

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 33^[◇]
 Metallo-silane und Metallo-siloxane, 8^[◇◇]

Metallo-silane vom Typ $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M-SiPh_2OH$ ($M = Cr, Mo, W$): Darstellung nach der Dimethyldioxiran-Methode und Überführung in funktionalisierte Metallo-disiloxane[☆]

Wolfgang Malisch^{*a}, Siegfried Schmitzer^a, Reiner Lankat^a, Michael Neumayer^a, Frank Prechtel^b und Waldemar Adam^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
 Am Hubland, D-97074 Würzburg
 Telefax: (internat.) +49(0)931/888-4605

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^b,
 Am Hubland, D-97074 Würzburg

Received May 8, 1995

Key Words: Oxofunctionalization / Dimethyldioxirane / Metallo silanes / Metallo silanols / Metallo siloxanes

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, 33^[◇]. – Metallo Silanols and Metallo Siloxanes, 8^[◇◇]. – Metallo Silanols of the Type $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M-SiPh_2OH$ ($M = Cr, Mo, W$): Preparation According to the Dimethyldioxirane Route and Conversion into Metallo Disiloxanes[☆]

The metallo silanes $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M-SiPh_2H$ (**4a–c**), are converted into the corresponding metallo silanols $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M-SiPh_2OH$ [$R = H$, $M = Cr$ (**6a**); $R = Me$, $M = Mo$ (**6b**); $M = W$ (**6c**)] by oxofunctionalization with dimethyldioxirane (**5**). Treatment of **6b, c** with the chlorosilanes

$Me_2Si(R)Cl$ [$R = H$ (**3b**), [$R = Cl$ (**3c**)] in the presence of triethylamine gives access to the metallo disiloxanes $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)M-SiPh_2OSiMe_2R$ [$M = Mo$, $R = H$ (**7a**); $M = W$, $R = Cl$ (**7b**)]. The structure of tungsten silanol **6c** is determined by X-ray diffraction analysis.

Organosilane stellen wichtige Zwischenstufen bei der Synthese von Siliconen dar^[2]. Ihre hohe Kondensationsneigung gestattet bislang nur die Isolierung einer begrenzten Anzahl, vornehmlich durch sterisch anspruchsvolle Organoliganden stabilisierter Systeme^[3]. Bei Silanolen mit Metallfragment-substituiertem Silicium-Atom ist, wie die wenigen bisher bekannten Vertreter zeigen^[4], diese Reaktion deutlich weniger ausgeprägt, so daß bezüglich der Zahl der Hydroxy-Gruppen und der Kombination der Liganden am Silicium-Atom eine wesentlich geringere Einschränkung zu erwarten ist.

Allerdings ergeben sich synthetische Probleme insofern, als daß der naheliegende Weg der Hydrolyse der korrespondierenden Metallo-chlorsilane häufig versagt. Dies gilt besonders für Derivate der Chrom-Gruppe, die im Fall der Substitution des Silicium-Atoms mit dem elektronenarmen $Cp(OC)_3M$ -Fragment ($M = Cr, Mo, W$) bei der Einwirkung von Wasser eine bevorzugte $M-Si$ -Bindungsspaltung erfahren^[5]. Durch Einführung von Liganden mit hohem σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis am Metall-Zentrum (C_5Me_5 , Me_3P) läßt sich zwar die $M-Si$ -Bindungsstabilität solcher Halogensilyl-Komplexe signifikant erhöhen^[6], das Silicium-Atom erweist sich nun aber bezüglich eines Cl/OH -Austausches mit Wasser als inaktiv^[5].

Als eine wirksame Alternative bietet sich in diesem Zusammenhang die Sauerstoffinsertion in die $Si-H$ -Bindung von Metallo-hydrosilanen mittels Dimethyldioxiran^[1,7] an. Diese Methode zeichnet sich durch einen äußerst selektiven Reaktionsverlauf aus, besonders wenn die SiH -Einheit mit einem elektronenreichen Metall-Fragment verknüpft ist. Nachfolgend wird ausgeführt, daß diese Methode auch Zugang zu Metallo-silanolen der Chrom-Reihe eröffnet. Darüberhinaus werden anhand einiger Umsetzungen unter Beanspruchung der $SiOH$ -Funktion erste Beispiele für das synthetische Potential dieser Verbindungsklasse in Richtung einer Erschließung der Substanzklasse der Metallo-siloxane vorgestellt, der im Zusammenhang mit SiO_2 -Trägerfixierten Übergangsmetall-Katalysatoren und metallorganischen Polymeren Modellcharakter zukommt^[8].

