

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 34^[1]Pentachlordisilanyl- und Disilanyl-Komplexe von Molybdän und Wolfram:
Darstellung, Struktur und spektroskopische Charakterisierung^{☆[2]}Wolfgang Malisch^{*a}, Reiner Lankat^a, Wolfgang Seelbach^a, Joachim Reising^a, Mathias Noltemeyer^b, Ralf Plik^c, Uwe Posset^c und Wolfgang Kiefer^{*c}Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, GermanyInstitut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^b,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, GermanyInstitut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg^c,
Marcusstraße 9–11, D-97070 Würzburg, Germany

Received April 25, 1995

Key Words: Silicon transition metal complexes / Metallodisilanes / Nucleophilic metallation / Cl/H exchange at silicon / Raman spectroscopy**Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, 34^[1]. – Pentachlorodisilanyl and Disilanyl Complexes of Molybdenum and Tungsten: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Characterization^[2]**

Reaction of the lithium metallates $\text{Li}[\text{M}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]$ [$\text{M} = \text{Mo, W; R} = \text{H (1a, b), Me (1c, d)}$] with Si_2Cl_6 (2) leads to the formation of the pentachloro(metalloc)disilanes $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}-\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_3$ (3a–d), which are transformed into the metalloc disilanes $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$ (4a–d) on treatment with LiAlH_4 . The disilanes 4a–d

are reconverted into 3a–d in the presence of tetrachloromethane. Extensive spectroscopic investigations (NMR, Raman, and IR spectroscopy) were performed to establish the transition-metal effect especially with respect to the H_5Si_2 ligand. The molecular structure of $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_3$ (3d) was determined by single-crystal X-ray diffraction.

Metallfragment-substituierte Disilane $\text{L}_n\text{M}-\text{SiR}_2-\text{SiR}_3$ beanspruchen als Modelle für die Metall-vermittelte Knüpfung^[3,4] und Spaltung^[5] von Si–Si-Bindungen erhebliches Interesse. Allerdings beschränkt sich der Kenntnisstand bezüglich dieses Verbindungstyps in der Hauptsache auf die permethylierten Vertreter ($\text{R} = \text{Me}$), deren Darstellung vorzugsweise durch die „Übergangsmetallierung“ von Chlorpentamethydisilan [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{Ru})$ ^[6–9] $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{Mo, W})$ ^[8,9]] oder die reduktive Spaltung von Zweikernkomplexen mit Pentamethydisilan [$\text{L}_n\text{M} = (\text{OC})_5\text{Mn}(\text{Re})$ ^[7,10], $(\text{OC})_4\text{Co}$ ^[10]] erfolgt.

Silicium-funktionelle Vertreter dieser Substanzklasse sind nur durch wenige Beispiele belegt^[8,11,12], was insbesondere für die im Zusammenhang mit der vorliegenden Mitteilung relevanten Vertreter mit vollständig Chlor- oder Wasserstoff-substituierten Disilanyl-Einheiten ($\text{R} = \text{Cl, H}$) gilt. So ließ sich lediglich bei Versuchen zur oxidativen Addition von Si_2H_6 an d^8 -Komplexe^[13–16] anhand von $(\text{Cy}_3\text{P}_2(\text{H})_n\text{Pt}-\text{Si}_2\text{H}_5$ ($n = 1,3$)^[15] und $(\text{dcpe})(\text{R})\text{Pt}-\text{Si}_2\text{H}_5$ [$\text{R} = \text{H, Si}_2\text{H}_5$; dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)-ethan]^[16] die Existenz von Disilanyl-Komplexen nachweisen, während mit Si_2Cl_6 unter diesen Bedingungen bevorzugte Si–Si-Bindungsspaltung unter Bildung entsprechender Bis(trichlorsilyl)platin-Komplexe eintrat^[17].

Wie kürzlich an mehreren Beispielen demonstriert^[1,18,19], stellt der Cl/H-Austausch mittels LiAlH_4 ein effizientes Verfahren zur Überführung Metall-gebundener Chlorsilyl in Silyl-Gruppen dar. Voraussetzung ist hierbei die Stabilisierung der M–Si-Bindung durch ein elektronenreiches Metallfragment, wozu sich die Molybdän- und Wolfram-Einheiten $\text{L}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5; \text{M} = \text{Mo, W}$) als besonders leistungsfähig erwiesen haben^[18,19]. Diese Tatsache legte nun Versuche nahe, ausgehend von Pentachlor(metalloc)disilanen in entsprechender Weise Disilanyl-Komplexe von Molybdän und Wolfram aufzubauen. Solche Systeme sollten erstmals detaillierte Kenntnisse über die Wirkung einer Si-gebundenen Übergangsmetall-Gruppierung auf die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften α - oder β -ständiger Si–H-Funktionen vermitteln. Außerdem kommt Si_2H_5 -Komplexen Bedeutung im Zusammenhang mit dem Aufbau komplexer Clusterverbindungen über einen Wasserstoff/Metall-Austausch^[20] und der Erzeugung von Metallsilicid-Schichten durch OMCVD (Organometallic Chemical Vapor Deposition)^[21] zu.

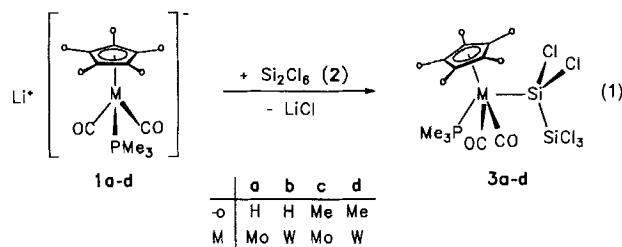
Ergebnisse und Diskussion**Darstellung**

Für die Knüpfung von Übergangsmetall-Silicium-Bindungen hat sich die heterogene Reaktion von Alkalimetall-

^[1] 33. Mitteilung: Lit.^[1].

laten mit Organochlorsilanen in einem unpolaren Reaktionsmedium als Methode der Wahl erwiesen^[8,22]. Speziell für den Fall von Silan-Komponenten mit mehreren austauschfähigen Halogen-Atomen sorgt dieses Verfahren für eindeutige Reaktionsverhältnisse im Sinne einer definierten Monometallierung. Dies trifft auch für die Reaktion mit Hexachlorsilinan zu.

