

# **Reaktionen von Decamethylsilicocen mit Übergangsmetall-Verbindungen**

Dissertation zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
**Martin A. Theil**  
Rheine

Bielefeld 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2002

Aller Anfang ist schwer ....

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis August 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Jutzi an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi, bin ich für die interessante Themenstellung, die zahlreichen Anregungen und die stete Förderung dieser Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Zum Gelingen dieser Unternehmung haben viele Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Fakultät und des Arbeitskreises beigetragen. Ich bedanke mich bei Herrn Dipl. Ing. K. P. Mester für die Aufnahme der NMR-Spektren und bei den Mitarbeitern der AKs Prof. Grützmaker und Prof. Mattay für die Erstellung der Massenspektren. Frau B. Michel habe ich für die Anfertigung der Elementaranalysen zu danken. Frau B. Neumann, Herrn H.-G. Stammler und Frau A. Stammler bin ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen dankbar. Frau B. Hoppe sei für die Durchführung präparativer Arbeiten gedankt. Ebenfalls danken möchte ich Frau H. Niermann für die freundliche Übernahme aller organisatorischen Angelegenheiten. Meinen Blockpraktikanten Herrn D. Meyer, Herrn U. Lassahn und Herrn C. Waltenberg danke ich für die im Rahmen ihrer sechswöchigen Praktika erbrachten Leistungen.

Allen Mitarbeitern des AK Jutzi sowie des AK Weber möchte ich für das gute Arbeitsklima und die förderliche Zusammenarbeit danken; eine Arbeit, die keine Freude bereitet, bringt selten gute Ergebnisse.

Ein Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren finanzielle Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Im Besonderen habe ich Janine zu danken, die trotz aller Schwierigkeiten stets zu mir gehalten hat.

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Akronyme

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
Bd.	Band
Ber.	berechnet
br	breit
<sup>t</sup> Bu	tert.-Butyl
bzw.	beziehungsweise
CI	Chemische Ionisierung (MS)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cp*H	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien
d	Tag(e), Dublett (NMR)
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisierung (MS)
El	Element
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
ext.	extern
Fc	Ferrocenyl
Gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Hal	Halogen, Halogenid
HMS	Hexamethylsilacyclopropan
Hrsgeb.	Herausgeber
Int.	Intensität
IR	Infrarot
<sup>n</sup> J	Kopplungskonstante (NMR)
Kap.	Kapitel
L	zwei Elektronen Ligand
Lit.	Literatur
M	Metall

m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert.</i> -butylphenyl
MO	Molekülorbital (plural: MO`s)
MS	Massenspektrometrie
$\eta$	Haptizität
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
Nph	Naphthalin
PE	Photoelektronen
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PSE	Periodensystem
Py	Pyridin
R, R´	beliebiger Rest
RE	reduktive Eliminierung
Ref.	Referenz
rel.	relative
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s.a.	siehe auch
sbr	sehr breit
Schmp.	Schmelzpunkt
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
Tab.	Tabelle
Tbt	2,4,6-Tri[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl
TCp	Tetramethylcyclopentadienyl
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
Tip	Triisopropylphenyl
TMEDA	N,N,N´,N´-Tetramethylethylendiamin
t	Triplett (NMR)
u.a.	unter anderem
u. d. zit. Lit.	und dort zitierte Literatur

UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbarer Bereich
X	Substituent (Halogen, Organyl)
XS	Überschuss
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung, Zersetzungsprodukte
zw.	zwischen
Äquiv.	Äquivalent
ÜM	Übergangsmetall

# Inhalt

<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Monomere Silicium(II)-Verbindungen.....</b>	<b>3</b>
1.1 Bindungsverhältnisse.....	3
1.2 Darstellung.....	4
1.3 Reaktionen .....	9
1.4 Darstellung und Struktur von Decamethylsilococn.....	17
1.5 Reaktionen von Decamethylsilococn.....	20
1.6 Anmerkungen und Literatur.....	27
<b>2. Decamethylsilococn - Reaktionen mit Verbindungen der Gruppe-12-Elemente.....</b>	<b>32</b>
2.1 Kenntnisstand.....	32
2.1.1 Reaktionen von Verbindungen des Typs $ElR_2$ (El = Gruppe-14-Element) mit Zink- bzw. Quecksilberverbindungen.	32
2.1.2 Darstellung von Silylverbindungen der Zinkgruppenmetalle.....	33
2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	36
2.2.1 Umsetzungen von 1 mit Quecksilber(II)halogeniden.....	36
2.2.2 Umsetzungen von 1 mit Quecksilber(I)chlorid.....	55
2.2.3 Umsetzungen von 1 mit Quecksilberorganylen.....	57
2.2.4 Umsetzung von 1 mit Zink- und Cadmiumhalogeniden.....	60
2.2.5 Umsetzung von 1 mit Zink- und Cadmiumorganylen.....	63
2.2.6 Umsetzungen von Decamethylgermanococn, -stannococn und -plumbococn mit Verbindungen der Gruppe-12-Metalle.....	72
2.2.7 Fazit.....	75
2.3 Experimentelles.....	79
2.4 Anmerkungen und Literatur.....	100

<b>3. Zur Insertion von Decamethylsilicocen in die Metall-</b>	
<b>Halogen-Bindung von Komplexen des Typs <math>L_xMHal</math>.....</b>	<b>104</b>
3.1 Kenntnisstand.....	104
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	110
3.2.1 Umsetzungen von 1 mit Gold(I)-Komplexen.....	110
3.2.2 Umsetzungen von 1 mit Nickel-Komplexen.....	123
3.2.3 Umsetzungen mit weiteren Übergangsmetall-Komplexen.....	129
3.2.4 Umsetzungen von Decamethylgermanocen, -stannocen und -plumbocen mit Übergangsmetall-Komplexen.....	133
3.2.5 Fazit.....	134
3.3 Experimentelles.....	136
3.4 Anmerkungen und Literatur.....	150
<b>4. Zusammenfassung.....</b>	<b>154</b>
Anhang: Kristallstrukturdaten.....	161
Anhang: Synthese von Decamethylsilicocen.....	175

**Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:**

Artikel:

M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler:  
*New Approach to Silylmercury Compounds by Reaction of Mercury Halides with Decamethylsilicocene*  
*Organometallics*, **2000**, *19*, 2937-2940.

Posterbeitrag:

M. Theil, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler:  
*Reactions of Decamethylsilicocene with Transition Metal Halides*  
1<sup>st</sup> European Silicon Days, München, 2001.

Vortrag:

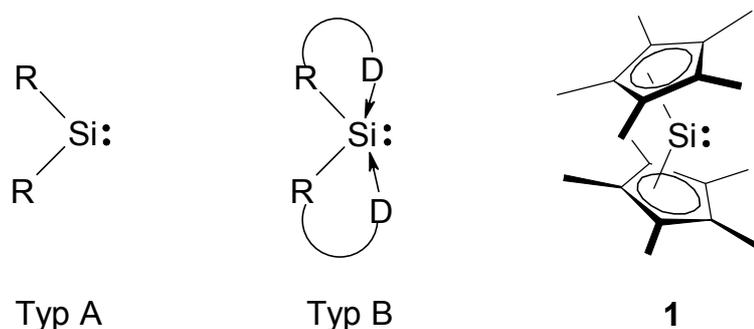
M. Theil, Workshop für Jungchemiker, Hamburg, 2000:  
*Reaktionen von Decamethylsilicocen mit Gruppe-12-Metall-Verbindungen*

## Einleitung und Aufgabenstellung

Lange Zeit beschränkte sich die Chemie des Siliciums auf die Oxidationsstufen 0 und +IV; die Oxidationsstufe +II spielte lediglich eine untergeordnete Rolle. Inzwischen hat sich die Chemie der niedervalenten Siliciumverbindungen zu einem eigenständigen Gebiet entwickelt. Vor allem der Darstellung und Charakterisierung der carbenanalogen Spezies, der Silylene (IUPAC: Silandiyle<sup>1</sup>), wird viel Aufmerksamkeit gewidmet.<sup>2</sup> Silylene sind die entscheidenden Intermediate in wichtigen industriellen Prozessen wie der Direktsynthese von Chlorsilanen, der Darstellung von Silicium durch Reduktion von Chlorsilanen und der dehydrierenden Silankupplung.<sup>3,4</sup> Schon seit den dreißiger Jahren sind anorganische Silylene ( $\text{Hal}_2\text{Si}$ ,  $\text{O}=\text{Si}$  oder  $\text{S}=\text{Si}$ ) bekannt. Diese lassen sich aufgrund ihrer extremen Instabilität nur mit beträchtlichem experimentellen Aufwand untersuchen.<sup>5</sup>

H. Gilman et al. konnten 1964 erstmals den Prototyp organischer Silylene, das Dimethylsilylen, als reaktives Intermediat nachweisen.<sup>6</sup> Im Jahre 1979 gelang es R. West et al., diese Spezies mit Hilfe der Tieftemperatur-Matrix-Isolationstechnik UV/VIS- und IR-spektroskopisch zu charakterisieren.<sup>7</sup> Erst in letzter Zeit wurden einige unter Normalbedingungen in Substanz oder zumindest in Lösung beständige Silylene dargestellt. Unter anderem publizierten Denk et al. 1994 die erste stabile zweifach koordinierte Si(II)-Verbindung, das 1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3,2-diazasilol-2-yliden.<sup>8</sup>

Im Gegensatz zu den gerade beschriebenen Systemen A mit einer Koordinationszahl von zwei am Si(II)-Zentrum, sind die zuerst von Belzner et al. synthetisierten Systeme vom Typ B<sup>9</sup> sowie das bereits 1986 von Jutzi et al. dargestellte Decamethylsilicocen **1**<sup>10</sup> streng genommen keine Silylene, da ihre Koordinationszahl zwei überschreitet (Abb. 1). Da ihr Reaktionsverhalten jedoch in den meisten Fällen mit denen der Silylene vergleichbar ist, werden sowohl Si(II)-Verbindungen des Typs B als auch **1** als höher koordinierte nukleophile Silylene bezeichnet.<sup>11</sup>



**Abb. 1:** Monomere Silicium(II)-Verbindungen.

Das Decamethylsilicocen **1** gehört zu den besonders intensiv untersuchten Si(II)-Verbindungen. Allerdings beschränkte sich der Großteil der bisher durchgeführten Arbeiten auf Reaktionen von **1** mit organischen Substraten bzw. Verbindungen der Hauptgruppenelemente.

Die Chemie des Decamethylsilicocens **1** ist auch Gegenstand dieser Arbeit. Im Mittelpunkt stehen dabei Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber Übergangsmetall-Verbindungen. Das erste Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Darstellung, die Eigenschaften und die Reaktionen von monomeren Si(II)-Verbindungen im Allgemeinen und des Decamethylsilicocens im Besonderen. Im zweiten Kapitel werden Reaktionen von **1** mit Verbindungen der Elemente der Zinkgruppe vorgestellt. Gegenstand des dritten Kapitels sind Untersuchungen der Reaktionen von **1** mit Übergangsmetall-Komplexen des Typs  $\text{HalML}_x$ . Dabei werden typische Reaktivitätsmuster aufgezeigt und die erhaltenen Ergebnisse auf Parallelen und Unterschiede zu Reaktionen anderer Si(II)-Verbindungen hin untersucht. Das vierte Kapitel gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

### Literatur und Anmerkungen:

- <sup>1</sup> IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Sec. A-F, H, Pergamon Press, Oxford **1979**.
- <sup>2</sup> Verschiedene Übersichtsartikel geben einen Überblick über die Chemie der Silylene:  
a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 209-223. b) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251-277. c) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900-929.
- <sup>3</sup> E. Sirtl, K. Reuschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 332, 113.
- <sup>4</sup> T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 37-51.
- <sup>5</sup> R. Schwarz, G. Pietsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 232, 249.
- <sup>6</sup> H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5584-5588.
- <sup>7</sup> T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5427-5428.
- <sup>8</sup> M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691-2692.
- <sup>9</sup> J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, C51-C55.
- <sup>10</sup> P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 163-164.
- <sup>11</sup> Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit die Bezeichnung „Silylene“ auf alle monomeren Si(II)-Verbindungen angewendet.

# 1. Monomere Silicium(II)-Verbindungen

In den letzten zwei Jahrzehnten ist ein bemerkenswerter Fortschritt in der Chemie der niedervalenten Silicium-Verbindungen erzielt worden. Nachdem 1981 die erfolgreiche Synthese und Isolierung der ersten stabilen Silene<sup>1</sup> und Disilene<sup>2</sup> gelang, konnten die verschiedensten niedervalenten Silicium-Spezies mittels kinetischer Stabilisierung synthetisiert werden.<sup>3</sup> Zu den wohl interessantesten niedervalenten Silicium-Verbindungen zählen die Silylene.<sup>4</sup> Der Einfachheit halber wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Bezeichnung „Silylene“ auf alle monomeren Si(II)-Verbindungen angewendet. Im Folgenden werden grundlegende Eigenschaften sowie einige Prinzipien der Darstellungen und Reaktionen sowohl transienter als auch stabiler Silylene wiedergegeben. Zusätzlich wird eine vergleichende Übersicht über bisher untersuchte Reaktionen von Decamethylsilococen **1** vorgestellt.

## 1.1 Bindungsverhältnisse

Die Verbindungsklasse der zweiwertigen Spezies von Elementen der Gruppe 14 (Carbene und schwerere Homologe) ist durch zahlreiche theoretische und präparative Untersuchungen beschrieben. Die Stabilität der divalenten Spezies steigt in der Gruppe 14 des Periodensystems in Richtung der höheren Homologen.<sup>5</sup> Silylene stellen in der Regel kurzlebige Spezies dar, welche durch Polymerisation bzw. Reaktionen mit der sie umgebenden Matrix oder mit einem zur Verfügung stehenden Substrat weiterreagieren. Die elektronische Struktur der Silylene ist Gegenstand einer Reihe theoretischer Untersuchungen. Silylene besitzen als höhere Homologe der Carbene ein Elektronensextett. Ihre Reaktivität lässt sich im Sinne der Oktettregel begründen, also mit dem Bestreben der Verbindung, eine Oktett-Konfiguration am Siliciumzentrum zu erreichen.

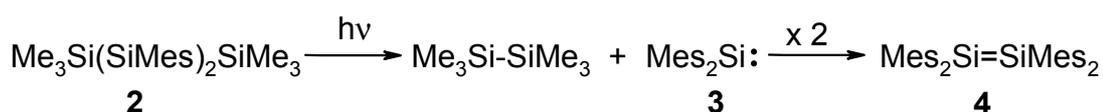
Im Gegensatz zu den Carbenen, die sowohl im Triplett-Grundzustand ( $\text{H}_2\text{C:}$ ) als auch im Singulett-Grundzustand ( $\text{F}_2\text{C:}$ ) vorliegen können,<sup>6</sup> wird bei den schwereren Homologen (Silylenen, Germylenen und Stannylenen) nur der Singulett-Grundzustand beobachtet.<sup>7</sup>

## 1.2 Darstellung

Silylene sind über photochemische, thermische oder auch reduktive Verfahren zugänglich. Transiente Silylene lassen sich im Allgemeinen nur unter recht drastischen Bedingungen darstellen.<sup>8</sup>

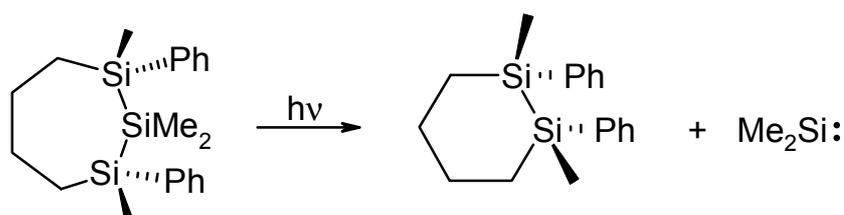
Die Darstellung des ersten Diorganylderivates, des Dimethylsilylens, gelang Gilman et al. 1964 auf thermischem Wege durch Extrusion aus 7-Silanorbornadienen.<sup>9</sup> Balasubramian et al. zeigten 1975, dass dieser Prozess auch photolytisch initiiert werden kann.<sup>10</sup>

Die Darstellung transienter Silylene erfolgt überwiegend durch eine Si-Si-Bindungsspaltung. Aufgrund der relativ geringen Si-Si-Bindungsstärke (202 kJ/mol)<sup>11</sup> kann eine Si-Si-Bindung sowohl thermisch als auch photochemisch leicht gespalten werden.<sup>12</sup> In speziellen Fällen führt schon die Photolyse von Disilanen zu Silylenen (z. B. Blitzlichtphotolyse von  $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{Si:}$ ).<sup>8,13,14</sup> Häufiger jedoch werden Silylene auf photochemischen Wege durch Photolyse von linearen<sup>15</sup> oder cyclischen<sup>16</sup> Trisilanen, Tetrasilanen<sup>17</sup>, Oligo- und Polysilanen<sup>12,18</sup> dargestellt. So führt die Photolyse von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan **2** unter Abspaltung von Hexamethyldisilan in quantitativer Ausbeute zu Dimesitylsilylen **3**.<sup>19</sup> Bei Abwesenheit von Abfangreagenzien dimerisiert **3** zu Tetramesityldisilen **4**, dem ersten stabilen Disilen (Abb. 1.1).<sup>2</sup>



**Abb. 1.1:** Photolytische Darstellung von Dimesitylsilylen **3**.

Die Extrusion von Silylenen aus linearen oder cyclischen Oligosilanen erfolgt konzertiert, wie die stereoselektive Ringkontraktionsreaktion in Abb. 1.2 zeigt.<sup>20</sup>

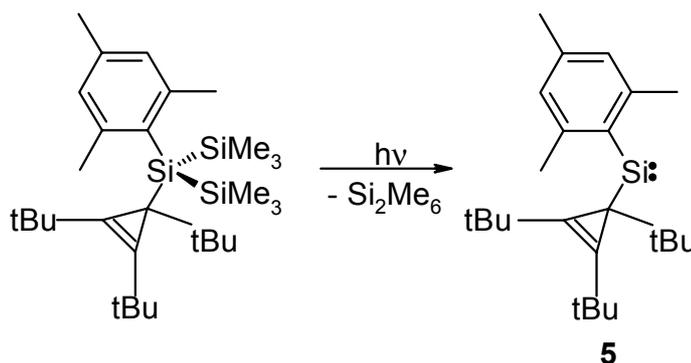


**Abb. 1.2:** Photochemische Extrusion aus einem cyclischen Trisilan.

Häufig wird die Extrusion von Silylenen durch Übergangsmetall-Verbindungen wie  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  katalysiert.<sup>21</sup> Die meisten bislang dargestellten Silylene wurden entweder in der Gasphase IR- bzw. UV/VIS-spektroskopisch oder durch Analyse von Abfang- bzw. Polymerisationsprodukten nachgewiesen.

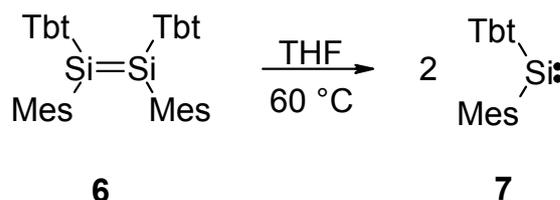
Mit der Darstellung und Isolierung der ersten stabilen monomeren Si(II)-Verbindung, des Decamethylsilicocens **1**,<sup>22</sup> begann eine neue Ära der Studien an monomeren Si(II)-Verbindungen. Seither ist vor allem die thermodynamische bzw. kinetische Stabilisierung dieser Verbindungen Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen. In einigen Fällen wie in **1** kommen auch beide Strategien zum Tragen.

Die Substitution von Silylenen mit sterisch anspruchsvollen Liganden soll sowohl die Oligomerisierung als auch die Reaktion mit Substratmolekülen unterdrücken. So gelang es 1987 Fink et al., in einer zu Abb. 1.1 analogen Reaktion, in Lösung das Mesityl(tri-*tert.*-butylcyclopropenyl)silylen **5** darzustellen (Abb. 1.3); **5** kann allerdings nicht in Substanz isoliert werden.<sup>23</sup>



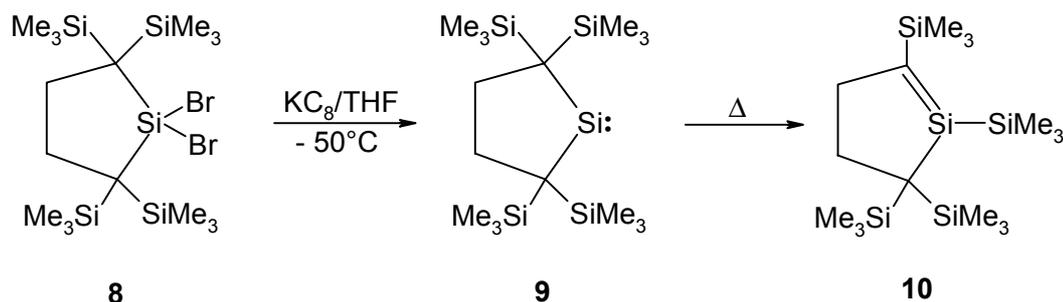
**Abb. 1.3:** Photolytische Darstellung von Mesityl(tri-*tert.*-butylcyclopropenyl)silylen **5**.

Vom ersten Beispiel einer thermischen Dissoziation eines sterisch überfrachteten Disilens berichteten 1993 Okazaki et al.. Schon unter sehr milden Bedingungen dissoziiert das Disilen **6** in zwei Äquivalente des entsprechenden Silylens **7** (Abb. 1.4, Tbt = 2,4,6-Tri[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl), welches spektroskopisch in Lösung nachgewiesen und charakterisiert werden konnte.<sup>24</sup>



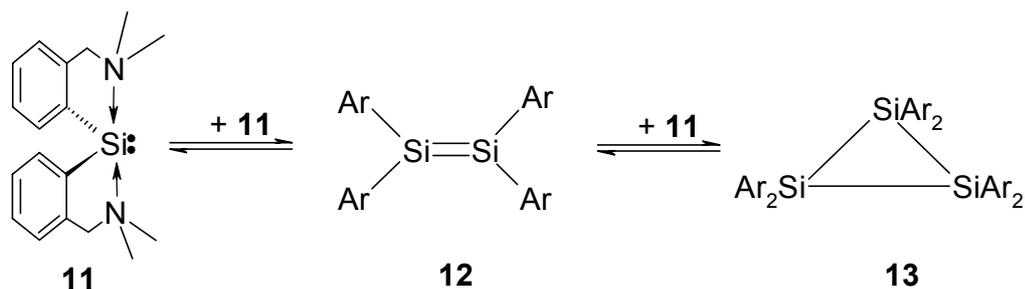
**Abb. 1.4:** Thermische Dissoziation des Disilens **6**.

Erst kürzlich gelang es Kira und Mitarbeitern, durch Reduktion des Dibromsilans **8** mit Kalium-Graphit ein stabiles Dialkylsilylen **9** als orangefarbener Feststoff zu synthetisieren (Abb. 1.5).<sup>25</sup> Die kristallographischen Untersuchungen lassen vermuten, dass die sterisch anspruchsvollen Silylgruppen in  $\alpha$ -Position zum Silylenzentrum die Oligomerisierung im Festkörper verhindern. Allerdings reagiert **9** in Lösung oder bei leichter Erwärmung unter [1,2]-Umlagerung einer Trimethylsilyleinheit zum entsprechenden Silaethen **10**. Ein solches Verhalten wird bei dem entsprechenden Gernylen bzw. Stannylen selbst bei Temperaturen von 100 °C nicht beobachtet.<sup>26</sup>



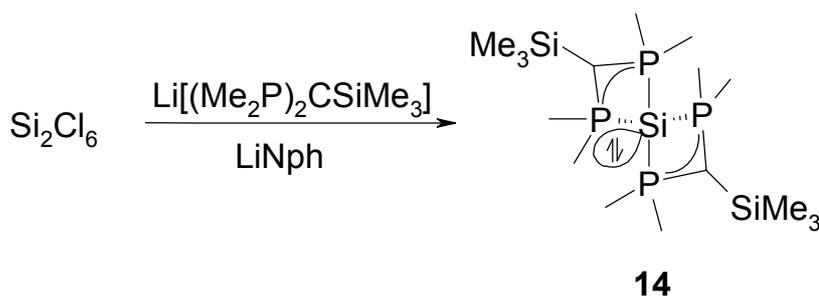
**Abb. 1.5:** Darstellung des ersten stabilen Dialkylsilylens **9**.

Von einer intramolekular basenstabilisierten Si(II)-Verbindung **11** (Abb. 1.6) berichtete 1992 Belzner.<sup>27</sup> Durch Reduktion des zu **11** entsprechenden Dichlorsilans mit Magnesium erhielt er das Cyclotrisilan **13**, dessen Si-Atome je zwei Arylliganden mit Donorseitenketten tragen. Dieses befindet sich bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit dem Disilen **12** und dem zweifach basenkoordinierten Silylen **11**. Durch Zugabe eines Silylenabfangreagenzes wie z. B. eines Ketons oder Olefins werden alle drei Silylen-Untereinheiten auf das ungesättigte Substrat übertragen.



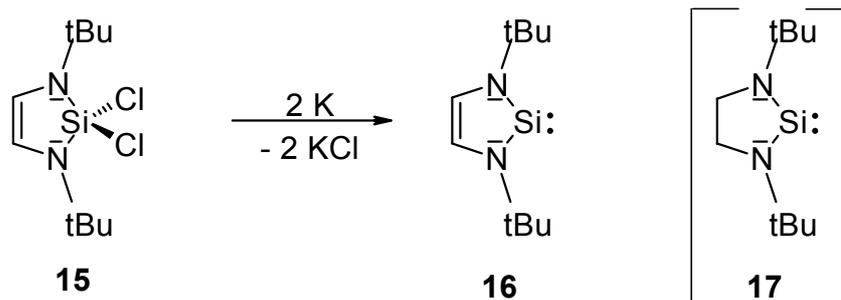
**Abb. 1.6:** Bildung von **11** durch thermische Dissoziation des Cyclotrisilans **13**.

Bereits 1990 konnten Karsch et al.<sup>28</sup> Hexachlordisilan mit Lithiumnaphthalenid in Gegenwart von Lithiumbis(dimethylphosphino)trimethylsilylmethanid zu dem höherkoordinierten Silylen **14** reduzieren (Abb. 1.7). Seine Stabilität verdankt **14** dem Chelat-Effekt, der durch die Diphosphinomethanid-Liganden hervorgerufen wird. Die Koordinationsgeometrie entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, wobei das lone-pair stereochemisch aktiv ist und eine äquatoriale Position besetzt.



**Abb. 1.7:** Darstellung von **14**.

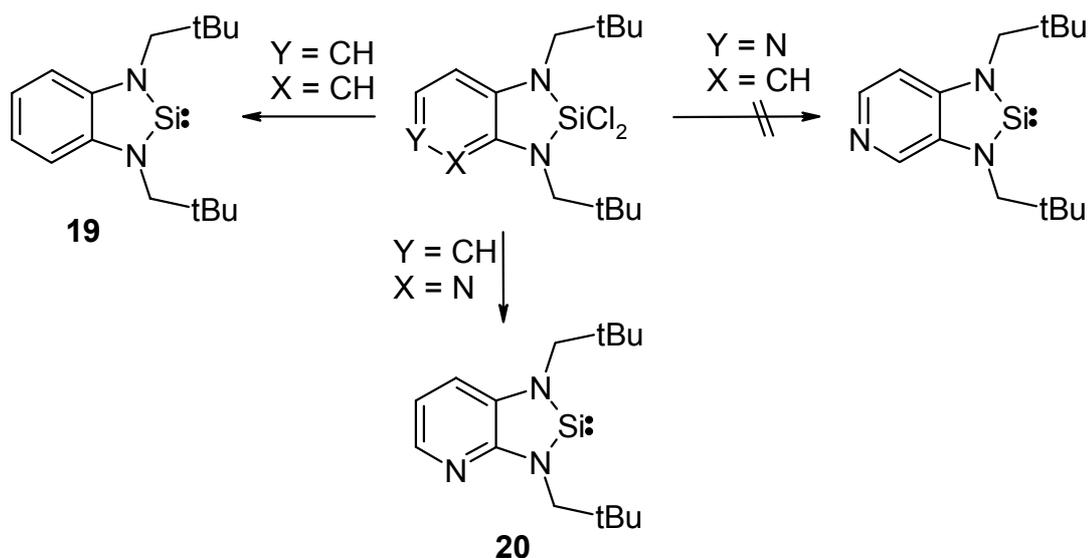
Eine weitere Klasse stabiler Silylene konnte in Anlehnung an das Arduengo-Carben<sup>29</sup> synthetisiert werden. Denk et al. gelang 1994 durch Reduktion von **15** die Synthese des 1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3,2-diazasilol-2-yliden **16** (Abb. 1.8).<sup>30</sup> Dabei sorgen die flankierenden *tert.*-Butyl-Einheiten aufgrund ihrer Größe für eine gewisse kinetische Stabilisierung, hauptsächlich jedoch führt eine starke Wechselwirkung zwischen dem freien  $p_\pi$ -Orbital am Silicium und den gefüllten  $p_\pi$ -Orbitalen der dem Silicium benachbarten Stickstoffatome zur Stabilisierung. Durch Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Orbital der Doppelbindung im Fünfring kommt es zur Ausbildung eines pseudoaromatischen 6- $\pi$ -Elektronen-Systems, das für eine weitere Stabilisierung sorgt.<sup>31</sup>



**Abb. 1.8:** Darstellung von 1,3-Di-tert.-butyl-1,3,2-diazasilol-2-yliden **16**.

Dass die Ausbildung eines aromatischen Systems nicht Voraussetzung für die Stabilität der Verbindung ist, belegt die erfolgreiche Synthese und strukturelle Charakterisierung des zu **16** analogen 1,3-Diazasilols **17** mit einem gesättigten Fünfring.<sup>32</sup> Selbst ohne das Vorhandensein eines Ringsystems sind Diaminosilylene in Lösung bei niedrigen Temperaturen kurzfristig stabil, wie Kira et al. durch die Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Bis(diisopropylamino)-silylen **18** in Lösung zeigen konnten.<sup>33</sup>

Seither sind weitere stabile Silylene mit zu dem Arduengo-Carben verwandten Strukturmotiven dargestellt worden (Abb. 1.9). Das benzannelierte Silyliden 1,3-Di-neopentyl-1,3,2-benzodiazasilol-2-yliden<sup>34</sup> **19** ist ebenso stabil wie die pyrido-b-annelierte Verbindung **20**. Das pyrido-c-Derivat hingegen ist überraschenderweise nicht stabil.<sup>35</sup>

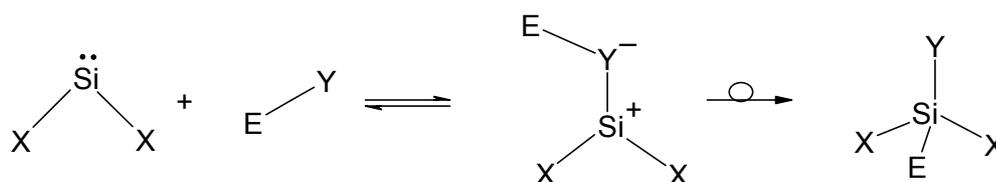


**Abb. 1.9:** Benzo- und Pyridoannelierte 1,3,2-Diazasilol-2-yliden-Derivate.

### 1.3 Reaktionen

Reaktionen der Silylene lassen sich hauptsächlich in zwei Klassen einteilen: Additionen an  $\pi$ -Systeme und Insertionen in  $\sigma$ -Bindungen. Einfache Silylene reagieren gewöhnlich als Elektrophile, wobei deren leeres 3p-Orbital von einem Nukleophil angegriffen wird. In Abwesenheit eines geeigneten Substrates oligomerisieren Silylene oder stabilisieren sich durch intramolekulare Umlagerungen. Zahlreiche Untersuchungen zur Reaktivität von Silylenen sind durchgeführt worden; die wichtigsten Reaktivitätsprinzipien werden im Folgenden vorgestellt:

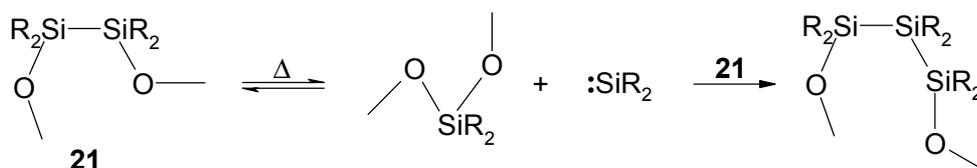
Silylene insertieren leicht in relativ schwache Bindungen wie Si-Si- oder Si-H-Bindungen. In stärkere Bindungen (O-H, O-Si) insertieren sie, sobald hierbei eine Heteroatom-Silicium-Bindung gebildet wird.<sup>36</sup> Rechnungen weisen darauf hin, dass solche Insertionsreaktionen über die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes mit einer anschließenden [1,2]-Umlagerung ablaufen (Abb. 1.10).



**Abb. 1.10:** Verlauf einer Silyleninsertionsreaktion.

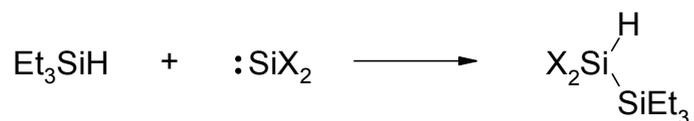
Ihre Neigung zu Insertionsreaktionen erschwert das Arbeiten mit Silylenen. Häufig reagieren sie direkt mit dem Ausgangsmaterial oder dem Produkt. Im Folgenden sind einige typische Insertionsreaktionen aufgeführt.

1. *Si-O-Insertion:* Silylene, die durch thermische Extrusion aus **21** generiert werden, insertieren in die Si-O-Bindung unter Bildung höherer Oligosilane (Abb. 1.11).<sup>37</sup>



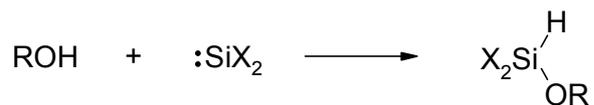
**Abb. 1.11:** Insertion in eine Si-O-Bindung.

2. *Si-H-Insertion*: Diese Reaktion wird häufig ausgenutzt, um die Anwesenheit von Silylenen nachzuweisen (Abb. 1.12).<sup>13,18b,38</sup> Die Insertionsgeschwindigkeit in eine Si-H-Bindung ist stark vom Substitutionsmuster des Silylens abhängig. So steigt die Reaktionsbarriere der Insertion mit der Elektronegativität der Substituenten, die das Silylen trägt ( $\text{H}_2\text{Si} > \text{ClHSi} > \text{HFSi} \gg \text{Cl}_2\text{Si}, \text{F}_2\text{Si}$ ).<sup>39</sup>



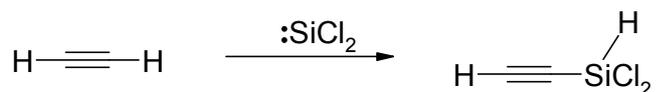
**Abb. 1.12:** Insertion von Silylenen in Triethylsilan.

3. *O-H-Insertion*: Die Insertion in O-H-Bindungen führt zu synthetisch wertvollen difunktionalisierten Silanen (Abb. 1.13).<sup>40</sup>



**Abb. 1.13:** Insertion in O-H-Bindungen.

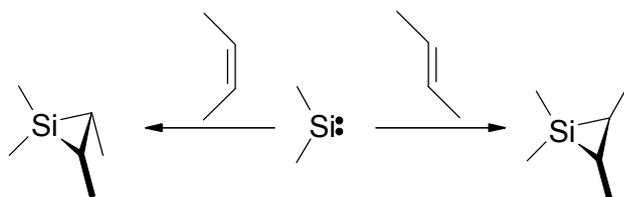
4. *C-H-Insertion*: Diese Reaktion ist eine der synthetisch wohl bedeutsamsten Insertionsreaktionen. Die Insertion eines Silylens in eine C-H-Bindung ist jedoch problematisch, sie findet häufig nur bei erhöhten Temperaturen statt.<sup>41</sup>



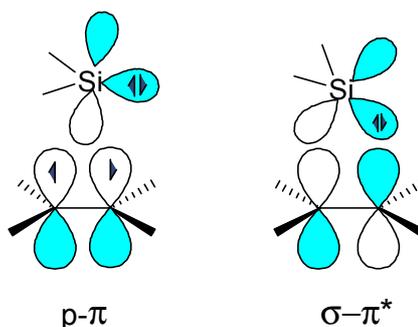
**Abb. 1.14:** Insertion von Dichlorsilylen in Acetylen.

Neben den bereits beschriebenen Insertionsreaktionen wurden unter anderem auch Insertionen in Si-S- und S-S-<sup>42</sup>, C-Hal-<sup>43</sup>, B-Hal-<sup>44</sup>, Si-Hal-<sup>45</sup>, P-Hal-<sup>46</sup>, Ge-H-<sup>47</sup>, N-H- und P-H-Bindungen<sup>48</sup> gefunden.

Additionsreaktionen von Silylenen an Olefine, Diene und Acetylene führen zu Primärprodukten, die denen der Reaktionen der Carbene mit den gleichen Substraten ähneln.<sup>6</sup> So reagiert Dimethylsilylen mit cis- oder trans-2-Buten zu den entsprechenden Silacyclopropan-Derivaten (Abb. 1.15).<sup>49</sup>



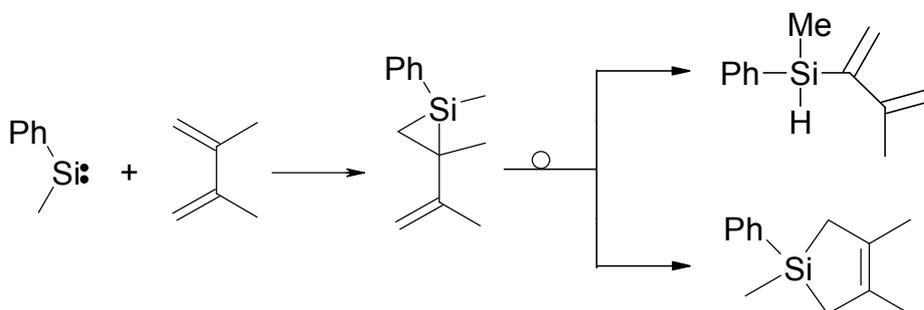
**Abb. 1.15:** Stereoselektive Addition von Dimethylsilylen an 2-Buten.



**Abb. 1.16:** HOMO-LUMO-Wechselwirkung bei der Addition von Silylenen an Mehrfachbindungen.

Abb. 1.16 zeigt die HOMO-LUMO Wechselwirkung beim Angriff an das  $\pi$ -System der C-C-Mehrfachbindung. Neben der elektrophilen  $p-\pi$ - ist auch eine nukleophile  $\sigma-\pi^*$ -Wechselwirkung möglich.