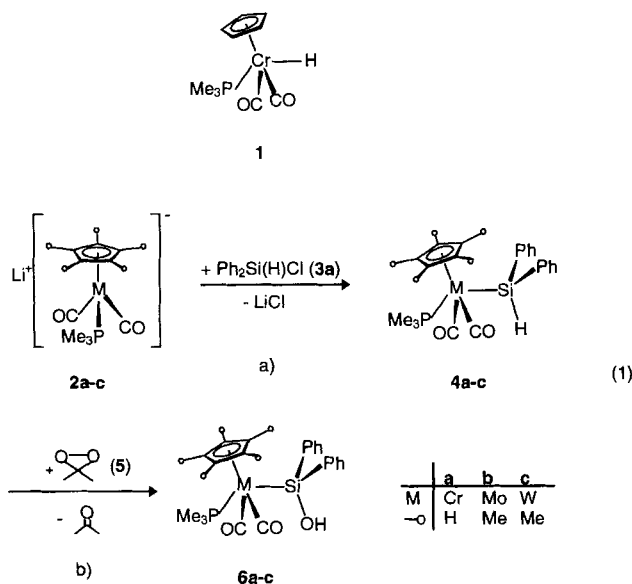
Präparative Ergebnisse

Als brauchbare Ausgangsmaterialien zur Synthese von „stabilen“ Silyl-Komplexen der Metalle Mo und W haben sich die Lithiummetallate **2b, c** erwiesen^[6], die solvensfrei aus der Umsetzung der Übergangsmetall-Wasserstoff-Verbindungen $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)M-H$ ($M = Mo, W$)^[9] (**1b, c**) mit $nBuLi$ in Petrolether resultieren. Nach analogem Muster ist aus dem Hydridochrom-Komplex $Cp(OC)_2-(Me_3P)Cr-H$ (**1a**) die Lithium-Chrom-Verbindung **2a** zugänglich. Die Metallierung ist bei $0^\circ C$ innerhalb von 30

[◇] 32. Mitteilung; Lit.^[1].
 [◇◇] 7. Mitteilung; Lit.^[1].

min abgeschlossen und liefert **2a** nahezu quantitativ als hellgelbes pyrophores Pulver.

Umsetzung einer Suspension^[10] von **2a–c** in Cyclohexan mit einem Überschuß an Chlordiphenylsilan (**3a**) führt nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden (**2c**) bis 3 Tagen (**2a**) zu den Metallo-silanen **4a–c** [Gl. (1a)].



4a–c stellen beige- bis ockerfarbene, in Benzol oder Toluol gut lösliche Kristallpulver dar, die teilweise sehr stabil sind. Die Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff steigt von dem Wolfram- zu dem Chrom-Vertreter drastisch an. **4a** zeigt schon innerhalb kürzester Zeit deutliche Anzeichen von Zersetzung, erkennbar an einer blau-grünen Farbe.

Bei Umsetzung von **4a–c** mit etwas mehr als einem Äquivalent an Dimethyldioxiran, eingesetzt als Lösung in Aceton, werden bei einer Reaktionsführung in Toluol die Metallo-silane **6a–c** in Ausbeuten von 64 (**6b**) bis 89% (**6c**) erhalten. Sie entstehen bereits bei -78°C und fallen nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als hellgelbe, in gesättigten Kohlenwasserstoffen wenig, in aromatischen Solventien dagegen sehr gut lösliche, mikrokristalline Pulver an [Gl. (1b)]. Im Gegensatz zu den meisten Organosilanolen^[11] zeigen **6a–c** keine Neigung zur Selbstkondensation unter Beanspruchung der OH-Gruppen. Die bei der Chrom-Verbindung **6a** schon nach 24 h eintretende Zersetzung hat ihre Ursache in einem Zerfall unter Bildung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Cr}-\text{H}$, der nach 5 Tagen vollständig ist.

In den ^1H -NMR-Spektren von **6a–c** finden sich die charakteristischen Belege für das SiOH-Strukturelement in Form eines breiten Singulettsignals zwischen $\delta = 2.25$ (**6a**) und 2.72 (**6c**). Die intensitätsschwachen $\nu(\text{OH})$ -Banden erscheinen im IR-Spektrum im Bereich bei $\tilde{\nu} = 3628\text{--}3676\text{ cm}^{-1}$. Die *trans*-Anordnung von Trimethylphosphan- und Silyl-Liganden am Metall-Zentrum wird wie bei den Metallo-silanen **4a–c** durch das Auftreten nur einer CO-Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt, die durch die für einen zu den Carbonyl-Gruppen *cis*-ständigen Me_3P -Liganden übliche $^2J(\text{PMC})$ -Kopplung von 21.8 (**6c**) bis 44.6 Hz (**4a**) gestützt wird. Die zunehmende Hochfeldverschiebung