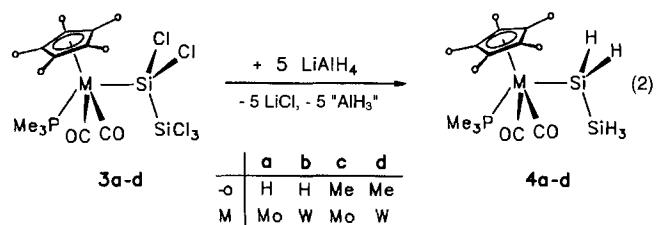
So setzen sich die seit kurzem verfügbaren Lithiummetallate **1a–d**^[18,19], die aufgrund des hohen Donorvermögens des Phosphan- und Cyclopentadienyl-Liganden eine ausgeprägte nucleophile Aktivität am Metall-Zentrum auszeichnet, in Toluol oder Benzol glatt mit Si_2Cl_6 (2) zu den neuartigen Pentachlor(metalloc)disilanen **3a–d** um [Gl. (1)]. Der nucleophile Substituenten-Austausch am Silicium-Atom ist bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß im Verlaufe von 5 (1b, d) bzw. 12 Stunden (1a, c) abgeschlossen, womit sich bezüglich der Metallierungsdauer eine deutliche Abhängigkeit vom Metall ergibt; die Art des Ringliganden ist ohne Einfluß.



Die Komplexe **3a–d** sind durch Ausfällen aus einer gesättigten Benzol-Lösung mit Pentan (**3b**) oder durch Ausfällen aus Methylcyclohexan (**3a, c, d**) in reiner Form als hellbeige bis gelbe, mikrokristalline Pulver erhältlich. Während die Cyclopentadienyl-substituierten Vertreter **3a, b** nur in Benzol oder Toluol gute Löslichkeit zeigen, gilt dies bei den Pentamethylcyclopentadienyl-Derivaten **3c, d** auch noch für gesättigte Kohlenwasserstoffe. **3a–d** sind sowohl in Lösung als auch in Reinsubstanz bei -20°C unbegrenzt lagerfähig und unterscheiden sich damit deutlich von den Tricarbonyl-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M}-\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$), die sich bei dieser Temperatur bereits in Substanz unter „ SiCl_2 “-Eliminierung in die Trichlorsilyl-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{M}-\text{SiCl}_3$ umwandeln^[23]. Die hieraus ableitbare, beträchtliche $\text{M}-\text{Si}$ -Bindungsstabilität von **3a–d**, die aus der hohen Elektronendichte am Metall-Zentrum resultiert, bildet die Grundlage zur Derivatisierung von **3a–d** über Austauschreaktionen am Disilanyl-Liganden.

Die, wie einleitend herausgestellt, in diesem Zusammenhang besonders interessierende vollständige Substitution der Chlor- durch Wasserstoff-Atome lässt sich mittels LiAlH_4 problemlos realisieren, sofern man **3a–d** und das Hydrid-Übertragungsgens bei -78°C in THF vereinigt, das Reaktionsgemisch innerhalb von einer Stunde auf

Raumtemperatur erwärmt und es noch einige Zeit bei dieser Temperatur beläßt [Gl. (2)].



Die unter diesen Bedingungen mit 68–83% Ausbeute resultierenden Disilanyl-Komplexe **4a–d** werden nach Tieftemperaturkristallisation aus Methylcyclohexan (**4a, b, d**) oder Fällen aus benzolischer Lösung mit Pentan (**4c**) als hellgelbe, kristalline Feststoffe erhalten. Sie sind kurzzeitig an Luft stabil und bei -20°C unbegrenzt lagerfähig. **4a–d** sind in aromatischen Solventien sehr gut, in Methylcyclohexan (mit Ausnahme von **4c**) gut löslich.

Erste Versuche zur Reaktivität von **4a–d**, die auf eine selektive Chlorierung der α -Si–H-Einheiten mit CCl_4 abzielten – Hinweise auf diese Möglichkeit ergeben sich aus deren gegenüber metallfreien Si–H-Verbindungen prägnanten Si–H-Valenzschwingungsfrequenz und Si–H-Kopplungskonstanten (vgl. Spektroskopische Befunde) – führten bei Raumtemperatur innerhalb von 48–72 Stunden direkt zurück zu den Pentachlor(metalloc)disilanen **3a–d**. Die erwünschten $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiCl}_2$ -Komplexe waren hierbei auch spektroskopisch nicht nachweisbar. Ihre Gewinnung bedarf, wie auch die anderer, von **4** durch Modifizierung der α -Silicium-Einheit abgeleiteter Disilanyl-Komplexe einer speziellen Reaktionsführung, worüber in anderem Zusammenhang berichtet wird^[24].

Spektroskopische Befunde

NMR-Spektren

Die für **3, 4** ausnahmslos gegebene transoide Anordnung von Trimethylphosphan- und Disilanyl-Liganden, sie bedingt C_s -Symmetrie, folgt aus dem Auftreten nur eines CO-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum. Diese spaltet zudem mit der für *cis*-koordiniertes Trimethylphosphan üblichen Kopplung $^2J(\text{CMP})$ von 18–29 Hz zum Dublett auf. Einen weiteren Beleg liefert die Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$, deren Betrag von 232–276 Hz für *trans*-konfigurierte Wolfram-Komplexe $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WX}$ (X als σ -gebundener Ligand) typisch ist^[18,19]. Im Einklang mit der höheren Acceptorwirkung des Pentachlor- gegenüber dem Wasserstoff-substituierten Disilanyl-Liganden fällt sie für **3b, d** um 37 Hz geringer aus als für **4b, d**, entsprechend einem verminderten s-Charakter in der W–P-Bindung^[25]. Für den ^{31}P -NMR-Verschiebungswert des Me_3P -Liganden findet sich eine ausgeprägte Metall-Abhängigkeit (Mo: $\delta = 15–21$; W: $\delta = -15–21$), die Substituenten der Disilanyl-Einheit haben hierauf eine deutlich geringere Auswirkung.

Wesentliche Anhaltspunkte über die elektronischen Verhältnisse an den Si-Atomen liefert die $^1J(\text{SiH})$ -Kopplung, die, wie inzwischen allgemein akzeptiert, mit der s-Elektronendichte in der Si–H-Bindung korreliert^[26]. Sie findet sich

für die Si–H-Einheiten in Nachbarschaft zum Metall-Zentrum um bis zu 26 Hz (**4d**) gegenüber der Stammverbindung Si_2H_6 [$^1J(\text{SiH}) = 198$ Hz]^[27] vermindert. Dieser Befund charakterisiert die $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}$ -Fragmente als Substituenten mit einem hohen Elektronendonorvermögen, das laut $^1J(\text{SiH})$ in der Reihe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}$, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}$ und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ ansteigt. Dem reduzierten $^1J(\text{SiH})$ -Wert der SiH_3 -Gruppierung zufolge (182–183 Hz), macht sich die Wirkung des Metall-Substituenten zudem auch noch an den β -ständigen Si–H-Funktionen bemerkbar.

