si-Atome koordiniert.

Silylene-Metal Complexes, II¹⁾

Pentacarbonyl(diiodosilylene)tungsten(0)

U.v. irradiation of a solution of $W(CO)_6$ and Si_2J_6 in n-pentane leads to the dimeric pentacarbonyl(diiodosilylene)tungsten(0), $[(CO)_5WSiJ_2]_2$. The spectra are in a good agreement with the proposed structure where the iodine atoms serve as bridging ligands between the Si atoms. Tetrahydrofuran opens the halogen bridges and is coordinated to the Si atoms.

Die Synthese von Komplexen, in denen kurzlebige Moleküle als Liganden dienen, kann prinzipiell auf zweierlei Wegen erfolgen: 1. durch Abfangen eines aus einer chemischen Reaktion freigesetzten instabilen Teilchens, 2. durch stufenweisen Aufbau des Liganden im Metallkomplex selbst. Für beide Möglichkeiten gibt es Beispiele. So lassen sich Carbenkomplexe am besten durch Synthese des Carbenliganden am zentralen Metallatom darstellen²⁾, während z.B. Bor(1)- und Aluminium(I)-Komplexe durch Bildung der kurzlebigen B^I - und Al^I -Moleküle BNR_2 und $AlNR_2$ und anschließende Abfangreaktionen stabilisiert werden können^{3,4)}.

Silylen-Metallkomplexe konnten erstmals durch Bildung von SiX_2 -Gruppen am Metallatom erhalten werden, indem Silylkomplexe *cis*- $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(SiX_3)_2$ ($X = Cl, Br$) durch partielle Enthalogenerung in $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(SiX_2)_2$ übergeführt wurden¹⁾. Die Frage, ob die Lebensdauer von Silylenen ausreicht, um sie nach ihrer Entstehung durch Metallkomplexe abfangen zu können, sollte durch die Darstellung von Di-halogensilylenen SiX_2 aus Hexahalogendisilanen Si_2X_6 und anschließende Reaktion mit $W(CO)_5$ beantwortet werden.

¹⁾ I. Mitteil.: G. Schmid und H.-J. Balk, Chem. Ber. 103, 2240 (1970).

²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

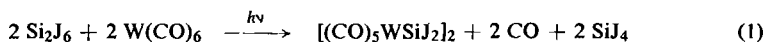
³⁾ G. Schmid, W. Petz und H. Nöth, Inorg. chim. Acta [Padova] 4, 423 (1970).

⁴⁾ W. Petz und G. Schmid, J. organomet. Chem. 35, 321 (1972).

Die Zersetzung von Si_2X_6 in SiX_2 und SiX_4 erfolgt je nach der Art des Halogens X bei Temperaturen von 700° ($\text{X} = \text{F}$) bis 250° ($\text{X} = \text{J}$)⁵⁾. Wegen dieser ungünstig hohen Darstellungstemperaturen sollte die Spaltung von Si_2X_6 mittels UV-Licht bei Normaltemperatur versucht werden. Zwar ist SiF_2 mit einer Halbwertslebensdauer von 150 sec/0.1 Torr als relativ langlebiges Silylen bekannt, doch empfielt sich trotz abnehmender Lebensdauer von SiF_2 zu SiJ_2 wegen der leichteren Spaltbarkeit der Si-Si-Bindung die Verwendung von Si_2J_6 als Silylenquelle. Die Erzeugung reaktionsfähiger $\text{W}(\text{CO})_5$ -Bruchstücke kann ebenfalls durch UV-Bestrahlung aus Wolframhexacarbonyl erfolgen, so daß sich beide Reaktionspartner gleichzeitig erzeugen lassen sollten.

Darstellung von Dijodsilylen-pentacarbonyl-wolfram(0)

Die UV-Bestrahlung eines Lösungsgemisches von $\text{W}(\text{CO})_6$ und Si_2J_6 im Molverhältnis 3:1 in Pentan löst zwei photochemische Reaktionen aus: 1. die Spaltung von Si_2J_6 und 2. die Entcarbonylierung von Wolframhexacarbonyl:



Eine maximale Ausbeute an $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ ist nach halbständiger Bestrahlungsdauer gegeben (laufende IR-Kontrolle). Selbst nach 20stündiger Bestrahlung zeigt sich keine merkliche Änderung der Intensitäten der νCO -Banden von $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$. Die Isolierung des Reaktionsproduktes aus dem gelb-grünen Filtrat erfolgt nach Entfernen des Lösungsmittels durch Sublimation von entstandenem SiJ_4 und nicht umgesetztem Wolframhexacarbonyl im Hochvakuum bei $40-50^\circ$. Das zurückbleibende dunkelbraune $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ löst sich in Pentan und fällt aus übersättigten Lösungen in der Kälte langsam aus. Die Ausbeute beträgt etwa 33%, bezogen auf eingesetztes Si_2J_6 .