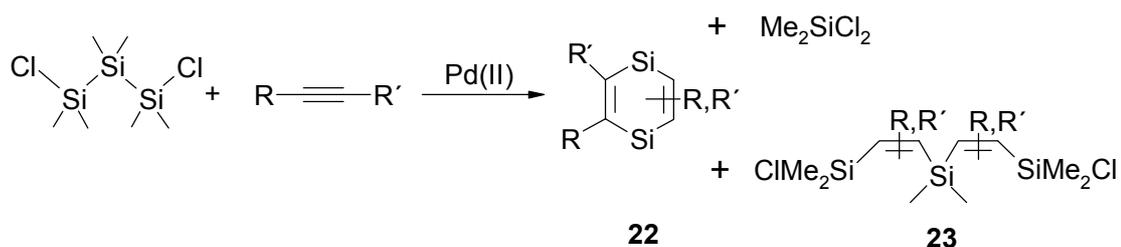
Umsetzungen von Silylenen mit 1,3-Dienen verlaufen nicht über die aus der Gernylen-Chemie bekannten [4+1]-cheletropen Reaktionen<sup>50</sup>, sondern über eine [2+1]-cheletrope Cycloaddition unter Ausbildung von Vinylsilacyclopropan-Derivaten, die sich über nicht konzertierte Umlagerungen zu stabilen Endprodukten reorganisieren (Abb. 1.17). In einigen Fällen können Nebenprodukte aus dem diradikalischen Reaktionsschritt nachgewiesen werden.<sup>51</sup>



**Abb. 1.17:** Addition von Phenyl(methyl)silylen an 2,3-Dimethylbutadien.

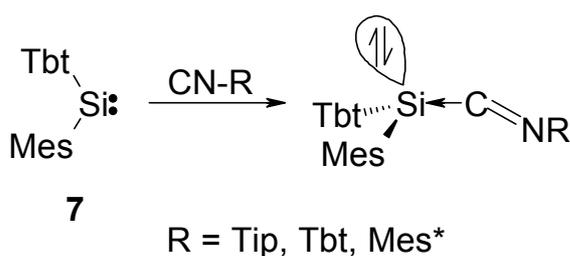
Silylene addieren auch an andere  $\pi$ -Systeme, wie z. B. Ketone oder Isonitrile<sup>52</sup>. Die Additionsreaktionen von Silylenen an Ketone führen zu Siloxiranen, welche sich unter

H-Wanderung zu Silylenolethern umlagern.<sup>53</sup> Bereits 1968 konnten Atwell et al. zeigen, dass thermisch generierte Silylene an C-C-Dreifachbindungen addieren, dies führt entweder zu stabilen Silirenen oder durch nachfolgende Dimerisierung zu 1,4-Disilacyclohexa-2,5-dienen.<sup>54</sup> Tanake et al. erhielten 1995 durch eine Palladium katalysierte Reaktion von 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan mit Acetylenen ebenfalls cyclische Disilylalkendimere **22**; daneben entstehen geringe Mengen an **23** (Abb. 1.18).<sup>55</sup>



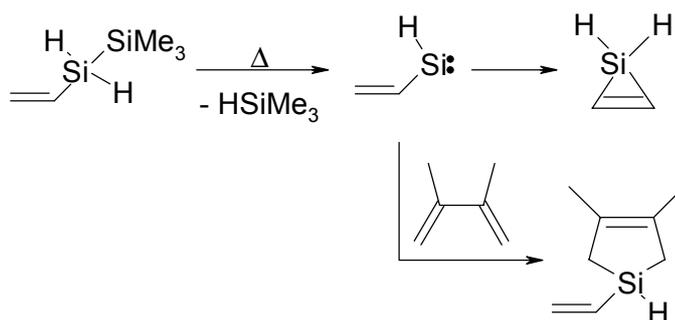
**Abb. 1.18:** Palladium katalysierte Addition.

Auch sterisch abgeschirmte Silylene reagieren mit Mehrfachbindungssystemen unter Addition. In den meisten Fällen werden jedoch Folgereaktionen der Primärprodukte beobachtet. Eine Besonderheit ist die Reaktion von **7** mit Isonitrilen. Spektroskopische Daten sowie quantenchemische Rechnungen zeigen, dass dabei keine Si-C-Doppelbindung entsteht, sondern dass es sich bei den nicht isolierbaren Verbindungen um echte Silylen-Lewis-Base-Addukte handelt (Abb. 1.19).<sup>56</sup>



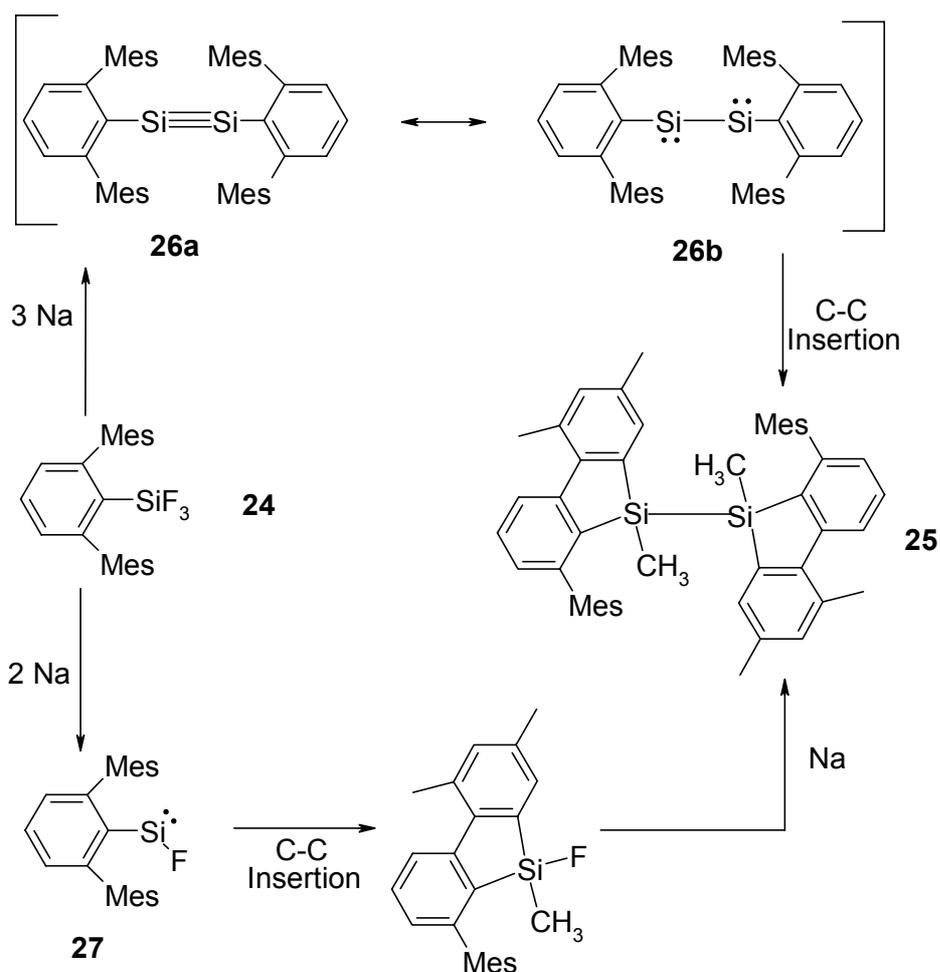
**Abb. 1.19:** Bildung von Isonitriladdukten von **7**.

Neben den bisher beschriebenen Reaktionen können Silylene auch intramolekular reagieren. So konnten Maier et al. die Bildung eines Silirens bei der Hochvakuum-Blitzpyrolyse von 1,1,1-Trimethyl-2-vinylidisilan durch Trimethylsilan-Abspaltung IR- und UV/VIS-spektroskopisch bei 10 K nachweisen (Abb. 1.20). Das zwischenzeitlich gebildete Vinylsilylen selbst kann nicht spektroskopisch, jedoch durch Abfangreaktion mit Dimethylbutadien nachgewiesen werden.<sup>57</sup>



**Abb. 1.20:** Umlagerung von Vinylsilylenen.

Eine sehr interessante Reaktion, bei der sich ein zwischenzeitlich gebildetes Silylen durch intramolekulare Insertion in eine C-C-Bindung stabilisiert, beschrieben West et al. im Jahr 2000.<sup>58</sup>

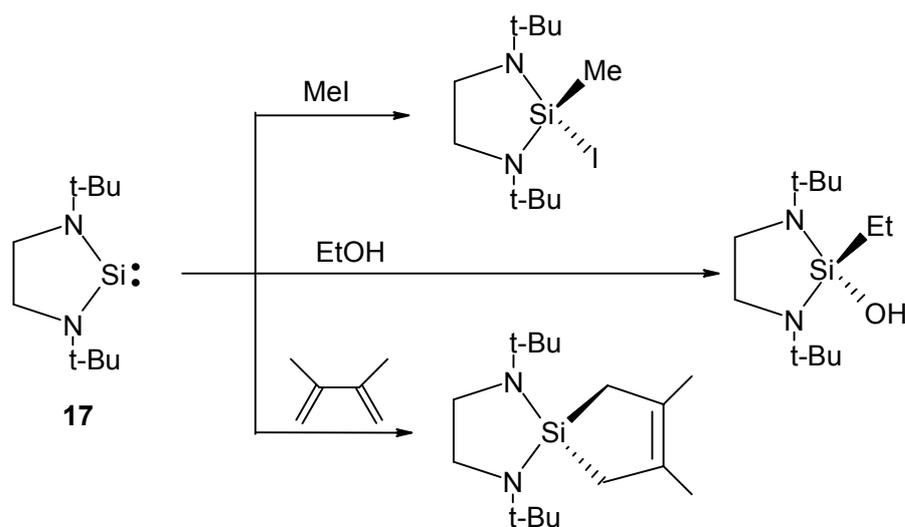


**Abb. 1.21:** Reduktion des Trifluorsilans **24** mit Natrium.

Die Reduktion des Trifluorsilans **24** führt zum Bissilafluorenyl **25**. Es werden zwei mögliche Reaktionswege postuliert, wobei der Wahrscheinlichere über ein Disilin **26** führt. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass ein solches Disilin keine klassische Dreifachbindung (**26a**) besitzt, sondern eher als Disilylen (**26b**) zu betrachten ist. Der eher unwahrscheinlichere Mechanismus, führt über das fluor-substituierte Silylen **27**. In beiden Fällen kommt es zu einer intramolekularen Insertion des Silylens in eine C-C-Bindung (Abb. 1.21).

Auf dem Gebiet der stabilen Silylene sind in den letzten Jahren neben dem Decamethylsilicocen **1**, vor allem die zum Arduengo-Carben analogen donor-stabilisierten Silylene intensiv untersucht worden. Da bei diesen Spezies die freien Elektronenpaare der zum Silicium benachbarten Stickstoffatome in das freie p-Orbital am Silylenzentrum donieren, steht das p-Orbital kaum mehr für elektrophile Angriffe an ein Substrat zur Verfügung. Die Verbindungen reagieren daher als Nukleophile über das freie Elektronenpaar am Silicium.

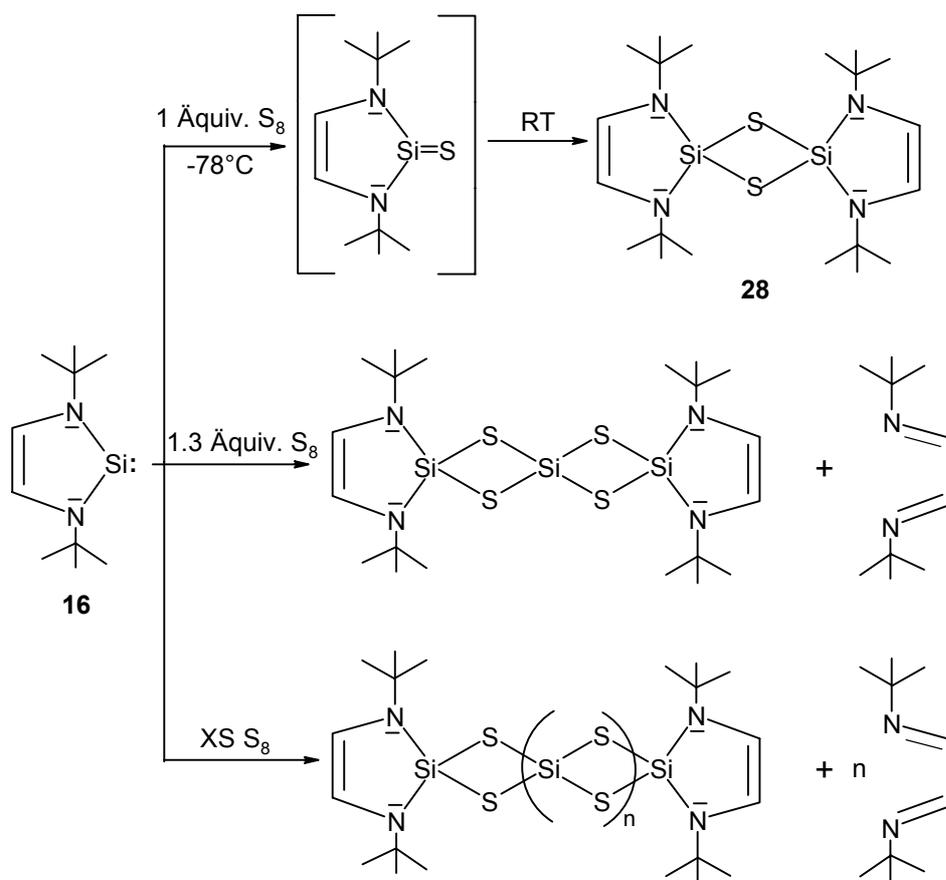
Solche nukleophile Silylene insertieren nicht in Si-H-Bindungen von Alkylsilanen. Mit protischen Verbindungen wie z.B. Alkoholen finden jedoch Reaktionen statt. Auch Insertionsreaktionen in Element-Halogen-Bindungen werden beobachtet. So reagieren die Diazasilol Silylene **16**<sup>59</sup> und **17**<sup>60</sup> sowie das benzannelierte Diazasilol Silylen **19**<sup>34</sup> mit Iodmethan unter Bildung der entsprechenden Iodmethylsilane. Auch einige den transienten Silylenen vergleichbare Additions-Reaktionen sind bekannt (Abb. 1.22).



**Abb. 1.22:** Reaktionen des ungesättigten Diazasilol Silylens **17**.

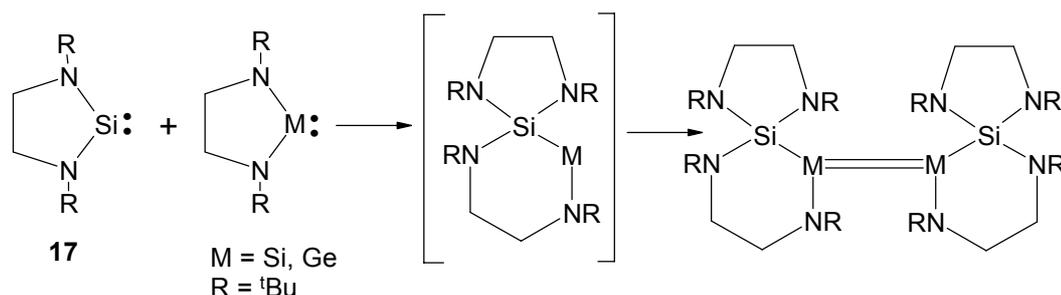
Der nukleophile Charakter dieses Verbindungstyps ermöglicht z.B. die Verdrängung von Carbonylliganden aus Übergangsmetallkomplexen unter Ausbildung von

Silylenkomplexen (s. Kap. 3).<sup>61</sup> Besonders deutlich wird er bei Reaktionen der Silylene mit elementaren Chalkogenen. Die Umsetzung von **19** mit Schwefel, Selen bzw. Tellur führt zu den entsprechenden spirocyclischen Dimeren des entsprechenden Silachalkons.<sup>62</sup> Ebenso führt die Umsetzung von **16** mit elementarem Selen zu einem entsprechenden Dimer. Im Falle des Schwefels ist die Produktbildung dabei jedoch vom molaren Verhältnis der Edukte abhängig. Nur bei äquimolarer Umsetzung wird das entsprechende Dithiadisiletan **28** gebildet (Abb. 1.23).<sup>63</sup>



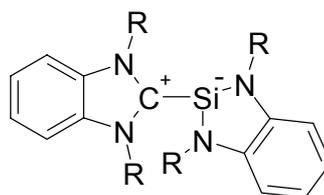
**Abb. 1.23:** Nucleophiler Schwefelabbau durch **16**.

Die Möglichkeit des Silylens **17** in Metall-Stickstoff-Bindungen zu insertieren, ist der entscheidende Schritt in einer Serie bemerkenswerter Reaktionen, die zu neuen Digermenen und Disilenen mit ungewöhnlich langen Metall-Metall-Doppelbindungen führen (Abb. 1.24).<sup>64</sup>



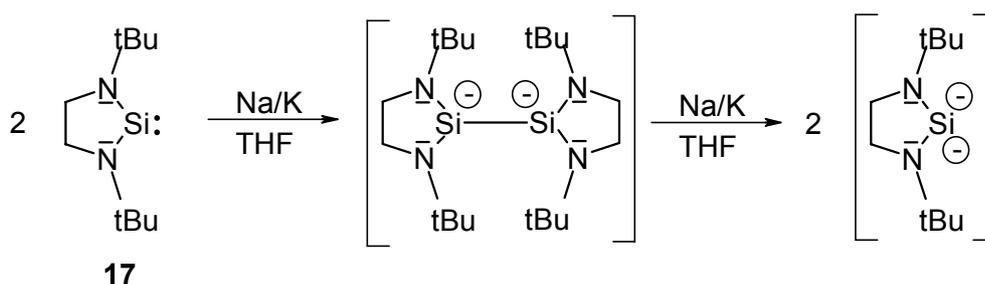
**Abb. 1.24:** Disilene und Digermene über Insertion des Silylens **17** in eine M-N-Bindung.

Die Umsetzung von **19** mit dem strukturanalogen Carben zeigt, dass die heterocyclischen Silylene trotz der Si-N- $\pi$ -Wechselwirkung noch elektrophile Eigenschaften besitzen.<sup>65</sup> Das Carben bildet dabei als starke Lewis-Base eine dative Bindung zum Silicium aus. Die spektroskopischen Daten und das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse belegen zusammen mit quantenchemischen Rechnungen eindeutig das Vorliegen eines Silylen-Lewis-Base-Adduktes (Abb. 1.25).



**Abb. 1.25:** Carbenaddukt von **19**.

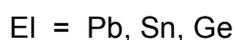
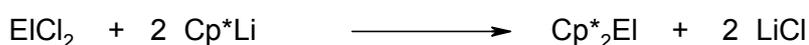
Erst kürzlich konnten West et al. zeigen, dass sich **17** über ein 1,2-Disilanyldianion, bis hin zum Silanyldianion reduzieren lässt (Abb. 1.26).<sup>66</sup> Das Dianion ist in THF-Lösung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  stabil, bei höheren Temperaturen findet eine langsame Deprotonierung des Lösungsmittels statt.



**Abb. 1.26:** Reduktion von **17**.

### 1.4 Darstellung und Struktur von Decamethylsilicocen

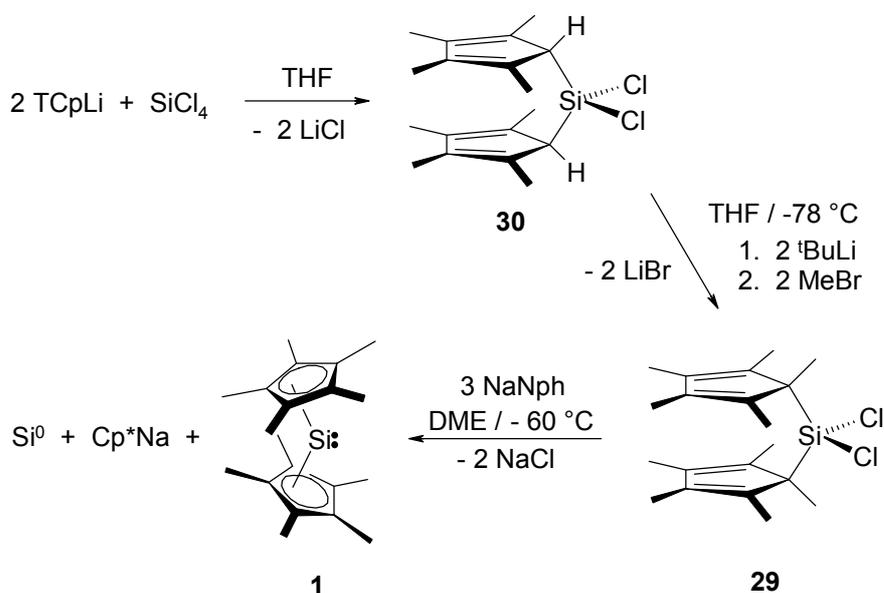
Von den permethylierten Metallocenen (zur Vereinfachung werden alle Homologen des Kohlenstoffs als Metalle bezeichnet) der 14. Gruppe sind Plumbocen, Stannocen, Germanocen und seit 1986 auch das Silicocen bekannt. Die Synthese der Blei-, Zinn- und Germanium-Verbindung gelingt in hoher Ausbeute aus den Element(II)-Dihalogeniden mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid (Abb. 1.27).<sup>67</sup>



**Abb. 1.27:** Metallocen-Synthese aus den *E*(II)-Dihalogeniden.

Die Synthese von Decamethylsilicocen **1**, der ersten monomeren, bei Raumtemperatur stabilen Si(II)-Verbindung und dem bislang einzigen  $\pi$ -Komplex des zweiwertigen Siliciums, gelingt auf diesem Wege nicht, da die entsprechenden Silicium(II)-Halogenide nicht beständig sind.<sup>68</sup>

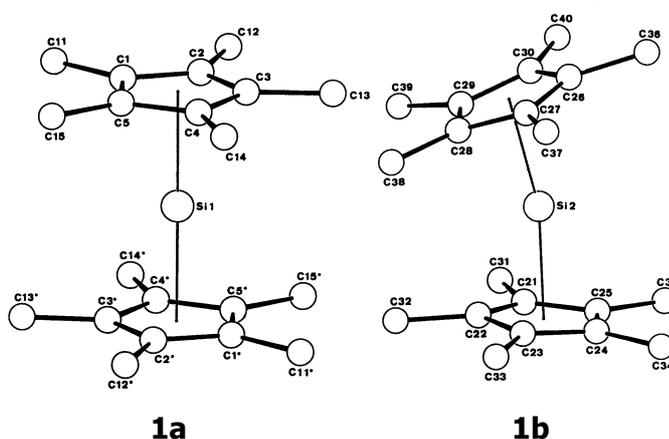
Die Synthese von **1** erfolgt durch reduktive Eliminierung aus dem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilan **29**, welches durch Deprotonierung und anschließende Methylierung aus Bis(tetramethylcyclopentadienyl)dichlorsilan **30** erhalten werden kann (Abb. 1.28).<sup>22</sup>



**Abb. 1.28:** Darstellung von Decamethylsilicocen **1**.

Röntgenstrukturuntersuchungen an Decamethylgermanocen, -stannocen und -plumbocen zeigen eine gewinkelte Sandwich-Struktur.<sup>67,69</sup> Beim Decamethylsilicocen liegen zwei geometrische Isomere **1a** und **1b** in der monoklinen Elementarzelle vor. Das lineare Isomer **1a** ist isomorph zum Decamethylferrocen ( $d_{\text{Si-C}} = 2.42 \text{ \AA}$ ), wohingegen Isomer **1b** die erwartete Struktur eines gewinkelten Metallocens aufweist ( $d_{\text{Si-C}} = 2.3 - 2.5 \text{ \AA}$ , Interplanarwinkel  $25.^\circ$ ) (Abb. 1.29). Die zwei Konformere liegen im Kristall im Verhältnis 1 (linear) : 2 (gewinkelt) vor. Dieses Verhältnis spiegelt sich auch im Festkörper-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum wider, indem zwei Signale bei sehr hohen Feldstärken ( $-403.2 \text{ ppm}$  (gewinkelt) und  $-423.4 \text{ ppm}$  (linear)) im Verhältnis 2:1 auftreten.<sup>70</sup>

Wie bei den Metallocenen der höheren Homologen Zinn und Blei<sup>71</sup> führt auch bei **1** die Abschirmung des Zentralatoms durch die  $\pi$ -Liganden zu einer drastischen Hochfeldverschiebung im <sup>29</sup>Si-NMR-Experiment. Die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung der Festkörper-<sup>29</sup>Si-Resonanz von **1b** mit der von **1** in Lösung erhaltenen <sup>29</sup>Si-Resonanz ( $-398 \text{ ppm}$ ) deutet auf das Vorliegen eines gewinkelten Konformers von **1** in Lösung hin.



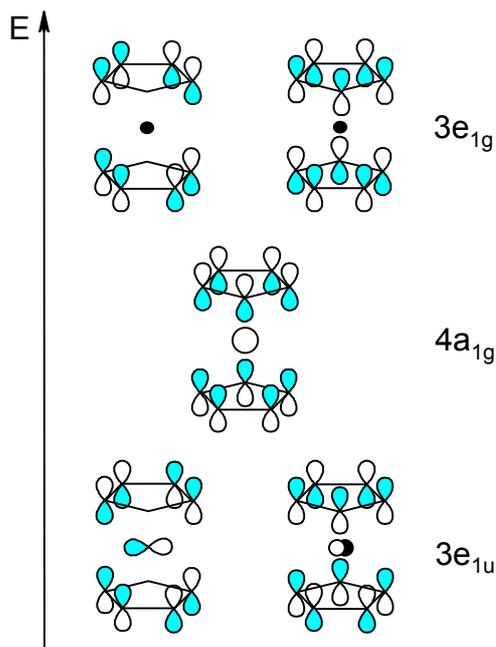
**Abb. 1.29:** Molekülstrukturen der Konformere von **1** im Festkörper.

Anhand von Elektronenbeugungsexperimenten wird für **1** eine gewinkelte Struktur in der Gasphase ermittelt.<sup>22b</sup> Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert dabei ein Modell mit  $\eta^{2/3}$ -gebundenen Cp\*-Ringen in gestaffelter Konformation ( $C_s$ -Symmetrie,  $d_{\text{Si-C}} = 2.34-2.55 \text{ \AA}$ , Interplanarwinkel  $22.3^\circ$ ). Auch theoretische Untersuchungen von Schoeller et al. zeigen eine gewinkelte Anordnung für **1** im Grundzustand.<sup>72</sup> Die auf DFT-Niveau ermittelte Struktur steht in Über-

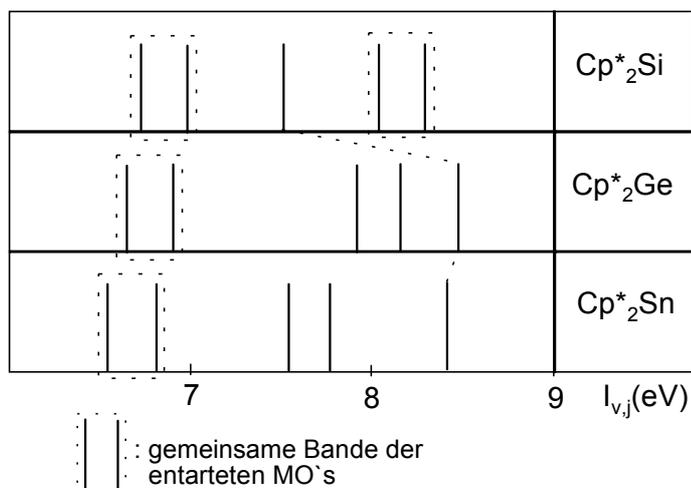
einstimmung mit dem gewinkelten Konformer der Festkörperstruktur. Das lineare Konformer wird somit nur im Festkörper beobachtet. Seine Existenz wird auf Packungseffekte zurückgeführt. Die Tatsache, dass Packungseffekte in der Lage sind, eine solche Geometrieverzerrung hervorzurufen, deutet an, dass die Si-Cp\*-Bindung in **1** sehr flexibel ist. Dies spiegelt sich auch in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Lösung wider. Die Protonenresonanz von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt ein scharfes Singulett bei 1.89 ppm. Auch bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  im 500 MHz NMR-Experiment wird keine Signalverbreiterung beobachtet. Gleiches gilt für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen (10.3, 119.2 ppm), die bis  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  unverändert vorliegen. Offensichtlich ist die Verbindung hochdynamisch, und die Cp\*-Substituenten können sich mit nur geringen Energiebarrieren relativ zum Si-Zentrum bewegen.

Informationen über die Bindungsverhältnisse in **1** können aus dem He(I)-Photoelektronen-Spektrum erhalten werden. Das He(I)-PE-Spektrum von **1** weist drei Banden auf, zwei scharfe bei 6.7 eV und 8.1 eV, denen Ionisierungen aus schwach bindenden  $\pi$ -MO's zugeordnet werden, sowie eine breite Bande geringerer Intensität bei 7.5 eV, die der Ionisierung aus dem Si-lone-pair zugeordnet wird.<sup>73</sup> Die niedrige erste Ionisierungsenergie von **1** spricht im Einklang mit den langen Si-C-Abständen (zw. 2.3 und 2.5 Å) für eine schwache  $\pi$ -Wechselwirkung des Siliciums mit den Cp\*-Liganden. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen von Schoeller et al. überein, welche zeigen, dass in der Reihe der  $\eta^5$ -Cp<sub>2</sub>E-Verbindungen (E = C, Si, Fe) Silicocen die niedrigste Wiberg-Bindungsordnung besitzt.<sup>72</sup> Ebenso zeigen die experimentell ermittelten Ionisierungsenergien eine gute Übereinstimmung mit den für den gewinkelten Grundkörper Cp<sub>2</sub>Si berechneten Orbitalenergien.<sup>74</sup>

Die Linearkombination der 3s- und 3p-Orbitale des Siliciums mit den 2p $_{\pi}$ -MO's der Cp\*-Liganden führt zu den fünf höchsten besetzten MO's des Cp\*<sub>2</sub>Si: (Abb. 1.30). Die zwei energetisch am höchsten liegenden MO's (3e<sub>1g</sub>) sind an den Liganden lokalisiert. Die nichtbindende Linearkombination des 3s-Orbitals des Siliciums mit den 2p $_{\pi}$ -MO's des Liganden ergibt das 4a<sub>1g</sub>-MO, in dem das nichtbindende Elektronenpaar lokalisiert ist. Bemerkenswert ist, dass im Vergleich zum Decamethylgermanocen und -stannocen<sup>75</sup> das lone-pair in **1** energetisch stark angehoben ist (Abb. 1.31). Diese Anhebung wird auf die bessere Orbitalüberlappung zwischen Si und C im Vergleich zu Ge bzw. Sn und C in der bindenden Linearkombination zurückgeführt.



**Abb. 1.30:** Schema der fünf höchsten besetzten MO's von  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$ : ( $D_{5d}$ ).



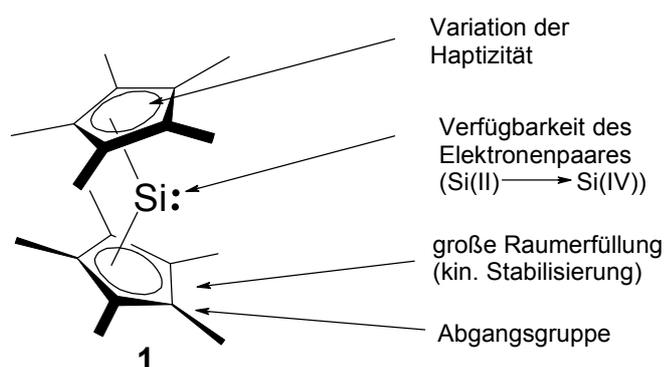
**Abb. 1.31:** Vergleich der ersten Banden in den PE-Spektren von **1**,  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ .

## 1.5 Reaktionen von Decamethylsilicocen

Die beschriebenen Bindungsverhältnisse bilden die Grundlage für die beobachtete Reaktivität von Decamethylsilicocen **1**; beide in Abschnitt 1.2 aufgeführte Strategien zur Stabilisierung von Si(II)-Verbindungen („Silylene“) kommen zum Tragen. Zum

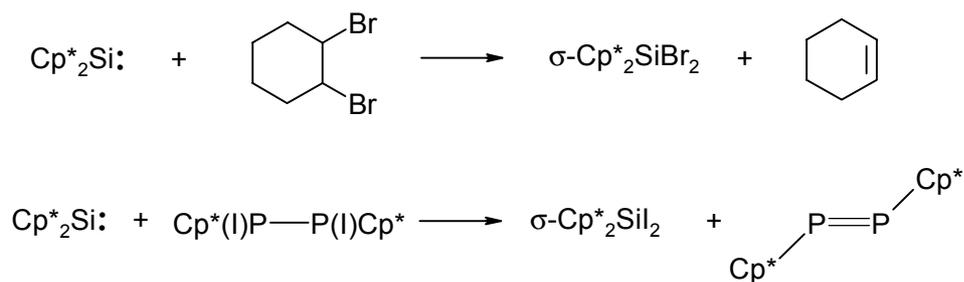
einen sättigt die  $\pi$ -Bindung durch die  $\pi$ -Liganden die freien p-Orbitale am Silicium elektronisch ab. Dadurch wird der stark elektrophile Charakter der Si(II)-Verbindung unterdrückt, was eine thermodynamische Stabilisierung zur Folge hat. Zum anderen führen die sterisch anspruchsvollen Cp\*-Liganden zu einer kinetischen Stabilisierung. Decamethylsilicocen kann somit, wie in der Einleitung bereits erwähnt, als *höher koordiniertes, nukleophiles Silylen* aufgefasst werden.

Die Reaktionen von **1** führen zu interessanten und oftmals unerwarteten Ergebnissen. Sie werden geprägt durch den Wechsel der Oxidationsstufe von Si(II) zu Si(IV) ( $\sigma$ -Donator-Funktion des freien Elektronenpaares gegenüber Elektrophilen, oxidative Additionsprozesse), den sterischen Anspruch der Cp\*-Liganden sowie durch die schwache Si-C- $\pi$ -Bindung (Haptizitätswechsel der Cp\*-Liganden von  $\eta^{2/3} \rightarrow \eta^1$ , Si-C-Bindungsspaltung) (Abb. 1.32).

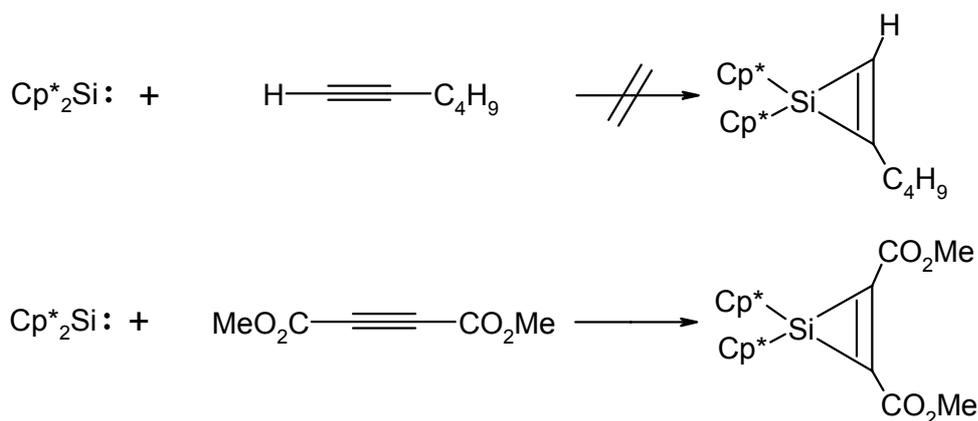


**Abb. 1.32:** Funktionalitäten von Decamethylsilicocen **1**.

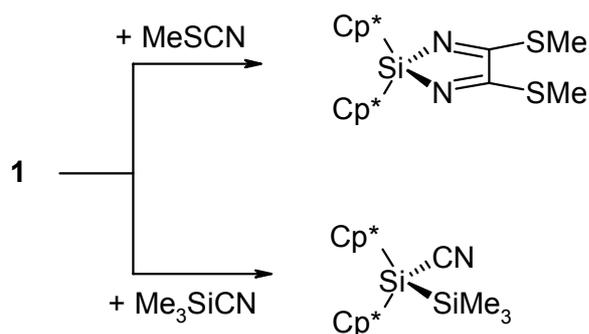
Der überwiegende Teil der Reaktionen von **1** führt zu einer Erhöhung der Oxidationsstufe des Siliciums, so dass das Erreichen der stabilen Oxidationsstufe +IV als eine Haupttriebkraft der Reaktionen angesehen werden kann. Dieses geht im Allgemeinen mit einem Haptizitätswechsel der Cp\*-Liganden einher. Deutlich wird diese Tendenz an den Umsetzungen von **1** mit 1,2-Dibromcyclohexan und 1,2-Diod-1,2-bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphan, wobei das entsprechende Dihalogen-silan und Cyclohexen bzw. 1,2-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diphosphen gebildet wird (Abb. 1.33).<sup>76</sup> Vor allem die letztere der beiden Reaktionen zeigt, dass es möglich ist, mit **1** gezielte Reduktionen zu schwer zugänglichen Produkten selektiv durchzuführen.

**Abb. 1.33:** **1** als mildes Reduktionsmittel.

Ebenso wie bei in situ erzeugten Silylenen findet man bei **1** Additionsreaktionen an C-C-Dreifachbindungen. Während jedoch die transienten Silylene (elektrophile Silylene) bevorzugt mit elektronenreichen Systemen reagieren, reagiert **1** mit elektronenarmen Systemen, ist also selber als nukleophiler Reaktionspartner aufzufassen. So geht **1** mit 1-Hexin keine (2+1)-Cycloaddition ein, wohl aber mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (Abb. 1.34).<sup>77</sup>

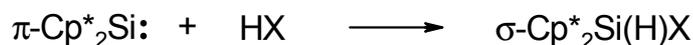
**Abb. 1.34:** Reaktionen von **1** mit Acetylenen.

Mit C-N-Dreifachbindungssystemen, wie sie in Cyanaten oder Thiocyanaten vorliegen, finden Additionsreaktionen unter Reduktion des Substrats statt. Die Reaktionen verlaufen über einen nukleophilen Angriff von **1** an dem positiv polarisierten Nitril-Kohlenstoff. Die Reaktion wird vermutlich durch einen nukleophilen  $\sigma\text{-}\pi^*$ -Angriff, wie in Abb. 1.16 angedeutet, eingeleitet. Mit einfachen Nitrilen reagiert **1** nicht. Bei der Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid erfolgt jedoch eine oxidative Addition (Insertion) an die Si-C-Bindung (Abb. 1.35).<sup>78</sup>



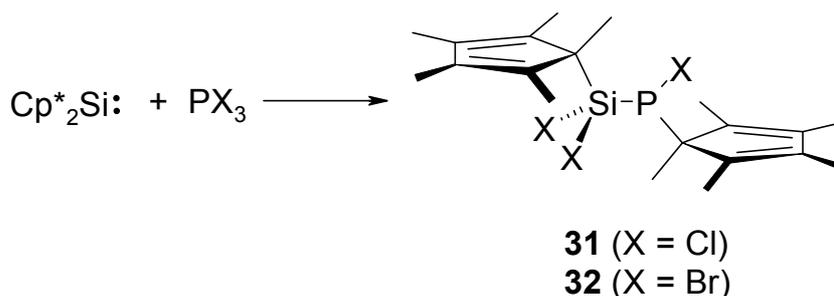
**Abb. 1.35:** Reaktionen von **1** mit C-N-Dreifachbindungen.

Allgemein gilt, dass die Insertion der am häufigsten zu beobachtende Reaktionstyp ist. So reagiert **1** mit einer ganzen Reihe von protischen Reagenzien wie Halogenwasserstoffen, Carbonsäuren, Trifluormethansulfonsäure, Aminen, Oximen, Phenolen und Thiophenolen unter Insertion in die X-H-Bindung (Abb. 1.36).<sup>76</sup> Allerdings bleiben einige für transiente Silylene typische Insertionsreaktionen aus; so reagiert **1** nicht unter Insertion in die Si-H-Bindung von Triethylsilan. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wird auch für die nukleophilen Silylene **16**, **17** und **19** beobachtet.