Hervorzuheben ist, daß das Quartett der α -Si–H-Protonen der Cp -Vertreter **4a**, **b** bei tieferem Feld, die der C_5Me_5 -Vertreter **4c**, **d** bei höherem Feld als das Triplet der β -Si–H-Protonen erscheint. Damit schlägt sich das gesteigerte Elektronendonorvermögen des C_5Me_5 -Liganden im $\delta(\text{HSi})$ -Wert deutlicher nieder als in der dazugehörigen Kopplungskonstanten [$\Delta J(\text{SiH}) = 6$ Hz].

Auf die Problematik der Diskussion der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen von Organosilicium-Verbindungen auf der Basis rein induktiver Effekte wurde bereits mehrfach hingewiesen^[26,27]. Aus diesem Grunde sei hier nur auf die folgenden empirischen Gesetzmäßigkeiten der ^{29}Si -NMR-Spektren von **3**, **4** hingewiesen.

1. Sowohl **3** als auch **4** finden sich in dem auch für die Metall-freien Grundkörper Si_2R_6 [$\text{R} = \text{Cl}$ ($\delta = -6.13$)^[28], H ($\delta = -104$)]^[29] charakteristischen Bereich bei tiefem (**3**: $\delta = 2$ –83) bzw. hohem (**4**: $\delta = -45$ bis -96) Feld. In beiden Fällen erscheint das Signal des Metall-ständigen Si-Atoms, erkennbar an dem Dublett infolge $^2J(\text{PMSi})$ -Kopplung, bei deutlich tieferem Feld, wobei der „Übergangsmetalleffekt“ für die chlorierten Vertreter ($\delta = 89$) deutlich höher ausfällt als bei den hydrierten Vertretern ($\delta = 59$).

2. Das Signal der SiX_3 -Gruppe ist weitgehend lagekonstant bei $\delta = 2$ –4 (**3**) bzw. bei $\delta = -96$ bis -94 (**4**), was im Vergleich zu den korrespondierenden Disilanen Si_2R_6 ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$) einer Tieffeldverschiebung von nur 8–10 ppm entspricht, d. h. die Störung durch das Übergangsmetall-Zentrum drückt sich in der chemischen Verschiebung des β -Si-Signals nur in untergeordnetem Maße aus.

3. Als Folge von 1. und 2. ist die Shift-Differenz $\delta(\alpha\text{Si} - \beta\text{Si})$ im Fall von **3** (48–81 ppm) deutlich größer als bei **4** (20–49 ppm).

4. Beim Übergang von den Molybdän- zu den Wolfram-Vertretern wird generell eine Hochfeldverschiebung des Signals von α -Si beobachtet, die für **3** ($\delta = 30$) signifikanter ist als für **4** ($\delta = 17$). Der Einfluß des Metall-Zentrums auf die Lage des β -Si-Signals ist vernachlässigbar.

Die Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W}^{29}\text{Si})$ von **4b**, **d**, die ähnlich wie $J(^{183}\text{W}^{31}\text{P})$ Ligandeffekte am Metall- und am Silicium-Atom deutlich widerspiegelt, liegt mit 45.4 (**4b**) bzw. 52.0 Hz (**4d**) in der Größenordnung analoger SiH_3 -Komplexe [44.0 Hz (C_5H_5) und 48.8 (C_5Me_5)]^[18,19]. Ihre Erhöhung beim Übergang von den C_5H_5 - zu den C_5Me_5 -Vertretern entspricht dem gesteigerten elektropositiven Charakter des Übergangsmetall-Atoms^[30]. Der für **4c** erfaßte $^1J(\text{SiSi})$ -Kopplungswert von 63 Hz ist vergleichbar mit dem über-

gangsmetallierter Polysilane mit dem elektronenärmeren Metallfragment $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{Mo}^{[31]}$.

Schwingungsspektren

Die SiH-Valenzschwingungsfrequenzen von **4a**–**d** erweisen sich als ausgezeichnete Sonde zur Festlegung des elektronischen Charakters des Silicium-Atoms und dessen Beeinflussung durch das Metall-Fragment^[1,18,19].

Für die Si–H-Valenzschwingung der Silyl- und Silylen-Gruppierung von **4a**–**d** lassen sich im IR-Spektrum zwei schwache Banden im Bereich von $\tilde{\nu} = 2056$ –2123 cm^{-1} registrieren. Die Raman-Spektren zeigen in diesem Bereich drei breite Banden, die durch Bandenanpassungsverfahren aufgelöst und durch Polarisationsmessungen zugeordnet wurden (s. Tab. 1). Die hochfrequente Bande ($\tilde{\nu} \approx 2125$ cm^{-1}) wird der SiH_3 -Einheit, die niedrfrequente Bande ($\tilde{\nu} = 2040$ –2053 cm^{-1}) der SiH_2 -Einheit zugeordnet, wobei letztere im Raman-Spektrum aufgrund der höheren Bandenintensität eine Aufspaltung in die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungsbande erkennen läßt. Die Festlegung basiert auf der Kenntnis des hohen Elektronendonorvermögens der Metall-Fragmente, das den Wasserstoff-Atomen am α -Si-Atom einen starken hydridischen Charakter verleiht. Während die $\nu(\text{SiH}_3)$ -Frequenz keinen Einfluß seitens des Metall-Zentrums erfährt, findet sich für $\nu(\text{SiH}_2)$ eine Abnahme von **4a** nach **4d**, was das bereits aus der Kopplung $^1J(\text{SiH})$ abgeleitete, anwachsende Donorvermögen der hier verwendeten Metall-Fragmente unterstreicht. Im Vergleich zu den entsprechenden SiH_3 -Komplexen^[18,19] ist die Bande der α -SiH-Bindungen von **4**, entsprechend dem H/SiH_3 -Austausch, um ca. 30 cm^{-1} niedrfrequent verschoben.