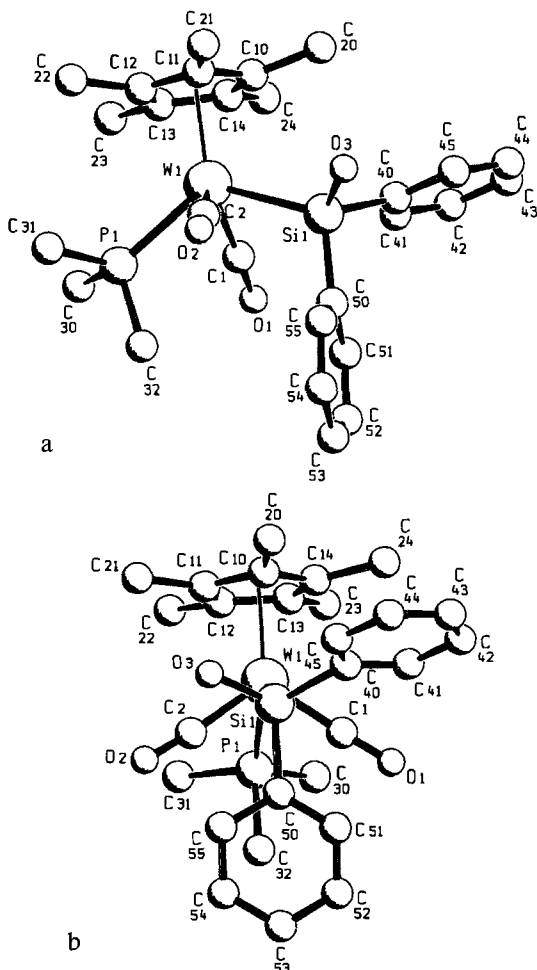
der CO-Signale von **6a–c** und **4a–c** in der Reihe Cr, Mo, W sowie die analoge Abnahme der $^2J(\text{PMC})$ -Kopplung (**6a**: $\delta = 244.45/J = 44.0\text{ Hz}$; **6b**: $\delta = 240.50/J = 28.7\text{ Hz}$; **6c**: $\delta = 235.17/J = 21.8\text{ Hz}$) reflektieren steigendes Elektronendonormvermögen des Metall-Fragments.

Dieser Trend gilt analog für die ^{31}P -NMR-Verschiebung des Me_3P -Liganden von **6a–c**, die zu der von **4a–c** nur geringfügige Abweichung zeigt (**6a**: $\delta = 54.10$; **6b**: $\delta = 24.08$; **6c**: $\delta = -12.91$). Die in der Reihe Cr, Mo, W zunehmende Elektronendichte am Silicium-Atom ist auch aus der Abnahme der $^1J(\text{SiH})$ -Kopplung von 189.5 Hz (**4a**) über 180.5 Hz (**4b**) nach 177.1 Hz (**4c**) ablesbar. Die Zunahme des hydridischen Charakters des Si-gebundenen Wasserstoff-Atoms dokumentiert sich deutlich in den $\nu(\text{SiH})$ -Werten, die beim Übergang von **4a** ($\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$) nach **4c** ($\tilde{\nu} = 2025\text{ cm}^{-1}$) absinken.