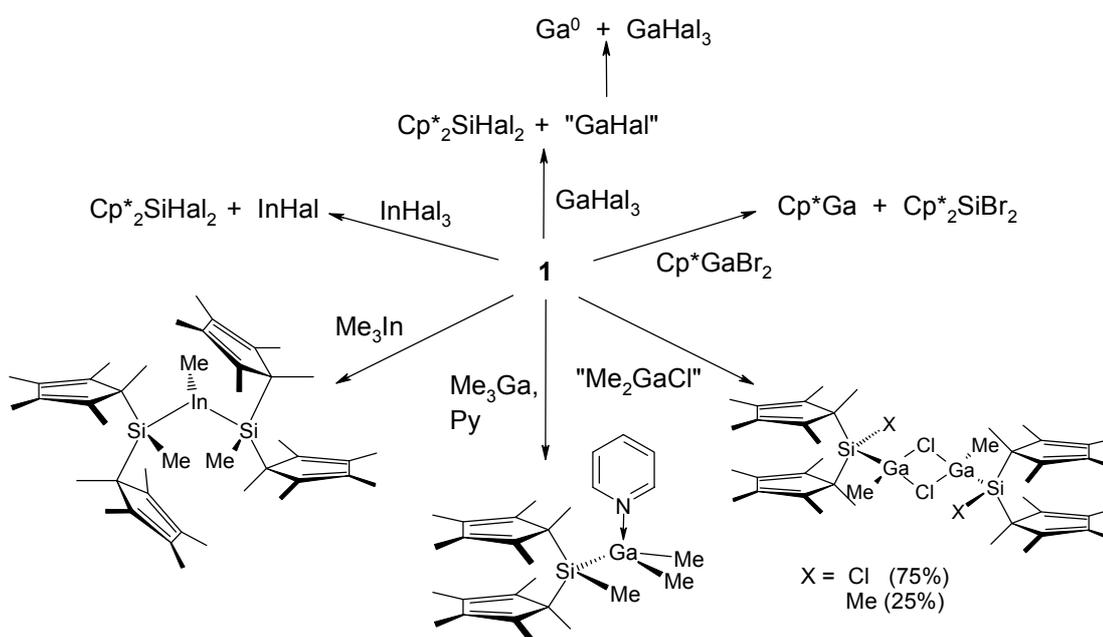
**Abb. 1.36:** Reaktionen von **1** mit protischen Reagenzien.

Ebenso führen Reaktionen mit Substanzen des Typs RX (X = Hal, SR') unter Insertion zu Verbindungen des Typs  $\sigma\text{-Cp}^*_2\text{Si(X)R}$ .<sup>76</sup> Insertionen in EI-X-Bindungen (X = Hal, R) schließen sich häufig Umlagerungsprozesse an. So konnte Holtmann bereits 1988 zeigen, dass bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$  die entsprechenden Silylphosphane **31** bzw. **32**, die sowohl am Phosphor als auch am Silicium Cp\*-Substituenten tragen, entstehen (Abb. 1.37).<sup>79</sup>



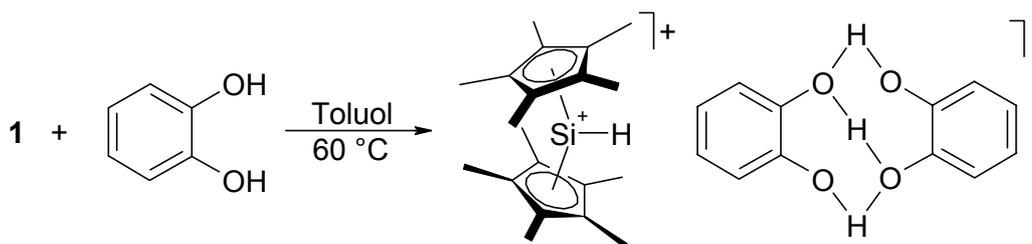
**Abb. 1.37:** Reaktion von **1** mit Phosphortrihalogeniden.

Wie komplex sich das Reaktionsverhalten von **1** darstellen kann, konnte kürzlich am Beispiel der Umsetzungen mit Verbindungen der Gruppe-13-Elemente von Kühler gezeigt werden.<sup>80</sup> Eine kleine Auswahl der Reaktionsvielfalt sei hier anhand der Umsetzungen mit Verbindungen des Galliums und Indiums aufgezeigt (Abb. 1.38). In allen Fällen wird ein Reaktionsmechanismus postuliert, der mit einer Adduktbildung und einer nachfolgenden Insertion von **1** in die EI-X-Bindung (X = Hal, R), startet.<sup>80</sup>



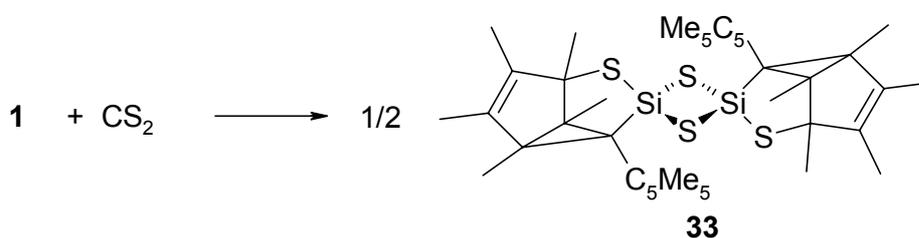
**Abb. 1.38:** Reaktionen von **1** mit Verbindungen des Galliums und Indiums (Hal = Cl, Br).

Zu einem außergewöhnlichen Ergebnis führt die Umsetzung von **1** mit unterschiedlich substituierten Brenzkatechinen. Es kommt dabei zur Bildung eines äußerst reaktiven Silicinium-Ions (Abb. 1.39).<sup>81</sup>



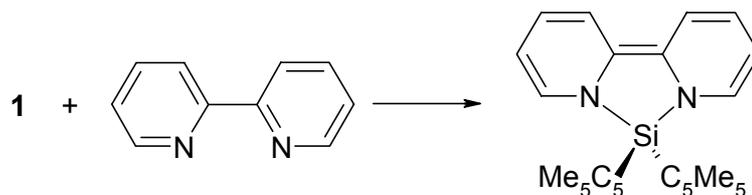
**Abb. 1.39:** Darstellung eines Silicenium-Ions.

Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer überraschender Reaktionen; so entsteht bei der Reaktion von **1** mit  $\text{CS}_2$  in einer komplizierten Reaktionsfolge der Heteropolycyclus **33** (Abb. 1.40).<sup>82</sup> Im Zuge verschiedener Umlagerungen werden dabei beide  $\text{Cp}^*$ -Liganden vom Silicium abgespalten und gegen Schwefelsubstituenten ausgetauscht. Hier zeigt sich deutlich der gute Fluchtgruppencharakter des  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Hingegen reagiert **1** in Analogie zu Verbindung **16** (s. Abb. 1.23) und **19** mit elementarem Schwefel unter Bildung eines Dithiadisiletans.<sup>83</sup> Ob die Reaktion über ein intermediäres Silathion erfolgt, konnte nicht abschließend geklärt werden.



**Abb. 1.40:** Reaktion von **1** mit Schwefelkohlenstoff.

Trotz der sterischen und elektronischen Abschirmung durch die  $\text{Cp}^*$ -Liganden zeigt **1** in einigen wenigen Fällen noch elektrophile Eigenschaften. Mit Organolithiumverbindungen reagiert **1** unter Abspaltung von  $\text{Cp}^*\text{Li}$ .<sup>79</sup> Dabei reagieren sterisch anspruchsvolle Nucleophile nur sehr langsam. Ein definiertes, siliciumhaltiges Koppelprodukt kann jedoch in keinem Fall identifiziert werden. Bei der Reaktion von **1** mit Bipyridin entsteht ein tief violetttes Additionsprodukt, dessen Bildung am besten über einen nucleophilen Angriff am Silicium erklärt wird (Abb. 1.41).<sup>84</sup>



**Abb. 1.41:** Reaktion von **1** mit Bipyridin.

Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, dass die Reaktivität von **1** oftmals zu überraschenden und nicht vorhersehbaren Ergebnissen führt, wobei das Reaktionsverhalten mehr an die Verbindungen des Diazasilol-Typs (**16**, **17** und **19**) als an einfache, elektrophile Silylene erinnert. Weitere Reaktionen, insbesondere Reaktionen von **1** mit Übergangsmetallverbindungen, stehen in einem näheren Bezug zu dieser Arbeit und werden in den entsprechenden Kapiteln vorgestellt.

## 1.6 Anmerkungen und Literatur

- 
- <sup>1</sup> A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191-192.
- <sup>2</sup> R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- <sup>3</sup> N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 251-277.
- <sup>4</sup> Verschiedene Übersichtsartikel geben einen Überblick über die Chemie der Silylene:  
a) W. H. Atwell, P. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 485-493. b) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 529-577. c) C.-S. Lin, T.-L. Hwang, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1985**, *29*, 1-40. d) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275-300. e) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 209-223.
- <sup>5</sup> M. A. Brooks, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, Kap. 3, 39-96.
- <sup>6</sup> P. P. Gaspar in: *Reactive Intermediates* (Hrsgb. M. Jones, Jr., R. A. Moss) Wiley, New York, **1978**, *1*, 223; **1981**, *2*, 335; **1985**, *3*, 333.
- <sup>7</sup> a) R. S. Grey, H. F. Schäfer III, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5638-5643. b) W. P. Neumann, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 190-194. c) G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 110-113. d) I.-C. Barthelat, B. S. Roch, G. Trinquier, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4080-4085. e) O. F. Zeck, Y. Y. Su, G. P. Gennaro, Y.-N. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5967-5973.
- <sup>8</sup> Übersicht: I. M. T. Davidson, *Ann. Rep. Prog. Chem.* **1985**, *C82*, 47-76.
- <sup>9</sup> H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5584-5588.
- <sup>10</sup> R. Balasubramian, H. V. George, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 131-139.
- <sup>11</sup> a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, **1982**. b) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin **1995**.
- <sup>12</sup> R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359-1410.
- <sup>13</sup> M. Kira, K. Sakamoto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7469-7470.
- <sup>14</sup> B. P. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O. P. Strausz, T. N. Bell, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 67-70.
- <sup>15</sup> a) D. Lei, Y.-S. Chen, B. H. Boo, J. Frueh, D. L. Svoboda, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1992**, *11*, 559-563. b) J. Braddock-Wilking, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *Organometallics* **1993**, *12*, 197-209.

- 
- <sup>16</sup> a) M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1479-1493. b) S. Masemune, H. Tobita, S. Makurakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6524-6525.
- <sup>17</sup> B. J. Helmer, R. West, *Organometallics*, **1982**, *1*, 1458-1463.
- <sup>18</sup> a) M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 325-332. b) A. S. Nazran, J. A. Hawari, D. Griller, I. S. Alnaimi, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7267-7268. c) Y. Apeloig, M. Karni, R. West, K. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9719-9729.
- <sup>19</sup> M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706-7710.
- <sup>20</sup> H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 261-286.
- <sup>21</sup> a) K. Tamao, Y. Terao, Y. Nakagawa, K. Nagata, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, *12*, 1113-1120. b) K. Tamao, G.-R. Sun, A. Kawachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8043-8044.
- <sup>22</sup> a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163-164. b) P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Krypsin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629-1639.
- <sup>23</sup> a) M. J. Fink, D. B. Puranik, *Organometallics* **1987**, *6*, 1809-1811. b) D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5951-5952.
- <sup>24</sup> N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428-10429.
- <sup>25</sup> M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722-9723.
- <sup>26</sup> a) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1999**, 263-264. b) M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7785-7787.
- <sup>27</sup> a) J. Belzner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C51-C55. b) J. Belzner, H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541-6544.
- <sup>28</sup> H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297-298.
- <sup>29</sup> A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- <sup>30</sup> M. Denk, R. Lennon, R. Hyajashi, R. West, A. V. Beyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691-2692.
- <sup>31</sup> M. Denk, J. C. Greene, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405-2410.
- <sup>32</sup> R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785-788.

- 
- <sup>33</sup> S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955-9956.
- <sup>34</sup> B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. J. Blaeser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1931-1932.
- <sup>35</sup> J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541-545.
- <sup>36</sup> R. T. Conlin, J. C. Netto-Ferreira, S. Zhang, J. C. Scaiano, *Organometallics* **1990**, *9*, 1332-1334.
- <sup>37</sup> H. Okinoshima, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, C25-C29.
- <sup>38</sup> a) M. D. Sefcik, M. A. Ring, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5168-5173. b) P. P. Gaspar, S. Konieczny, S. H. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 424-425. c) P. Trefonas III, R. West, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2737-2742. d) H. Sakamoto, M. Ishikawa, *Organometallics* **1992**, *11*, 2580-2583.
- <sup>39</sup> R. L. Jenkins, A. J. Vanderwielen, S. P. Ruis, S. R. Gird, M. A. Ring, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2568-2572.
- <sup>40</sup> K. P. Steele, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6095-6097.
- <sup>41</sup> a) W. D. Wulff, W. F. Goure, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6236-6238. b) C.-C. Shiau, T.-L. Hwang, C.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 31-39. c) I. Safarik, B. P. Ruzsicska, A. Jodhan, O. P. Strausz, T. N. Bell, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 71-74.
- <sup>42</sup> A. Chihi, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 163-168.
- <sup>43</sup> M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa, S. Katayama, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, C48-C50.
- <sup>44</sup> a) P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 387-389. b) P. L. Timms, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. E. Brinckman, T. C. Farrar, T. D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3819-3823.
- <sup>45</sup> M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *334*, 50-56.
- <sup>46</sup> P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 387-389.
- <sup>47</sup> R. Becerra, S. Boganov, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3569-3572.
- <sup>48</sup> J. Blazejowski, F. W. Lampe, *J. Photochem.* **1982**, *20*, 9-16.
- <sup>49</sup> D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, D. P. Duncan, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 179-195.
- <sup>50</sup> H. Schriewer, W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1089-1090.
- <sup>51</sup> M. Ishikawa, K. I. Nakagawa, R. Enokiwa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 151-163.

- 
- <sup>52</sup> M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 89-90.
- <sup>53</sup> M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C45-C49.
- <sup>54</sup> a) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3438-3443 und dort zitierte Literatur. b) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715-3716. c) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6382-6384.
- <sup>55</sup> Y. Tanaka, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, *14*, 530-541.
- <sup>56</sup> N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1456-1457.
- <sup>57</sup> G. Maier, H. Pacl, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1627-1629.
- <sup>58</sup> R. Pietschnig, R. West, D. P. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724-2729.
- <sup>59</sup> M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714-12719.
- <sup>60</sup> M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *J. Can. Chem.* **2000**, *78*, 1526-1533.
- <sup>61</sup> a) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 33-34. b) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785-788. c) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17-25.
- <sup>62</sup> B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211-220.
- <sup>63</sup> M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704-714.
- <sup>64</sup> a) A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1733-1737. b) T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479-9480.
- <sup>65</sup> W. M. Boesfeld, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 755.
- <sup>66</sup> R. West, T. A. Schmedake, M. Haaf, J. Becker, T. Mueller, *Chem. Lett.* **2001**, 68-69.
- <sup>67</sup> a) P. Jutzi, F. Kohl, P. Hoffmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757-769. b) P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141-152. c) J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925-927.
- <sup>68</sup> A. M. Doncaster, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 272-279.

- 
- <sup>69</sup> a) L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1980**, 34A, 585-588.  
b) L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, R. Seip, J. Almlof, K. Faegri Jr., E. Kvale, H. P. Lüthi, B. E. R. Schilling, K. Taugbol, *Acta Chem. Scand.* **1982**, 36A, 93-94. c) L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **1984**, 38A, 211-216.
- <sup>70</sup> B. Wrackmeyer, A. Sebald, L. H. Merwin, *Magn. Res. Chem.* **1991**, 29, 260-263.
- <sup>71</sup> P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 865-870.
- <sup>72</sup> W. W. Schoeller, O. Friedrich, A. Sundermann, A. Rozhenko, *Organometallics* **1999**, 18, 2099-2106.
- <sup>73</sup> Die Zuordnung erfolgt nach empirischen Kriterien; siehe Lit. 22b.
- <sup>74</sup> a) S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharam, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4064-4069. b) T. J. Lee, J. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2011-2017. c) C. Gildewell, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 289-295.
- <sup>75</sup> G. Bruno, E. Ciliberto, I. L. Fragala, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 268-270.
- <sup>76</sup> a) P. Jutzi, E. A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 139-147. b) P. Jutzi in: *Frontiers in Organosilicon Chemistry*, A. R. Bassindale, P. P. Gaspar (Eds.), Royal Society of Chemistry, London, **1991**, 307-318.
- <sup>77</sup> A. Möhrke, Dissertation, Universität Bielefeld **1989**.
- <sup>78</sup> P. Jutzi, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 3659-3663.
- <sup>79</sup> U. Holtmann, Dissertation, Universität Bielefeld **1988**.
- <sup>80</sup> a) T. Kühler, Dissertation, Universität Bielefeld **2000**. b) U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühler, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, 18, 5531-5538.
- <sup>81</sup> P. Jutzi, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1636-1638.
- <sup>82</sup> P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, 15, 753-759.
- <sup>83</sup> P. Jutzi, A. Möhrke, A. Müller, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1527.
- <sup>84</sup> P. Jutzi, *Organosilicon Chemistry*, Eds.: N. Auner, J. Weis, VCH, Weinheim **1994**, 87-91.

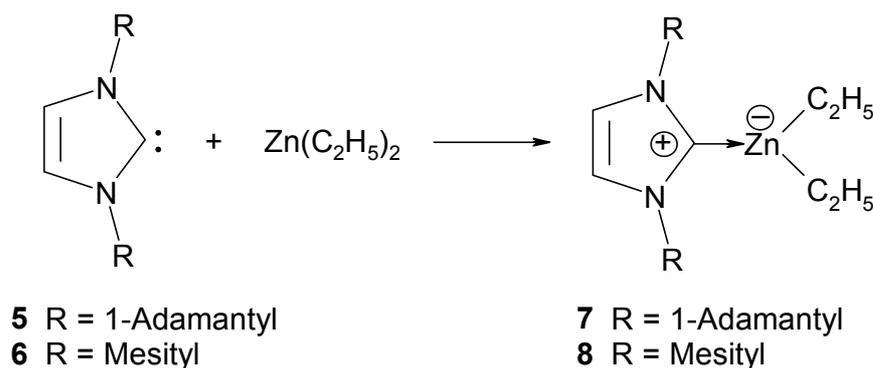
## **2. Decamethylsilicocen – Reaktionen mit Verbindungen der Gruppe-12-Elemente**

Das Verhalten von Decamethylsilicocen **1** gegenüber anorganischen und elementorganischen Elektrophilen der Hauptgruppenelemente ist in der Literatur ausführlich beschrieben (s. Kap. 1). In Bezug auf Übergangsmetallverbindungen gilt dies nur eingeschränkt. So wurden Reaktionen mit neutralen Verbindungen der Gruppe-12-Elemente bisher noch nicht untersucht. Dies ist erstaunlich, da es sich hierbei um Lewis-Säuren handelt, die als ideale Reaktionspartner für nukleophile Silylene wie **1** gelten. Im Folgenden werden zunächst literaturbekannte Reaktionen stabiler Carbene und eines stabilen Stannylens mit Verbindungen der Elemente der Zinkgruppe vorgestellt. Daneben werden kurz die literaturbekannten Routen zur Darstellung von Gruppe-12-Metall-Silylverbindungen beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der Reaktionen von **1** mit Halogeniden und Organylen der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber vorgestellt. Es wird der Versuch unternommen, die Befunde dieser Untersuchungen mit Hilfe eines Reaktionsschemas erklären zu können. Abschließend werden kurz einige Ergebnisse der Reaktionen von Decamethylgermanocen **2**, Decamethylstannocen **3** und Decamethylplumbocen **4** mit Halogeniden und Organylen der Zinkgruppenmetalle mit den Ergebnissen der entsprechenden Reaktionen von **1** verglichen.

### **2.1 Kenntnisstand**

#### **2.1.1 Reaktionen von Verbindungen des Typs $EIR_2$ ( $EI = \text{Gruppe-14-Element}$ ) mit Zink- bzw. Quecksilberverbindungen**

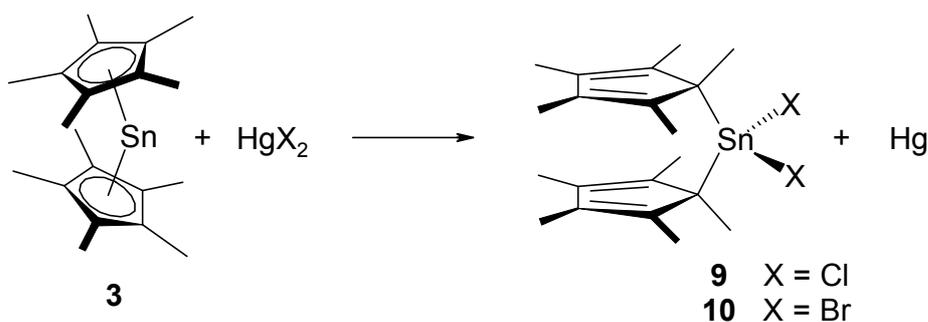
Die ersten Umsetzungen von stabilen Carbenen mit Verbindungen der Zinkgruppenmetalle führten 1993 Arduengo et al. durch. Bei der Umsetzung der nukleophilen Carbene **5** und **6** mit Diethylzink erhielten sie die Addukte **7** und **8** (Abb. 2.1). Die röntgenkristallographischen Untersuchungen zeigten, dass es sich hierbei um 1:1-Addukte mit zwitterionischer Struktur handelt.<sup>1</sup>



**Abb. 2.1:** Umsetzung nukleophiler Carbene mit Diethylzink.

Reaktionen stabiler Silylene mit Gruppe-12-Element-Verbindungen sind bislang nicht beschrieben worden. Auch für die Homologen der Silylene sind bisher nur wenige Reaktionen literaturbekannt.

Auf der Seite der Gruppe-14-Metallocene sind bisher nur Umsetzungen von Decamethylstannocen **3** mit Hg(II)-Halogeniden bekannt. Dabei dient die jeweilige Quecksilber-Verbindung als Oxidationsmittel, wodurch Zinn(IV)-Spezies gebildet werden. Wird eine äquimolare Umsetzung durchgeführt, so entstehen die jeweiligen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenstannane **9** bzw. **10** (Abb. 2.2). Bei einem Überschuss an Hg(II)-Salz wird ein weiterer Pentamethylcyclopentadienylligand durch ein Halogenatom ausgetauscht.<sup>2</sup>

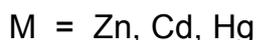
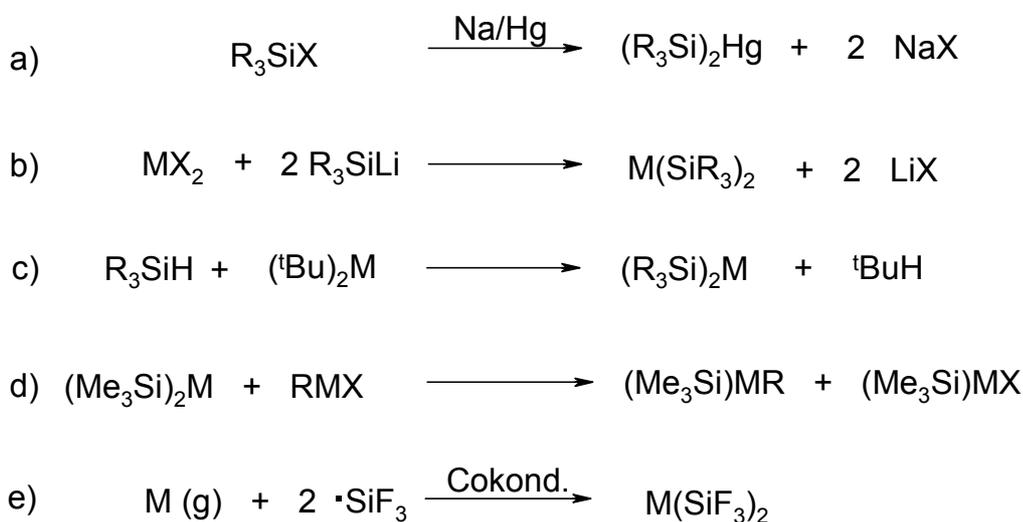


**Abb. 2.2:** Umsetzung von **3** mit Hg(II)-Halogeniden.

### 2.1.2 Darstellung von Silylverbindungen der Zinkgruppenmetalle

Während Organylverbindungen  $MR_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ) seit 150 Jahren bekannt sind (Frankland synthetisierte  $ZnMe_2$  sowie  $ZnEt_2$  1848,  $HgMe_2$  1852),<sup>3</sup> fand man erst in den letzten Jahrzehnten Zugänge zu Silylverbindungen  $M(SiX_3)_2$ . Die wenigen bekannten

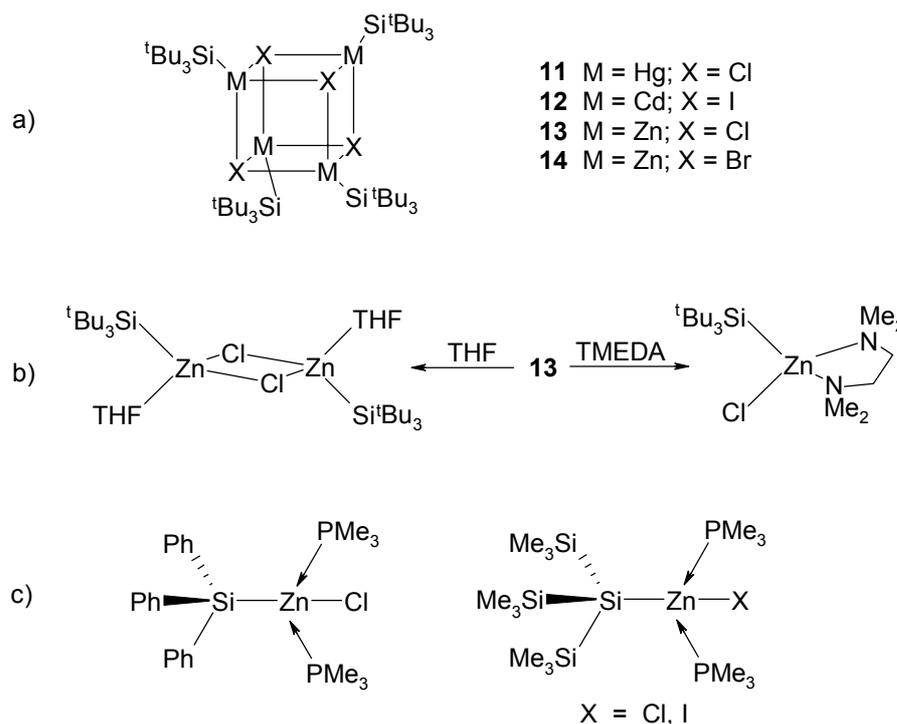
Syntheserouten verlangen meist drastische Bedingungen bzw. führen oft zu unerwünschten Nebenprodukten. Bereits 1941 beschrieben Reid et al.,<sup>4</sup> dass Jodsilan langsam mit Zink reagiert. Sie postulierten die Bildung von Silylzinkiodid. Die ersten vollständig charakterisierten Silylverbindungen wurden von E. Wiberg et al. 1963 unter Verwendung von Natriumamalgam (Abb. 2.3a) und durch Metathese-Reaktionen (Abb. 2.3b) dargestellt.<sup>5</sup> Bei der Umsetzung von Halogensilanen mit Natriumamalgam können lediglich symmetrisch substituierte Quecksilbersilylverbindungen dargestellt werden. Des Weiteren führen die reduktiven Bedingungen häufig zur Zersetzung der Produkte. Vyazankin stellte zwei weitere Methoden vor. Zunächst führte er 1968 das Hydridverfahren ein (Abb. 2.3c),<sup>6</sup> durch welches symmetrisch substituierte Verbindungen dargestellt werden können. Nach diesem Verfahren wurde unter anderem 1976 die erste isolierte Silylcadmiumverbindung, das Bis(tri-*tert.*-butylsilyl)cadmium, synthetisiert.<sup>7</sup> Ein Jahr später veröffentlichte Vyazankin einen Zugang zu unsymmetrisch substituierten Verbindungen durch Ligandenaustausch-Reaktionen (Abb. 2.3d).<sup>8</sup> Jedoch treten hierbei häufig Nebenreaktionen auf. Bierschenk et al. stellten unter Cokondensationsbedingungen alle drei Metallbis(trifluorsilyl)verbindungen dar (Abb. 2.3e).<sup>9</sup>



**Abb. 2.3:** Methoden zur Darstellung von Silylverbindungen der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber.

Stabile Silylmetallhalogenide der Zinkgruppenmetalle sind bislang kaum bekannt. Einige Verbindungen dieser Klasse werden bei Ligandenaustausch-Reaktionen als





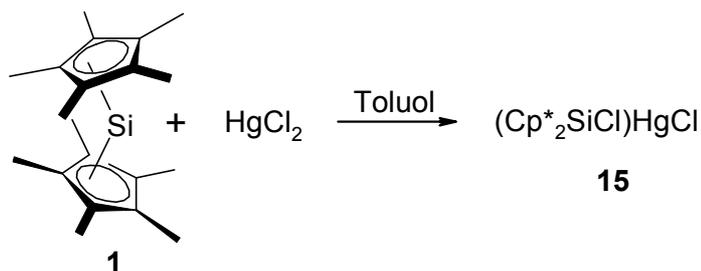
**Abb. 2.5:** Literaturbekannte Silylmetallhalogenide der Metalle Zn, Cd und Hg.

## 2.2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.2.1 Umsetzungen von **1** mit Quecksilber(II)halogeniden

#### **Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilberchlorid **15****

Decamethylsilicocen **1** reagiert mit einem Äquivalent  $\text{HgCl}_2$  im Verlauf von wenigen Stunden unter Bildung von **15** (Abb. 2.6). Legt man eine Suspension des Quecksilbersalzes in Toluol vor und gibt bei  $-40\text{ °C}$  eine Lösung von **1** in Toluol zu, bildet sich eine farblose Suspension. Es wird filtriert und das Solvens bei Temperaturen um  $0\text{ °C}$  entfernt. Dabei kann **15** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Bei **15** handelt es sich um einen hellgelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff, der in fast allen gängigen Solventien löslich ist. In Substanz ist **15** bei Raumtemperatur nur wenige Minuten stabil, in Lösung kann **15** bei  $-30\text{ °C}$  über mehrere Tage unzersetzt gelagert werden.

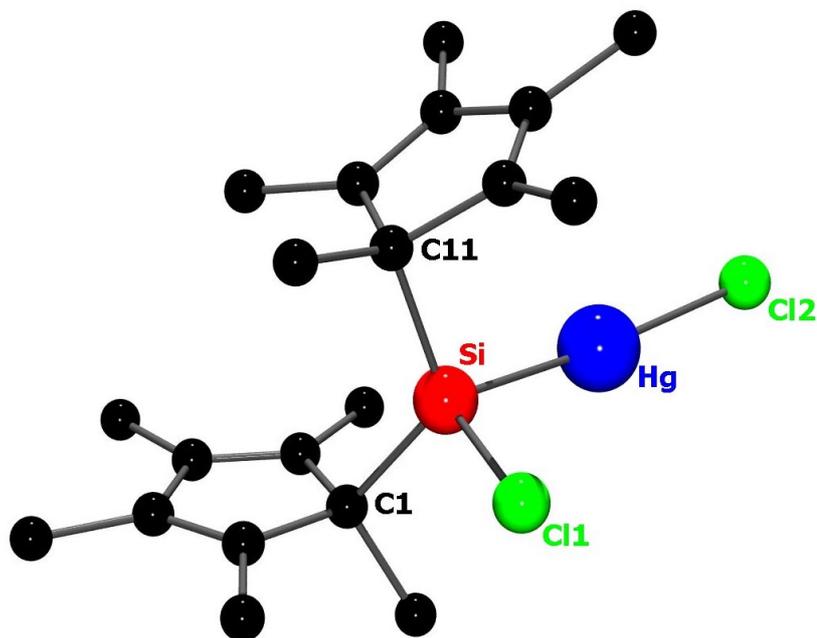


**Abb. 2.6:** Darstellung von **15**.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen an **15** kann kein Molekülion detektiert werden.

### **Verhalten von 15 im Festkörper**

Durch Abkühlen einer heißen Toluol-Lösung können von **15** Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb. 2.7). In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Abstände und Winkel zusammengestellt.



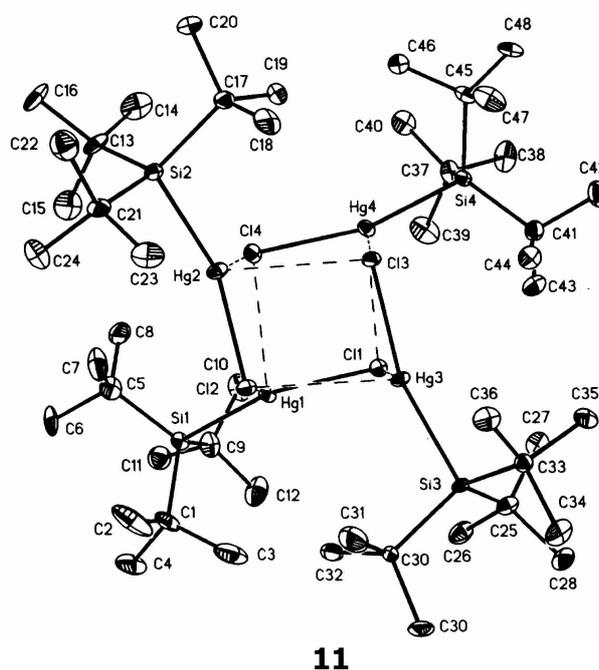
**Abb. 2.7:** Molekülstruktur von **15** im Kristall.<sup>13</sup>

Das Silicium-Zentrum in **15** ist verzerrt tetraedrisch von zwei  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Substituenten, einem Chloratom und einer HgCl-Einheit umgeben. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Cp\*-Liganden ist der Cp\*-Si-Cp\*-Winkel auf 121.4° gegenüber dem Tetraederwinkel (109.5°) aufgeweitet; entsprechend ist der Cl(1)-Si-

Hg-Winkel mit  $104.1^\circ$  gestaucht. Diese Aufweitung bzw. Stauchung weisen alle Si(IV)-Verbindungen auf, die zwei Cp\*-Substituenten tragen. Sie ist umso ausgeprägter, je kleiner die anderen Substituenten sind.<sup>14</sup> Die Si-Hg-Cl-Einheit in **15** ist mit einem Winkel von  $172.2^\circ$  nahezu linear; diese Anordnung ist typisch für Quecksilber(II)-Verbindungen.<sup>15</sup>

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Hg-Si	2.4076(16)	Cl(2)-Hg-Si	172.16(6)
Si-Cl(1)	2.094(2)	C(1)-Si-C(11)	121.4(2)
Hg-Cl(2)	2.3525(18)	Cl(1)-Si-Hg	104.09(7)
Si-C(1)	1.904(6)	C(6)-C(1)-Si	107.4(4)
Si-C(11)	1.929(5)	C(16)-C(11)-Si	112.5(4)
Cp* <sub>(Centroid)</sub> -Hg	3.158		

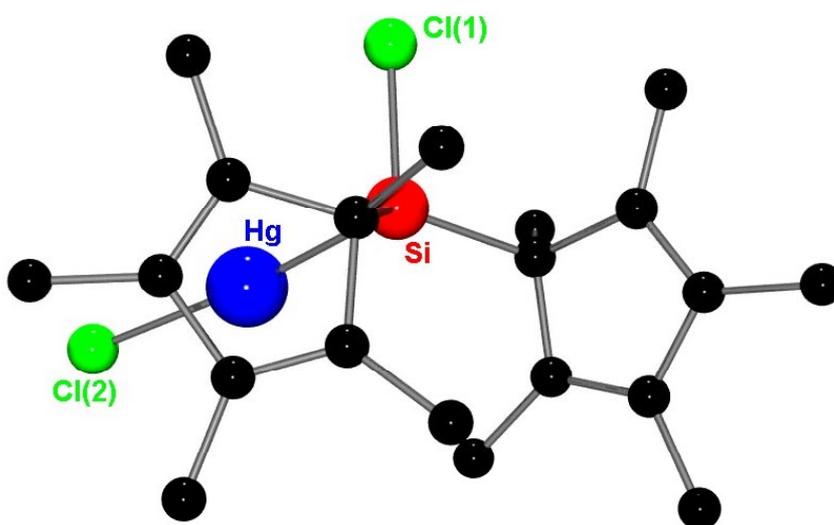
**Tab. 2.1** : Ausgewählte Abstände und Winkel für **15**.



**Abb 2.8**: Kristallstruktur von Supersilylquecksilberchlorid **11**.

Mit einer Länge von  $2.408 \text{ \AA}$  besitzt **15** die kürzeste bislang beobachtete Si-Hg-Bindung. Bisher lag diese mit  $2.439 \text{ \AA}$  in dem von Wiberg et al. synthetisierten  $t\text{Bu}_3\text{SiHgCl}$  **11** vor (Abb. 2.8). Bei **11** handelt es sich gleichzeitig um das bislang einzige röntgenkristallographisch untersuchte Silylquecksilberhalogenid.<sup>11</sup> Wiberg führt die

Stabilität von **11** auf den sperrigen Supersilylrest ( ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -) und die Wechselwirkungen der einzelnen Chloratome mit den Quecksilberatomen der benachbarten Moleküle zurück. Diese Wechselwirkung führt zu einer deutlichen Verlängerung des Hg-Cl-Abstandes (durchschnittlich 2.47 Å) im Vergleich zu 2.35 Å in **15**. In fast allen Festkörperstrukturen von Verbindungen mit einer Hg-Halogen-Bindung liegt eine Vierfach-Koordination am Quecksilberatom vor. So sind die linearen Cl-Hg-Cl-Einheiten im Quecksilber(II)chlorid-Kristallgitter immer versetzt angeordnet, so dass zwei weitere Chloratome benachbarter Moleküle eine Wechselwirkung zum Quecksilber ausbilden können.  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}\cdot\text{DMSO}$  bildet z.B. über Hg-Cl-Wechselwirkungen eine Art Leiterstruktur.<sup>16</sup> Eine solche Wechselwirkung, die zur Stabilität der jeweiligen Verbindungen beiträgt, ist in **15** nicht nötig, da das Quecksilberatom in **15** intramolekular durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit einem der beiden  $\text{Cp}^*$ -Liganden koordinativ abgesättigt wird.