Als guter Indikator der elektronischen Verhältnisse am Zentralatom von **3** und **4** erweisen sich die $\nu(\text{CO})_s$ - und $\nu(\text{CO})_{as}$ -Bande, deren Intensitätsverhältnis $I[\nu(\text{CO})_{as}]:I[\nu(\text{CO})_s] < 1$ die ausschließliche Bildung des *trans*-Isomeren belegt^[32]. Ihre höhersensitive Lage im Fall von **3** ($\Delta_{\text{max}}[\nu(\text{CO})] = 41$ cm^{-1}) klassifiziert den Si_2Cl_5 -Liganden als eindeutig besseren Acceptor. Der Vergleich von **4** mit entsprechenden SiH_3 -Komplexen charakterisiert den Si_2H_5 -gegenüber SiH_3 -Liganden als wirksameren Donor ($\Delta[\nu(\text{CO})] = 10$ cm^{-1}). Der Anstieg der Elektronendichte am Metall-Zentrum beim Austausch der Cyclopentadienyl-gegen eine Pentamethylcyclopentadienyl-Einheit resultiert in einer niedrigenen Verschiebung von bis zu 15 cm^{-1} .

Die Raman-spektroskopische Untersuchung von **4a**–**d** gestattet erstmals auch den Einfluß des Metall-Fragments auf die Si–Si-Bindung festzulegen. Die in Tab. 1 angegebenen Raman-Daten von **4a**–**d** basieren auf einer Schwingungsanalyse von BrSi_2H_5 ^[33] und sind durch Normalkoordinatenanalysen am Fragment $\text{M–Si}_2\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gestützt^[34].

Bedingt durch den Masseneffekt der Silyl-Gruppe sind die (M–Si)-Werte der Si_2H_5 -Metall-Verbindungen (**4a**–**d**) um ca. 20 cm^{-1} geringer als die der analogen SiH_3 -Komplexe^[18,19]. Die Frequenzen der C_5Me_5 -Komplexe liegen aufgrund der höheren Elektronendichte am Metall-Zen-

trum 15 cm^{-1} höher, eine Beobachtung, die auch bei den $\text{M}-\text{SiH}_3$ -Verbindungen gemacht wurde. Die $\text{Si}-\text{Si}$ -Valenzschwingungsbande bewegt sich in einem engen Bereich um $\tilde{\nu} = 435 \text{ cm}^{-1}$ und ist in ihrer Lage weitgehend unabhängig von den übrigen Liganden, d. h. Veränderungen der Elektronendichte am Zentralatom wirken sich nicht augenfällig auf diese Bindung aus.

Tab. 1. Raman- und IR-Wellenzahlen von **4a–d**^[a]

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (4a)	$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (4b)	$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (4c)	$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Si}_2\text{H}_5$ (4d)	Anmerkungen
2128 st, p (2123 s)	2127 st, p (2116 s)	2125 st, p (2114 s)	2123 st, p (2117 s)	$\nu_s(\text{SiH}_3)$
2072 m	2084 m (n.b.)	2064 m	2056 m	$\nu_e(\text{SiH}_3)$
2050 m (2053 s)	2051 m (2042 s)	2048 m (2039 s)	2045 m (2040 s)	$\nu_{as}(\text{SiH}_2)$
1920 m (1924 st)	1911 m (1910 st)	1904 m (1923 st)	1899 m (1898 st)	$\nu_s(\text{CO})$
1850 m (1855 sst)	1835 m (1831 sst)	1831 m (1829 st)	1824 w (1823 sst)	$\nu_{as}(\text{CO})$
1110 sst, p	1109 sst, p	597 st, p	594 st, p	Ringatmung
730 m	731 m	726 s	725 m	$\nu_{as}(\text{PC}_3)$
675 st, p	677 st, p	672 st, p	673 st, p	$\nu_s(\text{PC}_3)$
483 m	494 st	487 m	498 s	$\nu_{as}(\text{M-C})$
450 sst, p	476 sst, p	442 sst, p	465 sst, p	$\nu_s(\text{M-C})$
432 m, p	434 st	435 Sch, p	442 m, p	$\nu(\text{Si-Si})$
-	356 st, p	358 m, p	n.b.	$\nu_s(\text{MCp/MCp}^+)$
308 m, p	291 st, p	323 m, p	306 m, p	$\nu(\text{M-Si})$

^[a] Nur ausgewählte Wellenzahlen [cm^{-1}] sind aufgeführt (IR in Klammern); Lösungsmittel: Benzol; sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; Sch = Schuler; p = polarisiert; s = symmetrisch; as = antisymmetrisch; e = entartet; n.b. = nicht beobachtet.

Strukturbestimmung von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiCl}_2-\text{SiCl}_3$ (3d)

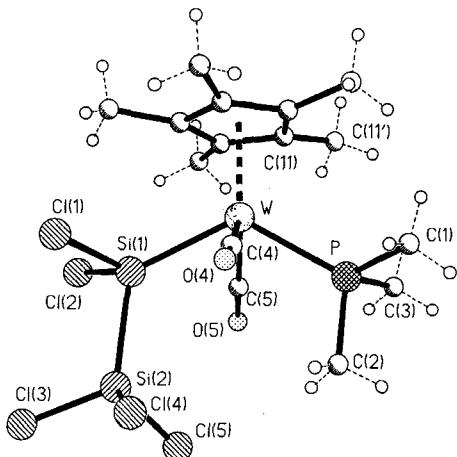
Da die spektroskopischen Befunde keine Anhaltspunkte zur Konformation der Disilanyl-Komplexe **3**, **4** liefern, wurde von **3d** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Ihr Ergebnis bestätigt zunächst die auch spektroskopisch für **3d** abgeleitete Struktur mit pseudo-tetragonal-monopyramidaler Anordnung der Liganden am Wolfram-Atom^[35]. Die Pentachlordinasilanyl-Gruppierung nimmt dabei am Metall-Zentrum die sterisch günstige *trans*-Stellung zum Me_3P -Liganden der Basis ein. Darüber hinaus findet sie sich bezüglich des C_5Me_5 -Liganden in *anti*-Position, wodurch ein Kontakt der SiCl_3 -Gruppe mit dem Ringliganden vermieden wird. Als Folge dessen nehmen die $\text{Si}1$ -Liganden, Cl1, Cl2 und $\text{Si}2$ eine staggered-Anordnung zum $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{W}$ -Fragment ein. Gegenüber dem *trans*-ständigen Me_3P -Liganden resultiert hieraus eine eclipsed-Konformation, womit sich Cl3, $\text{Si}1$, $\text{Si}2$, W, P, C2 nahezu in der Spiegelebene des Moleküls finden ($\text{Si}2-\text{Si}1-\text{W}-\text{P}$ 0.66° ; $\text{Si}1-\text{W}-\text{P}-\text{C}2$ 3.53°). Der sterische Anspruch der C_5Me_5 -Einheit macht sich in einer deutlichen Vergrößerung der Winkel mit Beteiligung des Metall-Zentrums an $\text{Si}1$ (Cl1– $\text{Si}1$ –W 118.17° , Cl2– $\text{Si}1$ –W 117.45° , $\text{Si}2-\text{Si}1$ –W 122.39°) und P (Cl1–P–W 117.8° , C2–P–W 114.3° , C3–P–W 117.5°) gegenüber dem idealen Tetraederwinkel bemerkbar. Für die $\text{Si}-\text{Si}$ -Einheit ergibt sich eine Stellung der Liganden auf Lücke, die auch das Metall-Fragment miteinschließt, das *anti*-ständig zu Cl3 ist. Die Anordnung der Liganden an der tetragonalen Basis zeigt normale Verhältnisse.