Zur Erfassung einer denkbaren Aggregation der Metallo-silane **6** über Wasserstoff-Brücken wurde die Struktur von **6c** bestimmt (Abb. 1). Das Ergebnis belegt zunächst die pseudo-quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden am zentralen Wolfram-Atom. Der Winkel $\text{P1}-\text{W1}-\text{Si1}$ von $121.45(4)^{\circ}$, den die *trans*-ständigen Phosphor- und Silicium-Liganden bilden, ist trotz der raumerfüllenden Phenyl-Liganden nur wenig kleiner als bei den analogen Systemen $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WSiR}_3$ [$\text{SiR}_3 = \text{Si}_2\text{Cl}_5$ [$122.63(7)^{\circ}$]^[12], $\text{Si}(\text{Me})\text{H}_2$ [$124.2(5)^{\circ}$]^[6], SiH_3 [$126.72(9)^{\circ}$]^[6]]. Wie aus den Dihedralwinkeln $\text{P1}-\text{W1}-\text{Si1}-\text{C50}$ $3.51(25)^{\circ}$, $\text{W1}-\text{Si1}-\text{C50}-\text{C51}$ $83.65(58)^{\circ}$ und $\text{W1}-\text{Si1}-\text{C50}-\text{C55}$ $-92.29(56)^{\circ}$ hervorgeht, ist eine der Phenyl-Gruppen ($\text{C50}-\text{C55}$) in *syn*-Position zum Phosphor-Atom angeordnet (Abb. 1a), wobei die Ebene sterisch vorteilhaft in die Richtung der Me_3P -Einheit weist, während die andere Phenyl-Gruppe ($\text{C40}-\text{C45}$) den Raum zwischen dem C_5Me_5 - und einem CO-Liganden einnimmt (Abb. 1a). Ihre Ebene und die des Cp^* -Fragments verlaufen annähernd parallel (Abb. 1a). Das Metall-Fragment von **6c** ist durch eine gestaffelte Anordnung der Kohlenstoff-Atome des Me_3P -Liganden zur $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{W}$ -Einheit und die symmetrische Anordnung dieses Liganden zu den CO-Substituenten [$\text{P1}-\text{W1}-\text{C1}$ $74.7(1)^{\circ}$, $\text{P1}-\text{W1}-\text{C2}$ $75.0(1)^{\circ}$] charakterisiert (Abb. 1b). Die Aufweitung des Winkels $\text{Si1}-\text{W1}-\text{C1}$ $74.2(1)^{\circ}$ gegenüber $\text{Si1}-\text{W1}-\text{C2}$ $69.6(1)^{\circ}$ zeigt eine sterische Wechselwirkung des Phenyl-Rings ($\text{C40}-\text{C45}$) mit der Carbonyl-Gruppe an. Der in der Reihe $\text{W1}-\text{Si1}-\text{O3}$ [$111.7(1)^{\circ}$], $\text{W1}-\text{Si1}-\text{C50}$ [$113.9(2)^{\circ}$], $\text{W1}-\text{Si1}-\text{C40}$ [$117.3(1)^{\circ}$] zunehmende Winkel läßt auf eine besonders intensive Abstoßung des Phenyl-Rings ($\text{C40}-\text{C45}$) durch das Metall-Fragment schließen. Dieses Phänomen spiegelt sich zudem in der Verkleinerung des Bindungswinkels $\text{O3}-\text{Si1}-\text{C40}$ [$102.5(2)^{\circ}$] gegenüber $\text{O3}-\text{Si1}-\text{C50}$ [$105.0(2)^{\circ}$] und $\text{C40}-\text{Si1}-\text{C50}$ [$105.1(2)^{\circ}$] wider. Der Wolfram-Silicium-Abstand von $2.571(1)\text{ Å}$ ist größer als der der verwandten Komplexe $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiR}_3$ [$\text{SiR}_3 = \text{Si}_2\text{Cl}_5$ [$2.469(2)\text{ Å}$]^[12], $\text{Si}(\text{Me})\text{H}_2$ [$2.559(2)\text{ Å}$]^[6], SiH_3 [$2.533(3)\text{ Å}$]^[6]]. Der Silicium-Sauerstoff-Abstand ist mit $1.710(4)\text{ Å}$ deutlich länger als in Organosilanolen ($1.63\text{--}1.65\text{ Å}$ ^[13]), was auf eine elektronische Beanspruchung des Silicium-Atoms durch das Metall-Fragment hin-

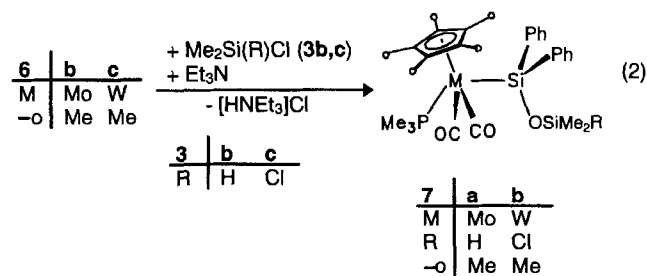
weist. Der Abstand der Sauerstoff-Atome benachbarter Moleküle von mehr als 4 Å schließt intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Molekülen aus. Die Gründe hierfür sind eher in der sterischen Abschirmung der SiOH-Einheit zu suchen als in einer durch das Metall-Fragment reduzierten Acidität der OH-Funktion.

Abb. 1. Molekülstruktur von $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-SiPh_2OH$ (**6c**)^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W1–Si1 2.571(1), W1–P1 2.442(1), W1–C1 1.936(5), W1–C2 1.945(5), O1–C1 1.177(6), O2–C2 1.160(6), Si1–O3 1.710(4), Si1–C40 1.893(5), Si1–C50 1.904(5), P1–C30 1.821(6), P1–C31 1.822(6), P1–C32 1.819(6), C10–C11 1.424(7); P1–W1–Si1 121.45(4), C1–W1–C2 108.2(2), O3–Si1–C40 102.5(2), P1–W1–C1 74.7(1), C31–P1–C32 100.7(3), O3–Si1–C50 105.0(2), P1–W1–C2 75.0(1), W1–Si1–O3 111.7(1), W1–C1–O1 175.3(4), Si1–W1–C1 74.2(1), W1–Si1–C40 117.3(1), W1–C2–O2 175.1(4), Si1–W1–C2 69.6(1), W1–Si1–C50 113.9(2), C1–W1–Si1–O3 –175.59(28), C1–W1–Si1–C50 –56.83(30), C1–W1–Si1–C40 66.56(30), C2–W1–Si1–O3 –58.74(27).