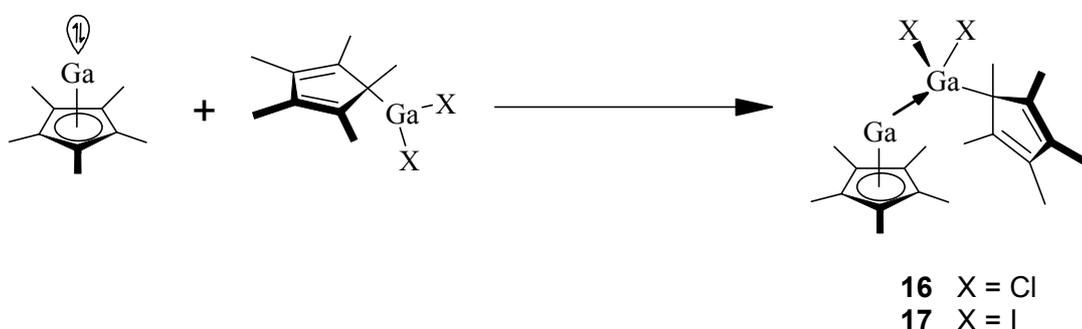


**Abb. 2.9:** Ausgewählte Molekülansicht von **15**.<sup>13</sup>

Während die meisten bislang röntgenkristallographisch charakterisierten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen der Hauptgruppenelemente eine nahezu coplanare Anordnung der  $\text{Cp}^*$ -Ringe aufweisen,<sup>15,17</sup> liegt in **15** eine abgewinkelte Anordnung der beiden  $\text{Cp}^*$ -Liganden zueinander vor. Dabei liegt das Quecksilberatom nahezu zentral unter einem der  $\text{Cp}^*$ -Ringsysteme (Abb. 2.9). Eine solche Abwinkelung liegt auch in einigen anderen Verbindungen des Typs  $(\text{Cp}^*_2\text{SiX})\text{MX}$  vor, ist jedoch bisher auf Packungseffekte zurückgeführt bzw. nicht diskutiert worden.<sup>18</sup> Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Ringebene des  $\text{Cp}^*$ -Liganden und dem Quecksilberatom von Verbindung **15** liegt mit 3.16 Å leicht unterhalb der Summe der van-der-Waals-

Radien (1.7 Å für Cp\* und 1.5 Å für Hg).<sup>15,19</sup> Dieser Abstand belegt, dass es sich lediglich um eine schwache  $\pi$ -Wechselwirkung handeln kann. Eine starke Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System sollte unter anderem eine Aufweitung der C-C-Doppelbindungen zur Folge haben (vgl. Kap. 3);<sup>20</sup> dies wird im betreffenden Cp\*-Ring jedoch nicht beobachtet.

In der Literatur sind bislang nur zwei Fälle bekannt, in denen eine attraktive Wechselwirkung eines an ein Metallzentrum  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Ringes mit einem weiteren Metallzentrum vermutet wird. In den Verbindungen **16** und **17** (s. Abb. 2.10) scheint eine Wechselwirkung des  $\eta^1$ -gebundenen Cp\*-Liganden mit dem formalen Ga(I)-Zentrum vorzuliegen.<sup>21</sup>

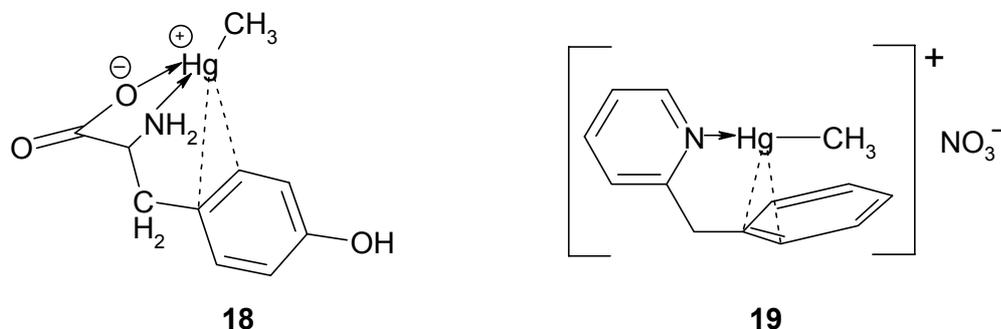


**Abb. 2.10:** Verbindungen **16** und **17**.

Wechselwirkungen eines  $\pi$ -Systems mit einem Quecksilberzentrum sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben.<sup>22,23,24</sup> In den meisten Fällen handelt es sich um Aren-Komplexe, wobei der Aren-Ligand lediglich über eine Doppelbindung an das Hg-Atom koordiniert ist. In diesen Komplexen betragen die entsprechenden Kohlenstoff-Quecksilber-Abstände lediglich rund 2.5 Å und sind somit deutlich kürzer als in **15**.

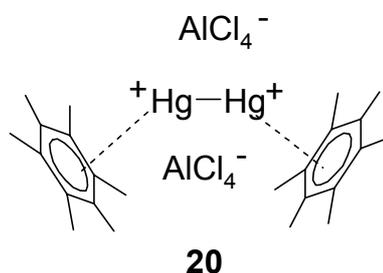
Für die beiden in Abbildung 2.11 gezeigten, röntgenkristallographisch untersuchten Verbindungen **18** und **19**, in denen der Aren-Ligand noch zusätzlich über seine Substituenten an das Hg-Atom gebunden ist, diskutieren die Autoren eine  $\eta^2$ -Koordination eines Arensystems. Dabei betragen die entsprechenden Hg-C-Abstände in dem von Lampe und Moore 1979 untersuchten Tyrosinat-Komplex **18** 3.19 bzw. 3.33 Å.<sup>22</sup> Canty et al. veröffentlichten ein Jahr später die Kristallstruktur der ionogenen Verbindung **19**; hier liegt ein Abstand von 3.23 bzw. 3.33 Å zwischen dem Quecksilberatom und den jeweiligen Kohlenstoffatomen vor.<sup>23</sup> Die in den Verbindungen **18** und **19** auftretenden Abstände stimmen mit denen in **15** überein. Ebenso wie in

**15** wird auch hier keine signifikante Änderung der Bindungslängen in den an der Wechselwirkung beteiligten Arensystemen beobachtet.



**Abb. 2.11:** Quecksilber- $\pi$ -Wechselwirkungen.

In allen bisher erwähnten Hg-Aren-Komplexen wird von einer  $\eta^2$ -Koordination des  $\pi$ -Systems ausgegangen. Das Quecksilberatom ist fast immer nahezu senkrecht über einer C-C-Bindung angeordnet; eine Anordnung, wie man sie auch in den typischen  $\eta^2$ -Arenkomplexen der späten Übergangsmetalle wie z.B. in  $C_6H_6Cu(AlCl_4)$  und in  $C_6H_6Ag(AlCl_4)$  findet.<sup>25</sup> Fällt man jedoch in **15** ein Lot von dem Hg-Atom auf die Ebene des Cp\*-Liganden, liegt der Fußpunkt deutlich innerhalb des Ringes (s. Abb. 2.9). Ein ähnliches Bild findet man z.B. bei den Menshutkin-Komplexen  $C_6H_6(SbCl_3)$  und 1,4- $C_6H_4Me_2(SbCl_3)$ .<sup>26</sup> Jedoch nehmen die Autoren bei beiden Verbindungen keine Zuordnung zu einer bestimmten Haptizität vor. Frank und Dincher veröffentlichten 1987 einen Quecksilber(I)-Arenkomplex **20**, in dem die entsprechenden Fußpunkte ebenfalls innerhalb der Ringe liegen (Abb. 2.12).<sup>27</sup>



**Abb. 2.12:** Quecksilber(I)-Komplex **20**.

Dabei postulieren sie eine unterschiedliche Anbindung des jeweiligen Hexamethylbenzols an das Quecksilberatom. Auf der einen Seite gehen sie von einer  $\eta^3$ -Koordination und auf der anderen von einer verzerrten  $\eta^2$ -Koordination am Hg-Atom aus. Die unterschiedliche Anbindung der Hexamethylbenzol-Einheiten führen sie auf

Packungseffekte zurück. Die entsprechenden Kohlenstoff-Quecksilber-Abstände betragen zwischen 2.41 und 2.68 Å und sind somit, da der Aren-Ligand nur über das  $\pi$ -System an das Hg-Atom gebunden ist, erwartungsgemäß kürzer als in **15**.

Letztendlich kann in **15** von einer schwachen intramolekularen Wechselwirkung zwischen dem Quecksilberatom und dem  $\pi$ -System des einen Cp\*-Liganden ausgegangen werden. Jedoch lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht genau bestimmen, welche Haptizität vorliegt. Es lässt sich lediglich vermuten, dass sie größer als zwei ist, da das Hg-Atom nicht exakt senkrecht über einer der beiden Doppelbindungen des Ringes liegt.

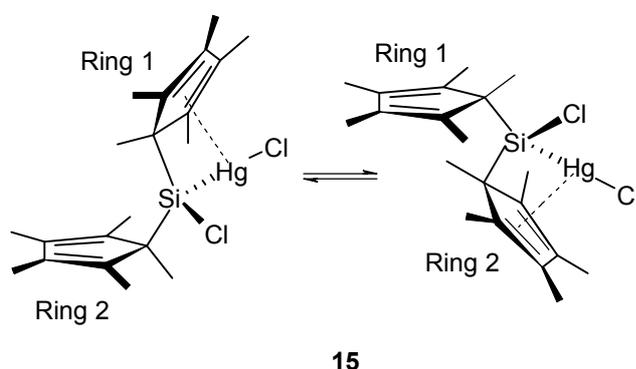
### **Verhalten von 15 in Lösung**

In Lösung zeigt Verbindung **15** eine eingeschränkte Dynamik. Die beiden Cp\*-Ringe unterliegen einer gehinterten sigmatropen Umlagerung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** erhält man für die Methylgruppen der Cp\*-Substituenten sowohl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch in Toluol- $\text{d}_8$  ein stark verbreitertes gemitteltes Signal bei 1.6 ppm. Ein solches Verhalten wird bei Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^*_2\text{SiX}_2$  mehrfach beobachtet.<sup>28</sup>  $^1\text{H-NMR}$ -Hoch- und Tieftemperatur-Untersuchungen stützen diese Interpretation. So tritt bei 70 °C in Toluol- $\text{d}_8$  bei 1.60 ppm ein scharfes Singulett auf. Der dynamische Prozess führt im zeitlichen Mittel auf der NMR-Zeitskala bei dieser Temperatur zur chemischen Äquivalenz der Cp\*-Substituenten. Bei -40 °C treten in Toluol- $\text{d}_8$  drei Signale auf: Es werden bei 0.97 und 1.83 ppm zwei scharfe Signale detektiert, denen jeweils die Protonen zweier Methylgruppen zugeordnet werden können; das dritte Signal bei 1.74 ppm ist leicht verbreitert, ihm können die Protonen der restlichen 6 Methylgruppen zugeordnet werden. Es handelt sich dabei um drei Singuletts, welche sehr nahe beieinander liegen. Durch das prochirale Siliciumatom ergibt jede Methylgruppe eines Ringes ein eigenständiges Resonanzsignal. Die Sigmatropie wird bei dieser Temperatur im  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment eingefroren.

In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen wird bei Raumtemperatur sowohl für die Methylkohlenstoffatome als auch für die Ringkohlenstoffatome jeweils nur ein verbreitertes gemitteltes Signal detektiert.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen bei 70 °C ergeben zwei scharfe gemittelte Signale bei 12.3 und 139.4 ppm.<sup>29</sup> Ähnliche Ergebnisse werden für fluktuierende  $\eta^1$ -gebundene Cp\*-Liganden häufiger beobachtet.<sup>30,31</sup>

Im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum erhält man ein Resonanzsignal bei 53.4 ppm. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der für Quecksilbersilylverbindungen typisch ist.<sup>32</sup>

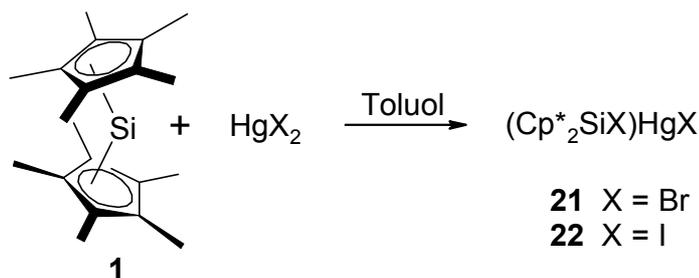
Des Weiteren ist zu vermuten, dass auch in Lösung eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem der beiden Cp\*-Liganden und dem Hg-Zentrum vorliegt. Allerdings können die beiden Cp\*-Ringe NMR-spektroskopisch selbst bei Temperaturen um  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht voneinander unterschieden werden. Es ist davon auszugehen, dass ein so rascher Austausch des an der  $\pi$ -Wechselwirkung beteiligten Ringsystems (Abb. 2.13) erfolgt, dass auf der NMR-Zeitskala eine chemische Äquivalenz eintritt. Das Vorliegen von **15** in Lösung als Monomer und die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen (s.o.) sprechen für das Vorliegen einer solchen Wechselwirkung.



**Abb.2.13:** Verhalten von **15** in Lösung.

**Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilberbromid **21** und [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilberiodid **22****

Äquimolare Umsetzungen von **1** mit  $\text{HgBr}_2$  bzw.  $\text{HgI}_2$  ergeben die zu **15** entsprechenden Verbindungen **21** bzw. **22** (Abb. 2.14). Bei beiden Substanzen handelt es sich um thermolabile, gegenüber Atmosphärien äußerst empfindliche Verbindungen. In Lösung kann man sie bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  einige Tage lagern. In Substanz zersetzt sich **21** auch bei tiefen Temperaturen schon nach wenigen Stunden; **22** beginnt sich schon beim Einengen der Lösung zu zersetzen. Bei der 1:1 Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)fluorid erhält man neben elementarem Quecksilber das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)difluorsilan **23**.



**Abb. 2.14:** Darstellung der Verbindungen **21** und **22**.

Die Verbindungen **21** und **22** weisen in Lösung, analog zu **15**, eine gehinderte Dynamik auf. Auch hier kann anhand von NMR-Untersuchungen das Vorliegen einer  $\pi$ -Wechselwirkung in Lösung letztendlich nicht belegt werden. Da eine detaillierte Erläuterung dieser Ergebnisse bereits anhand von Verbindung **15** erfolgte (s.o.), seien an dieser Stelle lediglich die erhaltenen Daten der NMR-Untersuchungen in Tabelle 2.2 vergleichend zusammengefasst.

	<b>15</b> <sup>a</sup> [ppm]	<b>21</b> <sup>a</sup> [ppm]	<b>22</b> <sup>b</sup> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR (RT)	1.67 (br)	1.61 (br)	1.59 (br)
<sup>1</sup> H-NMR (70 °C)	1.60	1.61	—
<sup>1</sup> H-NMR (-40 °C)	0.97, 1.72 (br), 1.83 (6:18:6 H)	1.07, 1.75 (br), 1.93 (6:18:6 H)	—
<sup>13</sup> C-NMR (RT)	12.0 (br), 139 (sbr)	12.0 (br), 139.4 (br)	13.75 (br) <sup>33</sup>
<sup>13</sup> C-NMR (70 °C)	12.34, 139.41	12.45 <sup>33</sup>	—
<sup>29</sup> Si-NMR (RT)	53.4	51.4	40.2

a) in Toluol-d<sub>8</sub>; b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**Tab. 2.2:** NMR-Daten von **15**, **21** und **22**.

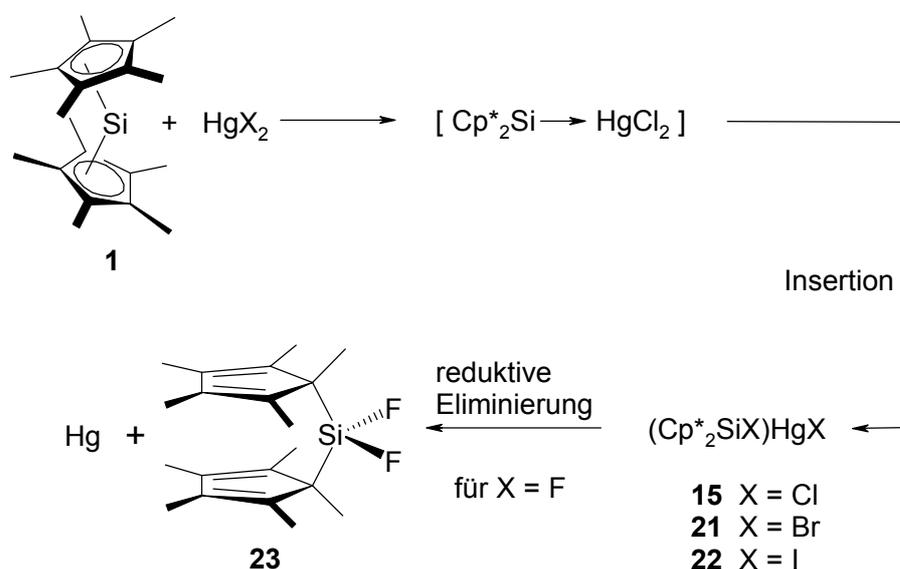
Während bei den massenspektrometrischen Untersuchungen an **15** kein Molekülion detektiert werden kann, ist dieses im Falle von **21** im CI-Massenspektrum möglich. Anhand des Isotopenmusters lässt sich **21** eindeutig nachweisen.

Alle drei Substanzen (**15**, **21** und **22**) gehören der nahezu unbekanntenen Verbindungsklasse der Silylquecksilberhalogenide an (s. 2.1.2). Bisher war lediglich <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>SiHgCl **11** literaturbekannt.

Die Stabilität der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen **15**, **21** und **22** ist unter anderem auf den sterischen Anspruch der Silylreste zurückzuführen. Zudem spielen die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Cp\*-Liganden und den Quecksilberatomen vermutlich eine wichtige Rolle.

### Reaktionsablauf bei der Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)halogeniden

Für die Bildung von **15**, **21**, **22** und **23** wird der in Abb. 2.15 gezeigte Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.



**Abb. 2.15:** Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von einem Äquivalent **1** mit Quecksilber(II)halogeniden.

Alle Reaktionen werden durch einen nukleophilen Angriff von **1** an das Quecksilbersalz eingeleitet. Das gebildete Addukt lagert sich unter Bildung des Insertionsproduktes um. Im Falle der Umsetzung mit  $\text{HgF}_2$  folgt eine reduktive Eliminierung, und es bildet sich **23**. Dieser Mechanismus entspricht dem von Kühler für die Umsetzung von **1** mit Gruppe-13-Element-Verbindungen postulierten Reaktionsverlauf. Bei diesen Reaktionen jedoch stellt das Insertionsprodukt meist eine instabile Zwischenstufe dar, welche dann unter  $[1,2]^2$ -Umlagerung oder reduktiver Eliminierung weiter reagiert.<sup>18a</sup>

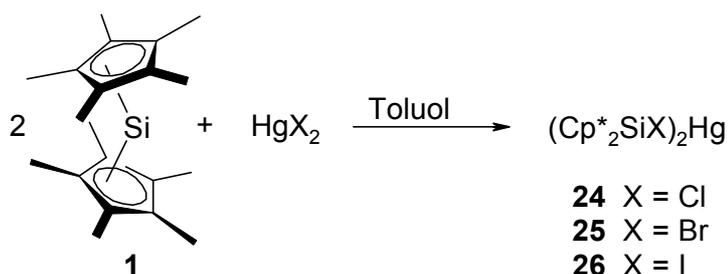
Die Bildung stabiler ÜM-Silyl-Verbindungen durch Insertion eines isolierbaren Silylens in eine ÜM-Halogen-Bindung ist in der Literatur bislang nur einmal beschrieben. Es handelt sich dabei um die Insertion des durch Lappert et al.

synthetisierten benzannelierten Diazasilol-Silylens in eine Platin-Chlor-Bindung (s.a. Kap. 3; Abb 3.7).<sup>34</sup>

Eine Steigerung der Stabilität von **15**, **21** oder **22** durch Zugabe von geeigneten Donoren oder gar die Isolierung eines Adduktkomplexes gelingt nicht. Fügt man den Reaktionsmischungen aus dem entsprechenden Quecksilbersalz und **1** Pyridin zu, so ergibt sich keine Veränderung des Reaktionsverlaufes. Während der gesamten Versuchsdurchführung finden sich keine Hinweise auf eine Koordination des Pyridins. Gibt man anstelle des Pyridins Tetrahydrothiophen zu, so kommt es zu einer Verlangsamung der Reaktion. Diese ist aber nicht auf eine Koordination des Tetrahydrothiophens an das zwischenzeitlich gebildete Addukt zurückzuführen, sondern auf eine Koordination der Base an das entsprechende Quecksilbersalz. Die Folge ist eine Passivierung des Salzes, wodurch es zu einer Verlangsamung der Reaktion kommt. Im Falle der Umsetzung mit  $\text{HgI}_2$  erhält man aufgrund der Thermolabilität von **22** nur noch Zersetzungsprodukte. Setzt man der Reaktionsmischung Triphenylphosphan zu, so werden im Falle des Quecksilber(II)iodids ebenfalls nur Zersetzungsprodukte erhalten. Die Umsetzung von  $\text{HgCl}_2$  bzw.  $\text{HgBr}_2$  mit **1** unter Zusatz von Triphenylphosphan führt zur Bildung der zweifachen Insertionsprodukte Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilber **24** bzw. Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)bromsilyl]quecksilber **25**. Die ausführliche Beschreibung der Bildung von **24** und **25** erfolgt im nächsten Abschnitt.

### **Darstellung symmetrisch substituierter Quecksilbersilylverbindungen**

Die Umsetzungen von 2 Äquivalenten **1** mit dem jeweiligen Hg(II)-Salz bei tiefen Temperaturen (ca.  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) führen zu den entsprechenden zweifachen Insertionsprodukten **24**, **25** und **26** (s. Abb. 2.16). Die Umsetzung von Quecksilberdifluorid mit zwei Äquivalenten **1** führt hingegen abermals zur Bildung von **23** und elementarem Quecksilber.

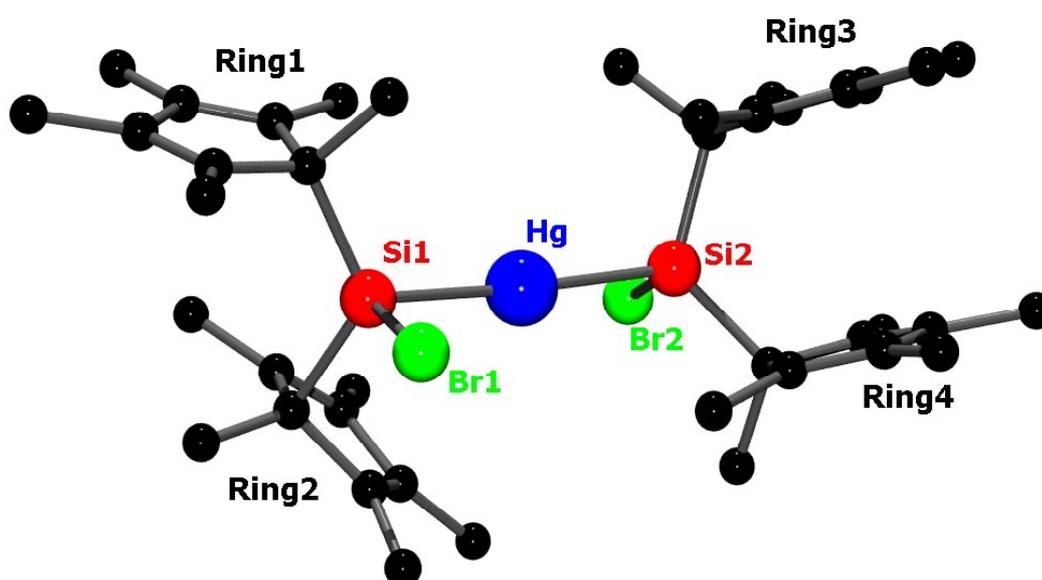


**Abb. 2.16:** Bildung der symmetrisch substituierten Produkte **24**, **25** und **26**.

Bei den Verbindungen **24** und **25** handelt es sich um gelbe, gegenüber Atmosphären empfindliche Feststoffe, welche in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Beide lösen sich in allen gängigen Solventien und sind in diesen bei Raumtemperatur über mehrere Stunden stabil. In Substanz lassen sie sich bei tiefen Temperaturen einige Stunden lagern. Verbindung **26** hingegen kann nicht in Substanz isoliert werden. Es handelt sich hierbei um eine äußerst reaktive Verbindung, welche selbst in Lösung bei tiefen Temperaturen nur für wenige Stunden unzersetzt gelagert werden kann.

### **Kristallstruktur der Verbindung 25**

Durch Abkühlen einer Lösung von **25** in Toluol auf  $-70\text{ °C}$  konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 2.17). In Tabelle 2.3 sind ausgewählte Abstände und Winkel zusammengestellt.



**Abb. 2.17:** Molekülstruktur von **25** im Kristall.<sup>13</sup>

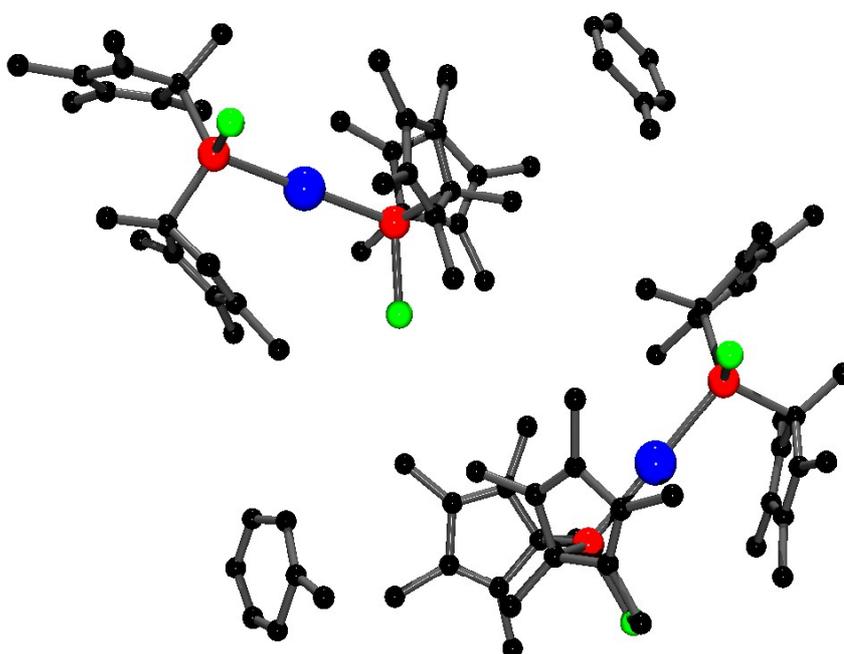
Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Hg-Si(1)	2.466(3)	Si(1)-Hg-Si(2)	174.87(10)
Hg-Si(2)	2.479(3)	Ring(1)-Si(1)-Ring(2)	120.5(5)
Si(1)-Br(1)	2.295(3)	Ring(3)-Si(2)-Ring(4)	118.3(5)
Si(2)-Br(2)	2.293(3)	Br(1)-Si(1)-Hg	101.61(11)
Cp* <sub>(Centroid)</sub> -Hg	3.279	Br(2)-Si(2)-Hg	101.12(11)

**Tab. 2.3 :** Ausgewählte Abstände und Winkel für **25**.

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2 (1)/n. Das Hg-Atom und die beiden daran gebundenen Silyl-Einheiten ergeben mit einem Winkel von 174.9° eine nahezu lineare Einheit. Diese lineare Anordnung liegt in allen bisher röntgenkristallographisch untersuchten Disilylquecksilberverbindungen vor.<sup>11,35,36</sup> Die leichte Abweichung des Si-Hg-Si-Winkels von 180° geht möglicherweise auf van der Waals Abstoßung peripherer Methylgruppen der Cp\*-Reste zurück. Die beiden Silyleinheiten stehen in einer gauche-Stellung zueinander, einer Anordnung, wie sie auch im Hg(Si(Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> vorliegt.<sup>36</sup> Die Si-Hg-Bindungsabstände sind mit 2.47 bzw. 2.48 Å nicht ungewöhnlich für Quecksilbersilylverbindungen (vgl. Hg-Si-Abstand in Bissupersilylquecksilber **27** = 2.50 Å).<sup>11</sup> Die beiden Siliciumatome sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Ringen, einem Bromatom und einer Quecksilbersilyl-Einheit umgeben. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Cp\*-Liganden ist der Cp\*-Si-Cp\*-Winkel auf 120.5 (Ring 1 u. 2) bzw. 118.3° (Ring 3 u. 4) gegenüber dem erwarteten Tetraederwinkel aufgeweitet; entsprechend ist der jeweilige Br-Si-Hg-Winkel auf 101.6 bzw. 101.1° gestaucht. Dieses Phänomen wurde bereits für das Monoinsertionsprodukt **15** diskutiert (s. Seite 37f). Interessanterweise sind die Cp\*-Substituenten in den beiden Silyl-Einheiten unterschiedlich angeordnet. Die beiden Cp\*-Ringe am Si(2) liegen in einer coplanaren Anordnung vor. Diese wird üblicherweise in Verbindungen des Typs Cp\*<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> gefunden.<sup>15,17</sup> Die beiden Cp\*-Ringe am Si(1) hingegen weisen eine abgewinkelte Anordnung auf, die der der beiden Cp\*-Ringe in **15** (s. Abb. 2.7) entspricht. Der Cp\*<sub>(Centroid)</sub>-Hg Abstand für Ring 2 (s. Abb. 2.17) ist mit 3.28 Å nur unwesentlich länger als in **15**. Somit kann auch hier von einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System des Ringes und dem Quecksilberatom ausgegangen werden (vgl. Seite 39f).

**Kristallstruktur der Verbindung 24**

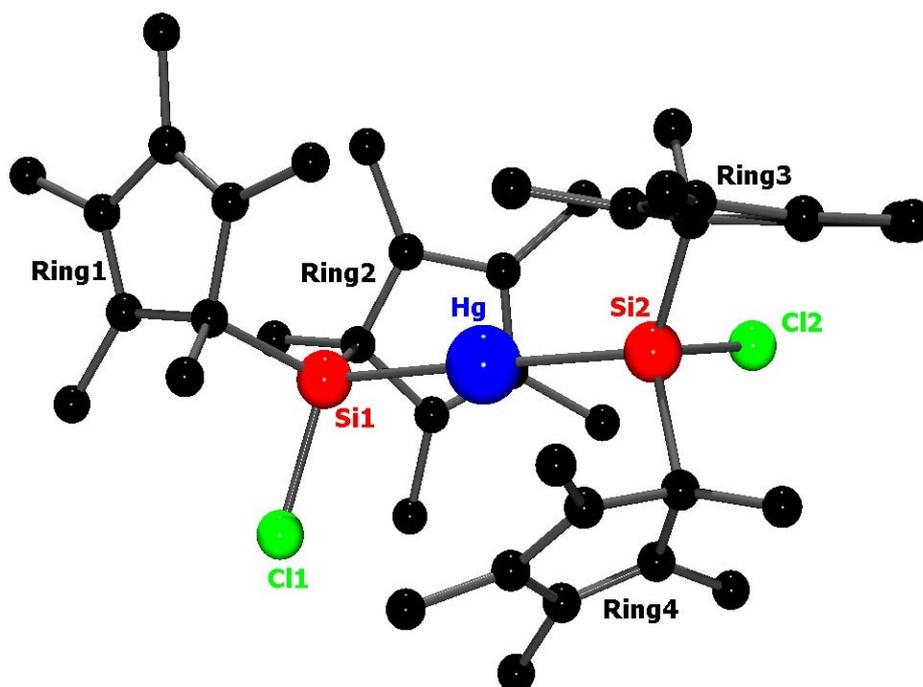
Durch Abkühlen einer Toluol-Lösung auf  $-70\text{ °C}$  können von **24** ebenfalls für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, liegen im Festkörper zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **24** vor (Abb. 2.18). Die beiden Moleküleinheiten von **24** unterscheiden sich nur geringfügig. Die Orientierung der Cp\*-Liganden ist in beiden Einheiten identisch. Exemplarisch ist eines der beiden Moleküle in Abb. 2.19 dargestellt.



**Abb. 2.18:** Vorliegen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküleinheiten von **24** im Kristall.<sup>13</sup>

Verbindung **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Die beiden Silyl-Einheiten sind mit einem Si-Hg-Si-Winkel von  $177.7$  bzw.  $178.3^\circ$  nahezu linear an das entsprechende Quecksilberatom angeordnet. Es wird ebenfalls eine gauche-Stellung der jeweiligen Silyleinheiten zueinander beobachtet (vgl. Struktur **25**). Die Si-Hg-Bindungsabstände liegen zwischen  $2.47$  und  $2.49\text{ \AA}$  und sind somit vergleichbar mit denen anderer Bissilylquecksilberverbindungen (s.o.). Die Siliciumatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Ringen, einem Chloratom und einer Quecksilbersilyl-Einheit umgeben. Wiederum ist jeder der Cp\*-Si-Cp\*-Winkel gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet (zw.  $117.8$  und  $120.5^\circ$ ) und jeder Cl-Si-Hg-Winkel leicht gestaucht (zw.  $106.2$  und  $109.3^\circ$ ). Die Silyleinheiten weisen nicht wie

in **25** beobachtet, eine unterschiedliche Konformation der beiden Cp\*-Substituenten auf. In allen Silyleinheiten liegt eine abgewinkelte Anordnung der Cp\*-Ringe vor, die der der beiden Cp\*-Liganden in **15** (s. Abb. 2.7) entspricht. Somit kann es in **24** zweimal zu Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -System eines Cp\*-Ringes (Ring 2 und 4) (s. Abb. 2.19) und dem Quecksilberatom kommen. Die Cp\*<sub>(Centroid)</sub>-Hg-Abstände liegen alle mit ca. 3.2 Å in einem Bereich, der für  $\pi$ -Wechselwirkungen diskutiert wird (s.o.). Während die Koordination zweier nur über das  $\pi$ -System gebundener Liganden an ein Quecksilberatom bekannt ist,<sup>37</sup> ist eine Wechselwirkung zweier  $\pi$ -Systeme, die zusätzlich noch über eine zusätzliche Bindung zum Hg-Atom über ihre Substituenten verfügen, mit einem Hg-Atom bisher nicht beschrieben worden.



**Abb. 2.19:** Molekülstruktur von **24**.<sup>13</sup>

In Tabelle 2.4 sind ausgewählte Abstände und Winkel von **24** zusammengestellt.

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Hg(1)-Si(1)	2.481(5)	Si(1)-Hg(1)-Si(2)	177.73(18)
Hg(1)-Si(2)	2.489(5)	Si(3)-Hg(2)-Si(4)	178.28(19)
Hg(2)-Si(3)	2.474(5)	Ring(1)-Si(1)-Ring(2)	120.5(7)
Hg(2)-Si(4)	2.479(5)	Ring(3)-Si(2)-Ring(4)	117.7(8)
Cp* <sub>(Ring 2)</sub> -Hg(1)	3.185	Ring(5)-Si(3)-Ring(6)	118.6(8)
Cp* <sub>(Ring 4)</sub> -Hg(1)	3.175	Ring(7)-Si(4)-Ring(8)	118.8(8)
Cp* <sub>(Ring 6)</sub> -Hg(2)	3.209	Cl(1)-Si(1)-Hg(1)	109.3(3)
Cp* <sub>(Ring 8)</sub> -Hg(2)	3.233	Cl(2)-Si(2)-Hg(1)	107.1(2)
		Cl(3)-Si(3)-Hg(2)	106.2(3)
		Cl(4)-Si(4)-Hg(2)	107.5(2)

**Tab. 2.4 :** Ausgewählte Abstände und Winkel für **24**.

### Verhalten der Verbindungen **24**, **25** und **26** in Lösung

In Lösung zeigen alle drei Verbindungen ein eingeschränkte Dynamik. Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

	<b>24</b> [ppm]	<b>25</b> [ppm]	<b>26</b> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR (RT)	1.81 (br)	1.80 (br)	1.79 (br)
<sup>1</sup> H-NMR (60 °C)	1.75	1.77	—
<sup>1</sup> H-NMR (-40 °C)	1.29, 1.90 (br), 2.07 (12:36:12 H)	1.39, 1.91 (br), 2.09 (12:36:112 H)	—
<sup>13</sup> C-NMR (RT)	13.31 (br), 137.80 (br)	13.85 (br), 136 (sbr)	13.84 (br) <sup>38</sup>
<sup>13</sup> C-NMR (60 °C)	13.45 <sup>38</sup>	13.84 <sup>38</sup>	—
<sup>13</sup> C-NMR (-40 °C) [C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]	11.55, 11.93, 13.43, 14.17, 16.13	11.32, 11.76, 13.5 (br), 16.51	—
<sup>13</sup> C-NMR (-40 °C) [C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]	62.55 (br), 139.78 (br), 140.38 (br)	61.33 (br), 139.22 (br), 140.36 (br)	—

alle Messungen in Toluol-d<sub>8</sub>

**Tab. 2.5:** NMR-Daten von **24**, **25** und **26**.

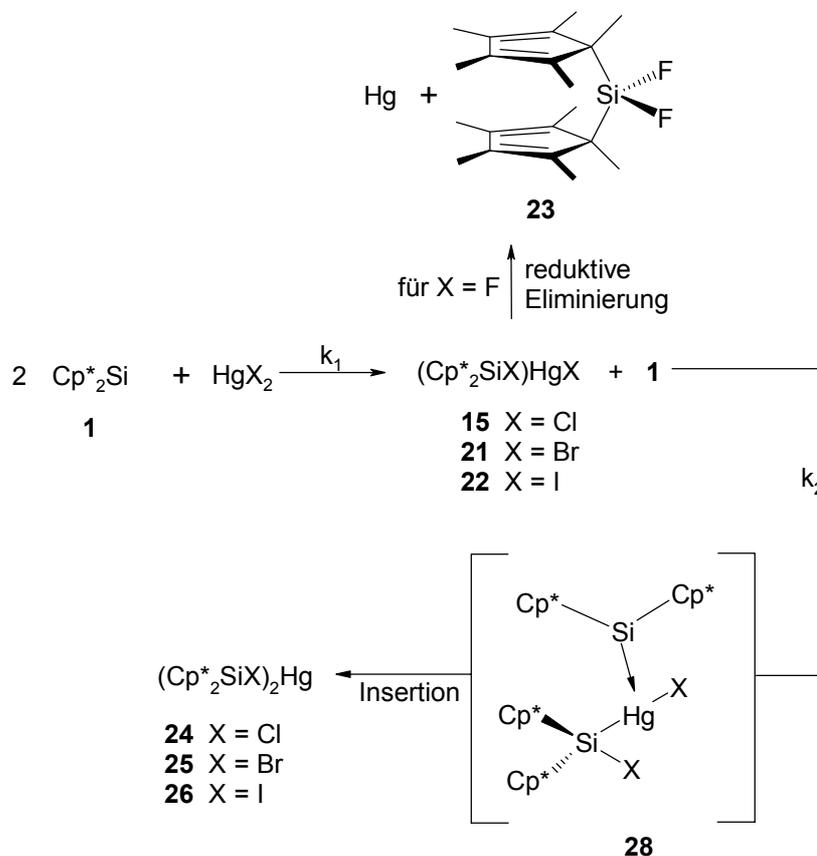
Die vier Cp\*-Ringe der jeweiligen Verbindung sind in Lösung bei RT chemisch äquivalent und ergeben somit nur ein gemittelttes Resonanzsignal bzw. einen Signalsatz. Alle unterliegen bei Raumtemperatur einer gehinderten Sigmatropie. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Disilanyl-Verbindungen **24**, **25** und **26** findet man für die Cp\*-Liganden bei RT verbreiterte Signale. An den Verbindungen **24** und **25** konnten sowohl Tieftemperatur- als auch Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Stabilität sind diese für **26** nicht möglich. Die Tieftemperatur-Messungen an **24** und **25** belegen eindeutig die Sigmatropie der Cp\*-Liganden in Lösung. Bei Temperaturen ab  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wird auf der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Zeitskala die sigmatrope Umlagerung der Cp\*-Liganden von **24** und **25** eingefroren. Dieses Verhalten ist bereits für **15** und **21** beschrieben worden (s. Seite 42f). Bemerkenswert sind die Ergebnisse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen unterhalb von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Während es zu keiner weiteren Aufspaltung der vinylicischen Ringkohlenstoffatome kommt, spaltet das Signal für die allylicischen Positionen, nachdem es sich zunächst erneut stark verbreitert, bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  für **24** (60.5 und 64.4 ppm) und  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  für **25** (59.4 und 63.5 ppm) nochmals auf. Dies kann als Hinweis auf einen Austausch der an der  $\pi$ -Wechselwirkung beteiligten Cp\*-Liganden gedeutet werden, wie er auch schon für die Verbindungen **15**, **21** und **22** diskutiert wurde (s.o.). Bei sehr tiefen Temperaturen wird der Austausch in diesen Fällen so stark verlangsamt, dass die jeweiligen Cp\*-Liganden unterschiedliche Resonanzsignale der allylicischen Ringkohlenstoffatome ergeben. Ein endgültiger Beweis dafür liegt allerdings nicht vor.