nis, d. h. benachbarte Liganden schließen mit dem Metall-Atom nahezu identische Winkel von $73.1-76.6^\circ$ ein. Bezuglich der Winkel *trans*-ständiger Liganden ergibt sich für das sterisch anspruchsvollere Ligandpaar Si_2Cl_5 und Me_3P ein deutlich größerer Wert ($\text{Si}1-\text{W}-\text{P}$ 122.63°) als für die beiden CO-Liganden ($\text{C}4-\text{W}-\text{C}5$ 114.8°)^[35]. Der $\text{Si}1-\text{Si}2$ -Bindungsabstand liegt mit $2.350(3)$ Å im Bereich

von metallfreien Disilanen (Me_6Si_2 : 2.340 Å^[36]) und ist auch vergleichbar mit dem des Pentamethyldisilanyl-Komplexes (η^5 -Indenyl)(OC)₂Fe– Si_2Me_5 ^[37]. Die $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindungsabstände an $\text{Si}1$ und $\text{Si}2$ sind unterschiedlich. Während sie an $\text{Si}2$ mit ca. 2.03 Å normal ausfallen^[36,38], zeigen $\text{Si}1-\text{Cl}1$ und $\text{Si}1-\text{Cl}2$ als Folge des Donoreffekts der Übergangsmetall-Gruppierung eine signifikante Abstandsaufweitung von bis zu 0.08 Å. Der $\text{W}-\text{Si}1$ -Abstand von **3d** ist mit $2.469(2)$ Å deutlich kürzer als in den verwandten Komplexen $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiRH}_2$ [R = Me (2.559 Å), H (2.553 Å)]^[18], was auf den elektronenziehenden, zu einer σ -induktiven Verstärkung führenden Effekt der Cl-Substituenten zurückzuführen ist. Eine alternative Erklärung liefert die zusätzliche π -Wechselwirkung besetzter d-Metall-Orbitale mit σ^* -Si–Cl-Orbitalen^[39,40].

Ausblick

Anhand der hier vorgestellten Metallocsilane wurden erstmals die spektroskopischen Eigenschaften einer durch das Metallfragment aktivierten α -Si–H-Einheit neben einer weitgehend unbeeinflussten β -Si–H-Gruppe detailliert erfasst. Die hierbei beobachteten, teilweise drastischen Unterschiede sollten sich auch in deren Reaktivität niederschlagen, womit sich die Möglichkeit zur regioselektiven Reaktion unter Beanspruchung einer „elektronenreicherer“ oder „elektronenärmerer“ Si–H-Funktion bietet^[41,42]. Interessant erscheint auch die Frage nach der $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindungsspaltung in **3** und **4**, die, sofern sie dem bei Eisen-Komplexen nachgewiesenen Muster folgt^[5], über Silyl(silandiy)metall-Spezies ablaufen sollte, die bei **4** schwingungsspektrosko-

Abb. 1. Molekülstruktur von $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-SiCl_2-SiCl_3$ (3d) im Kristall^[a]

^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W–P 2.483(2), W–Si1 2.469(2), Si1–Si2 2.350(3), Si1–Cl1 2.101(3), Si1–Cl2 2.108(3), Si2–Cl3 2.034(3), Si2–Cl4 2.028(4), Si2–Cl5 2.027(3); C4–W–Si1 73.1(2), C5–W–P 76.6(2), C1–P–C2 100.9(5), C1–P–C3 102.3(5), C3–P–C2 101.4(5), C1–P–W 117.8(3), C2–P–W 114.3(3), C3–P–W 117.5(3), Cl1–Si1–Cl2 101.00(12), Cl2–Si1–Si2 97.43(11), Cl2–Si1–W 117.45(10), Cl4–Si2–Cl5 106.1(2), Cl5–Si2–Cl3 104.3(2), Cl5–Si2–Si1 114.88(13), Cl1–Si1–Si2 95.79(11), Cl1–Si1–W 118.17(10), Si2–Si1–W 122.39(10), Cl4–Si2–Cl3 105.7(2), Cl4–Si2–Si1 111.03(14), Cl3–Si2–Si1 114.08(14), C5–W–Si1 74.0(2), C4–W–P 76.5(2), Si1–W–P 122.63(7), C4–W–C5 114.8(3), W–C5–O5 174.1(7); Cp(Z)–W–Si1–Cl1 63.09, Cp(Z)–W–Si1–Cl2 58.42, Cp(Z)–W–Si1–Si2 178.53, Cp(Z)–W–P–Cl1 59.06, Cp(Z)–W–P–C2 177.32, Cp(Z)–W–P–C3 64.10, W–Si1–Si2–Cl1 167.95, P–W–Si1–Si2 0.66, Cl2–Si1–P–C3 4.25; Z = Zentroidposition des C_5Me_5 -Liganden.