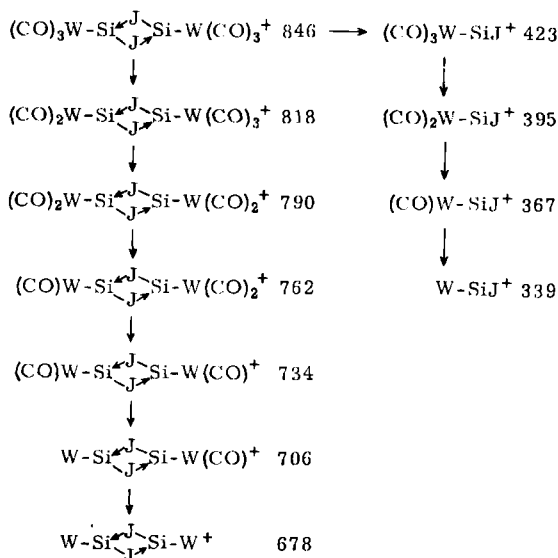
Eigenschaften

$[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ ist in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan, Cyclohexan und Benzol gut löslich. Es ist äußerst luftempfindlich und verfärbt sich bei Luftzutritt sofort blau. Selbst in Inertgasatmosphäre ist eine langsame Jodausscheidung zu beobachten. Ab 50° tritt rasche Zersetzung ein.

Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab ein Molekulargewicht von 1163, was mit der dimeren Formeleinheit $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ (1211.64) gut übereinstimmt. Das Massenspektrum bestätigt ebenfalls die dimere Formeleinheit. Aus dem Fragmentierungsschema ist ersichtlich, daß zwar das Molekül-Ion bei m/e 1212 (bezogen auf ^{184}W) nicht gefunden werden konnte, daß jedoch, beginnend mit dem um vier CO-Gruppen und zwei Jodatome ärmeren Bruchstück $(\text{CO})_3\text{WSi}(\text{J}_2)\text{SiW}(\text{CO})_3^+$ bei m/e 846, systematisch sämtliche CO-Gruppen eliminiert werden.

Da die im $(\text{CO})_3\text{WSi}(\text{J}_2)\text{SiW}(\text{CO})_3^+$ enthaltenen beiden Jodatome bis zu einem Fragment $\text{WSi}(\text{J}_2)\text{SiW}^+$ bei m/e 678 erhalten bleiben, wird die Anwesenheit unterschiedlich gebundener Jodatome im Ausgangskomplex sehr wahrscheinlich gemacht. Aus diesem Grund nehmen wir Si-J-Si-Brücken an, die zu einer im Vergleich zum

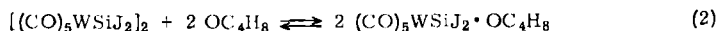
⁵⁾ W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **81**, 485 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 469 (1969).



monomeren Zustand besseren koordinativen Absättigung der Si-Atome führen. Die vier signifikanten Wolframisotope ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W und ^{186}W sollten bei Anwesenheit von zwei Wolframatomten zu 10 Signalen kombinieren, was im Massenspektrum auch beobachtet wird.

Das IR-Spektrum von $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ in Pentanlösung zeigt im νCO -Schwingungsbereich drei Banden bei 2042, 1980 und 1965/cm in Übereinstimmung mit der diskutierten Struktur. Kopplungen zwischen den beiden $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen über die Si-J-Si-Brücken treten nicht auf, da sonst zusätzliche Schwingungen beobachtet werden müßten. So zeigt das kürzlich dargestellte **1** vier νCO -Schwingungen, $(\text{CO})_5\text{W}-\text{Si}(\text{R}_2)-\text{W}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) deren acht⁶⁾.