Die im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhaltenen Resonanzen für die Verbindungen **24**, **25** und **26** liegen alle in einem für Quecksilbersilylverbindungen typischen Bereich. In Tabelle 2.6 sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen vergleichbaren Messwerten (in der Tabelle kursiv gekennzeichnet) gegenübergestellt. Im Vergleich zu den einfachen Insertionsverbindungen liegen die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzsignale der zweifachen Insertionsverbindungen jeweils bei deutlich tieferem Feld. Wiberg et al. beobachteten für das Silylquecksilberhalogenid **11** bzw. für das entsprechende Disupersilylquecksilber **27** eine ähnliche Tieffeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals (Tab. 2.6).<sup>11</sup>

Verbindung	$^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung [ppm]	Bedingungen
$(\text{Cp}^*_2\text{SiCl})\text{HgCl}$ <b>15</b>	53.4	$\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 99.4 MHz
$(\text{Cp}^*_2\text{SiBr})\text{HgBr}$ <b>21</b>	51.4	Toluol- $d_8$ , RT, 99.4 MHz
$(\text{Cp}^*_2\text{SiI})\text{HgI}$ <b>22</b>	40.2	$\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 99.4 MHz
$(^t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HgCl}^{11}$ <b>11</b>	63.9	$\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 79.3 MHz
$(\text{Cp}^*_2\text{SiCl})_2\text{Hg}$ <b>24</b>	94.5	Toluol- $d_8$ , RT, 99.4 MHz
$(\text{Cp}^*_2\text{SiBr})_2\text{Hg}$ <b>25</b>	98.8	Toluol- $d_8$ , RT, 99.4 MHz
$(\text{Cp}^*_2\text{SiI})_2\text{Hg}$ <b>26</b>	89.5	Toluol- $d_8$ , RT, 99.4 MHz
$(^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Hg}^{11}$ <b>27</b>	88.3	$\text{C}_6\text{D}_6$ , RT, 79.3 MHz

**Tab. 2.6:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten für Quecksilbersilylverbindungen.

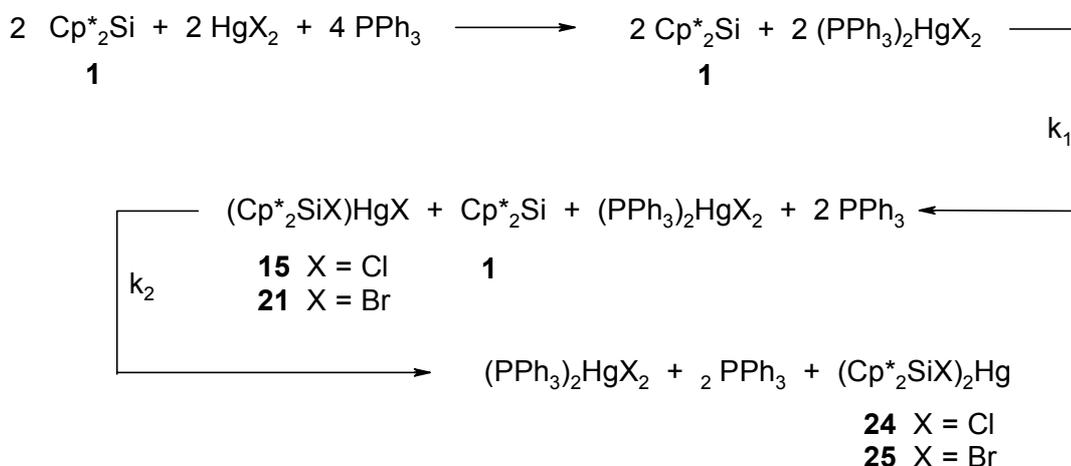
**Bildungsmechanismus der Bissilylquecksilberverbindungen 24, 25 und 26**



**Abb. 2.20:** Mechanismus der Bildung der zweifachen Insertionsprodukte.

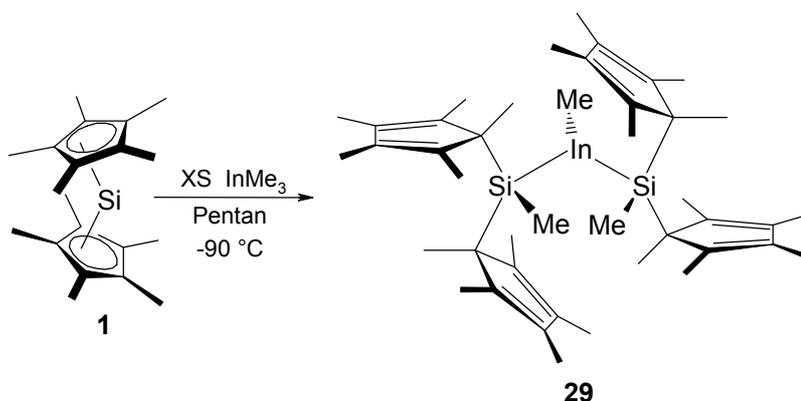
Bei den Umsetzungen von zwei Äquivalenten **1** mit den Quecksilberhalogeniden werden zunächst die unsymmetrisch substituierten Produkte gebildet (s. Abb. 2.15). Anschließend findet eine weitere Insertion von **1** in die noch vorhandene Hg-Hal-Bindung statt. Es bildet sich zunächst erneut ein Addukt **28**, welches dann zum zweifachen Insertionsprodukt umlagert (Abb. 2.20). Bei der Umsetzung von **1** mit Quecksilberdifluorid bildet sich Verbindung **23** bereits aus dem entsprechenden unsymmetrisch substituierten Produkt durch reduktive Eliminierung.

Wie bereits erwähnt, kommt es bei der Umsetzung von einem Äquivalent **1** mit Quecksilberdichlorid bzw. -bromid unter Anwesenheit von Triphenylphosphan ebenfalls zur Bildung der zweifachen Insertionsprodukte **24** und **25** (s. Abb. 2.21). Vermutlich kommt es dabei zu einer Koordination von 2 Äquivalenten des Phosphans an das Quecksilbersalz. Dadurch wird ein nukleophiler Angriff von **1** erschwert. Wird dann jedoch ein Phosphanligand durch **1** ausgetauscht, so wird das zweite Phosphan aufgrund des sterischen Anspruchs von **1** ebenfalls verdrängt, und es kommt zur Bildung des Monoinsetionsproduktes. Dieses ist für einen weiteren nukleophilen Angriff von **1** leichter zugänglich als das durch die Triphenylphosphan-Liganden abgeschirmte Quecksilbersalz. Dieser zweite Angriff führt zur Bildung der Disilanyl-Verbindungen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Bildung des unsymmetrisch substituierten Produktes ( $k_1$ ). Für einen solchen Mechanismus spricht, dass durch Zugabe von Triphenylphosphan zu den unsymmetrisch substituierten Produkten **15** und **21** weder eine Koordination des Phosphans noch die Bildung der symmetrisch substituierten Produkte **24** oder **25** beobachtet wird.



**Abb. 2.21:** Umsetzung von Quecksilber(II)halogeniden mit **1** unter Anwesenheit von Triphenylphosphan.

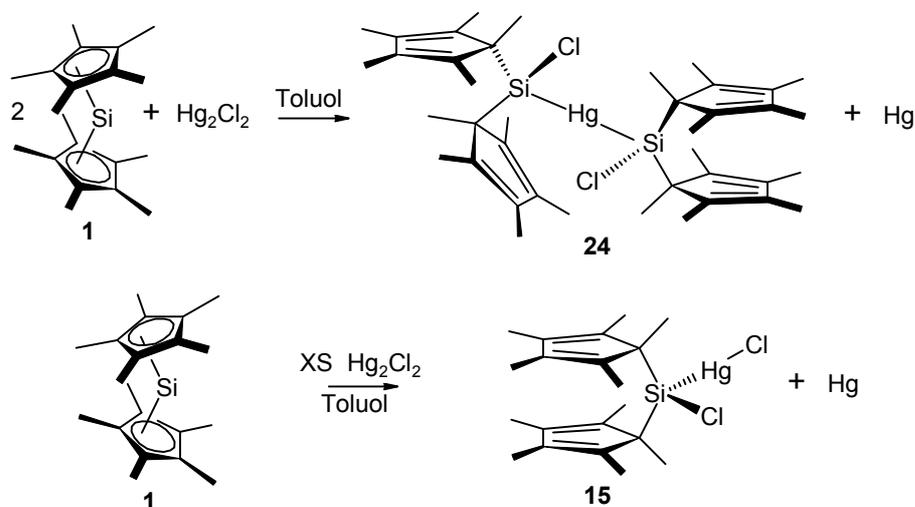
Eine zweifache Insertion von **1** wurde bislang nur einmal beobachtet; Kühler erhielt bei der Umsetzung eines Überschusses an Trimethylindium mit **1** das Produkt **29** (s. Abb. 2.22).<sup>31</sup> Die Bildung eines Monoinsertionsproduktes, wie es bei den Umsetzungen mit Hg(II)-Halogeniden isoliert werden kann, wird dabei nicht beobachtet. Es wird diskutiert, dass durch die Insertion des ersten Moleküls **1** in eine Methyl-Indium-Bindung eine zweite Methyl-Indium-Bindung soweit aktiviert wird, dass die zweite Insertion wesentlich schneller abläuft als die erste. Während bei den Umsetzungen mit Quecksilber(II)halogeniden  $k_1$  größer als  $k_2$  ist (s. Abb. 2.20); ist demnach bei der Umsetzung mit Trimethylindium  $k_2$  größer als  $k_1$ .



**Abb. 2.22:** Umsetzung von **1** mit Trimethylindium.

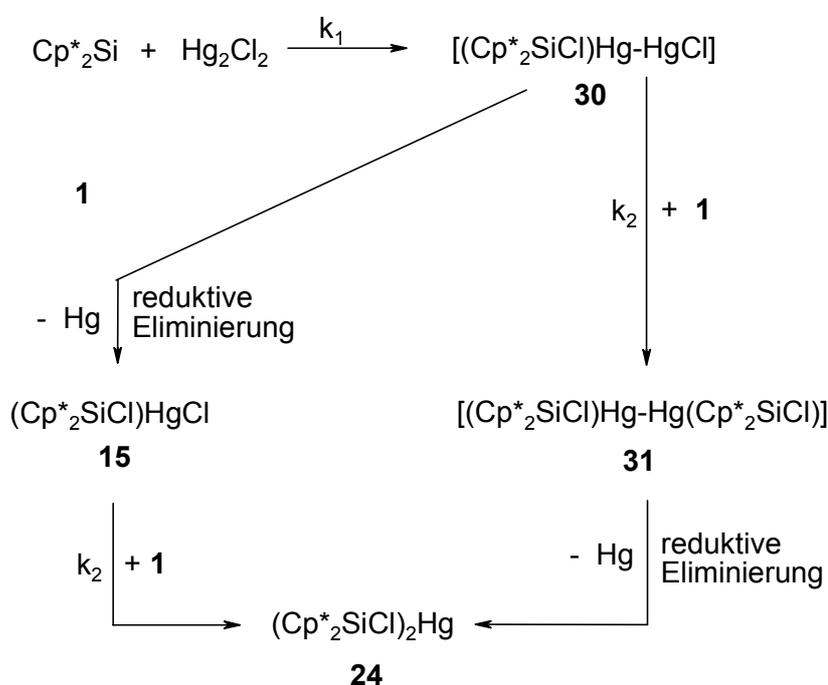
### 2.2.2 Umsetzungen von **1** mit Quecksilber(I)chlorid

Eine alternative Synthese der Verbindungen **15** und **24** stellt die Umsetzung von **1** mit Quecksilber(I)chlorid dar.



**Abb. 2.23:** Umsetzung von **1** mit Quecksilber(I)chlorid.

Setzt man  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur in Toluol mit **1** im Verhältnis 1:2 um, so bildet sich innerhalb eines Tages eine graue Suspension. Nach Filtration kann durch Entfernen des Solvens von der erhaltenen gelben Lösung **24** in guter Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden. Führt man die Umsetzung in einem Verhältnis von 1:1 durch, wird als Hauptprodukt ebenfalls **24** erhalten, daneben kommt es vereinzelt zur Bildung von **15**. Ausschließlich zur Verbindung **15** gelangt man, indem man die Umsetzung in einem Verhältnis von 10:1 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zu **1**) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips durchführt (s. Abb. 2.23). Für den Ablauf dieser Reaktionen werden zwei Varianten vorgeschlagen (Abb. 2.24).



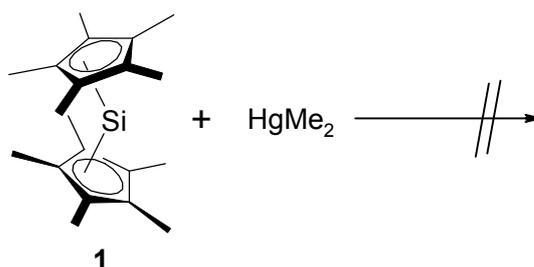
**Abb. 2.24:** Mechanismus der Umsetzung von Quecksilber(I)chlorid mit **1**.

In beiden Fällen kommt es zunächst zu einer Adduktbildung. Durch Umlagerung wird dann das erste Insertionsprodukt **30** erhalten. Zum einen ist es möglich, dass die Bildung von **30** sehr langsam erfolgt. Es kommt direkt zur Bildung von **15**, welches mit noch nicht abreagiertem  $\text{Cp}^*_2\text{Si}$  zu **24** weiterreagiert. Wie im Falle der Umsetzung mit Trimethylindium wäre somit auch bei der Umsetzung mit Quecksilber(I)chlorid die zweite Insertion wesentlich schneller als die erste ( $k_1 \ll k_2$ ). Daneben ist es möglich, dass sich zunächst aus **30** ohne reduktive Eliminierung **31** bildet, welches dann einer reduktiven Eliminierung unterliegt; dadurch bildet sich das symmetrisch substituierte Produkt **24**. Durch den Überschuss an Quecksilber(I)chlorid und unter Anwendung des

Verdünnungsprinzips wird die Bildung von **31** bzw. **24** unterdrückt. Sowohl **30** als auch **31** können weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

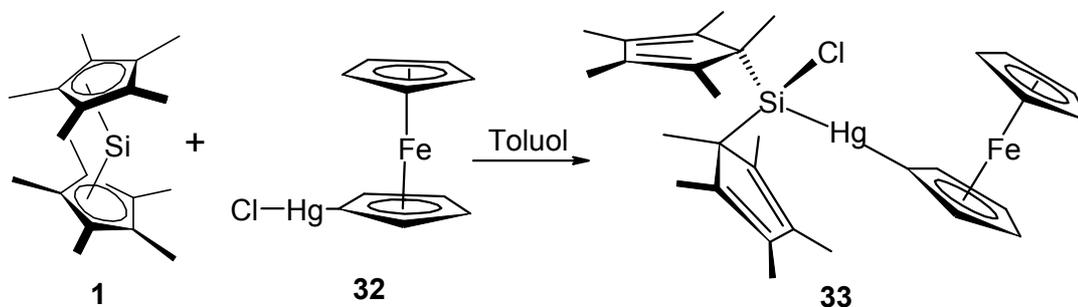
### 2.2.3 Umsetzung von **1** mit Quecksilberorganyle

Decamethylsilicocen **1** reagiert nicht mit Dimethylquecksilber; selbst nach mehreren Tagen unter Rückfluss in den unterschiedlichsten Solventien können die beiden Eddukte zurückgewonnen werden (Abb. 2.25).



**Abb. 2.25:** Umsetzung von **1** mit Dimethylquecksilber.

Durch Umsetzung von **1** mit einem Organylquecksilberhalogenid sollte sich die Selektivität der Insertion in Hg-Hal-Bindungen gegenüber Hg-C-Bindungen bestätigen lassen. Bei der Umsetzung von Ferrocenylquecksilberchlorid **32** mit **1** in Toluol bei tiefen Temperaturen erhält man in quantitativer Ausbeute das erwartete Insertionsprodukt **33** (Abb. 2.26). Bei **33** handelt es sich um einen orangefarbenen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Die Verbindung ist in allen gängigen Solventien löslich und bei RT in Lösung mehrere Tage stabil. In Substanz zersetzt sie sich selbst bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Stunden.



**Abb. 2.26:** Darstellung von **33**.

Wie NMR-Messungen belegen, unterliegen die beiden Cp\*-Liganden erneut einer gehinderten Sigmatropie. Man erhält sowohl im  $^1\text{H}$ - wie auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei

RT für die Cp\*-Substituenten verbreiterte Signale, die entsprechenden Atome der Ferrocenyl-Einheit ergeben hingegen scharfe Signale. Während man jedoch bei allen anderen bisher in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen in Lösung eine chemische Äquivalenz der Cp\*-Liganden auf der NMR-Zeitskala beobachtet, liegen in **33** zwei unterschiedliche Cp\*-Liganden vor. Erhält man bei hohen Temperaturen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der bisher beschriebenen Verbindungen lediglich ein Resonanzsignal für die Cp\*-Liganden, so beobachtet man bei **33** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 80 °C zwei scharfe Signale bei 1.76 und 1.77 ppm; für jeden Cp\*-Liganden wird jeweils ein gemitteltes Signal detektiert. Dies könnte darauf hindeuten, dass hier ein Austausch des an der  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Hg-Atom beteiligten Cp\*-Substituenten aus sterischen oder elektronischen Gründen verhindert wird. Dieses Ergebnis wird durch die Hochtemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen gestützt. Anstelle eines Signals für alle Methylkohlenstoffatome treten für **33** bei 80 °C zwei leicht verbreiterte Signale bei 13.2 und 13.5 ppm auf.

Die Tieftemperatur-NMR-Messungen unterstreichen das Vorliegen zweier unterschiedlicher Cp\*-Ringe. So treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei –40 °C insgesamt 7 Signale für die Methylgruppen auf, von denen zwei verbreitert sind. Das Integralverhältnis der verbreiterten Signale bei 1.34 und 1.93 ppm beträgt 1:4. Dieses Aufspaltungsmuster ist für  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Liganden, die einer langsamen Sigmatropie unterliegen, typisch. Die Umlagerung des anderen Cp\*-Ringes ist aufgrund einer  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Hg-Atom stärker gehindert; auf der NMR-Zeitskala ist bei –40 °C keine Sigmatropie mehr zu erkennen, und man beobachtet fünf Signale. Die Signale bei 1.38, 1.79, 1.82, 2.11 und 2.13 ppm lassen sich jeweils einer Methylgruppe des  $\pi$ -koordinierenden Cp\*-Ligandens zuordnen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden bei –40 °C 9 Signale für die Methyl-Kohlenstoffatome erhalten, von denen eines leicht verbreitert ist. Diese Verbreiterung resultiert aus einer Überlagerung zweier Signale. Im <sup>13</sup>C-NMR-Experiment wird bei dieser Temperatur die sigmatrope Umlagerung beider Ringe eingefroren. Es kann somit anhand der NMR-Untersuchungen eindeutig belegt werden, dass in **33** zwei unterschiedliche Cp\*-Ringe vorliegen.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung liegt mit 71.8 ppm in einem für Quecksilbersilylverbindungen typischen Bereich (vgl. Tab. 2.6). In Tabelle 2.7 sind die Daten der NMR-Untersuchungen für **33** nochmals zusammengefasst.

Im Massenspektrum kann mit  $m/z = 720$  das Molekülion mit dem erwarteten Isotopenmuster detektiert werden.

	<b>33<sup>a</sup></b> [ppm]		<b>32<sup>b</sup></b> [ppm]
	Cp*-Liganden	Fc-Einheit	Fc-Einheit
<sup>1</sup> H-NMR (RT)	1.78 (br, 30 H)	3.85, 4.13, 4.35 (2:5:2 H)	3.46, 3.82, 4.04 (2:5:2 H)
<sup>1</sup> H-NMR (80 °C)	1.76, 1.77 (15:15 H)	3.84, 4.11, 4.34 (2:5:2 H)	—
<sup>1</sup> H-NMR (-40 °C)	1.34, 1.93 (br, 3:12 H) 1.38, 1.79, 1.82, 2.11, 2.13 (3:3:3:3:3 H)	3.98, 4.14, 4.36 (2:5:2 H)	—
<sup>13</sup> C-NMR (RT)	13.00 (br), 139 (sbr)	67.72 (Cp) 70.83, 74.78, 119.89 (Cp-Hg)	68.65 (Cp) 69.79, 72.75, 114.85 (Cp-Hg)
<sup>13</sup> C-NMR (80 °C)	13.23 u. 13.52 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) <sup>38</sup>	67.82 (Cp) 70.95, 74.86, 120.04 (Cp-Hg)	—
<sup>13</sup> C-NMR (-40 °C)	11.45, 11.58, 11.73, 11.95, 12.84, 13.09, 13.73, 14.21, 16.17 (br) (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) 140 (br, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	67.71 (Cp) 70.78, 74.78, 119.82 (Cp-Hg)	—
<sup>29</sup> Si-NMR (RT)	71.8		—

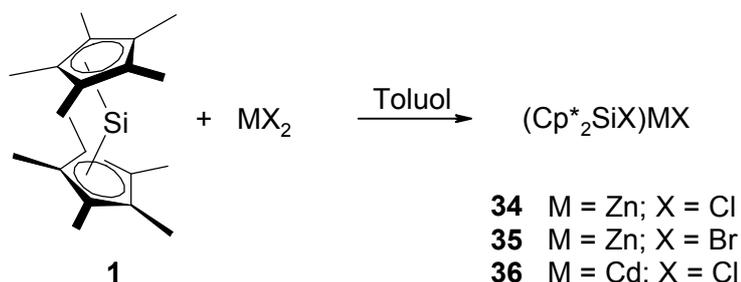
a) in Toluol-d<sub>8</sub>; b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**Tab. 2.7:** NMR-Daten von **33** und **32**.

## 2.2.4 Umsetzungen von **1** mit Zink- und Cadmiumhalogeniden

### Darstellung der Verbindungen **34**, **35** und **36**

Bei äquimolaren Umsetzungen von Decamethylsilicocen **1** mit  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  bei tiefen Temperaturen werden die Einschleppungsprodukte **34**, **35** und **36** erhalten (Abb. 2.27). Bei der Durchführung der Reaktionen ist darauf zu achten, dass hochreine Salze verwendet werden, da schon geringste Verunreinigungen zur Zersetzung führen.



**Abb 2.27:** Darstellung der Verbindungen **34**, **35** und **36**.

Bei allen Verbindungen handelt es sich um thermolabile, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. In Substanz ist **36** bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  einige Stunden stabil, während sich **34** und **35** selbst bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  binnen Minuten zersetzen. Alle drei Substanzen sind in den gängigen Solventien löslich. In Lösung sind sie bei Temperaturen unter  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  einige Stunden (**34** und **35**) bzw. Tage (**36**) stabil. Während der Darstellung von **34** und **35** muss darauf geachtet werden, dass die Temperaturen der jeweiligen Lösungen  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{ZnCl}_2$  wird auch bei einer Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen neben **34** ein geringer Anteil an Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilan **37** und an elementarem Zink erhalten. **34** kann aufgrund der Instabilität nie gänzlich von **37** getrennt werden. Lässt man während der Umsetzung von **1** mit  $\text{ZnBr}_2$  die Reaktionsmischung auf RT erwärmen, so kann neben **35** auch Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dibromsilan **38** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Bildung von **37** und **38** ist auf eine reduktive Eliminierung aus **34** bzw. **35** zurückzuführen.

Die NMR-spektroskopischen Messungen an **34**, **35** und **36** belegen eine eingeschränkte Dynamik der Verbindungen. Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden unterliegen einem gehinderten sigmatropen Umlagerungsprozess. Bei RT erhält man sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die typischen verbreiterten Signale. Eine  $^1\text{H}$ -NMR-Messung

bei 80 °C von **36** ergibt ein scharfes gemitteltes Resonanzsignal bei 1.88 ppm, daneben werden Signale, die Zersetzungsprodukten entsprechen, detektiert. Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Tieftemperaturmessungen von **35** und **36** unterscheiden sich deutlich. Für **35** erhält man bei -60 °C für jede der 10 Methylgruppen ein Resonanzsignal, hingegen beobachtet man bei **36** lediglich 5 Signale. Im Falle von **35** sind die beiden Cp\*-Liganden magnetisch und chemisch nicht äquivalent. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass in diesem Fall bei dieser Temperatur sowohl die Sigmatropie als auch der Austausch des an der  $\pi$ -Wechselwirkung beteiligten Ringsystems eingefroren wird. Für **36** hingegen kann bei tiefen Temperaturen lediglich die sigmatrope Umlagerung der Cp\*-Liganden eingefroren werden (s.a. **15**). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten der drei Verbindungen sind in Tabelle 2.8 aufgeführt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen liegen mit 59.5 ppm für **34**, 53.8 ppm für **35** und 56.0 ppm für **36** alle in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich (Tab. 2.9).

	<b>34</b> <sup>b</sup> [ppm]	<b>35</b> <sup>a</sup> [ppm]	<b>36</b> <sup>a</sup> [ppm]
$^1\text{H}$ -NMR (RT)	1.82 (br)	1.86 (br)	1.81 (br)
$^1\text{H}$ -NMR (80 °C)	—	—	1.88
$^1\text{H}$ -NMR (-60 °C/ -40 °C)	—	1.22, 1.25, 1.67, 1.68, 1.69, 1.72, 1.74, 1.76, 1.80, 1.96	1.29, 1.64, 1.65, 1.68, 1.95
$^{13}\text{C}$ -NMR (RT)	13.88 (br) <sup>38</sup>	12 (sbr), 136 (sbr)	13.25 (br) <sup>38</sup>
$^{13}\text{C}$ -NMR (-40 °C)	—	—	11.5 (br, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )  64.33, 134.24, 136.31(br), 142.48 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )

a) in Toluol-d<sub>8</sub>; b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**Tab. 2.8:** NMR-spektroskopische Daten von **34**, **35** und **36**.

Verbindung	<sup>29</sup> Si-NMR-Verschiebung [ppm]	Bedingungen
(Cp* <sub>2</sub> SiCl)ZnCl <b>34</b>	59.5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 99.4 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiCl)CdCl <b>36</b>	56.0	Toluol-d <sub>8</sub> , RT, 99.4 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiCl)HgCl <b>15</b>	53.4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 99.4 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiBr)ZnBr <b>35</b>	53.8	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 99.4 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiBr)HgBr <b>21</b>	51.4	Toluol-d <sub>8</sub> , RT, 99.4 MHz
( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiCdI) <sub>4</sub> <sup>11</sup> <b>12</b>	40.3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz
( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiZnBr) <sub>4</sub> <sup>11</sup> <b>14</b>	34.5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz
( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiZnCl) <sub>4</sub> <sup>11</sup> <b>13</b>	37.6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz
[ <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiZnCl(THF)] <sub>2</sub> <sup>11</sup>	34.1	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz
<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiZnCl(TMEDA) <sup>11</sup>	30.4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz

**Tab. 2.9:** <sup>29</sup>Si-NMR-Daten für ausgewählte Gruppe-12-Metall-Silylverbindungen.

Die NMR-Daten deuten darauf hin, dass in den Verbindungen **34**, **35** und **36** eine intramolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung eines der Cp\*-Ringsysteme mit dem Zink- bzw. Cadmiumzentrum vorliegt. Diese führt zu einer Stabilisierung der entsprechenden Verbindungen, wodurch die Koordination einer zusätzlichen Base (s.u.) bzw. eine Oligomerisierung unnötig wird. Aus diesem Grund liegen diese in Lösung, im Gegensatz zu den bisher bekannten basenfreien Silylzink- bzw. cadmiumhalogeniden (s. Abb 2.5), vermutlich auch monomer vor.

Die Zugabe von Basen zu den Reaktanden führt zu keinerlei Veränderungen, wie NMR-spektroskopisch belegt wird. Werden als Basen Tetrahydrothiophen oder Triphenylphosphin zugesetzt, so können bei einer Reaktionsführung bei -30 °C die Verbindungen **34** bis **36** erhalten werden. Wird der Reaktionsmischung Pyridin oder THF beigefügt, so findet eine Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen statt (> 50 °C). Dies führt dazu, dass im Falle der Umsetzungen mit Zinkchlorid bzw. -bromid neben Cp\*<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> **37** bzw. Cp\*<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> **38** nur Zersetzungsprodukte erhalten werden. Bei der Reaktion von **1** mit CdCl<sub>2</sub> wird unter diesen Bedingungen neben **36** auch die Bildung von **37** beobachtet. Hier führt, wie bei der Umsetzung mit den entsprechenden Quecksilbersalzen, die Zugabe von Basen zu einer Passivierung, so dass eine erhöhte

Reaktionstemperatur nötig ist; dadurch kommt es jedoch vermehrt zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

### **Darstellungsversuche weiterer Zink- bzw- Cadmiumsilylverbindungen**

Umsetzungen von Cp\*<sub>2</sub>Si **1** mit CdBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub> und CdI<sub>2</sub> führen selbst bei einer Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen zur Zersetzung. Umsetzungen mit den entsprechenden Fluoriden führen zur Bildung von Cp\*<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> **23**.

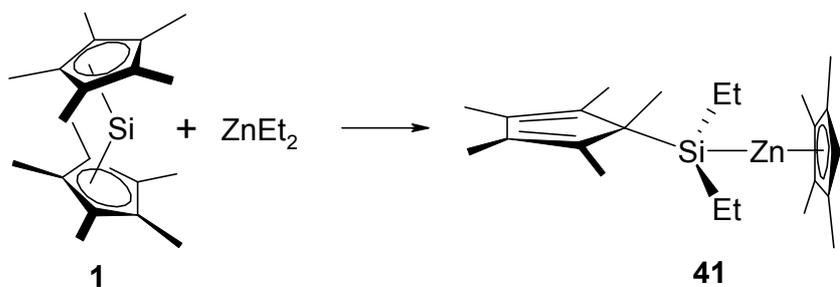
Bei Verwendung eines Zinkpseudohalogenids, dem Zinkcyanid, ist auch unter drastischeren Bedingungen keinerlei Reaktion zu beobachten.

Umsetzungen von zwei Äquivalenten **1** mit den entsprechenden Salzen führen nicht wie im Falle der Quecksilberverbindungen zu den symmetrisch substituierten Produkten. Vermutlich sind die Monoinsetionsprodukte **34** bis **36** schon so empfindlich, dass sie sich, bevor es zu einer zweiten Insertionsreaktion kommen kann, zersetzen. Die erfolgreichen Synthesen des Bissupersilylzink **39**<sup>11</sup> und Bishypersilylzink **40** ( $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Zn}$ )<sup>35</sup> zeigen, dass die Darstellung von Bissilylzink-Verbindungen mit sperrigen Substituenten im Prinzip möglich ist.

### **2.2.5 Umsetzung von 1 mit Zink- und Cadmiumorganen**

#### **Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl[(pentamethylcyclopentadienyl)diethylsilyl]zink **41****

Während Arduengo bei den Umsetzungen der nukleophilen Carbene **5** und **6** mit Diethylzink die zwitterionischen Addukte **7** und **8** erhält (s. Abb. 2.1), wird bei der Umsetzung von **1** mit Diethylzink in n-Hexan **41** gebildet (Abb. 2.28).



**Abb. 2.28:** Umsetzung von **1** mit Diethylzink.

Tropft man zu einer auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von **1** vorsichtig eine einmolare Diethylzink-Lösung in n-Hexan und lässt die Reaktionsmischung dann unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, so bildet sich quantitativ **41**. Bei Verbindung **41** handelt es sich um einen wachsartigen, farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, thermolabilen Feststoff. Verbindung **41** zersetzt sich in Substanz selbst bei tiefen Temperaturen binnen weniger Stunden, und ist bei Raumtemperatur nur für wenige Minuten stabil. **41** ist in unpolaren Solventien gut löslich und lässt sich in Lösung bei tiefen Temperaturen mehrere Tage unzersetzt lagern.

Die Struktur von **41** kann eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Da die Protonen der Ethylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur einen Signalsatz ergeben, müssen sie an einem gemeinsamen Zentrum gebunden sein. Die Cp\*-Liganden hingegen ergeben bei Raumtemperatur unterschiedliche Signale. Für einen Cp\*-Liganden erhält man bei 1.14 und 1.84 ppm zwei verbreiterte Signale im Verhältnis 1:4, was auf einen  $\sigma$ -gebundenen, siliciumständigen Cp\*-Ring hinweist, der einer gehinderten Sigmatropie unterliegt. Für den anderen Cp\*-Liganden wird nur ein Signal bei 2.04 ppm erhalten, dies deutet, wie Vergleiche mit Literaturdaten zeigen, auf einen  $\eta^5$ -gebundenen zinkständigen Cp\*-Ring hin (Tab. 2.10). Diese  $\eta^5$ -Koordination macht eine  $\pi$ -Wechselwirkung des siliciumständigen Cp\*-Ringes zum Zinkzentrum, wie sie in den Verbindungen **34** und **35** vermutlich vorliegt, unnötig.

Verbindung	Verschiebung $^1\text{H}$ -NMR [ppm]	Bedingungen
Cp*(Et) <sub>2</sub> Si-ZnCp* <b>41</b>	2.07	500 MHz, RT, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Cp* <sub>2</sub> Zn <sup>39</sup>	1.98	200 MHz, RT, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
Zn <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> Cp <sub>4</sub> Cp* <sup>40</sup>	2.15	200 MHz, RT, CDCl <sub>3</sub>

**Tab. 2.10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen für zinkständige Cp\*-Liganden.

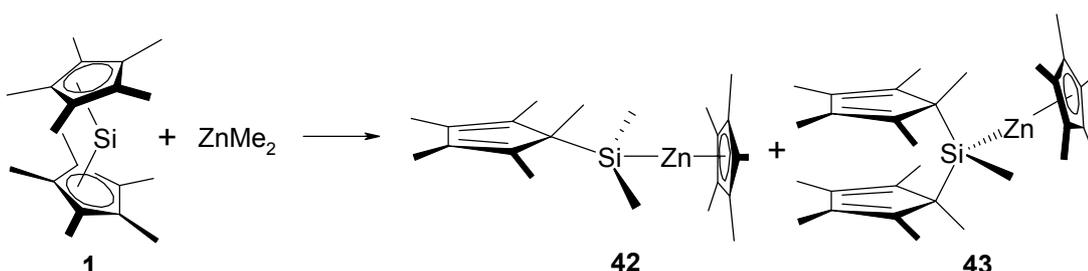
Hoch- und Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen unterstreichen die in Abbildung 2.28 gezeigte Struktur von **41**. So erhält man bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für den siliciumständigen Cp\*-Liganden nur noch ein leicht verbreitertes Resonanzsignal und bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Aufspaltung in drei Signale im Verhältnis 1:2:2. Für den zweiten Cp\*-Liganden erhält man, wie zu erwarten, jeweils nur ein scharfes gemitteltes Resonanzsignal. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhält man bei Raumtemperatur für den Si-ständigen Cp\*-Liganden ebenfalls breite und für den Zn-ständigen Cp\*-Liganden scharfe Signale. Bei tiefen

Temperaturen treten für den Cp\*-Ring am Silicium je drei Resonanzsignale für die Ringkohlenstoffatome und die Methylgruppen auf. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal liegt bei 34.6 ppm und somit im erwarteten Bereich. Ausgewählte NMR-Daten sind in Tabelle 2.11 (s. Seite 66) aufgeführt.

Im Massenspektrum findet man bei  $m/z = 420$  einen Molekülionenpeak für **41** mit dem erwarteten Isotopenmuster. Der Basispeak bei  $m/z = 221$  ( $\text{M}^+ - \text{ZnCp}^*$ ) ist ein weiterer Hinweis auf die für **41** vorgeschlagene Struktur.<sup>41</sup>

### Umsetzung von **1** mit Dimethylzink

Setzt man Dimethylzink anstelle von Diethylzink mit **1** im Verhältnis 1:1 in Hexan oder Toluol um, so kann man aus dem Produktgemisch die Verbindungen **42** und **43** in einem Verhältnis von ca. 5:1 isolieren (Abb 2.29). Eine Trennung der beiden Produkte ist möglich, indem eine gesättigte Hexan-Lösung abgekühlt wird; dabei fällt **43** als farbloser Feststoff aus.



**Abb. 2.29:** Umsetzung von **1** mit Dimethylzink bei RT in Toluol.

Bei beiden Verbindungen handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermolabile, farblose, wachsartige Feststoffe. In Substanz sind sie selbst bei tiefen Temperaturen nur wenige Stunden stabil. In unpolaren Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen hingegen lassen sie sich mehrere Tage unzersetzt lagern.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an **42** zeigen zu **41** analoge Resultate. Die chemischen Verschiebungen des  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzsignals liegt bei 17.7 ppm. Einige NMR-Daten von **41**, **42** und **43** sind vergleichend in Tab. 2.11 gegenübergestellt.

Im Massenspektrum findet man bei  $m/z = 392$  den Molekülionenpeak für **42**. Als Basispeak tritt wiederum das  $\text{M}^+ - \text{ZnCp}^*$ -Ion mit  $m/z = 193$  auf.

	Verschiebung <b>41</b> [ppm]	Verschiebung <b>42</b> [ppm]	Verschiebung <b>43</b> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR (-40 °C) (Si-Cp*)	1.13, 1.82, 1.84 (3:6:6 H)	1.16, 1.84, 1.88 (3:6:6 H)	0.92, 1.70, 1.78 <sup>a</sup> (m) (6:6:18 H)
<sup>1</sup> H-NMR (Zn-Cp*)	2.04 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	2.05	2.09
<sup>13</sup> C-NMR (Si-C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	12.0 (br) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	12.5 (sbr)	12.5 (sbr)
<sup>13</sup> C-NMR (Si-C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	134.0 (br) (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	134.0 (br)	134.0 (br)
<sup>13</sup> C-NMR (Zn-C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	10.37 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	10.29	10.35
<sup>13</sup> C-NMR (Zn-C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	108.64 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	108.20	108.70
<sup>29</sup> Si-NMR	34.6	17.7	12.9

<sup>a</sup> drei Signale: 1.77, 1.78, 1.78

**Tab. 2.11:** Ausgewählte NMR-Daten von **41**, **42** und **43**; in Toluol-*d*<sub>8</sub> bei RT, falls nicht anders angegeben.