isch erfaßbar sein könnten. Im Zusammenhang mit diesen Fragestellungen erzielte Ergebnisse sind Gegenstand nachfolgender Mitteilungen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des *Sonderforschungsbereichs 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“)* in den Teilprojekten B-2 und C-2 durchgeführt. Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau *R. Schedl*, Frau *U. Neumann* und Herrn *C. P. Kneis* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Dr. *W. Buchner*, Frau *M. L. Schäfer* und Herrn Prof. Dr. *H. C. Marsmann* (Universität Paderborn) für die Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. – NMR: Varian T 60 (1H), Jeol FX 90 Q (FT) (1H , ^{13}C , ^{29}Si), Bruker AC200 (FT) (1H , ^{13}C), Bruker WH 90 (FT) (^{31}P), Bruker AMX 400 (FT) (1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si); die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P - und ^{29}Si -Spektren wurden gegen H_3PO_4 (85%) bzw. $Si(CH_3)_4$ (ext.) ermittelt; als Standard für 1H und ^{13}C dienten die Restprotonensignale bzw. ^{13}C -Signale der deuterierten Lösungsmittel. – IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 283. – Raman: Anregungswellenlänge 647.1 nm, Krypton-Ionen-Laser (Spectra Physics Modell 2025), Benzol-Lösungen; das Streulicht wurde mit Hilfe eines Spex-Modell-1404-Doppelmonochromators spektral zerlegt und mit einem CCD-(charge-coupled-de-

vice-)Kamera-System (Photometrics Modell RDS 2000)^[43] detektiert; die Spektren wurden mit Standardssoftware ausgewertet und bearbeitet, die spektrale Auflösung betrug 5 cm^{-1} . – Schmp.: Cu-Block, geschlossene Kapillare (unkorrigiert) oder Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). – Ausgangsmaterialien: $Li[M(CO)_2(PMe_3)C_5R_5]$ ($M = Mo, W; R = H, Me$)^[18,19].

1) *1,1,1,2,2-Pentachlor-2-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdäno]disilan* (3a): Eine Suspension von 640 mg (2.13 mmol) $Li[Mo(CO)_2(PMe_3)Cp]$ (1a) in 20 ml Benzol wird mit 1500 mg (5.58 mmol) Si_2Cl_6 (2) versetzt und die Reaktionsmischung bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 12 h kräftig gerührt. Nach Abtrennen unlöslicher Reaktionsbestandteile wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft, der hellbeige, kristalline Rückstand mit 20 ml Pentan gewaschen, in 15 ml Methylcyclohexan aufgenommen und 3a bei $-78^\circ C$ auskristallisiert. Ausb. 592 mg (52%). Hellbeiger, kristalliner Feststoff, Schmp. $47^\circ C$ (DTA). – 1H -NMR (60 MHz, Benzol): $\delta = 4.80$ [d, $^3J(HCMoP) = 0.9$ Hz, 5H, H_5C_5], 0.93 [d, $^2J(HCP) = 9.6$ Hz, 9H, H_3CP]. – ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 229.81$ [d, $^2J(PMoC) = 28.2$ Hz, CO], 91.27 (s, C_5H_5), 20.98 [d, $^1J(PC) = 32.5$ Hz, $(H_3C)_3P$]. – ^{31}P -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.67$. – ^{29}Si -NMR (79 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 82.61$ [d, $^2J(PMoSi) = 18.6$ Hz, $MoSiCl_2$], 1.93 (s, $SiCl_3$). – IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1945\text{ cm}^{-1}$ (s), 1877 (vs) [v(CO)]. – $C_{10}H_{14}Cl_5MoO_2PSi_2$ (526.6): ber. C 22.81, H 2.68, Cl 33.66; gef. 23.76, H 3.13, Cl 34.12.

2) *1,1,1,2,2-Pentachlor-2-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]disilan* (3b): Eine Suspension von 628 mg (1.78 mmol) $Li[W(CO)_2(PMe_3)Cp]$ (1b) in 15 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ mit 1420 mg (5.28 mmol) Si_2Cl_6 (2) versetzt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gebracht und 5 h unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abtrennen unlöslicher Reaktionsbestandteile wird das Filtrat i. Vak. eingedampft und der beige-farbene Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Der gelbe Extrakt wird i. Vak. bis auf 4 ml eingeengt und 3b durch Zugabe von 15 ml Pentan gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus 15 ml heißem Methylcyclohexan. Ausb. 650 mg (60%), blaßgelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. $56^\circ C$ (DTA, Zers.). – 1H -NMR (60 MHz, Benzol): $\delta = 4.83$ [d, $^3J(HCWP) = 1.1$ Hz, 5H, H_5C_5], 1.12 [d, $^2J(HCP) = 9.8$ Hz, 9H, H_3CP]. – ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 222.05$ [d, $^2J(PWC) = 21.1$ Hz, CO], 89.89 (s, C_5H_5), 21.11 [d, $^1J(PC) = 36.3$ Hz, $(H_3C)_3P$]. – ^{31}P -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.01$ [$^1J(PW) = 232.3$ Hz]. – ^{29}Si -NMR (79 MHz, C_6D_6): $\delta = 52.91$ [d, $^2J(PWSi) = 17.0$ Hz, $WSiCl_2$], 3.80 (s, $SiCl_3$). – IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1940\text{ cm}^{-1}$ (s), 1866 (vs) [v(CO)]. – $C_{10}H_{14}Cl_5O_2PSi_2W$ (614.5): ber. C 19.55, H 2.30, Cl 28.85; gef. C 19.24, H 2.39, Cl 29.13.

3) *1,1,1,2,2-Pentachlor-2-[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdäno]disilan* (3c): Analog 1. aus 630 mg (1.70 mmol) $Li[Mo(CO)_2(PMe_3)C_5Me_5]$ (1c) und 1366 mg (5.08 mmol) Si_2Cl_6 (2) in 20 ml Benzol nach 12 h. Ausb. 580 mg (59%), orangefarbenes, mikrokristallines Pulver, Schmp. $74^\circ C$ (DTA, Zers.). – 1H -NMR (60 MHz, Benzol): $\delta = 1.89$ [s, 15H, $(H_3C)_5C_5$], 1.14 [d, $^2J(HCP) = 9.1$ Hz, 9H, H_3CP]. – ^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 235.92$ [d, $^2J(PMoC) = 29.4$ Hz, CO], 104.12 [s, $C_5(CH_3)_5$], 19.41 [d, $^1J(PC) = 31.5$ Hz, $(H_3C)_3P$], 11.07 [s, $C_5(CH_3)_5$]. – ^{31}P -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.11$. – ^{29}Si -NMR (79 MHz, C_6D_6): $\delta = 82.60$ [d, $^2J(PMoSi) = 19.0$ Hz, $MoSiCl_2$], 2.39 (s, $SiCl_3$). – IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1940\text{ cm}^{-1}$ (s), 1872 (vs) [v(CO)]. – $C_{15}H_{24}Cl_5MoO_2PSi_2$ (596.71): ber. C 30.19, H 4.05, Cl 29.71, gef. C 30.31, H 4.31, Cl 29.25.