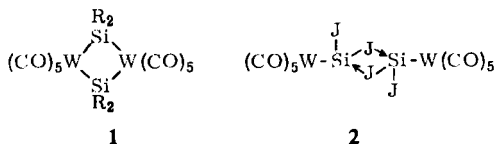
Löst man $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ in Tetrahydrofuran, so zeigt die Lösung drei neue νCO -Schwingungen bei 2065, 1995 und 1935/cm. Ferner beträgt das Molekulargewicht in THF nur noch 700, was einer Verbindung $(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ entspricht (ber. 676). Beim Entfernen des Tetrahydrofurans treten jedoch die CO-Banden des dimeren Ausgangskomplexes wieder auf. Diese Beobachtungen lassen sich zwanglos mit der Bildung eines monomeren THF-Adduktes erklären:



In Tetrahydrofuran liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der monomeren Verbindung, während mit der Entfernung des Lösungsmittels der offensichtlich stabilere dimere Komplex zurückgebildet wird, so daß das THF-Addukt nicht isolierbar ist.

⁶⁾ *W. A. G. Graham*, vorgetragen auf der XIV. Internat. Conference on Coordination Chemistry, Toronto, 22.–28. Juni 1972.

Tetrahydrofuran-Addukte von den vergleichbaren Germeylen- und Stannylen-Komplexen $(\text{CO})_5\text{CrGeR}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ und $(\text{CO})_5\text{CrSnR}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) wurden kürzlich beschrieben⁷⁾.



Aus den diskutierten Untersuchungen resultiert der Vorschlag von Struktur **2**, die durch die erwähnten Halogenbrückenbindungen charakterisiert ist, wodurch jedoch die formale Oxydationsstufe +2 der Siliciumatome nicht verändert wird.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Die verwendete Zwangsumlaufapparatur zur UV-Bestrahlung lieferte Firma Normag, Hofheim/Taunus. Massenspektrum: Atlas CH4-Gerät; IR-Spektren: Gitterspektrograph Perkin-Elmer 457 und 225; osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer, Berlin. Die Analysen fertigte das Mikroanalytische Laboratorium A. Bernhardt, Elbach. $\text{W}(\text{CO})_6$ wurde gekauft, Si_2J_6 nach Literaturvorschrift^{8,9,10)} aus Silicium und Jod über SiJ_4 dargestellt.

Dijodsilylen-pentacarbonyl-wolfram(0): 4.09 g Si_2J_6 (0.5 mMol) und 5.20 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (1.5 mMol) werden in ca. 450 ccm Pentan gelöst und in der Zwangsumlaufapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Nach wenigen Min. färbt sich die Lösung gelb und nimmt danach langsam einen grünen Farbton an. Nach etwa 30 bis 40 Min. trennt man die Lösung vom schwarzen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vakuum. Vom dunkelbraunen Rückstand werden nicht umgesetztes $\text{W}(\text{CO})_6$ und entstandenes SiJ_4 i. Hochvak. bei 50° absublimiert. Um die dabei gebildeten Zersetzungsprodukte zu entfernen, wird nochmals in Pentan aufgenommen, von Unlöslichem abgefrittet und soweit eingengt, bis dunkelbraunes $[(\text{CO})_5\text{WSiJ}_2]_2$ auszufallen beginnt. Stehenlassen in der Kälte vervollständigt die Fällung. Die Verbindung wird abgetrennt und i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1.0 g (33%), bezogen auf eingesetztes Si_2J_6 .

$\text{C}_{10}\text{J}_4\text{O}_{10}\text{Si}_2\text{W}_2$ (1211.6) Ber. C 9.90 J 41.90 Si 4.64 W 30.35

Gef. C 10.04 J 41.47 Si 4.96 W 30.60 Mol.-Gew. 1163

Zur IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion wurde aus der Apparatur mit Hilfe einer Teflonpumpe ein Teil der Lösung abgepumpt, über Glasrohre durch eine Flüssigkeitsküvette mit KBr-Fenstern geleitet und in das Reaktionsgefäß zurückgedrückt.

⁷⁾ T. J. Marks, J. Amer. chem. Soc. **93**, 7090 (1971).

⁸⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 611, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

⁹⁾ K. Wieland, Angew. Chem. **63**, 438 (1951).

¹⁰⁾ l. c. ⁸⁾, S. 613.