Ausgehend von den Metallo-silanolen **6a–c** sind über die Reaktion mit Organochlorsilanen Metallo-siloxane mit verschiedenartiger Funktionalität am Silicium-Atom erhältlich. So ergibt das Molybdänio-silanol **6b** mit Chlordimethylsilan **3b** in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin das γ -SiH-funktionelle Metallo-siloxan **7a**. Eine analoge Umsetzung von **6c** mit Dichlordimethylsilan (**3c**) führt zum Wolframio-disiloxan **7b** mit terminaler SiCl-Einheit [Gl. (2)].



7a, b fallen als gelbe Kristallpulver an, die thermisch recht stabil sind (Schmp. >100 °C) und in gesättigten Kohlenwasserstoffen eine hohe Löslichkeit aufweisen.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **7a, b** zeigt das Signal des metallständigen Silicium-Kerns bei charakteristisch tiefem Feld (**7a**: $\delta = 47.74$). Demgegenüber erscheint die Resonanz des γ -Si-Atoms bei $\delta = -7.91$ (**7a**) bzw. 2.55 (**7b**) in einem Bereich der für metallfreie Siloxane typisch ist. Die $^1J(SiH)$ -Kopplung von **7a** ist mit 204.5 Hz der von $(HMe_2Si)_2O$ (205.0 Hz)^[14] vergleichbar, so daß sich kein Einfluß des Metall-Fragments über das Sauerstoff-Atom hinweg erkennen läßt.

Die hier vorgestellte Methode zur Darstellung von Metallo-silanolen der Metalle der Chrom-Gruppe liefert einen weiteren Beleg für die Leistungsfähigkeit der Dimethyldioxiran-Route. Eine auf Metallo-silanolen aufbauende Synthese von Metallo-siloxanen durch Kondensation mit Organochlorsilanen läßt sich, wie in dieser Arbeit vorgestellt, auch in Richtung funktionalisierter Vertreter kontrolliert führen und wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) in den Teilprojekten B2 und A1 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 für die Aufnahme einiger 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. – 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 und Bruker AMX 400 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). – ^{29}Si -NMR: Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400 (TMS extern). – ^{31}P -NMR: Bruker WH 90 und Bruker AMX 400 (H_3PO_4 , 85%, extern). – IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. – Schmelzpunkte: Cu-Block, geschlossene Kapillare (unkorrigiert) oder Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000).

Ausgangsmaterialien: $C_5H_5(OC)_2(Me_3P)Cr-H$ ^[9], $Li[M(CO)_2-(PMe_3)_2C_5Me_5]$ (M = Mo, W)^[6], $Ph_2Si(H)Cl$ ^[15] und Dimethyldioxiran^[16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, $Me_2Si(H)Cl$ und Me_2SiCl_2 waren ein Geschenk der Fa. Wacker Chemie GmbH (Burghausen).

1. *Lithium-[dicarbonyl](η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-chromat* (**2a**): Zu einer Lösung von 1.57 g (6.28 mmol) $C_5H_5(OC)_2(Me_3P)Cr-H$ (**1**) in 100 ml Petrolether werden bei 0 °C

unter Rühren 3.00 ml (7.50 mmol) einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung in Hexan getropft und das Gemisch 30 min gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 1.48 mg (92%). – Hellgelbes, pyrophores Pulver. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.21$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 6.0$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 4.15 (s, C_5H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 24.55$ [d, $^1J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 81.25 (s, C_5H_5), 252.77 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 23.4$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 54.48$. – IR (THF): $\tilde{\nu} = 1784\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1650 (vs) [$\nu(\text{CO})$].

2. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(diphenylsilyl)(trimethylphosphan)chrom(II) (**4a**): Eine Suspension von 724 mg (2.83 mmol) $\text{Li}[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{H}_5]$ (**2a**) in 40 ml Cyclohexan wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 615 mg (2.81 mmol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**3a**) versetzt und das Reaktionsgemisch 72 h gerührt. Nach Entfernen des Solvens und überschüssigem Reagenz i. Vak. wird der verbleibende Rückstand mit Toluol bzw. Benzol behandelt, der Extrakt i. Vak. bis zur Trockne eingedampft und verbleibendes **4a** zur Entfernung öligler Zersetzungsprodukte [vor allem $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Cr-H}$] bei -30°C mit insgesamt 30 ml Petrolether gewaschen. – Ausb. 703 mg (57%). – Gelbgrünes mikrokristallines Pulver. – Schmp. 116°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.93$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 8.8$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 4.09 (s, 5H, C_5H_5), 6.28 [s, $^1J(\text{SiH}) = 189.5$ Hz, 1H, SiH], 7.06–8.15 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.68$ [d, $^1J(\text{PC}) = 28.8$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 87.47 (s, C_5H_5), 127.69, 128.43, 135.62, 143.68 (4 s, C_6H_5), 243.39 [d, $^2J(\text{PCrC}) = 44.6$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 53.38$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.38$ [d, $^2J(\text{PCrSi}) = 21.0$ Hz]. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$ [w, $\nu(\text{SiH})$], 1898 (s), 1824 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{CrO}_2\text{PSi}$ (432.5): ber. C 61.10, H 5.83; gef. C 60.84, H 5.22.