4) *1,1,1,2,2-Pentachlor-2-[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]disilan* (3d): Analog 1.

aus 780 mg (1.70 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**1d**) und 1370 mg (5.10 mmol) Si_2Cl_6 (**2**) in 20 ml Benzol nach 5 h. Ausb. 820 mg (70%), leuchtend gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 61°C (DTA, Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Benzol): $\delta = 1.80$ [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 1.31 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.1$ Hz, 9H, H_3CP]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 229.73$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 23.1$ Hz, CO], 102.88 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 19.60 [d, $^1J(\text{PC}) = 35.4$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 11.16 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -21.19$ [$^1J(\text{PW}) = 239.26$ Hz]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.87$ [d, $^2J(\text{PWSi}) = 18.1$ Hz, WSiCl_2], 4.41 [d, $^3J(\text{PWSiSi}) = 4.4$ Hz, SiCl_3]. – IR (Benzol): $\tilde{\nu} = 1934$ cm^{-1} (s), 1862 (vs) [v(CO)]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$ (684.6): ber. C 26.32, H 3.53, Cl 25.89; gef. C 26.04, H 3.74, Cl 25.53.

5) *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdäno]disilan* (**4a**): Zu einer Suspension von 162 mg (4.28 mmol) LiAlH_4 in 10 ml THF wird bei -78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 450 mg (0.85 mmol) **3a** getropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 1 h auf Raumtemp. gebracht und weitere 5 h gerührt. Unlösliches wird abgetrennt und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 15 ml Methylcyclohexan extrahiert und **4a** nach Einengen des Extrakts i. Vak. bis auf 5 ml bei -78°C ausgefroren. Ausb. 250 mg (83%), hellbeiges, mikrokristallines Pulver, Schmp. 47°C (DTA). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Benzol): $\delta = 4.71$ [d, $^3J(\text{HCMoP}) = 1.2$ Hz, 5H, H_5C_5], 4.30 [q, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.2$, $^1J(\text{HSi}) = 180.0$ Hz, 2H, H_2Si], 4.00 [t, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.2$, $^1J(\text{HSi}) = 183.0$ Hz, 3H, H_3Si], 1.10 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.0$ Hz, 9H, H_3CP]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 230.32$ [d, $^2J(\text{PMoC}) = 29.3$ Hz, CO], 89.61 (s, C_5H_5), 21.05 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.5$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})\text{P}$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.04$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta = -59.3$ [d, $^2J(\text{SiMoP}) = 15.4$ Hz, MoSiH_2], -94.6 (s, SiH_3). – $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{MoO}_2\text{PSi}_2$ (354.36): ber. C 33.90, H 5.40; gef. C 33.74, H 5.50.

6) *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]disilan* (**4b**): Analog 5. aus 139 mg (3.66 mmol) LiAlH_4 und 450 mg (0.73 mmol) **3b** in 40 ml THF bei -78°C und 5stdg. Rühren bei Raumtemp.; Unlösliches wird abgetrennt, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der gelbe, kristalline Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. bis auf 4 ml eingeengt und **4b** durch Zugabe von 15 ml Pentan gefällt. Ausb. 210 mg (68%), hellbeiges, mikrokristallines Pulver, Schmp. 65°C (DTA, Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.54$ [d, $^3J(\text{HCWP}) = 1.1$ Hz, 5H, H_5C_5], 4.22 [q, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.4$, $^1J(\text{SiH}) = 177.8$ Hz, 2H, H_2Si], 3.98 [t, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.4$, $^1J(\text{SiH}) = 182.6$ Hz, 3H, H_3Si], 1.06 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.4$ Hz, 9H, H_3CP]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 221.35$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 18.1$ Hz, CO], 87.90 (s, C_5H_5), 21.38 [d, $^1J(\text{PC}) = 34.6$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -16.58$ [s, $^1J(\text{WP}) = 269.4$ Hz]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta = -76.84$ [d, $^2J(\text{SiWP}) = 14.6$, $^1J(\text{WSi}) = 45.4$ Hz, SiH_2 , -96.5 (s, SiH_3). – $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$ (442.3): ber. C 27.16, H 4.33; gef. C 27.43, H 4.48.

7) *1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdäno]disilan* (**4c**): Analog 5. aus 134 mg (3.52 mmol) LiAlH_4 und 420 mg (0.70 mmol) **3c** in 40 ml THF bei -78°C und 1stdg. Rühren bei Raumtemp.; Ausb. 248 mg (82%), orangegelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 133°C (DTA, Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Benzol): $\delta = 4.02$ [t, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.0$, $^1J(\text{HSi}) = 182.3$ Hz, 3H, H_3Si], 3.75 [dq, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.0$, $^3J(\text{HSiMoP}) = 1.1$ Hz, $^1J(\text{HSi}) = 173.8$ Hz, 2H, H_2Si], 1.74 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 1.18 [d, $^2J(\text{HCP}) = 8.6$ Hz, 9H, H_3CP]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 235.17$ [d, $^2J(\text{PMoC}) = 27.0$ Hz, CO], 101.40 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 19.92 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.6$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 10.68 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.83$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6):

$\delta = -44.9$ [d, $^2J(\text{SiMoP}) = 13.2$ Hz, MoSiH_2], -93.5 [s, $^1J(\text{SiSi}) = 63$ Hz, SiH_3]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{MoO}_2\text{PSi}_2$ (428.5): ber. C 39.44, H 6.89; gef. C 39.32, H 6.19.

8) *1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]disilan* (**4d**): Analog 5. aus 161 mg (4.24 mmol) LiAlH_4 und 580 mg (0.85 mmol) **3d** in 30 ml THF bei -78°C und 1stdg. Rühren bei Raumtemp.; Ausb. 320 mg (74%), gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 157°C (DTA). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Benzol): $\delta = 4.08$ [t, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.3$, $^1J(\text{HSi}) = 181.8$ Hz, 3H, H_3Si], 3.79 [dq, $^3J(\text{HSiSiH}) = 3.3$, $^3J(\text{HSiWP}) = 1.7$, $^1J(\text{HSi}) = 171.7$ Hz, 2H, H_2Si], 1.67 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 1.22 [d, $^2J(\text{HCP}) = 8.9$ Hz, 9H, H_3CP]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 227.86$ [$^2J(\text{PWC}) = 20.1$, $^1J(\text{WC}) = 148.7$ Hz, CO], 100.09 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 20.29 [d, $^1J(\text{PC}) = 34.2$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 10.70 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.86$ [$^1J(\text{WP}) = 275.9$ Hz]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6): $\delta = -61.2$ [d, $^2J(\text{SiWP}) = 13.9$, $^1J(\text{WSi}) = 52.0$ Hz, SiH_2], -94.4 [d, $^3J(\text{SiSiWP}) = 1.5$ Hz, SiH_3]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$ (512.8): ber. C 34.16, H 5.17; gef. C 33.94, H 5.60.