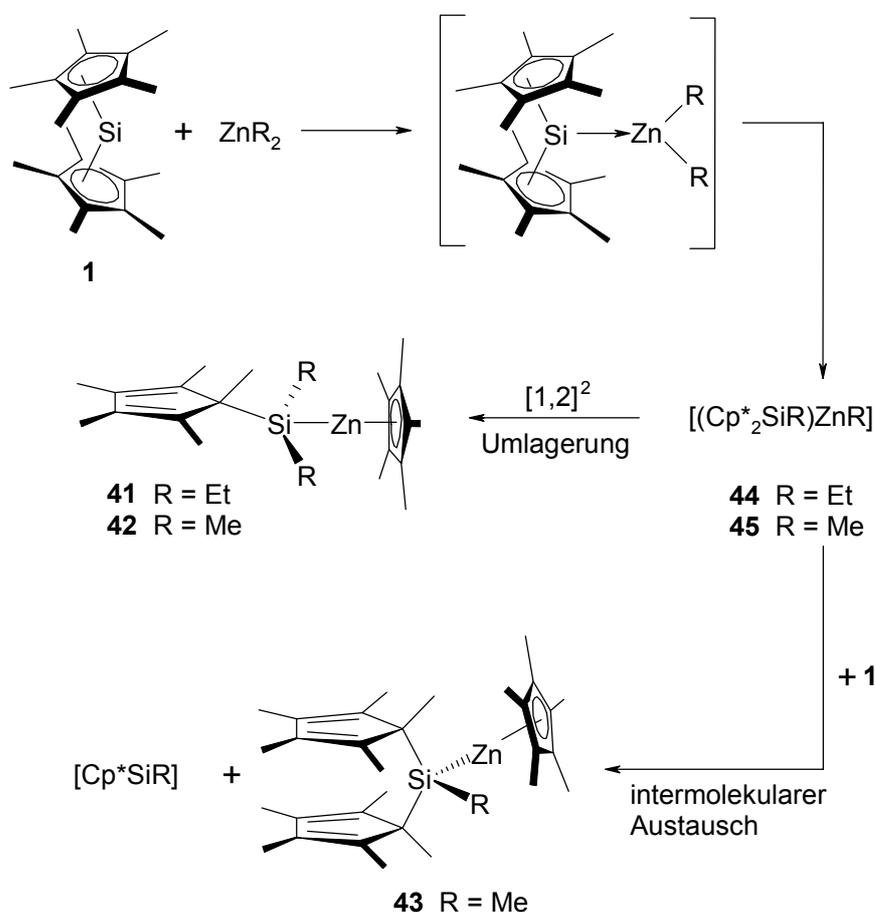
Die NMR-Untersuchungen an **43** ergeben ein anderes Bild, aber auch in diesem Fall lässt sich die Struktur eindeutig zuordnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man bei RT vier Resonanzsignale. Zwei dieser Signale sind verbreitert und lassen sich siliciumständigen Cp\*-Liganden zuordnen, die einer gehinderten Sigmatropie unterliegen, ein weiteres Signal spricht für einen η<sup>5</sup>-gebundenen zinkständigen Cp\*-Liganden. Das Integral dieses Signals steht im Verhältnis 1:2 zu dem Gesamtintegral der verbreiterten Signale. Dem vierten Resonanzsignal lässt sich eine metallständige Methylgruppe zuordnen. Bei tiefen Temperaturen ergeben sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus den verbreiterten Signalen fünf Resonanzen, wobei drei fast identisch sind und sich zu einem verbreiterten Signal überlagern. Dieses Ergebnis spricht für zwei Cp\*-Ringe an einem prochiralen Si-Zentrum, so dass sich hieraus die in Abb. 2.29 vorgeschlagene Struktur ableiten lässt. Auch hier ist aufgrund der η<sup>5</sup>-Anbindung des zinkständigen Cp\*-Liganden eine π-Wechselwirkung der siliciumständigen Cp\*-Ringe mit dem Zinkatom auszuschließen.

Bei massenspektrometrischen Messungen kann für **43** kein Molekülion detektiert werden. Jedoch sprechen die beobachteten Fragmente bei *m/z* = 377 (M<sup>+</sup>-Cp\*) sowie bei *m/z* = 313 (M<sup>+</sup>-ZnCp\*) für die vorgeschlagene Struktur.<sup>42</sup>

**Bildungsmechanismus der Verbindungen 41, 42 und 43**

Die Bildung der Produkte **41**, **42** und **43** kann durch den in Abb. 2.30 gezeigten Reaktionsablauf erklärt werden:

Zunächst entsteht ein Addukt, aus dem sich die Insertionsprodukte **44** bzw. **45** bilden. Diese sind in dieser Form nicht stabil und unterliegen einer  $[1,2]^2$ -Umlagerung zu den Produkten **41** bzw. **42**. Ein konzertierter Prozess diesen Typs entspricht einer dyotropen Umlagerung.<sup>43</sup> Solche Umlagerungen sind in der Chemie von **1** häufiger anzutreffen; als Beispiele seien hier die Reaktionen mit Phosphortrihalogeniden<sup>44</sup> (s. Abb. 1.37) oder auch die Umsetzungen mit Gruppe-13-Elementverbindungen<sup>18</sup> aufgeführt. Hier zeigt sich die besondere Fähigkeit des Cp\*-Liganden, während einer Reaktionssequenz von einem  $\pi$ -gebundenen, über einen  $\sigma$ -gebundenen wieder in einen  $\pi$ -gebundenen Zustand überzugehen. Triebkraft derartiger Umlagerungen sind elektronische und sterische Effekte an den jeweiligen Reaktionszentren.<sup>28b</sup> Die Haupttriebkraft für die Umlagerungen bei diesen Reaktionen ist in der Erhöhung der Koordinationszahl am Zink zu sehen.



**Abb. 2.30:** Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von **1** mit Zinkorganyle.

Bei der Reaktion mit Dimethylzink hat das zwischenzeitlich gebildete Insertionsprodukt **45** neben der  $[1,2]^2$ -Umlagerung eine zweite Möglichkeit, sich zu stabilisieren. Vermutlich findet zunächst eine zweite Insertion von **1** in **45** statt. Das entstehende zweifache Insertionsprodukt verliert anschließend reduktiv (Pentamethylcyclopentadienyl)methylsilylen. Dieses konnte allerdings auch durch Abfangreaktionen nicht nachgewiesen werden. Bei Reaktionen von **1** mit Dimethylaluminiumchlorid<sup>18</sup> bzw. mit Titan-tetrachlorid<sup>44</sup> wird von der Bildung ähnlich reaktiver Silylene ausgegangen, die ebenfalls nicht charakterisiert werden konnten.

Umsetzungen von  $\text{ZnEt}_2$  mit einem Überschuss an **1** führen nicht zu einem zu **43** entsprechenden Produkt. Dies könnte zum einen auf eine geringfügig längere Lebensdauer von **45** im Vergleich zu **44** hindeuten. Daneben wird durch die sterisch anspruchsvolleren Ethylgruppen ein erneuter Angriff an **44** durch ein weiteres Molekül **1** erschwert.

Setzt man einen geringfügigen Überschuss an Dimethylzink ein und führt die Reaktion unter Zuhilfenahme des Verdünnungsprinzips in Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  durch, so wird ausschließlich **42** gebildet. Führt man die Reaktion bei RT in Toluol mit einem Überschuss an **1** durch, so liegt das Produktverhältnis von **42** zu **43** bei ca. 1:1. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Zersetzung der Produkte.

Des Weiteren ist die Umsetzung von **1** mit  $\text{ZnMe}_2$  unter Zugabe unterschiedlicher Base durchgeführt worden. Durch Addition einer Base an **45** wird die Koordinationszahl am Zink erhöht, womit der vermutete Grund für die  $[1,2]^2$ -Umlagerung entfällt. Auf diesem Wege kann eventuell **45** als Basen-Addukt isoliert bzw. nachgewiesen werden. Kühler konnte zeigen, dass ein solches Basen-Addukt durchaus stabil sein kann.<sup>18</sup> Bei der Reaktion von **1** mit Trimethylgallium erhielt er das thermolabile Insertionsprodukt **46**, welches sich durch Zugabe von Pyridin in das stabilere Pyridinaddukt **47** überführen lässt (Abb. 2.31).

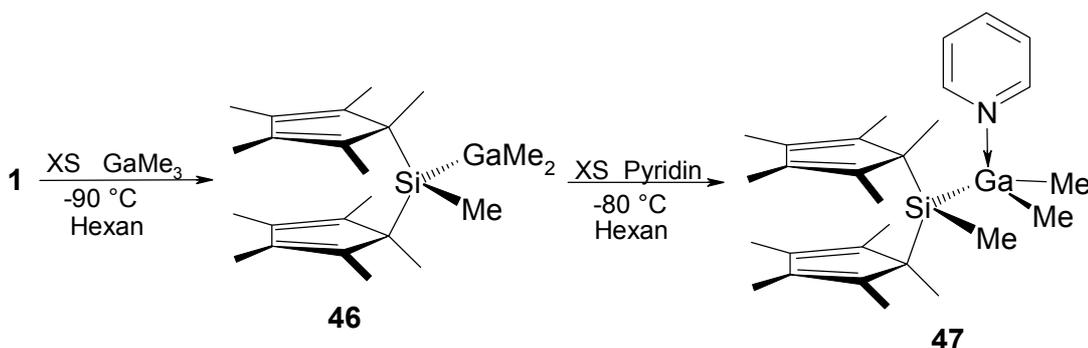


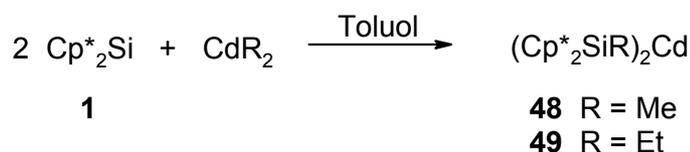
Abb. 2.31: Insertion von **1** in  $\text{GaMe}_3$ .

Die Zugabe von Triphenylphosphan bzw. Tetrahydrothiophen hat keinen Einfluss auf die Reaktion. Bei Zugabe von THF kann das Produktverhältnis von **42** zu **43** auf 1:2 gesteigert werden, allerdings kommt es daneben verstärkt zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Führt man die Reaktion in Pyridin durch und wählt einen Überschuss an **1**, so kann das Produktverhältnis auf 1:4 zugunsten von **43** gesteigert werden. Bei NMR-Untersuchungen, die an der Reaktionslösung durchgeführt wurden, wird im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen für das Edukt und die beiden Produkte ein Signal bei 8.3 ppm detektiert. Dieses Signal könnte entweder auf ein basenstabilisiertes Insertionsprodukt (**45** • Pyridin) oder auf die Bildung eines Pyridinadduktes des sich vermutlich bildenden Silylens ( $\text{Cp}^*\text{SiMe} \cdot x \text{Pyridin}$ ) hindeuten. Jedoch können hierüber keine genaueren Aussagen getroffen werden, da eine Isolierung oder Anreicherung dieser Verbindung nicht möglich ist.

Bei den Umsetzungen von **1** mit  $\text{ZnEt}_2$  unter Zugabe von Basen kommt es neben der Bildung von **41** vermehrt zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Die hier beschriebenen Versuche zur gezielten Darstellung der Verbindungen **42** bzw. **43** belegen eindeutig den postulierten Reaktionsmechanismus (s. Abb. 2.30).

### Umsetzungen mit Cadmiumorganyle

Reaktionen von **1** mit Dimethyl- bzw. Diethylcadmium im Verhältnis 1:1 führen zu den symmetrisch substituierten Verbindungen Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)methylsilyl]cadmium **48** bzw. Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)ethylsilyl]cadmium **49** (Abb. 2.32). Eine Umsetzung im Verhältnis 2:1 ( $\mathbf{1}:\text{CdR}_2$ ) führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem jeweiligen Produkt. Bei Verwendung des isolierbaren Basenadduktes  $\text{CdMe}_2 \cdot \text{THF}$  wird ebenfalls **48** gebildet.



**Abb. 2.32:** Umsetzungen von **1** mit Cadmiumorganyle.

Bei beiden Verbindungen handelt es sich um gegenüber Atmosphärien empfindliche, thermolabile, gelbe Feststoffe. Sie sind in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung bei tiefen Temperaturen einige Tage unzersetzt lagerbar. In

Substanz zersetzen sie sich selbst bei tiefen Temperaturen schon nach wenigen Stunden. In Tabelle 2.12 sind ausgewählte NMR-Daten von **48** und **49** aufgeführt.

	Verschiebung <b>48</b> [ppm]	Verschiebung <b>49</b> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR (Si-Cp*)	1.8 (sbr)	0.98, 1.70 (br, 12:48 H)
<sup>1</sup> H-NMR (-40 °C) (Si-Cp*)	0.98, 1.77, 1.79, 1.81 (br) (12:12:12:24 H)	0.98, 1.80, 1.84, 1.86, 1.88 (12:12:12:12:12 H)
<sup>13</sup> C-NMR (Si-Cp*)	14.26 u. 134.40 (br)	13 u. 134 (sbr)
<sup>13</sup> C-NMR (-40 °C) (Si-Cp*)	11.25, 11.62, 12.70, 13.62, 15.74 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) 58.72, 132.30, 134.15, 142.04, 144.13 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )	11.29, 11.61, 13.14, 15.92, 17.23 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) 59.07, 132.54, 134.18, 141.64, 143.97 (C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> )
<sup>113</sup> Cd-NMR	454.9 (m)	414.5 (m)

**Tab. 2.12:** Ausgewählte NMR-Daten von **48** und **49**, vermessen in Toluol-d<sub>8</sub>.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sowohl in **48** als auch in **49** alle Cp\*-Ringe einer gehinderten sigmatropen Umlagerung unterliegen. Im <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum treten bei Raumtemperatur sowohl für **48** als auch für **49** verbreiterte gemittelte Signale für die Cp\*-Liganden auf. NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen führen zur Aufspaltung der jeweiligen Signale. Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen können aufgrund der Thermolabilität nicht durchgeführt werden. An den literaturbekannten Cadmiumsilylverbindungen wurden bislang keine <sup>113</sup>Cd-NMR-Messungen vorgenommen, so dass keine vergleichbaren Daten zu Verfügung stehen. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der beiden Verbindungen liegen in einem für Cadmiumsilylverbindungen typischen Bereich. In Tabelle 2.13 sind <sup>29</sup>Si-NMR-Daten einiger Cadmiumsilylverbindungen aufgeführt.

Eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen einem der Cp\*-Liganden und dem Cadmiumatom ähnlich der Verbindungen (Cp\*<sub>2</sub>SiCl)<sub>2</sub>Hg **24** oder (Cp\*<sub>2</sub>SiBr)<sub>2</sub>Hg **25** kann anhand der NMR-Untersuchungen bei **48** bzw. **49** weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden.

Verbindung	<sup>29</sup> Si-NMR-Verschiebung [ppm]	Bedingungen
(Cp* <sub>2</sub> SiCl)CdCl <b>36</b>	56.0	Toluol-d <sub>8</sub> , RT, 99.4 MHz
<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiCdI <sup>11</sup> <b>12</b>	40.3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiMe) <sub>2</sub> Cd <b>48</b>	31.7	Toluol-d <sub>8</sub> , RT, 99.4 MHz
(Cp* <sub>2</sub> SiEt) <sub>2</sub> Cd <b>49</b>	46.8	Toluol-d <sub>8</sub> , RT, 99.4 MHz
( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Cd <sup>11</sup>	47.6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT, 79.3 MHz

**Tab. 2.13:** <sup>29</sup>Si-NMR-Daten für Cadmiumsilylverbindungen.

### **Bildungsmechanismus der Verbindungen 48 und 49**

Bei der Bildung der beiden Produkte wird ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie für die Bildung der Bissilylquecksilberverbindungen postuliert (s. Abb. 2.20). Es bildet sich zunächst ein Addukt, aus dem das Monoinsertionsprodukt hervorgeht. Wie im Falle der Umsetzung von **1** mit Trimethylindium, verläuft die zweite Insertion deutlich schneller als die erste ( $k_1 \ll k_2$ ) (s. Abb. 2.23). Selbst unter Verwendung eines hohen Überschusses der Cadmiumorganylverbindung bei tiefen Temperaturen können die unsymmetrisch substituierten Verbindungen nicht erhalten werden.

Im Folgenden soll geklärt werden, weshalb es im Gegensatz zu den Reaktionen von **1** mit Zinkorganylen hier zu keinen Umlagerungsprozessen kommt. Hierfür sind im Wesentlichen zwei Gründe verantwortlich: Erstens ist der sterische Druck bei den Monoinsertionsprodukten im Falle der Cadmiumverbindungen deutlich geringer. Der Atomradius des Zinks beträgt nur 1.25 Å im Vergleich zu 1.41 Å beim Cadmium.<sup>15</sup> Kühler nimmt an, dass aus demselben Grund im Falle des Trimethylindium (Atomradius In = 1.44 Å) eine zweifache Insertion beobachtet wird, während **1** in Trimethylgallium (Atomradius Ga = 1.26 Å) nur einfach insertiert.<sup>18a,15,31</sup> Dies erklärt jedoch lediglich, warum bei den entsprechenden Cadmiumorganylen eine zweifache Insertion eher möglich ist, nicht aber, warum keine Umlagerungsprozesse stattfinden. Der zweite Grund dafür, dass es im Falle der Reaktionen mit Cadmiumorganylen nicht zu Umlagerungsprozessen kommt, ist in der Anbindung von Cp-Liganden an Zink- bzw. Cadmiumatome zu sehen. In den Zinkverbindungen liegt der Cp\*-Ligand nach der dyotropen Umlagerung  $\eta^5$ -gebunden vor (s. Abb. 2.28 und 2.29). Somit führt die

Umlagerung zu einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zink und somit auch zu einer Stabilisierung der resultierenden Verbindungen. Die  $\eta^5$ -Anbindung eines Cp-Liganden am Zink ist der in fast allen Fällen vorgefundene Koordinationsmodus, wie zum Beispiel Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^*_2\text{Zn}^{39}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zn}^{45}$  oder auch  $\text{CpZnMe}^{46}$  **50** zeigen. In den entsprechenden Cadmiumverbindungen liegen stets nur  $\eta^1$ -gebundene Cp-Liganden vor. Des Weiteren sind in fast allen Cadmiumverbindungen die Cp-Liganden äußerst labil gebunden, so zerfällt zum Beispiel  $\text{Cp}^*_2\text{Cd}$  direkt in  $\text{Cp}^*_2$  und elementares Cd (gleiches gilt auch für  $\text{Cp}^*_2\text{Hg}$ ).<sup>47</sup> Im Falle der Cadmiumverbindungen führt ein Umlagerungsprozess also nicht wie bei den Zinksilylverbindungen zu einer Stabilisierung.

### 2.2.6 Umsetzungen von Decamethylgermanocen, -stannocen und -plumbocen mit Verbindungen der Gruppe-12-Metalle

#### Umsetzungen mit Quecksilberhalogeniden

Setzt man **3** mit Quecksilber(I)chlorid um, so erhält man die gleichen Produkte wie bei den Reaktionen von Decamethylstannocen **3** mit Quecksilber(II)chlorid erhalten werden (s. Abb. 2.3). Führt man die Umsetzung in einem Verhältnis von 1:1 durch, so wird Verbindung **9** und elementares Quecksilber gebildet. Führt man die Umsetzung mit einem Überschuss an  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  durch, so wird, wie auch schon bei der Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$ , ein Cp\*-Ligand gegen ein weiteres Chloratom ausgetauscht (Abb. 2.33). Neben **51** werden dabei auch elementares Quecksilber und Zersetzungsprodukte wie  $\text{Cp}^*_2$  und  $\text{Cp}^*\text{H}$  gebildet.

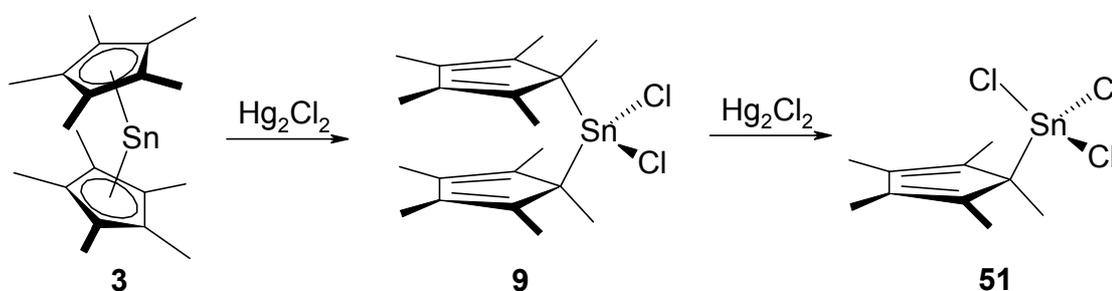
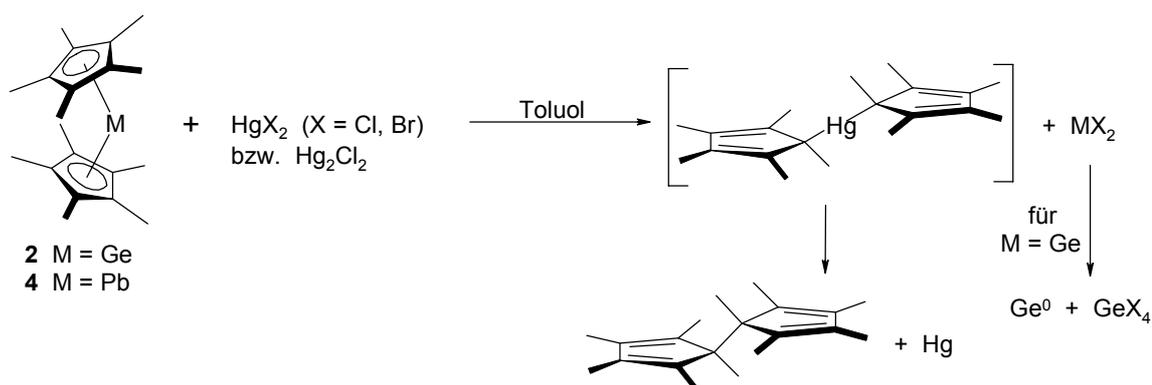


Abb. 2.33: Umsetzung von **3** mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

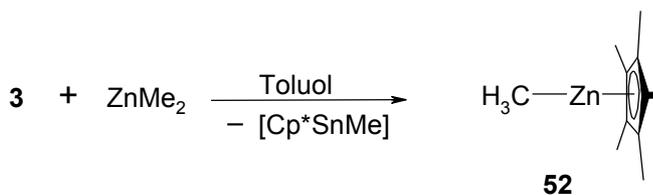
Setzt man Decamethylgermanocen **2** bzw. Decamethylplumbocen **4** mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  oder auch  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  um, so kann in allen Fällen  $\text{Cp}^*_2$  isoliert werden. Es ist davon auszugehen, dass es in diesen Fällen zu Ligandenaustausch-Reaktionen kommt. Dabei bildet sich  $\text{Cp}^*_2\text{Hg}$ , welches in  $\text{Cp}^*_2$  und elementares Quecksilber zerfällt (Abb. 2.34).<sup>40</sup> Die sich dabei ebenfalls bildenden Metall(II)halogenide sind im Falle des Bleis stabil. Beim Germanium disproportionieren sie in elementares Germanium und Germanium(IV)halogenide.



**Abb. 2.34:** Umsetzung von **2** und **4** mit Quecksilberhalogeniden.

### Umsetzungen mit Zink- und Cadmiumorganyle

Setzt man **3** mit Dimethylzink um, so kommt es neben der Bildung von Zersetzungsprodukten hauptsächlich zur Bildung von (Pentamethylcyclopentadienyl)-methylzink **52** (Abb. 2.35). Bei **52** handelt es sich um eine bislang noch nicht literaturbekannte Verbindung. Die Verbindung ist gegenüber Atmosphärien äußerst empfindlich und zersetzt sich selbst bei tiefen Temperaturen binnen weniger Minuten. In unpolaren Solventien lässt sich **52** bei RT ohne Zersetzung einige Tage lagern. In polaren Solventien und als Feststoff tritt schon bei tiefen Temperaturen nach wenigen Stunden Zersetzung ein.



**Abb. 2.35:** Umsetzung von **3** mit Dimethylzink.



Zunächst kommt es erneut zu einer Addukt-Bildung. Anschließend findet durch eine [1,2]<sup>2</sup>-Umlagerung ein Ligandenaustausch statt. Das nun vorliegende Addukt spaltet sich in **52** und (Pentamethylcyclopentadienyl)methylstannylen, welches sich zersetzt.

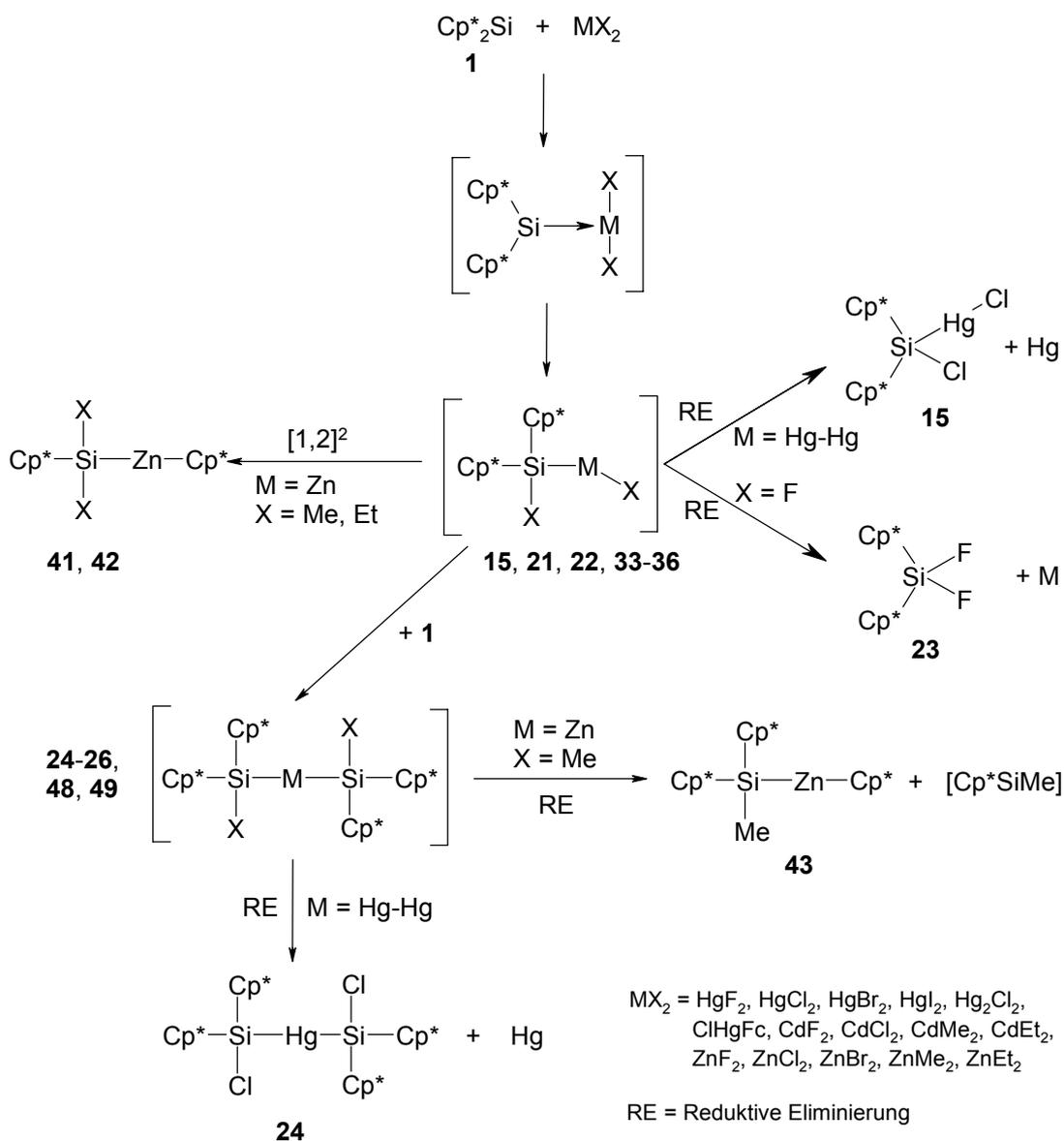
Die Umsetzung von Cp\*<sub>2</sub>Pb **4** mit Dimethylzink führt hauptsächlich zur Bildung von Cp\*. Die Reaktion von **2** mit ZnMe<sub>2</sub> führt zu einem breiten Produktspektrum, neben Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub> kann hierbei auch **52** spektroskopisch nachgewiesen werden.

Bei entsprechenden Versuchen mit Diethylzink wird keine Reaktion beobachtet. Selbst bei einer Reaktionszeit von mehreren Tagen bei 110 °C in Toluol können **2**, **3** und **4** unzersetzt zurückgewonnen werden.

Umsetzungen von CdMe<sub>2</sub> oder CdEt<sub>2</sub> mit **2**, **3** oder **4** führen zu folgenden Ergebnissen: Bei Reaktionen der Cadmiumorganyle mit **2** kann lediglich Cp\*H isoliert werden, hingegen wird bei Umsetzungen mit **3** kein Cp\*H, sondern Cp\*<sub>2</sub> gebildet. Im Falle der Reaktionen mit **4** kann in beiden Fällen eine Mischung aus Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub> isoliert werden.

### **2.2.7 Fazit**

Bislang sind nur wenige Gruppe-12-Metallsilylverbindungen bekannt. Ihre Darstellung erweist sich meist als problematisch. In dieser Arbeit wird erstmals der relativ einfache Zugang zu Verbindungen dieser Klasse unter Verwendung eines Silylens beschrieben. Die Umsetzungen von **1** mit Halogen- und Organyl-Verbindungen der Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber führen selektiv zu einer Vielzahl von Produkten. Alle Reaktionen lassen sich anhand einer Sequenz aus Adduktbildung, Insertion, Umlagerung und reduktiver Eliminierung erklären (Abb. 2.41). Die Bildung des primären Lewis-Säure-Base-Addukts kann für die untersuchten Reaktionen nicht direkt nachgewiesen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Angriff über das freie Elektronenpaar von **1** erfolgt. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, sind ähnliche Lewis-Säure-Addukte von Carbenanaloga in der Literatur bekannt.<sup>1</sup>



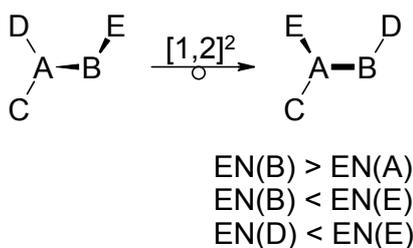
**Abb. 2.41:** Übersichtsschema - Reaktionen von **1** mit Verbindungen der Gruppe-12-Elemente.

Der Adduktbildung folgt eine Substituentenverschiebung vom Metall zum Silicium. Dadurch entsteht formal das Produkt einer Insertion von **1** in die M-X-Bindung. Im Falle der Umsetzungen mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{ClHgFc}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , und  $\text{ZnBr}_2$  ist es möglich, dieses Insertionsprodukt zu isolieren (**15**, **21**, **22**, **33-46**). Im Fall der Reaktionen mit den entsprechenden Fluoriden bzw. mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  unterliegt das Insertionsprodukt einer reduktiven Eliminierung. Des Weiteren können durch Zugabe von **1** zu den einfachen Insertionsprodukten **15**, **21** und **22** die entsprechenden zweifachen Insertionsprodukte **24** bis **26** erhalten werden. Bei den Reaktionen von **1** mit  $\text{CdMe}_2$  und  $\text{CdEt}_2$  kommt es direkt zur Bildung des zweifachen Insertionsproduktes **48** bzw. **49**, die einfachen Insertionsprodukte können in diesem Fall nicht isoliert

werden. Von entscheidender Bedeutung für die Stabilität all dieser Verbindungen scheint neben dem sterischen Anspruch der Silylgruppe eine schwache intramolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung eines Si-ständigen  $\sigma$ -gebundenem Cp\*-Liganden mit dem Gruppe-12-Metallzentrum zu sein.

Die Bildung von **43** lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass bei der Umsetzung mit  $\text{ZnMe}_2$  ebenfalls das zweifache Insertionsprodukt gebildet wird, welches dann reduktiv  $\text{Cp}^*\text{SiMe}$  verliert. Der bevorzugte Reaktionsschritt bei den Reaktionen mit Zinkorganylanen ist jedoch eine Umlagerung des Insertionsproduktes. Dabei wird ein Cp\*-Substituent vom Silicium zum Metall und ein Organylsubstituent vom Metall zum Silicium verschoben. Es kommt somit zur Bildung der Produkte **41** und **42**. Ein konzertierter Mechanismus der Umlagerung ist wahrscheinlich. Die beobachteten Prozesse lassen sich als  $[1,2]^2$ -dyotrope Umlagerungen beschreiben.<sup>43</sup> Dyotrope Umlagerungen sind pericyclische Valenzisomerisierungen, in denen zwei  $\sigma$ -gebundene Gruppen intramolekular wandern.

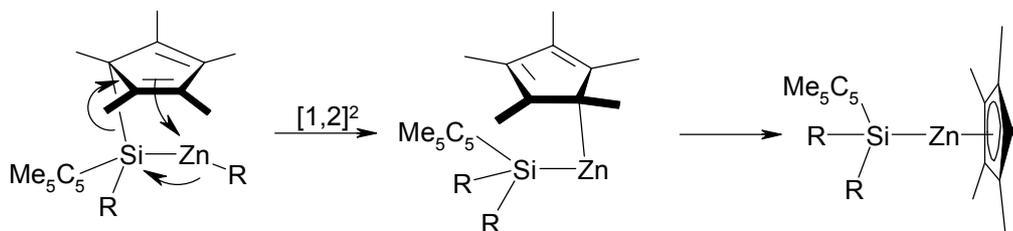
Paetzold et al. haben aus Untersuchungen an Organoboranen gefolgert, dass die Triebkraft für diese Umlagerungen in einem Ausgleich der Gruppenelktronegativitäten bzw. in einem Ladungsausgleich zwischen den Molekülfragmenten zu suchen ist (Abb. 2.42).<sup>49</sup> Es wird folglich der elektronegravere Substituent zum weniger elektronegravem Zentrum wandern und umgekehrt.



**Abb. 2.42:** Ladungsausgleich bei  $[1,2]^2$ -dyotropen Umlagerungen.

Die Gruppe-12-Metalle stellen bei den betrachteten Reaktionen die elektro-positiveren Zentren dar (Elektronegravität (EN): Si = 1.74; Zn = 1.66; Cd = 1.46; Hg = 1.44).<sup>15</sup> Somit ist wie beobachtet im Falle der Halogenverbindungen keine Umlagerung zu erwarten. Ein Cp\*-Fragment ist im Vergleich zu einer Methyl- bzw. Ethyl-Gruppe elektronegravter, so dass hier eine Umlagerung zum Ladungsausgleich führt. Dyotrope Umlagerungen werden erleichtert, wenn eine der wandernden Gruppen ein  $\pi$ -System enthält.<sup>49</sup> Der Cp\*-Substituent erfüllt diese Bedingung und ermöglicht zusätzlich eine Anordnung des Intermediats, die eine Wechselwirkung zwischen dem

Gruppe-12-Element und dem  $\pi$ -System erleichtert, wie in Abb. 2.43 gezeigt. Dieses kann anhand der erhaltenen Strukturen der Insertionsprodukte **15**, **21** und **22** belegt werden. Eine weitere Triebkraft für die Umlagerung ist die Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes und damit eine Erhöhung der Koordinationszahl am Zink (Abb. 2.43).



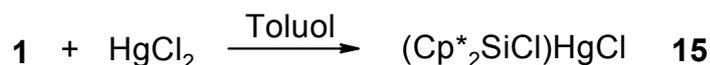
**Abb. 2.43:** Dyotrope Umlagerung von Cp\*-Substituenten.

Produkte, wie sie bei den Umsetzungen von Verbindungen der Gruppe-12-Elemente mit **1** erhalten werden, können bei entsprechenden Umsetzungen mit **2**, **3** und **4** nicht nachgewiesen werden. Die Reaktivitätsunterschiede sind hauptsächlich in der erhöhten Stabilität der Oxidationsstufe +2 der anderen Gruppe-14-Elemente im Vergleich zum Silicium begründet.

### 2.3 Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Decamethylsilicocen<sup>50</sup> **1**, -germanocen<sup>51</sup> **2**, -stannocen<sup>2a</sup> **3**, -plumbocen<sup>52</sup> **4**, Ferrocenylquecksilberchlorid<sup>53</sup> **32**, Dimethylcadmium<sup>54</sup> und Diethylcadmium<sup>55</sup> wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich. Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeutrierter Solvens-Anteile, <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, <sup>19</sup>F-NMR (470.5 MHz) ext. Ref.: CFC<sub>3</sub>, <sup>29</sup>Si-NMR (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS, <sup>113</sup>Cd-NMR (111.0 MHz) ext. Ref.: Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. <sup>119</sup>Sn-NMR (186.5 MHz) ext. Ref.: SnMe<sub>4</sub>. Routine-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen (Joel My 60) 60 MHz. Angaben erfolgen als δ-Werte in ppm. Massenspektren: VG Autospec (EI: 70 eV, 200 µA Emission; CI-Gas: Isobutan); es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld und das Mikroanalytische Laboratorium Beller (Göttingen).

*Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilberchlorid **15** durch Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)chlorid*



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0.18 g (0.7 mmol) Quecksilber(II)chlorid in 10 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man bei –40 °C eine Lösung aus 0.20 g (0.7 mmol) **1** in 10 ml Toluol. Man läßt langsam auf 0 °C erwärmen und zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Dabei entsteht eine farblose Suspension. Es wird filtriert und von der gelben Lösung das Solvens im Vakuum bei 0 °C entfernt. Man erhält **15** als gelben Rückstand. Umkristallisation aus Toluol liefert für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Verbindung **15** ist hochreaktiv und in Substanz selbst bei tiefen Temperaturen nur wenige Stunden stabil. In Lösung kann **15** einige Tage bei tiefen Temperaturen unzersetzt gelagert werden.

Ausbeute: 0.34 g (0.6 mmol / 92 %) **15**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

<sup>1</sup>**H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.67 (s, br, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>1</sup>**H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 70 °C): δ = 1.60 (s, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>1</sup>**H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 0.97, 1.83 (s, 6:6 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 1.70-1.74 (s, br, 18H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>**C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 12.0 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 139.0 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>**C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 70 °C): δ = 12.34 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 139.41 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>29</sup>**Si-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 53.4.

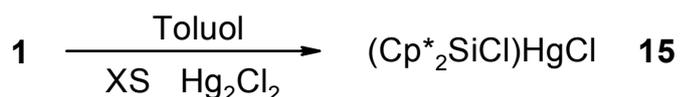
**MS/CI** [m/z (rel. Int.%)]: 435(2) [M<sup>+</sup>-Cp\*], 368(57) [M<sup>+</sup>-Hg], 333(100) [M<sup>+</sup>-HgCl], 233(75) [M<sup>+</sup>-HgCp\*], 199(5) [Hg<sup>+</sup>], 163(62) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(73) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:**

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>SiHgCl<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 570.04 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

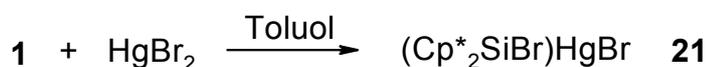
*Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilberchlorid **15** durch Umsetzung von **1** mit Quecksilber(I)chlorid*



Zu einer Suspension aus 2.40 g (5.0 mmol) Quecksilber(I)chlorid in 200 ml Toluol wird eine Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) **1** in 50 ml Toluol getropft. Man lässt über Nacht bei RT rühren, filtriert anschließend und entfernt von der gelben Lösung das Solvens im Vakuum. Dabei erhält man **15** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 0.21 g (0.37 mmol / 74 %) **15**.

*Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)bromsilyl]quecksilberbromid **21***



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0.36 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)bromid in 10 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol. Man lässt bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren und erhält nach 2 h eine graue Suspension. Es wird filtriert, wobei man eine gelbe Lösung erhält, von der das Solvens im Vakuum entfernt wird. Es bleibt **21** als hellgelber Feststoff zurück. Verbindung **21** ist hochreaktiv und in Substanz selbst bei tiefen Temperaturen nur wenige Minuten stabil. In Lösung kann **21** einige Tage bei tiefen Temperaturen unzersetzt gelagert werden.

Ausbeute: 0.58 g (0.88 mmol / 88 %) **21**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 1.61$  (s, br, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.61$  (s, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.07, 1.75, 1.93$  (s, 6:18:6 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 12.0$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ );  $139.4$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 12.45$  (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).<sup>33</sup>

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 51.4$ .

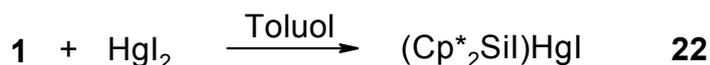
**MS/CI** [m/z (rel. Int.%)]: 658(<1) [ $\text{M}^+$ ], 458(11) [ $\text{M}^+\text{-Hg}$ ], 375(32) [ $\text{M}^+\text{-HgBr}$ ], 163(100) [ $\text{Cp}^*\text{Si}^+$ ], 135(57) [ $\text{Cp}^{*+}$ ].

**C,H-Analyse:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiHgBr}_2$ ,  $M_r = 658.94$  g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

*Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)iodsilyl]quecksilberiodid **22***



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine orangerote Suspension aus 0.46 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)iodid in 20 ml Toluol vorgelegt. Dazu gibt man bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol. Man lässt langsam auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen, wobei sich die Suspension immer weiter aufhellt. Nachdem man einen weiteren Tag bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt hat, erhält man eine gelbgraue Suspension. Man

entfernt bei möglichst tiefer Temperatur (-20 bis -10 °C) das Solvens im Vakuum. Der zurückbleibende, grüne zähe Feststoff wird bei -30 °C in 20 ml Hexan aufgenommen und kalt filtriert. Man erhält **22** als einen gelbbraunen, zähen, hochreaktiven Feststoff, welcher sich direkt nach der Isolierung zu zersetzen beginnt.

Ausbeute: 0.24 g (0.32 mmol / 32 %) **22**.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.59 (s, br, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.75 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).<sup>33</sup>

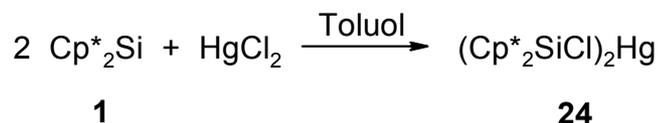
<sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 40.2.

**C,H-Analyse:**

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>SiHgI<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 752.93 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

*Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilber **24** durch Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)chlorid*



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.60 g (2.0 mmol) **1** und 0.27 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)chlorid vorgelegt. Diese wird bei RT mit 30 ml Toluol versetzt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Man lässt bei RT rühren und erhält nach 2 h eine gelbe Lösung. Es wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **24** als hellgelben Feststoff. Umkristallisation aus Toluol liefert für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle. Bei **24** handelt es sich um eine äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die ausschließlich in Lösung mehrere Tage lang unzersetzt lagerbar ist.

Ausbeute: 0.87 g (1.0 mmol / 100 %) **24**.

**Fp:** ab 112 °C Zersetzung

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.81 (s, br, 60H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, 60 °C): δ = 1.75 (s, 60H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 1.29, 1.90, 2.07 (s, 12:36:12 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 13.31 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 137.80 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, 60 °C): δ = 13.45 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).<sup>56</sup>

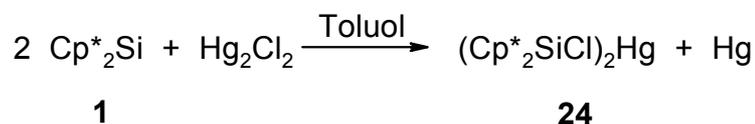
<sup>13</sup>C-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 11.55, 11.93, 13.43, 14.17, 16.13 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 62.55 (br, *allyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 139.78 (br), 140.38 (br) (*vinyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>, -80 °C): δ = 11.27, 11.62, 14.18 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 60.55 u. 64.42 (br, *allyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 135-142 (br, *vinyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 94.5.

**C,H-Analyse:** C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>2</sub>HgCl<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 868.58 g/mol  
 Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

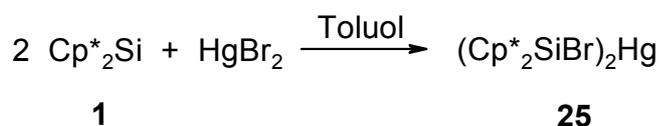
*Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilber 24 durch Umsetzung von 1 mit Quecksilber(I)chlorid*



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol vorgelegt. Dazu gibt man eine Suspension aus 0.24 g (0.5 mmol) Quecksilber(I)chlorid in 10 ml Toluol. Es flockt sofort ein grauer Niederschlag aus. Man lässt einen Tag bei RT rühren, dann wird filtriert und von der gelben Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **24** als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 0.43 g (0.49 mmol / 98 %) **24**.

*Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)bromsilyl]quecksilber 25*



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.60 g (2.0 mmol) **1** und 0.36 g (1.0 mmol) Quecksilber(II)bromid vorgelegt. Diese wird bei RT mit 30 ml Toluol

versetzt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Man lässt bei RT rühren und erhält zunächst eine trübe und nach 1.5 h eine klare gelbe Lösung. Es wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **25** als gelben Feststoff. Umkristallisation aus Toluol liefert für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle. Verbindung **25** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Ausbeute: 0.96 g (1 mmol / 100 %) **25**.

**Fp:** ab 127 °C Zersetzung

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.80 (s, br, 60H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 60 °C): δ = 1.77 (s, 60H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -60 °C): δ = 1.39, 1.91 (br), 2.09 (s, 12:36:12 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.85 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 132-140 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 60 °C): δ = 13.84 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).<sup>56</sup>

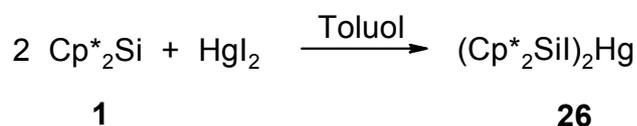
**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 11.32, 11.76, 13-14 (br), 16.51 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 61.33 (br, *allyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 139.22, 140.36 (br, *vinyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -100 °C; nur *allyl-C* von C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>): δ = 59.46 u. 63.57 (br).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 98.8.

**C,H-Analyse:** C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>2</sub>HgBr<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 957.48 g/mol  
 Ber.: 50.18 % C, 6.32 % H  
 Gef.: 51.29 % C, 6.18 % H

*Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)iodsilyl]quecksilber **26***



In einem Schlenkrohr werden 37 mg (0.1 mmol) Quecksilber(II)iodid und 50 mg (0.2 mmol) **1** bei -70 °C in 3 ml Toluol-d<sub>8</sub> aufgenommen. Bei ca. -30 °C bildet sich langsam eine gelbe Lösung. Neben ein wenig PcpH und Monoinsertionsprodukt **22** kann das sehr reaktive **26** spektroskopisch nachgewiesen werden. **26** kann aufgrund der hohen Reaktivität nicht isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.79 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 13.84$  (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).<sup>38</sup>

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 89.5$ .

**C,H-Analyse:** C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>2</sub>HgI<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 1051.48 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

*Umsetzungen von Quecksilber(II)halogeniden mit **1** in Gegenwart von Pyridin*

In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** und 1.0 mmol des entsprechenden Quecksilbersalzes vorgelegt. Diese wird bei –40 °C mit 30 ml Toluol und 0.16 ml (2.0 mmol) Pyridin versetzt. Man lässt langsam auf RT erwärmen und anschließend 1 h bei RT rühren und erhält dabei eine graue Suspension. Es wird filtriert, wobei man eine gelbe Lösung erhält, von der alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Man erhält die entsprechenden unsymmetrisch substituierten Produkte **15**, **21**, bzw. **22**.

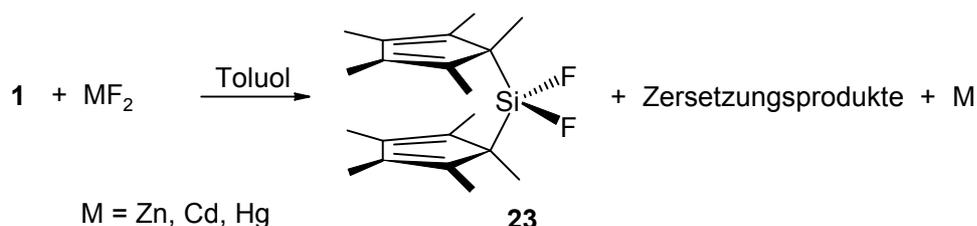
*Umsetzungen von Quecksilber(II)halogeniden mit **1** in Gegenwart von Tetrahydrothiophen*

In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** und 1.0 mmol des entsprechenden Quecksilbersalzes vorgelegt. Diese wird bei –40 °C mit 30 ml Toluol und 0.17 ml (2.0 mmol) Tetrahydrothiophen versetzt. Man lässt langsam auf RT erwärmen und anschließend über Nacht bei RT rühren. Dabei erhält man eine graue Suspension. Es wird filtriert, wobei man im Falle des Iodids eine rötliche in den anderen beiden Fällen eine gelbe Lösung erhält. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum können für das Iodid nur Zersetzungsprodukte, für die anderen beiden die jeweiligen unsymmetrisch substituierten Verbindungen **15** bzw. **21** nachgewiesen werden.

Umsetzungen von Quecksilber(II)halogeniden mit **1** in Gegenwart von Triphenylphosphan

In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** und 1.0 mmol des entsprechenden Quecksilbersalzes vorgelegt. Diese wird bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 30 ml Toluol und 0.52 g (2.0 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Man lässt langsam auf RT erwärmen und anschließend über Nacht bei RT rühren. Dabei erhält man eine graue Suspension. Es wird filtriert, wobei man im Falle des Iodids eine rötliche in den anderen beiden Fällen eine gelbe Lösung erhält. Nach Entfernung des Solvens im Vakuum können für das Iodid neben Triphenylphosphan nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Für das Chlorid sowie das Bromid erhält man neben freiem  $\text{PPh}_3$  die entsprechenden symmetrisch substituierten Produkte **24** bzw. **25**.

Umsetzungen von **1** mit Gruppe-12-Metallfluoriden



Zu einer Suspension aus 1.0 mmol des entsprechenden Metallfluorids in 15 ml Toluol wird bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 15 ml Toluol getropft. Man erhält eine farblose Suspension, die man langsam auf RT erwärmen lässt. Dabei bildet sich eine graue Suspension. Diese wird filtriert und von der erhaltenen gelben Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Dabei bleibt mit Zersetzungsprodukten verunreinigtes Bis(pentamethylcyclopentadienyl)difluorsilan **23** als gelber Feststoff zurück.

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 1.14, 1.70, 1.74$  (s, 3:6:6 H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

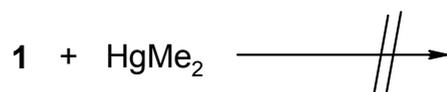
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 11.21, 14.72$  ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 53.21, 135 (br), 137.1 ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = -137.2$  (m).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = -18.8$ .

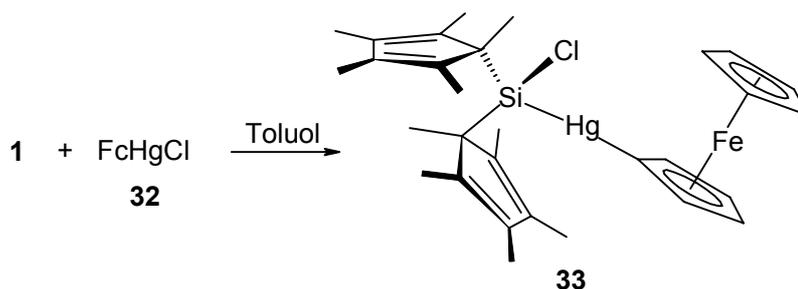
$((\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiF}_2$  **23**, Lit.<sup>14a</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.07, 1.70, 1.74.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.4, 14.9, 52.8, 135.5, 137.1.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -137.4.  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -19.4.)

Umsetzungen von **1** mit Dimethylquecksilber



Zu einer Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 20 ml Hexan bzw. Toluol bzw. THF werden zügig 0.34 ml (1.0 mmol) Dimethylquecksilber gegeben. Die gelbe Lösung wird 7 Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält jeweils die reine Verbindung **1** zurück.

Darstellung von Ferrocenyl[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]quecksilber **33**



In einem Schlenkrohr wird eine orangegelbe Suspension aus 0.32 g (0.8 mmol) Ferrocenylquecksilberchlorid **32** in 10 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 0.23 g (0.8 mmol) **1** in 5 ml Toluol getropft. Es entsteht eine orange Suspension. Man lässt langsam auf RT erwärmen und einen Tag bei RT rühren. Dabei bildet sich eine orange Lösung. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und man erhält **33** als orangen Feststoff. Bei **33** handelt es sich um einen gegen Luft und Feuchtigkeit äußerst empfindlichen Feststoff, der sich in Substanz selbst bei tiefen Temperaturen nach wenigen Stunden zersetzt. In Lösung kann **33** bei tiefen Temperaturen einige Tage unzersetzt gelagert werden.

Ausbeute: 0.55 g (0.76 mmol / 100 %) **33**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.78 (br, 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 3.85, 4.35 (m, 2:2 H, Hg-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.13 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 80 °C): δ = 1.76, 1.77 (s, 15:15 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 3.84, 4.34 (m, 2:2 H, Hg-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.11 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 1.34 (br), 1.38, 1.79, 1.82, 1.93 (br), 2.11, 2.13 (zus. 30H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 3.98, 4.36 (2:2 H, Hg-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.14 (5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 13.00 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 67.72 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 70.83, 74.78 (CH aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>); 119.89 (CHg aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>); 139 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 80 °C): δ = 13.23, 13.52 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 67.82 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 70.95, 74.86 (CH aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>); 120.04 (CHg aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>).<sup>56</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 11.45, 11.58, 11.73, 11.95, 12.84, 13.09, 13.73, 14.21, 16.17 (br) (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 67.71 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); 70.78, 74.78 (CH aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>); 119.82 (CHg aus HgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>); 140.0 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

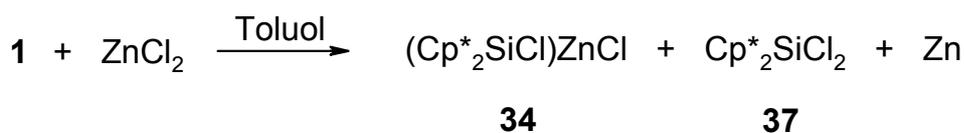
**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 71.8.

**MS/EI** [m/z (rel. Int.%): 720(>1) [M<sup>+</sup>], 685(<1) [M<sup>+</sup>-Cl], 585(7) [M<sup>+</sup>-Cp\*], 369(9) [Cp\*<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub><sup>+</sup>], 333(63) [Cp\*<sub>2</sub>SiCl<sup>+</sup>], 187(87) [Fch<sup>+</sup>], 163(100) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(43) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:** C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>ClHgFeSi, M<sub>r</sub> = 719.61 g/mol  
 Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphäerilien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

(FchHgCl **32**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.46 (2H), 3.82 (5H), 4.04 (2H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 68.65 (gr), 69.79 (m), 72.75 (m), 114.85 (kl).)

Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]zinkchlorid **34**



Zu einer Suspension aus 0.14 g (1.0 mmol) hochreinem Zinkdichlorid in 15 ml Toluol wird bei -40 °C eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 15 ml Toluol getropft. Man erhält eine farblose Suspension, die man über Nacht bei -30 °C rühren lässt. Dabei

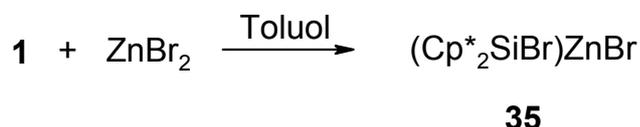
bildet sich eine violette Suspension, von der das Solvens im Vakuum vorsichtig entfernt wird. Der zurückbleibende violette Feststoff wird bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 30 ml Hexan aufgenommen und kalt filtriert. Von der violetten Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **34**, welches mit Zersetzungsprodukten und **37** verunreinigt ist. Eine weitere Aufreinigung des empfindlichen Produktes führt zur Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.82$  (s, br, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.88$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).<sup>38</sup>

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 59.5$ .

Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)bromsilyl]zinkbromid **35**



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0.23 g (1.0 mmol) Zinkdibromid in 20 ml Toluol vorgelegt. Diese Suspension wird auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung aus 0.30 (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol versetzt. Man lässt über Nacht bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren, wobei eine fast klare gelbe Lösung entsteht. Es wird kalt filtriert und das Solvens vorsichtig im Vakuum von der gelben Lösung entfernt. Man erhält dabei einen zähen, hochreaktiven, gelben Rückstand, welcher sich als **35** erweist.

Ausbeute: 0.47 g (0.90 mmol / 90 %) **35**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.86$  (s, br, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $\text{d}_8$ /  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.22, 1.25, 1.67, 1.68, 1.69, 1.72, 1.74, 1.76, 1.80, 1.96$  (s, je 3H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10-14$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $134-138$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 53.8$ .

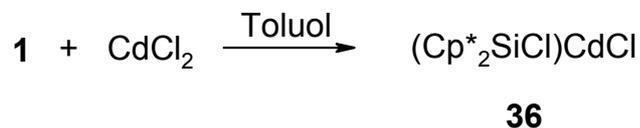
**C,H-Analyse:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiZnBr}_2$ ,  $M_r = 523.74$  g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität

konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von [Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]cadmiumchlorid **36**



Zu einer Suspension aus 0.18 g (1.0 mmol) hochreinem Cadmiumdichlorid in 15 ml Toluol wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 15 ml Toluol getropft. Man erhält eine farblose Suspension, die man langsam auf RT erwärmen lässt. Dabei bildet sich eine graue Suspension, von der das Solvens im Vakuum entfernt wird. Man erhält einen grauen Feststoffes, der in 30 ml Hexan aufgenommen wird. Es wird filtriert und das Solvens im Vakuum von der erhaltenen gelben Lösung entfernt. Dabei fällt **36** als ein gelber, extrem empfindlicher Feststoff an.

Ausbeute: 0.36 g (0.75 mmol / 75 %) **36**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 1.81$  (s, br, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.88$  (s, 30H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.29, 1.64, 1.65, 1.68, 1.95$  (s, je 6H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 13.25$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).<sup>38</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ,  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11-12$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 64.33, 134.24, 136.31 (br), 142.48 (br) ( $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 56.0$ .

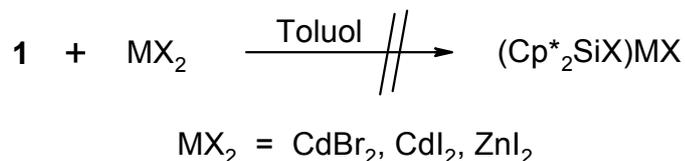
**$^{113}\text{Cd-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 276.2$ .

**C,H-Analyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{SiCdCl}_2$ ,  $M_r = 481.86\text{ g/mol}$

Ber.: 49.85 % C, 6.28 % H

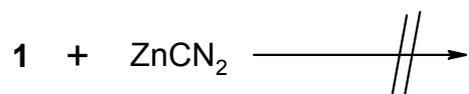
Gef.: 52.29 % C, 6.84 % H

Umsetzungen von **1** mit anderen Gruppe-12-Metallhalogenidenden



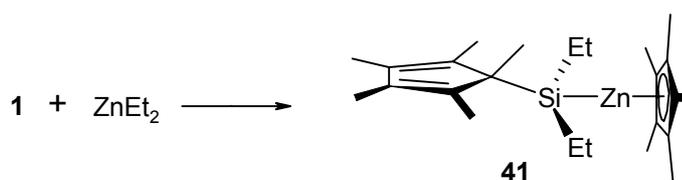
Zu einer Suspension aus 1.0 mmol des entsprechenden Metallhalogenids in 15 ml Toluol wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 15 ml Toluol getropft. Man erhält eine farblose Suspension, die man langsam erwärmen lässt. Schon bei Temperaturen ab  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt sich eine grau-violette Suspension zu bilden. Es wird kalt filtriert und von der violetten Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende, zähe violette Feststoff besteht hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten.

Umsetzungen von **1** mit Zinkcyanid



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.60 g (2.0 mmol) Silicocen und 0.12 g (15 mmol) Zinkcyanid in 30 ml Toluol bzw. THF aufgenommen. In beiden Fällen erhält man eine hellgelbe Suspension, welche 6 Tage unter Rückfluss erhitzt und dann filtriert wird. Von der klaren gelben Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt und man erhält **1** als einen gelben Feststoff, der mit Zersetzungsprodukten leicht verunreinigt ist.

Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl[(pentamethylcyclopentadienyl)diethylsilyl]zink **41**



Zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung aus 0.32 g (1.1 mmol) **1** in 25 ml Hexan werden 1.5 ml einer 1 M Diethylzink-Lösung in n-Hexan getropft. Man lässt die gelbe

Lösung über Nacht auf RT erwärmen. Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Man erhält **41** als farblosen, wachsartigen, hochempfindlichen Feststoff.

Ausbeute: 0.45 g (1.1 mmol / 100 %) **41**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.33 (q, <sup>3</sup>J = 7.85 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.92 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.14, 1.84 (s, br, 3:12 H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.07 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50 °C): δ = 0.35 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.89 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.78 (s, br, 15H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.06 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 0.30 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.88 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.13, 1.82, 1.84 (s, 3:6:6 H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.07 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.21 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 10.37 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.6-12.5 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 12.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 108.64 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.0 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 34.6.

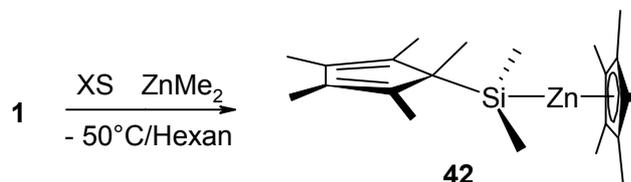
**MS/EI** [m/z (rel. Int.%): 420(5) [M<sup>+</sup>], 391(8) [M<sup>+</sup>-Et], 327(17) [M<sup>+</sup>-ZnEt], 221(100) [M<sup>+</sup>-ZnCp\*], 193(7) [Cp\*(Et)Si<sup>+</sup>], 163(25) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(11) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:**

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>SiZn, M<sub>r</sub> = 422.06 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl[(pentamethylcyclopentadienyl)dimethylsilyl]zink **42**



Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 250 ml Hexan werden 1 ml einer 2 M Dimethylzink-Lösung in Toluol getropft. Die gelbe Lösung wird bei -40 °C gerührt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Alle flüchtigen Bestandteile

werden im Vakuum entfernt. Man erhält **42** als einen hochreaktiven, wachsartigen, farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.40 g (0.76 mmol / 76 %) **42**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.97, 1.85 (s, br, 45H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.04 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>/ -40 °C): δ = 0.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.16, 1.84, 1.88 (s, 3:6:6 H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.07 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.23 (-CH<sub>3</sub>); 10.29 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.0-14.0 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 108.5 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.0 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Tol-d<sub>8</sub>/ -60 °C): δ = -0.46 (CH<sub>3</sub>); 10.25 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.44, 12.39, 15.51 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 54.33 (br, allyl-Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 108.20 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 133.71, 137.49 (br, vinyl-Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 12.9.

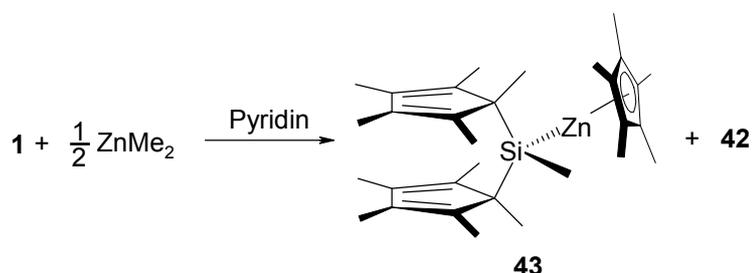
**MS/EI** [m/z (rel. Int.%): 392(3) [M<sup>+</sup>], 377(29) [M<sup>+</sup>-Me], 193(100) [M<sup>+</sup>-ZnCp\*], 179(35) [Cp\*(Me)SiH<sup>+</sup>], 163(65) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(25) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:**

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>SiZn, M<sub>r</sub> = 393.57 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Umsetzung von **1** mit einem halben Äquivalent Dimethylzink in Pyridin



In einem 50 ml Schlenkcolben wird eine Lösung aus 0.60 g (2.0 mmol) **1** in 15 ml Pyridin vorgelegt. Zu dieser gelben Lösung wird bei RT 1 ml einer 1 M Dimethylzink-Lösung in Toluol in 5 ml Pyridin getropft. Man lässt die gelbe Lösung einen Tag bei RT rühren (bei zwischenzeitlich genommenen Proben kann im <sup>29</sup>Si-NMR ein Signal bei

8.37 ppm detektiert werden). Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der beige Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Es wird filtriert und von der erhaltenen gelben Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält 0.48 g eines zähen, fast farblosen Rückstandes, der aus einer 4:1 Mischung der Produkte **43** und **42** gebildet wird. Dieser wird in Toluol aufgenommen und über Nacht bei -60°C gelagert. Dabei fällt **43** als farbloser, wachsartiger Feststoff aus.

Ausbeute: 0.25 g (0.49 mmol / 49%) **43**

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 0.92, 1.75 (s, br, 6:24 H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.09 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 50 °C): δ = 0.25 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.54 (s, 30H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.06 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, -40 °C): δ = 0.31 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 0.92, 1.70, 1.78 (s, 6:12:12 H, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 2.11 (s, 15H, Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

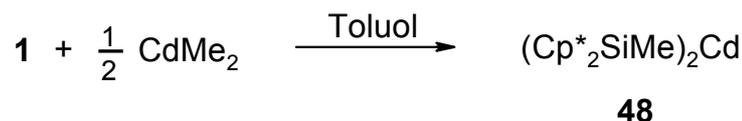
**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = -2.24 (-CH<sub>3</sub>); 10.35 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 11.1-14.0 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 108.70 (Zn-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.0 (br, Si-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 17.7.

**MS/EI** [m/z (rel. Int.%): 377(29) [M<sup>+</sup>-Cp\*], 313(100) [M<sup>+</sup>-ZnCp\*], 163(52) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(9) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:** C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>SiZn, M<sub>r</sub> = 514.20 g/mol  
Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)methylsilyl]cadmium **48**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.60 g (2.0 mmol) **1** in 40 ml Toluol vorgelegt. Dazu werden entweder 0.14 g (1.0 mmol) CdMe<sub>2</sub> oder 0.22 g (1.0 mmol) CdMe<sub>2</sub>·THF gegeben. Man lässt bei RT rühren, wobei sich nach ca. einer Stunde ein grauer Schleier bildet. Nach 24 h Rühren bei RT wird die leicht trübe

Lösung filtriert. Von der hellgelben Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt, wobei **48** als hochreaktiver, zäher, gelber Feststoff zurückbleibt.

Ausbeute: 0.62 g (0.84 mmol / 84 %) **48**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.55 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.6 – 2.0 (br, 30H, 60H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>/ -40 °C): δ = 0.47 (d, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.98 (s, 12H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 1.77, 1.79, 1.81 (br, 48H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.86 (CH<sub>3</sub>); 14.26 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134.40 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>/ -40 °C): δ = 0.74 (CH<sub>3</sub>); 11.25, 11.62, 12.70, 13.62, 15.74 (br) (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 58.72, 132.30, 134.15, 142.04, 144.13 (br) (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 31.7.

**<sup>113</sup>Cd-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 454.9 (m).

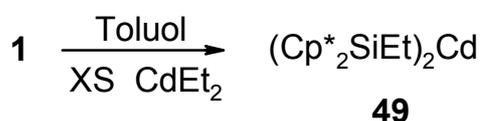
**C,H-Analyse:**

C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>Si<sub>2</sub>Cd, M<sub>r</sub> = 739.57 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

(CdMe<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>Cd-H</sub> = 50.65 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -1.97 (d, <sup>1</sup>J<sub>Cd-C</sub> = 528.81 Hz). <sup>113</sup>Cd-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 461.1 (sep, <sup>2</sup>J<sub>Cd-H</sub> = 51.41 Hz).)

*Darstellung von Bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)ethylsilyl]cadmium **49***



In einem 50 ml Schlenk Kolben wird eine Lösung aus 0.60 g (2.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol vorgelegt. Dazu wird ein Überschuss an CdEt<sub>2</sub> gegeben. Man lässt eine Nacht bei RT rühren. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der zurückbleibende graue, zähe Feststoff in 30 ml Hexan aufgenommen. Es wird filtriert und von der gelben Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **49** als einen gelben, klebrigen, hochreaktiven Feststoff.

Ausbeute: 0.62 g (0.81 mmol / 81 %) **49**.

**Fp:** Aufgrund der Empfindlichkeit tritt schon bei RT Zersetzung ein.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.51 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.98, 1.70 (br, 12:48 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>/ -40 °C): δ = 0.54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1.54 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 0.98, 1.80, 1.84, 1.86, 1.88 (s, je 12H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 6.85 (CH<sub>2</sub>); 16.32 (CH<sub>3</sub>); 10 – 15 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 134 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>/ -40 °C): δ = 6.58 (CH<sub>2</sub>); 16.53 (CH<sub>3</sub>); 11.29, 11.61, 13.14, 15.92, 17.23 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 59.07, 132.54, 134.18, 141.64, 143.97 (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 46.8.

**<sup>113</sup>Cd-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 414.5 (m).

**MS/EI** [m/z (rel. Int.%): 327(64) [Cp\*<sub>2</sub>SiEt<sup>+</sup>], 193(97) [Cp\*SiEt<sup>+</sup>], 163(25) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 136(100) [Cp\*H<sup>+</sup>].

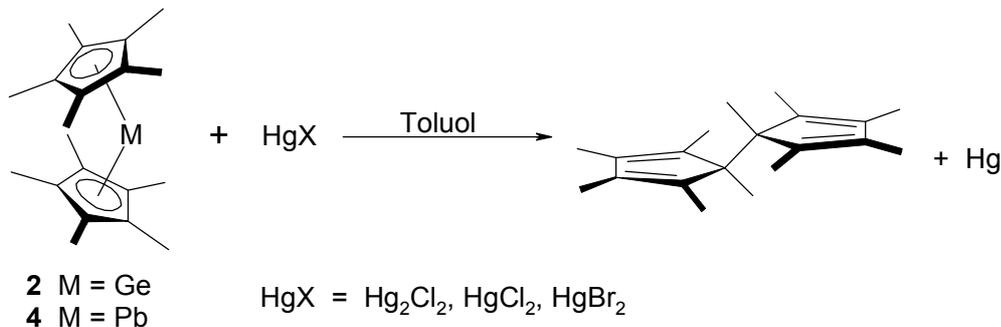
**C,H-Analyse:**

C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>Si<sub>2</sub>Cd, M<sub>r</sub> = 767.62 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien sowie der Thermolabilität konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

(CdEt<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (Tol-d<sub>8</sub>): δ = 0.30 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.25 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (Tol-d<sub>8</sub>): δ = 12.78 u. 12.89. <sup>113</sup>Cd-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 367.2 (m).)

*Umsetzungen von 2 und 4 mit Quecksilberhalogeniden*

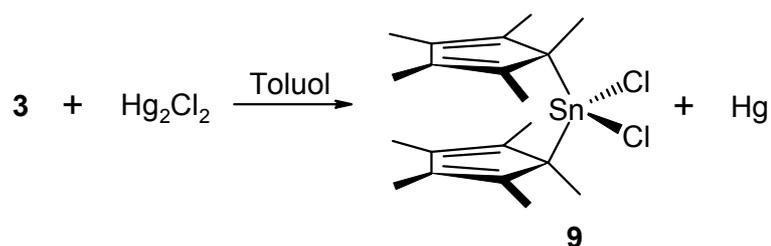


In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine gelbe Lösung aus 0.34 g (1.0 mmol) Decamethylgermanocen (**2**) bzw. eine rote Lösung aus 0.48 g (1.0 mmol) Decamethylplumbocen (**4**) in 30 ml Toluol vorgelegt. Dann werden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  Suspensionen aus 1.0 bzw. 2.0 mmol Quecksilber(I)chlorid, Quecksilber(II)chlorid oder Quecksilber(II)bromid zugegeben. In allen Fällen lässt man die Mischungen langsam auf RT erwärmen und über Nacht bei RT rühren, wobei sich jeweils eine graue Suspension bildet. Man filtriert und entfernt von der gelben Lösung das Solvenz im Vakuum. Dabei bleibt in allen Fällen  $\text{Cp}^*_2$  als gelbe Flüssigkeit zurück.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.04, 1.62$  (br),  $1.65$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.92, 12.56$  (br),  $19.34, 59.78, 133.18$  (br),  $141.74$  (br).

Umsetzungen von **3** mit Quecksilber(I)chlorid



Zu einer gelben Lösung aus 0.59 g (1.5 mmol) Decamethylstannocen **3** in 25 ml Toluol werden bei RT 0.71 g (1.5 mmol) Quecksilber(I)chlorid in 10 ml Toluol gegeben. Es bildet sich rasch eine dunkelgrüne Suspension. Man lässt über Nacht bei RT absitzen. Es wird filtriert und das Solvenz von der gelben Lösung im Vakuum entfernt, wobei **9** als gelber Feststoff zurückbleibt.

Bei Verwendung eines Leichten Überschusses an  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erhält man Pentamethylcyclopentadienyltrichlorstannan **51** als gelben Feststoff.

Spektroskopische Daten **9**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.77$  (d,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 40.10$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.34$  (d,  $^2J_{\text{Sn-C}} = 26.91$  Hz),  $123.58$  (d,  $^1J_{\text{Sn-C}} = 49.06$  Hz).

**$^{119}\text{Sn-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -60.4$  (br).

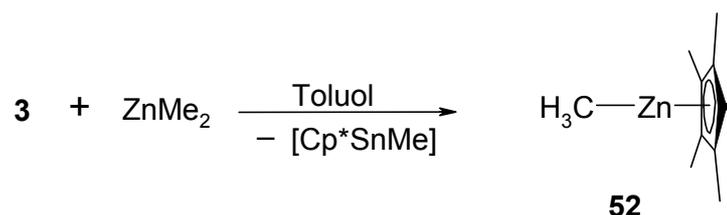
$((\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SnCl}_2$ , Lit.<sup>2</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.79$  ( $^3J_{\text{Sn-H}} = 41.0$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.9$  u.  $123.8$ .)

### Spektroskopische Daten **51**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.66$  (d,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 75.68$  Hz).

$((\text{Me}_5\text{C}_5)_3\text{SnCl}$ , Lit.<sup>2</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.62$  ( $^3J_{\text{Sn-H}} = 75.6$  u.  $79.3$  Hz))

### Umsetzungen von **3** mit Dimethylzink



In einem 250 ml Schlenkcolben wird eine Lösung aus 1.95 g (5.0 mmol) Decamethylstannocen **3** in 150 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser gelben Lösung werden 2.5 ml einer 2 M Dimethylzink-Lösung in Toluol gegeben. Man lässt 7 Tage bei RT rühren. Die leicht trübe, gelbe Lösung wird filtriert und von der gelben Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende beige Feststoff wird in 50 ml Hexan aufgenommen und es wird erneut filtriert. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, bleibt eine fast farblose Flüssigkeit zurück. Bei der Flüssigkeit handelt es sich um mit PcpH verunreinigtes **52**. Beim Versuch der destillativen Trennung zersetzt sich **52**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.65$  (s, 3H, Zn- $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

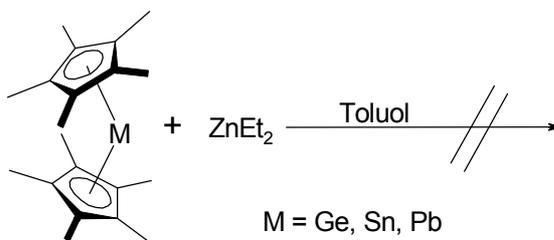
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -25.54$  (Zn- $\text{CH}_3$ ), 10.10 (s, Zn- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 108.09 (s, Zn- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

### Umsetzungen von **2** und **4** mit Dimethylzink

In einem 50 ml Schlenkcolben wird eine Lösung aus 1.0 mmol des entsprechenden permethylierten Metallocens in 30 ml Toluol vorgelegt. Dann werden bei  $-40$  °C 1 ml einer 1 M Dimethylzink-Lösung in Toluol zugefügt. In beiden Fällen lässt man die Mischungen langsam auf RT erwärmen und über Nacht bei RT rühren, wobei sich eine

graue Suspension bildet. Man filtriert und entfernt von der dann gelben Lösung das Solvenz im Vakuum. Dabei bleibt im Falle der Umsetzungen mit **2** neben ein wenig **52** hauptsächlich PcpH und mit **4** Cp\*<sub>2</sub> zurück.

*Umsetzungen von **2**, **3** und **4** mit Diethylzink*



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 1.0 mmol des entsprechenden permethylierten Metallocens in 30 ml Toluol vorgelegt. Dann wird bei RT ein leichter Überschuss einer 2 M ZnEt<sub>2</sub>-Lösung in Toluol zugefügt. Man lässt über Nacht bei RT rühren und anschließend wird 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. In allen Fällen findet keine Reaktion statt. Die entsprechenden Metallocene können in reiner Form zurückerhalten werden.

*Umsetzungen von **2**, **3** und **4** mit Cadmiumorganyle*

In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 1.0 mmol des entsprechenden permethylierten Metallocens in 30 ml Toluol vorgelegt. Dann werden bei –40 °C a) 0.5 mmol b) 1.0 mmol des entsprechenden Cadmiumorganyls zugefügt. In allen Fällen lässt man die Mischungen langsam auf RT erwärmen und über Nacht bei RT rühren, wobei sich eine graue Suspension bildet. Man filtriert und entfernt von der dann gelben Lösung das Solvens im Vakuum. Dabei bleibt im Falle der Umsetzungen mit **2** PcpH; mit **3** Cp\*<sub>2</sub> und mit **4** eine Mischung aus PcpH und Cp\*<sub>2</sub> zurück.