3. *Dicarbonyl*(diphenylsilyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) (**4b**): Analog **4a** aus 1480 mg (4.00 mmol) $\text{Li}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**2b**) und 894 mg (4.06 mmol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**3a**) in 70 ml Cyclohexan nach 16 h Rühren. – Ausb. 1690 mg (77%). – Hellbeiges mikrokristallines Pulver. – Schmp. 146°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 8.6$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 1.59 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 5.79 [d, $^3J(\text{PMoSiH}) = 1.8$ Hz, $^1J(\text{SiH}) = 180.5$ Hz, 1H, SiH], 7.14–8.30 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.92$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 19.18 [d, $^1J(\text{PC}) = 30.0$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 101.80 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 127.44, 127.88, 135.98, 144.45 (4 s, C_6H_5), 238.90 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 28.1$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.00$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.13$ [d, $^2J(\text{PMoSi}) = 12.8$ Hz]. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2033\text{ cm}^{-1}$ [w, $\nu(\text{SiH})$], 1899 (s), 1823 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{MoO}_2\text{PSi}$ (546.6): ber. C 59.33, H 6.45; gef. C 59.59, H 6.45.

4. *Dicarbonyl*(diphenylsilyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram(II) (**4c**): Analog **4a** aus 500 mg (1.09 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**2c**) und 239 mg (1.09 mmol) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**3a**) in 40 ml Cyclohexan nach 4 h Rühren. – Ausb. 410 mg (59%). – Gelbes mikrokristallines Pulver. – Schmp. 186°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.0$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 1.63 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 5.71 [d, $^3J(\text{PWSiH}) = 2.1$ Hz, $^1J(\text{SiH}) = 177.1$ Hz, 1H, SiH], 7.15–8.31 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.96$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 19.36 [d, $^1J(\text{PC}) = 33.7$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 100.57 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 127.38, 127.89, 136.19, 144.90 (4 s, C_6H_5), 232.60 [d, $^2J(\text{PWC}) = 21.9$ Hz, $^1J(\text{WC}) = 151.7$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.91$ [$^1J(\text{WP}) = 268.5$ Hz]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (18 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.46$ [d, $^2J(\text{PWSi}) = 12.5$ Hz, $^1J(\text{WSi}) = 52.8$ Hz]. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 2025\text{ cm}^{-1}$ [w, $\nu(\text{SiH})$], 1885 (s), 1809 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. –

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{PSiW}$ (634.48): ber. C 51.11, H 5.56; gef. C 51.38, H 5.70.

5. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[hydroxy(diphenyl)silyl](trimethylphosphan)chrom(II) (**6a**): Eine Lösung von 229 mg (0.529 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Cr-SiPh}_2\text{H}$ (**4a**) in 15 ml Toluol wird bei -78°C langsam mit 10.0 ml (0.565 mmol) einer 0.056 M Lösung von Dimethyldioxiran (**5**) in Aceton versetzt und das Reaktionsgemisch 30 min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man noch 1 h, entfernt Flüchtiges i. Vak., wäscht den Rückstand 5mal mit je 3 ml Pentan und arbeitet säulenchromatographisch auf [Säule 20×1 cm, Kieselgel, Benzol/ Et_2O (1:1)]. Das Eluat der gelben Bande wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, wobei **6a** zurückbleibt. – Ausb. 187 mg (79%). – Gelbes mikrokristallines Pulver. – Schmp. 132°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.98$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 8.9$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 2.72 (s, br, 1H, OH), 4.19 [d, $^3J(\text{PCrCH}) = 2.2$ Hz, 5H, C_5H_5], 7.18–8.13 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.33$ [d, $^1J(\text{PC}) = 29.1$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 87.43 (s, C_5H_5), 127.53, 128.43, 134.53, 146.58 (4 s, C_6H_5), 244.45 [d, $^2J(\text{PCrC}) = 44.0$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 54.10$. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 3628\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{OH})$], 1896 (s), 1819 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{CrO}_3\text{PSi}$ (448.5): ber. C 58.92, H 5.62; gef. C 58.80, H 5.34.