9) *Umsetzung von **4a–d** mit Tetrachlormethan*: Eine Lösung von 85 mg (0.24 mmol) **4a**/67 mg (0.16 mmol) **4b**/75 mg (0.17 mmol) **4c**/90 mg (0.18 mmol) **4d** in 3 ml CCl_4 wird 2 (**4b, d**) – 4 d (**4a, c**) bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung i. Vak. bis zur Trockne wird der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopisch als (Pentachlorodisilanyl)metall-Komplexe **3a–d** identifiziert.

10) *Röntgenstrukturanalyse von **3d***: Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{PSi}_2\text{W}$, Molmasse = 684.59, Kristallgröße $0.30 \times 0.30 \times 0.20$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 10.299(5)$, $b = 16.431(9)$, $c = 14.752(8)$ Å, $\beta = 94.75(4)^\circ$, $V = 2488(2)$ Å 3 , $D_c = 1.828$ g/cm 3 ; Datensammlung mit STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED II), Strahlung $\text{Mo}-K_\alpha$, $\lambda = 0.7107$ Å; 3239 unabhängige Reflexe bei 293(2) K ($\Theta_{\text{max}} = 43^\circ$), davon beobachtet 3234 [$I < 2\sigma(I)$], 243 Parameter, $R_1 = 0.0288$, $R_{\text{w}} = 0.0630$. Die Verfeinerung erfolgte im SHELLSX-86^[44]. Die Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt^[45].

* Herrn Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtl, W. Adam, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] Diese Ergebnisse wurden auszugsweise auf den II. Münchner Silicontagungen vorgestellt (München, August 1994).
- [3] J. F. Harrod, T. Ziegler, V. Tschinke, *Organometallics* **1990**, 9, 897.
- [4] E. Hengge, M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 167.
- [5] K. H. Pannell, L. J. Wang, J. M. Rozell, *Organometallics* **1989**, 8, 550; K. Jones, L. Karen, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11336; A. Haynes, M. W. George, M. T. Haward, M. Poliakoff, J. J. Turner, N. M. Boag, M. Green, *ibid.* **1991**, 113, 2011; V. C. Hernandez, H. Sharma, K. Hemant, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 259.
- [6] R. B. King, K. H. Pannell, C. R. Bennett, M. Ishaq, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 327; K. H. Pannell, A. R. Bassindale, *ibid.* **1982**, 229, 1; L. Parkany, K. H. Pannell, C. Hernandez, *ibid.* **1983**, 252, 127.
- [7] K. H. Pannell, J. M. Rozell, W.-M. Tsai, *Organometallics* **1987**, 6, 2085.
- [8] W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, 185.
- [9] B. Stadelmann, P. Lassacher, H. Stueger, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 482, 201.
- [10] B. K. Nicholson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 211; R. A. Burnham, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1489; J. Dalton, J. G. Smith, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3469; R. C. Kerber, T. Pakkanen, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, 61.

- [¹¹] G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1988**, *7*, 2158.
- [¹²] R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917.
- [¹³] E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1960.
- [¹⁴] E. A. V. Ebsworth, D. M. Leitch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1287.
- [¹⁵] E. A. V. Ebsworth, V. M. Marganian, F. J. S. Reed, R. O. Gould, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1167.
- [¹⁶] M. J. Michalczyk, C. A. Recatto, J. C. Calabrese, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7955.
- [¹⁷] G. Schmid, H. J. Balk, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2240.
- [¹⁸] S. Schmitzer, U. Weis, H. Käb, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset, W. Kiefer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 303.
- [¹⁹] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, N. Fiederling, H.-U. Wekel, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics*, im Druck.
- [²⁰] W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, *37*, 601; H.-U. Wekel, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, C10; W. Malisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [²¹] H. Suhr, *Surf. Coat. Technol.* **1991**, *49*, 233; F. Maury, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 542; T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith in *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Weinheim, **1994**.
- [²²] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979.
- [²³] W. Malisch, W. Seelbach, R. Lankat, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [²⁴] R. Lankat, O. Fey, W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- [²⁵] R. L. Keiter, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1969**, *10*, 2115; J. F. Nixon, A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **1969**, *2*, 345.
- [²⁶] H. Marsmann, ²⁹Si-NMR-Spectroscopic Results in NMR-Basic Principles and Progress, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1981**, Bd. 17, S. 65.
- [²⁷] R. L. Scholl, G. E. Maciel, W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6376.
- [²⁸] R. Loewer, M. Vongehr, H. C. Marsmann, *Chem.-Ztg.* **1975**, *99*, 33.
- [²⁹] H. C. Marsmann, H. G. Horn, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **1972**, *27*, 1448.
- [³⁰] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [³¹] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C23.
- [³²] W. Beck, I. Melnikoff, R. Stahl, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 651.
- [³³] K. Schenzel, K. Hassler, *Spectrochim. Acta* **1993**, *50A*, 139.
- [³⁴] R. Pikl, U. Posset, C. Fickert, S. Möller, W. Malisch, W. Kiefer, Publikation in Vorbereitung.
- [³⁵] P. Kubacek, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* **1980**, *1*, 180.
- [³⁶] B. Beagley, J. J. Monaghan, *J. Molec. Struct.* **1971**, *8*, 401; W. S. Sheldrick, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons Ltd, New York, **1989**.
- [³⁷] K. H. Pannell, S.-H. Lin, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, M. Pinon, L. Parkanyi, *Organometallics* **1990**, *9*, 2454.
- [³⁸] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., **1960**.
- [³⁹] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 96.
- [⁴⁰] D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2923.
- [⁴¹] W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer, O. Fey, *Selective Reactions of Metal Activated Molecules* (Eds.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1995**, S. 183.
- [⁴²] W. Malisch, S. Möller, J. Reising, R. Lankat, O. Fey, W. Seelbach, *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, im Druck.
- [⁴³] V. Deckert, W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 322.
- [⁴⁴] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, **1986**.
- [⁴⁵] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401993, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95059]