6. *Dicarbonyl*[hydroxy(diphenyl)silyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) (**6b**): Analog zu **6a** aus 1274 mg (2.33 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo-SiPh}_2\text{H}$ (**4b**) und 25 ml (2.50 mmol) einer 0.1 M Lösung von Dimethyldioxiran (**5**) in Aceton. Nach Abziehen von Flüchtigem i. Vak. wird der Rückstand mit 20 ml Benzol behandelt, der Extrakt i. Vak. eingedampft und zurückbleibendes **6b** 5mal mit je 3 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 840 mg (64%). – Hellgelbes mikrokristallines Pulver. – Schmp. 152°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 8.7$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 1.63 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.34 (s, br, 1H, OH), 7.15–8.29 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.32$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 18.75 [d, $^1J(\text{PC}) = 29.9$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 102.65 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 127.25, 127.74, 134.40, 147.71 (4 s, C_6H_5), 240.50 [d, $^2J(\text{PMoC}) = 28.7$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.08$. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 3676\text{ cm}^{-1}$ [vw, $\nu(\text{OH})$], 1895 (s), 1818 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{MoO}_3\text{PSi}$ (562.6): ber. C 57.65, H 6.27; gef. C 57.69, H 6.20.

7. *Dicarbonyl*[hydroxy(diphenyl)silyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram(II) (**6c**): Analog zu **6a** aus 240 mg (0.38 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiPh}_2\text{H}$ (**4c**) und 6 ml (0.60 mmol) einer 0.1 M Lösung von Dimethyldioxiran (**5**) in Aceton. Nach Abziehen von Flüchtigem wird der Rückstand mit 30 ml Toluol/Petrolether (3:2) behandelt, der Extrakt i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, zurückbleibendes **6c** in 3 ml Toluol/Pentan (1:2) aufgenommen und bei -78°C ausgefroren. – Ausb. 220 mg (89%). – Gelbes Pulver. – Schmp. 178°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ [d, $^2J(\text{PCH}) = 9.2$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 1.57 [s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.25 (s, 1H, OH), 7.04–8.12 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 10.30$ [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 18.63 [d, $^1J(\text{PC}) = 35.1$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 102.06 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 126.94, 127.65, 134.53, 149.23 (4 s, C_6H_5), 235.17 [d, $^2J(\text{PWC}) = 21.8$ Hz, CO]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): $\delta = -12.06$ [s, $^1J(\text{WP}) = 260.3$ Hz]. – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1891\text{ cm}^{-1}$ (s, br), 1811 (vs, br) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{PSiW}$ (650.48): ber. C 49.85, H 5.42; gef. C 50.63, H 5.66.

8. *1-[Dicarbonyl*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdänio]-1,1-diphenyl-3,3-dimethyldisiloxan(**7a**): Eine Lösung von 470 mg (0.835 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo-SiPh}_2\text{OH}$ (**6b**) in 15 ml Toluol wird bei Raumtemp. mit 0.50 ml (3.61 mmol) NEt_3 und 868 mg (9.18 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**3b**) versetzt und das Reaktionsgemisch 1 d gerührt. Danach wird Flüchtiges

i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit 25 ml Pentan behandelt. Nach Eindampfen des Pentanextrakts verbleibt **7a**. – Ausb. 402 mg (78%). – Gelbes Pulver. – Schmp. 149°C (Zers.). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.43 [d, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, 6H, Si(CH₃)₂H], 1.02 [d, ²J(PCH) = 8.7 Hz, 9H, (H₃C)₃P], 1.64 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 5.48 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, ¹J(SiH) = 204.5 Hz, 1H, Si(CH₃)₂H], 7.11–8.26 (m, 10H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 1.63 [s, Si(CH₃)₂H], 11.33 [s, C₅(CH₃)₅], 18.82 [d, ¹J(PC) = 29.8 Hz, (H₃C)₃P], 102.50 [s, C₅(CH₃)₅], 127.15, 128.00, 134.73, 147.29 (4 s, C₆H₅), 239.97 [d, ²J(PMoC) = 28.6 Hz, CO]. – ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 24.69. – ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = –7.91 [Si(CH₃)₂], 47.74 [d, ²J(PMoSi) = 15.9 Hz, MoSiPh₂O]. – IR (Pentan): ν̃ = 2133 cm^{–1} [w, ν(SiH)], 1900 (s), 1830 (vs) [ν(CO)], 1283 (w), 1260 (w) [ν(Si(CH₃)₂)], 1020 (br, m), 948 (m) [ν_{as}(SiOSi)], 581 [w, ν_s(SiOSi)]. – C₂₉H₄₁MoO₃PSi₂ (620.7): ber. C 56.11, H 6.66; gef. C 56.12, H 6.61.

9. 1-[Dicarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]-1,1-diphenyl-3-chlor-3,3-dimethyldisiloxan (**7b**): Eine Lösung von 231 mg (0.30 mmol) C₅Me₅(OC)₂(Me₃P)W–SiPh₂OH (**6c**) in 25 ml Toluol wird mit 365 mg (3.61 mmol) NEt₃ und 638 mg (4.94 mmol) Me₂SiCl₂ (**3c**) versetzt und das Reaktionsgemisch 3 h gerührt. Ausgefallenes [Et₃NH]Cl wird abfiltriert, das Filtrat i.Vak. bis zur Trockne eingedampft, zurückbleibendes **7b** 3mal mit je 3 ml Petrolether gewaschen und i.Vak. getrocknet. – Ausb. 227 mg (86%). – Gelbes mikrokristallines Pulver. – Schmp. 104°C (Zers.). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.45 [s, 6H, Si(CH₃)₂], 1.05 [d, ²J(PCH) = 9.0 Hz, 9H, (H₃C)₃P], 1.56 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 8.04–7.05 (m, 10H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 5.06 [s, ¹J(SiC) = 72.3 Hz, Si(CH₃)₂], 11.25 [s, C₅(CH₃)₅], 18.87 [d, ¹J(PC) = 34.2 Hz, (H₃C)₃P], 101.56 [s, C₅(CH₃)₅], 127.20, 128.17, 134.95, 147.52 (4 s, C₆H₅), 233.68 [d, ²J(PWC) = 21.9 Hz, ¹J(WC) = 150.3 Hz, CO]. – ³¹P-NMR (36 MHz, C₆D₆): δ = –12.29 [s, ¹J(WP) = 258.9 Hz]. – ²⁹Si-NMR (18 MHz, C₆D₆): δ = 2.55 [s, Si(CH₃)₂]. – IR (Cyclohexan): ν̃ = 1898 cm^{–1} (s), 1823 (vs) [ν(CO)]. – IR (Toluol): ν̃ = 1894 cm^{–1} (s), 1816 (vs) [ν(CO)]. – C₂₉H₄₀ClO₃PSi₂W (743.09): ber. C 46.87, H 5.43; gef. C 46.97, H 5.67.

Röntgenstrukturanalyse von 6c: Ein geeigneter Einkristall wurde durch langsames Verdunsten einer gesättigten Benzollösung von **6c** bei 5°C erhalten. Summenformel: C₂₇H₃₅O₃PSiW, Molmasse: 650.48, *a* = 10.4037 Å, *b* = 10.5906 Å, *c* = 12.8088 Å, α = 79.1343°, β = 80.5602°, γ = 76.2935°, *V* = 1335.94 Å³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.6171 g cm^{–3}, triklin, Raumgruppe: *P* $\bar{1}$ (Nr. 2), CAD4-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius), Mo-*K*_α-Strahlung, Wellenlänge: λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator, Kristallgröße: 0.3 × 0.3 × 0.4 mm, Meßtemperatur: 293 K, ω/θ-Scan, Meßbereich: 1.5° < θ < 23°, gemessene Reflexe: 4441, unabhängige Reflexe: 4135 mit *I* > 3 σ(*I*), Absorptionskoeffizient: μ = 45.4 cm^{–1}, empirische Absorptionskorrektur (min/max Transmissionsfaktor: 0.5732/0.9996), Strukturlösung mit SHELXS-86^[17] mit Direkten Methoden und Verfeinerung im SDP (least-squares-Fourier-Methode, 298 Parameter) liefert *R*₁ = 0.027 und *R*₀ = 0.034. Die Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt^[18].

☆ Herrn Professor Max Schmidt zum 70. Geburtstag gewidmet.

- [1] S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silikone*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [3] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. K. Saxena, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 291. – N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, A. D. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 25. – S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. J. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 287. – N. Winkelhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599. – H. Behbehani, B. J. Brisdon, M. F. Mahon, K. C. Molloy, M. Mazhar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 41. – P. D. Lickiss, A. D. Redhouse, R. J. Thompson, W. A. Stanczyk, K. Rozga, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 13.
- [4] C. S. Cundy, M. F. Lappert, C. K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427; C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9682. – H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprof, E. Herdtweck, J. Bluemel, N. Auner, C. Zybille, *Organometallics* **1993**, 12, 2162. – L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *Organometallics* **1991**, 10, 1219.
- [5] W. Malisch, S. Schmitzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] S. Schmitzer, U. Weis, H. Käb, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset, W. Kiefer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 303. – W. Malisch, R. Lankat, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics*, im Druck.
- [7] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1409. – W. Malisch, K. Hindahl, H. Käb, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 963.
- [8] A. Haouidi-Mazzah, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 587. – T. A. Budzichowski, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, F. J. Feher, W. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 689. – G. Calzaferri, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 1106. – F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 32, 586. – F. J. Feher, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5100. – W. A. Herrmann, R. Anwender, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1285.
- [9] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, W. Kläui, A. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 317.
- [10] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 979. – W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2835. – W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, 185.
- [11] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIII/5, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1980**.
- [12] W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1109.
- [13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [14] R. U. Harris, B. Lemaire, *Adv. Molec. Relax. Proc.* **1976**, 8, 15.
- [15] R. Tacke, H. Strecker, W. S. Strecker, E. Heeg, B. Bernd, K. M. Knuppstein, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1279.
- [16] W. Adam, J. Bialas, L. Hadajiarapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, **1986**.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59024 angefordert werden.

[95069]