## 1.6 Anmerkungen und Literatur

- 
- <sup>1</sup> A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 13-18.
- <sup>2</sup> a) P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 141-152. b) F. Kohl, Dissertation, Universität Bielefeld **1980**.
- <sup>3</sup> a) D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, 20, 2940-2955. b) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1848**, 71, 171. c) E. Frankland, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1852**, 142, 417.
- <sup>4</sup> H. J. Emeléus, A. G. Maddock, C. Reid, *J. Chem. Soc.* **1941**, 8, 353-355.
- <sup>5</sup> E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, E. Staude, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 516-524.
- <sup>6</sup> N. S. Vyazankin, I. A. Vostokov, V. T. Bychkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 2400-2403.
- <sup>7</sup> L. Rösch, H. Müller, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 681.
- <sup>8</sup> N. S. Vyazankin, E. N. Glayshev, E. A. Arkhangel'skaya, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 340-344.
- <sup>9</sup> a) T. R. Bierschenk, T. J. Juhlke, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7340-7341. b) M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1550-1551. c) T. R. Bierschenk, M. A. Guerra, T. J. Juhlke, S. B. Larson, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4855-4860.
- <sup>10</sup> a) G. S. Kalinina, B. I. Petrov, O. A. Kruglaya, N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42, 144-146. b) T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 27-38. c) T. N. Mitchell, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, 171-177.
- <sup>11</sup> N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, A. Appel, J. Knizek, K. Polborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1861-1870.
- <sup>12</sup> H.-F. Klein, J. Montag, U. Zucha, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 177, 43-46.
- <sup>13</sup> Die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchungen wurden mit ORTEP-3 for Windows Version 1.05 in ein Ellipsoidenmodell umgewandelt, welches im Anhang abgebildet ist. Dieses wurde dann mittels dem Programm POV-Ray Version 3.1g.watcom.win32 in das hier abgebildete ball and stick Modell umgewandelt.
- <sup>14</sup> D. Kanne, Dissertation, Universität Bielefeld **1986**.
- <sup>15</sup> A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin **1995**.

- <sup>16</sup> M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbai, *Organometallics* **1999**, *18*, 1747-1753.
- <sup>17</sup> a) P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1299-1305. b) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 33-40. c) P. Jutzi, E.-A. Bunte, U. Holtmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 139-147. d) P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 753-759. e) P. Jutzi, D. Eikenberg, E.-A. Bunte, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1930-1934.
- <sup>18</sup> a) T. Kühler, Dissertation, Universität Bielefeld **2000**. b) U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühler, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531-5538.
- <sup>19</sup> L. Pauling, *Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., VCH, Weinheim **1964**.
- <sup>20</sup> C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, **1993**.
- <sup>21</sup> a) P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, L. O. Schebaum, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2001**, *20*, 2854-2858. b) G. Reumann, Dissertation, Universität Bielefeld **1999**.
- <sup>22</sup> P. A. Lampe, P. Moore, *Inorg. Chim. Acta.* **1979**, *36*, 27-30.
- <sup>23</sup> A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, *Acta Cryst.* **1980**, *36B*, 786-789.
- <sup>24</sup> a) W. Lau, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1801-1811. b) A. S. Borovik, S. G. Bott, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4283-4284. c) A. S. Borovik, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11219-11228. d) B. Kamenar, M. Penavic, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 191-194.
- <sup>25</sup> a) R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1877-1882. b) R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3243-3247.
- <sup>26</sup> a) D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *533*, 23-29. b) R. Hulme, D. J. E. Mullen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 802-805.
- <sup>27</sup> W. Frank, B. Dincher, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 828-834.
- <sup>28</sup> a) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996. b) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237-2244.
- <sup>29</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Tieftemperaturmessungen sind aufgrund der geringen Löslichkeit von **15** bei tiefen Temperaturen nicht möglich.
- <sup>30</sup> D. Eikenberg, Dissertation, Universität Bielefeld **1997**.
- <sup>31</sup> T. Kühler, P. Jutzi, A. Stammler, H.-G. Stammler, *J. Am. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 539-540.

- <sup>32</sup> a) S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, N. S. Hosmane, K. M. Mackay, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 207-208. b) T. N. Mitchell, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 171-177.
- <sup>33</sup> Das Signal der Ringkohlenstoffatome ist in **22** bei RT so stark verbreitert, dass es nicht genau bestimmt werden kann, während es für **21** bei 70 °C von den Resonanzsignalen des Toluols überdeckt wird. Ein anderes Lösungsmittel kommt aufgrund der Löslichkeit und der Hochtemperatur-NMR-Messungen nicht in Frage.
- <sup>34</sup> B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics* **1998**, *17*, 5599-5601.
- <sup>35</sup> K. W. Klinkhammer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1209-1214.
- <sup>36</sup> N. Wiberg, W. Niedermayer, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1043-1047.
- <sup>37</sup> A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, *Acta Cryst.* **1980**, *36B*, 786-789.
- <sup>38</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für die Ring-C-Atome ist so stark verbreitert, dass es nicht mehr vom Grundrauschen unterschieden werden kann.
- <sup>39</sup> B. Fischer, H. Kleijn, J. Boersma, G. van Koten, A. L. Spek, *Organometallics* **1989**, *8*, 920-925.
- <sup>40</sup> R. Blom, J. Boersma, P. H. M. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, J. Weidlein, *Acta Chem. Scan.* **1986**, *40A*, 113-120.
- <sup>41</sup> Aufgrund der Reaktivität gegenüber Atmosphärien konnte von **41** keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.
- <sup>42</sup> Aufgrund der Reaktivität konnten sowohl von **42** als auch von **43** keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden.
- <sup>43</sup> M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33-65. Die Bezeichnung [1,2] entspricht der Klassifizierung nach Paetzold et al. für Umlagerungen, bei denen zwei benachbarte Gruppen intramolekular wandern und ihre Positionen austauschen (s.a. Lit. 49).
- <sup>44</sup> U. Holtmann, Dissertation, Universität Bielefeld **1988**.
- <sup>45</sup> M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *Organometallics* **1988**, *7*, 522-524.
- <sup>46</sup> T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C29-C36.
- <sup>47</sup> R. Blom, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42A*, 445-453.
- <sup>48</sup> M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *Organometallics* **1988**, *7*, 522-524.
- <sup>49</sup> P. I. Paetzold, H. Grundke, *Synthesis* **1973**, 635-660.

- <sup>50</sup> P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1299-1305.
- <sup>51</sup> P. Jutzi, F. Kohl, P. Hoffmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757-769.
- <sup>52</sup> P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865-870.
- <sup>53</sup> R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1253-1254.
- <sup>54</sup> L. H. Long, C. I. Pulford, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2071-2075.
- <sup>55</sup> P. R. Jones, S. L. Congdon, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4291-4294.
- <sup>56</sup> Das Signal für die Ringkohlenstoffatome der Cp\*-Liganden wird bei dieser Temperatur von den Lösungsmittelsignalen überlagert.

### 3. Zur Insertion von Decamethylsilococen in die Metall-Halogen-Bindung von Komplexen des Typs $L_xMHal$

Die Ergebnisse der Reaktionen von Decamethylsilococen **1** mit Verbindungen der Gruppe-12-Elemente demonstrieren eindrucksvoll die vielfältigen Reaktionskanäle. Es stellt sich die Frage, ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auf Komplexe der Übergangsmetalle übertragen und weitere  $\ddot{U}M$ -Silyl-Verbindungen darstellen lassen. In diesem Zusammenhang erscheinen Verbindungen der späten Übergangsmetalle als erfolgversprechende Substrate, denn sie bilden Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen und ermöglichen so eher einen nukleophilen Angriff von **1** als Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit hohen Koordinationszahlen. In einem kurzen Überblick werden zunächst literaturbekannte Ergebnisse der Umsetzungen sowohl transienter als auch stabiler Silylene mit Übergangsmetall-Komplexen vorgestellt. Danach erfolgt eine Darlegung der Ergebnisse der Reaktionen von **1** mit Übergangsmetall-Komplexen des Typs  $L_xMHal$ .

#### 3.1 Kenntnisstand

Silylsubstituierte  $\ddot{U}M$ -Verbindungen werden immer häufiger als reaktive Intermediate in katalytischen Prozessen diskutiert<sup>1</sup> wie z.B. bei der übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung<sup>2</sup> oder der Dehydrogenierung von Silanen zu Polysilanen.<sup>3</sup> Dies äußert sich in einem steigenden Interesse an stöchiometrischen wie auch katalytischen Umsetzungen unter Beteiligung von  $\ddot{U}M$ -Silyl-Spezies.

In vielen Aspekten ähnelt die Struktur und Reaktivität der  $\ddot{U}M$ -Silyl-Verbindungen den analogen Alkyl-Derivaten, wobei jedoch einige bedeutsame Unterschiede bestehen. Zum Beispiel sind viele  $\ddot{U}M$ -Silyl-Bindungen, speziell die der späten  $\ddot{U}M$ -Silyl-Komplexe, gegenüber Insertionsreaktionen inert. Diese geringe Reaktivität steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die Metall-Silicium-Bindung oft kürzer ist als für Einfachbindungen erwartet. Sie wird wahrscheinlich durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Metall- und dem Siliciumatom verstärkt.

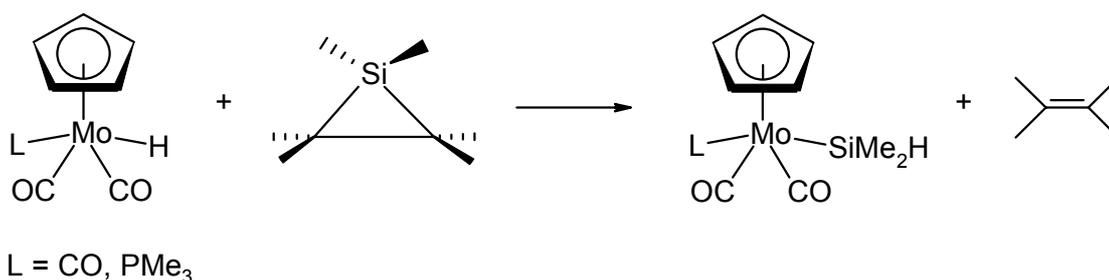
Die Darstellung von  $\ddot{U}M$ -Si-Komplexen erfolgt im Wesentlichen nach folgenden Methoden:<sup>4</sup>

- Metathesereaktion unter Abspaltung von Salzen oder anderen stabilen Verbindungen wie z.B. HCl oder H<sub>2</sub>.
- Insertion eines ungesättigten Metall-Ligand-Fragmentes (oft in situ erzeugt) in eine Si-H-Bindung.

Das Synthesepotential der Silylene zur Darstellung von Silicium-ÜM-Verbindungen ist bislang nur in geringem Maße untersucht.

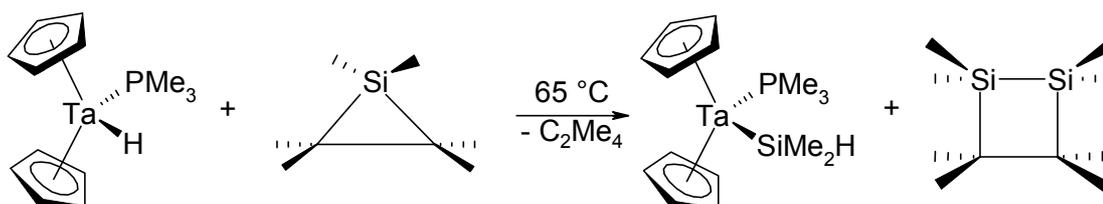
### Reaktionen transienter Silylene

Berry et al. zeigten, dass Hexamethylsilacyclopropan (HMS) als potentielle Dimethylsilylen-Quelle<sup>5</sup> mit den Molybdänhydriden Cp(CO)<sub>2</sub>Mo(L)H (L = CO, PMe<sub>3</sub>) zu Molybdän-Silicium-Komplexen des Typs Cp(CO)<sub>2</sub>Mo(L)SiMe<sub>2</sub>H reagiert (Abb. 3.1).<sup>6</sup> Aufgrund kinetischer Studien wird für diese Reaktion ein Radikalketten-Mechanismus postuliert, bei dem kein freies Dimethylsilylen auftritt.



**Abb 3.1:** Reaktion von HMS mit Molybdän-Komplexen des Typs Cp(CO)<sub>2</sub>Mo(L)H.

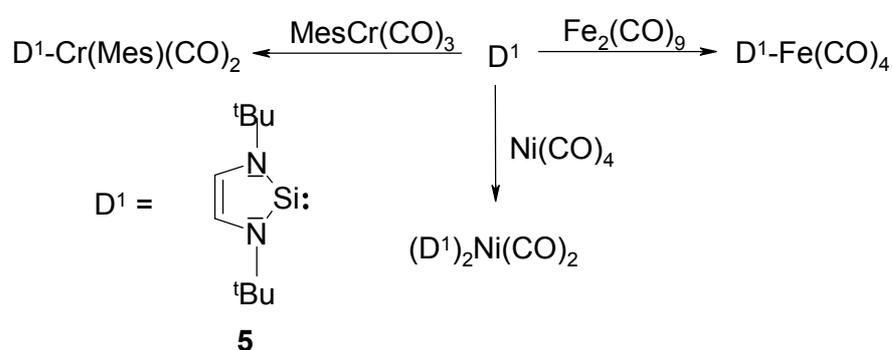
Die erste Insertion eines Silylens in eine Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung beschrieben 1987 ebenfalls Berry et al. (Abb. 3.2).<sup>7</sup> Hierbei kann als Nebenprodukt Octamethyldisilacyclobutan isoliert werden, das durch Insertion des Dimethylsilylens in eine der Si-C-Bindungen von HMS entsteht und als Nachweis für das Auftreten von Me<sub>2</sub>Si: bei der Reaktion angesehen wird.<sup>8</sup>



**Abb. 3.2:** Reaktion von HMS mit Cp<sub>2</sub>Ta(H)PMe<sub>3</sub>.

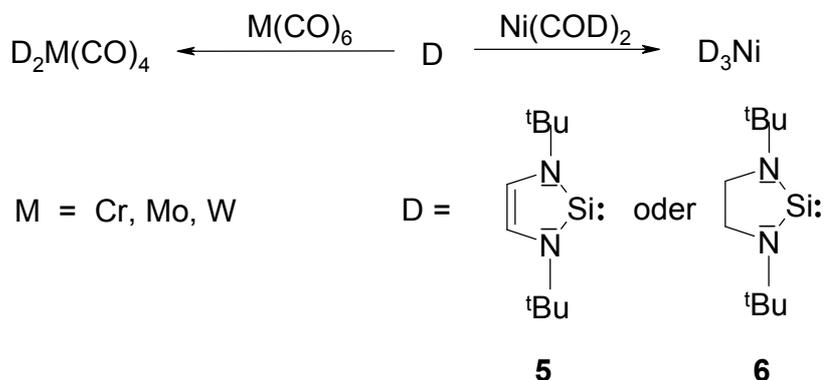
### Reaktionen stabiler Silylene

Auf der Seite der stabilen Silylene sind in den letzten Jahren vor allem die zum Arduengo-Carben analogen, heterocyclischen Verbindungen intensiv untersucht worden. Die Verbindungen reagieren als Nucleophile über das freie Elektronenpaar am Silicium. Der nucleophile Charakter des 1,3-Di-*tert.*-butyl-1,3,2-diazasilol-2-ylidens **5** ermöglicht z.B. die Verdrängung von Carbonylliganden aus Übergangsmetallkomplexen unter Ausbildung von Silylenkomplexen (Abb. 3.3).<sup>9</sup>

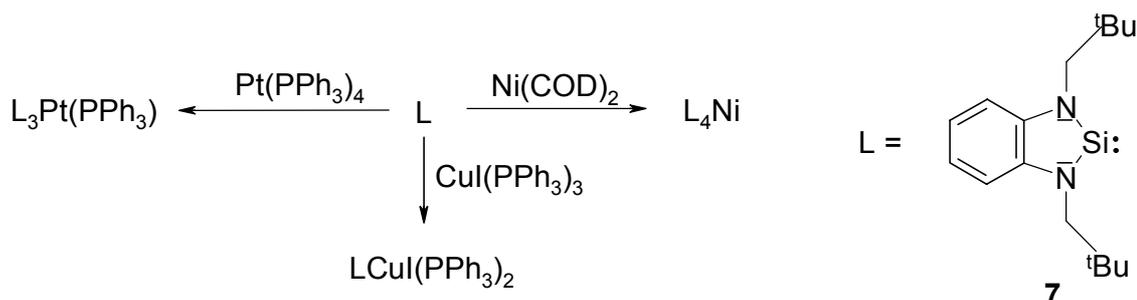


**Abb. 3.3:** Darstellung von  $\ddot{M}$ -Komplexen von **5**.

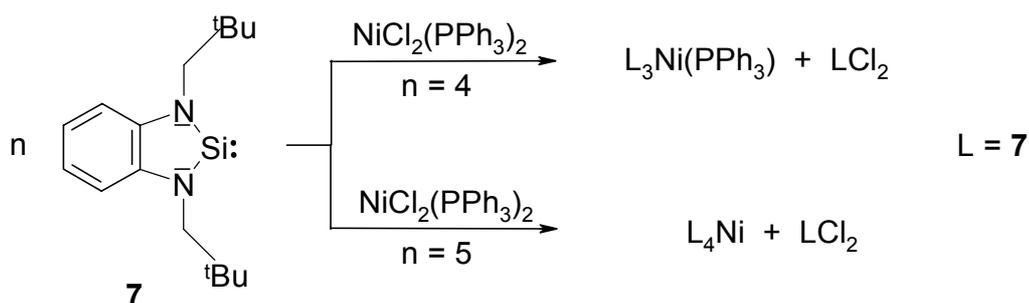
Die Analyse der CO-Streckschwingungsfrequenzen der beschriebenen Komplexe zeigt, dass die Donor/Akzeptor-Eigenschaften von **5** mit denen von Phosphanen vergleichbar sind. Gleiches gilt auch für das entsprechende gesättigte Silylen **6** (Abb. 3.4) und das benzannelierte Silylen **7** (Abb. 3.5).<sup>10</sup>



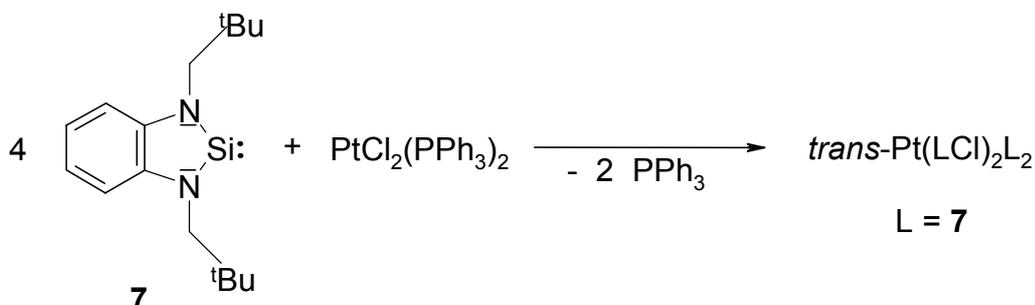
**Abb. 3.4:** Komplexe der Silylene **5** und **6**.

**Abb. 3.5:** Komplexe des Silylens **7**.

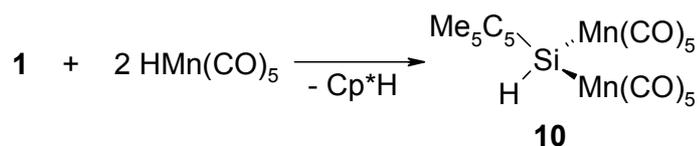
In der Regel werden bei Umsetzungen von stabilen Silylenen mit ÜM-Komplexen die eben beschriebenen Verdrängungsreaktionen beobachtet. Neben der Funktion als Donorligand dienen stabile Silylene in einigen Reaktionen auch als Reduktionsmittel; so bilden sich durch Umsetzung des Nickel(II)salzes  $NiCl_2(PPh_3)_2$  mit **7** Nickel(0)-Silylen-Komplexe (Abb. 3.6).<sup>11</sup>

**Abb. 3.6:** Reaktionen von **7** mit  $NiCl_2(PPh_3)_2$ .

Insertionsreaktionen in ÜM-Element-Bindungen sind bislang nur in drei Fällen beobachtet worden. Bei der Reaktion mit dem Platinkomplex  $PtCl_2(PPh_3)_2$  kommt es neben der Verdrängungsreaktion zu Insertionen in die Platin-Chlor-Bindungen (Abb. 3.7).<sup>11</sup>

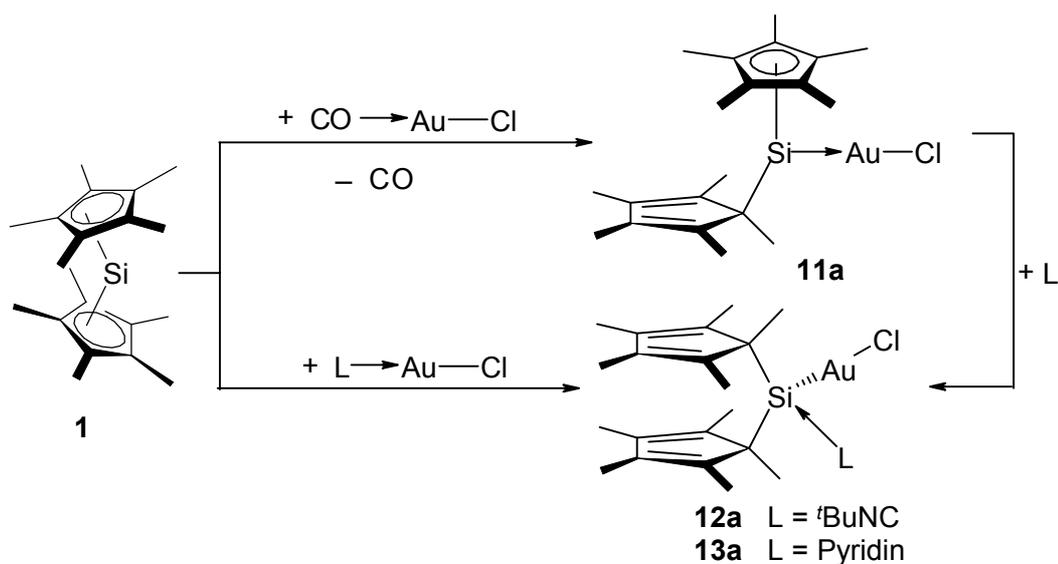
**Abb. 3.7:** Reaktionen von **7** mit  $PtCl_2(PPh_3)_2$ .





**Abb. 3.10:** Reaktion von **1** mit  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ .

Möhrke postulierte 1990, dass bei der Umsetzung von **1** mit Carbonylgold(I)chlorid zunächst durch eine Verdrängungsreaktion, wie sie für nukleophile Silylene typisch ist (s. Abb. 3.3 bis 3.5), der Gold-Silylen-Komplex **11a** entsteht. Durch Zugabe der Lewis-Basen *tert.*-Butylisocyanid oder Pyridin entstehen die entsprechenden basenstabilisierten Komplexe **12a** und **13a** (Abb. 3.11).<sup>16</sup> Einen alternativen Syntheseweg zu den Verbindungen **12a** und **13a** bietet die direkte Umsetzung von **1** mit *tert.*-Butylisocyanid- bzw. Pyridin-Gold(I)chlorid. Jedoch konnte keine der Verbindungen röntgenkristallographisch untersucht werden.



**Abb. 3.11:** Reaktionen von **1** mit Gold(I)chlorid-Verbindungen nach Möhrke.

Wie im diesem Kapitel unter anderem gezeigt wird, muß die getroffene Strukturanordnung für **11a**, **12a**, und **13a** korrigiert werden.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

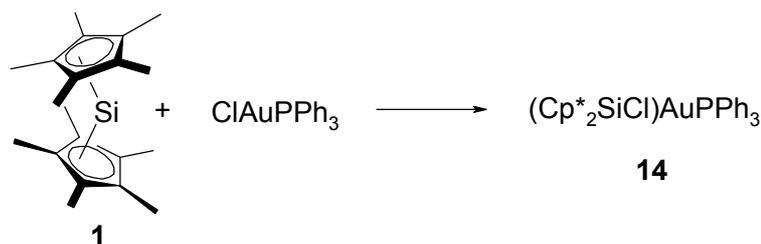
### 3.2.1 Umsetzungen von **1** mit Gold-Komplexen

Theoretische Berechnungen von Frenking und Boehme zeigen, dass ein Gold(I)chlorid-Komplex des Diazasilol-Silylens **5** wie auch des entsprechenden Germylens stabil sein sollte.<sup>17</sup> Allerdings spielt dabei die Möglichkeit der Elektronendelokalisation über den Heterocyclus des Silylens bzw. Germylens eine wichtige Rolle. Die Ergebnisse der Reaktionen von **1** mit Gruppe-12-Metall-Verbindungen lassen Zweifel an den postulierten Strukturen der Produkte aus den Reaktionen von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen (s. Abb. 3.11) aufkommen. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Umsetzungen von **1** mit Gold-Komplexen durchgeführt.

#### **Darstellung von Triphenylphosphan[bis(pentamethylcyclopentadienyl)-chlorsilyl]gold **14****

Im Gegensatz zu den Gold(I)chlorid-Komplexen reagiert der Gold(I)methyl-Komplex  $\text{MeAuPMe}_3$  nicht mit **1**. Selbst nach 7 Tagen bei 110 °C in Toluol liegen die beiden Edukte nahezu unzerstört nebeneinander vor. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass für eine Reaktion mit **1** das Vorhandensein einer Gold-Halogen-Bindung von essentieller Bedeutung ist.

Gibt man zu einer farblosen Lösung von Triphenylphosphangold(I)chlorid in Toluol bei tiefen Temperaturen (ca. –80 °C) eine auf –50 °C vorgekühlte Lösung von **1** in Toluol, ist eine Verfärbung der Lösung nach gelb zu beobachten. Man lässt vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmen. Es bildet sich nahezu quantitativ das Insertionsprodukt **14** (Abb. 3.12). Dass es nicht zu der von Möhrke postulierten Verdrängungsreaktion (s. Abb. 3.11) kommt, kann anhand der Ergebnisse der röntgenkristallographischen Messungen eindeutig belegt werden (s. S. 112). Bei **14** handelt es sich um einen luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Feststoff, der in unpolaren Lösungsmitteln gut und in polaren Solventien wie Wasser oder THF kaum löslich ist. Bei 112 °C schmilzt **14** unzerstört.

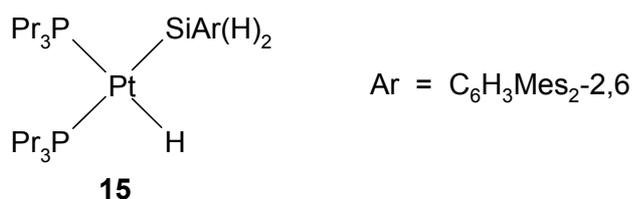


**Abb. 3.12:** Bildung von **14**.

In Lösung zeigt **14** ein eingeschränktes dynamisches Verhalten. Die Cp\*-Liganden unterliegen einer gehinderten sigmatropen Umlagerung. Desweiteren liegt vermutlich in Lösung eine  $\pi$ -Wechselwirkung eines der beiden Cp\*-Liganden zum Goldzentrum vor, wie sie im Festkörper belegt werden kann (s.u.). Es erfolgt jedoch wahrscheinlich, wie auch schon in Kap. 2 beschrieben, ein schneller Austausch des an der  $\pi$ -Wechselwirkung beteiligten Cp\*-Liganden, so dass die beiden Cp\*-Substituenten im NMR-Experiment selbst bei tiefen Temperaturen im zeitlichen Mittel als chemisch äquivalent erscheinen. Die Sigmatropie kann bei tiefen Temperaturen hingegen eingefroren werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** erhält man bei Raumtemperatur neben den Signalen für den Triphenylphosphan-Liganden ein leicht verbreitertes Signal bei 1.98 ppm für die Protonen der Cp\*-Substituenten. Bei Tieftemperatur-Messungen findet eine Aufspaltung des verbreiterten Peaks in fünf Signale statt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **14** ergibt bei Raumtemperatur für die Cp\*-Substituenten verbreiterte Signale.<sup>18</sup> Im  $^{29}\text{Si}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Resonanzsignal detektiert. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzsignal bei 77.6 ppm liegt in einem für  $\text{ÜM}$ -Silylverbindungen typischen Bereich.<sup>4c</sup> Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 55.1 ppm auf. Diese Verschiebung stimmt sehr gut mit denen von Schubert et al. gefundenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signalen für Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{Si-Au-PPh}_2\text{Tol}$  (Tol = *p*-Tolyl) überein. In den untersuchten Komplexen liegt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal zwischen 53.9 und 55.6 ppm.<sup>19</sup> Die Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eines speziellen Silylgold-Phosphan-Komplexes hängt hauptsächlich vom Phosphan-Liganden ab (Anzahl der Aryl- bzw. Alkyl-Reste) und wird von den Substituenten des Siliciumatoms kaum beeinflusst.<sup>19</sup>

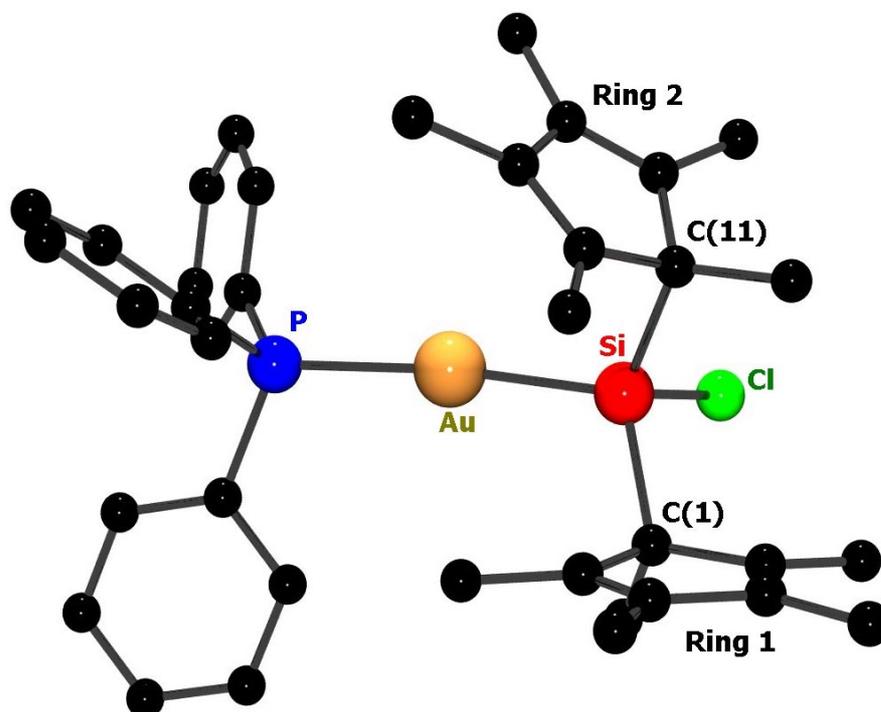
Aus den NMR-Experimenten lässt sich eine Si-P-Kopplungskonstante von 207 Hz ermitteln. Dieser Wert ist für eine  $^1\text{J}_{\text{Si-P}}$ - oder auch für eine  $^2\text{J}_{\text{Si-P}}$ -Kopplung ungewöhnlich hoch. Kopplungen dieser Art betragen normalerweise zwischen 10 und 50 Hz.<sup>20</sup> Kürzlich konnte Tessier am Platin-Komplex **15** belegen, dass eine  $^2\text{J}_{\text{Si-P}}$ -Kopplungskonstante in Komplexen der späten Übergangsmetalle deutlich über 100 Hz betragen kann (Abb. 3.13).<sup>21</sup> Während die cis-Si-P-Kopplung lediglich 14.7 Hz beträgt,

ist die trans-Si-P-Kopplung 166 Hz groß. In der Phosphor-Chemie ist es kein unbekanntes Phänomen, dass eine trans-Kopplung wesentlich größer ist als eine cis-Kopplung.<sup>20</sup> Wie die Kristallstruktur zeigt, liegt in **14** eine trans-Stellung der beiden Liganden am Gold vor, und somit kommt es zu einer großen  $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplungskonstanten (s. Abb. 3.14).



**Abb. 3.13:** *cis*-(2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(H)<sub>2</sub>Si)Pt(H)(PPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **15**.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan können von **14** Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abb. 3.14). In Tabelle 3.1 sind einige ausgewählte Abstände und Winkel zusammengestellt.



**Abb. 3.14:** Kristallstruktur von **14**.<sup>22</sup>

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Au-Si	2.3629(16)	P-Au-Si	171.31(6)
Au-P	2.3574(15)	C(1)-Si-C(11)	117.1(2)
Si-C(1)	1.965(5)	Cl-Si-Au	112.14(7)
Si-C(11)	1.966(5)	Cl-Si-C(1)	105.12(18)
Cp* <sub>(Centroid)</sub> -Au	3.317	Cl-Si-C(11)	99.03(17)
Au-Au	7.904		

**Tab. 3.1 :** Ausgewählte Abstände und Winkel für **14**.

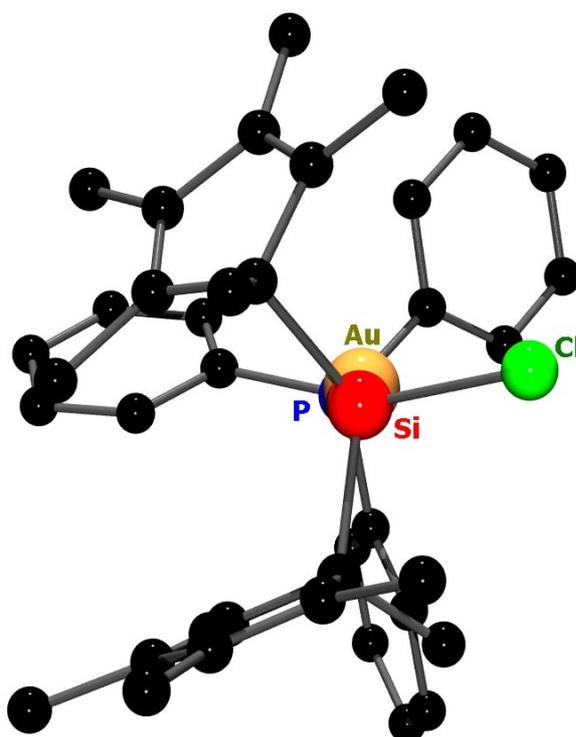
Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Si-Au-P-Einheit ist mit einem Winkel von 171.3° nahezu linear. Eine derartige Anordnung ist für Gold(I)-Verbindungen charakteristisch. Auch der Au-Si- sowie der Au-P-Abstand sind mit je 2.36 Å vergleichbar mit denen in isostrukturellen Komplexen (Tab. 3.2).<sup>19,23</sup>

	<b>14</b>	MePh <sub>2</sub> P-Au-SiPh <sub>3</sub> <b>16</b> <sup>19</sup>	MePh <sub>2</sub> P-Au-Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>17</b> <sup>19</sup>	Me <sub>3</sub> P-Au-SiPh <sub>3</sub> <b>18</b> <sup>23</sup>
Au-Si (Å)	2.3629(16)	2.354(4)	2.356(2)	2.3617(14)
Au-P (Å)	2.3574(15)	2.352(4)	2.350(2)	2.3520(14)
P-Au-Si (°)	171.31(6)	173.6(2)	170.15(9)	178.68(5)

**Tab. 3.2 :** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für Goldsilylverbindungen.

Das Silicium-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch von zwei  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Substituenten, einem Chloratom und einer Au-PPh<sub>3</sub>-Einheit umgeben. Sowohl der Cp\*-Si-Cp\*- als auch der Cl-Si-Au-Winkel ist im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet; die beiden Cl-Si-Cp\*-Winkel hingegen sind gestaucht. Die beiden Cp\*-Liganden am Silicium nehmen wiederum eine abgewinkelte Konformation ein (vgl. Kap. 2). Fällt man ein Lot vom Goldatom auf die Ebene der Cp\*-Ringe, so liegt es für Ring 2 (s. Abb. 3.14) innerhalb des Ringsystems. Der Abstand Au-Cp\*<sub>Centroid</sub> beträgt 3.32 Å und ist somit etwas größer als die Hg-Cp\*<sub>Centroid</sub>-Abstände, die im vorherigen Kapitel diskutiert wurden. Trotzdem kann auch hier von einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System des Ringes und dem Goldatom ausgegangen werden. Wählt man eine Aufsicht auf die Si-Au-P-Einheit, so wird deutlich, dass die Substituenten des Silyl- und des Phophan-Liganden weder eine rein gestaffelte noch eine rein ekliptische

Konformation zueinander einnehmen (Abb. 3.15). Durch diese Anordnung weichen sich die sperrigen Substituenten der beiden Liganden aus. Eine solche Anordnung liegt auch in  $\text{Me}_3\text{PAuSiPh}_3$  **18** vor, sie deutet eine gewisse sterische Wechselwirkung zwischen den Liganden an.<sup>23</sup> Aufgrund des zum Goldatom hin geneigten  $\text{Cp}^*$ -Liganden kommt es zu sterischen Wechselwirkungen mit zwei der Phenylreste am Phosphor. Die Abweichung von der Linearität ist ebenfalls auf van der Waals-Abstoßung in der Peripherie der Liganden zurückzuführen (vgl. Kap. 2).



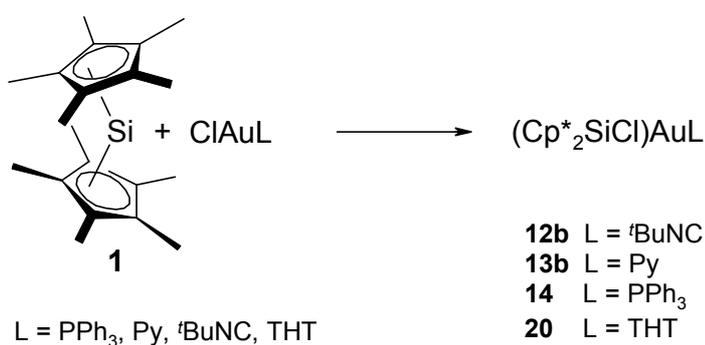
**Abb. 3.15:** Molekülansicht von **14** entlang der Si-Au-P-Einheit.<sup>22</sup>

Insertionsreaktionen von Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen in Au-Cl-Bindungen sind literaturbekannt.<sup>24,25</sup> Die Insertion von Dichlorgermynen in die Au-Cl-Bindung von Triphenylphosphangold(I)chlorid wurde 1995 von Schmidbaur et al. beschrieben (Abb. 3.16). Dabei bildet sich zunächst ein Dimer mit Gold-Gold-Kontakten. Durch Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten Triphenylphosphan erhält man eine monomere Goldgermyl-Verbindung, die drei Triphenylphosphan-Liganden trägt (Abb. 3.16).<sup>24</sup> Die Strukturen der Verbindungen mit einem bzw. drei Phosphan-Liganden sind mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen eindeutig belegt. Die Verbindung mit zwei Phosphan-Liganden konnte lediglich NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden.



zu **14** nun von der Bildung der Insertionsprodukte **12b** sowie **13b** ausgegangen (Abb. 3.18).

Daneben wird eine Umsetzung von **1** mit Tetrahydrothiophengold(I)chlorid durchgeführt. Dabei wird vorsichtig bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von **1** in Toluol (THT)AuCl getropft. Man lässt die Reaktionsmischung anschließend einen Tag bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren, dabei bildet sich **20** als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, thermolabiler Feststoff, der sich bei Temperaturen oberhalb von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowohl im Festkörper als auch in Lösung zersetzt.



**Abb. 3.18:** Umsetzung von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen.

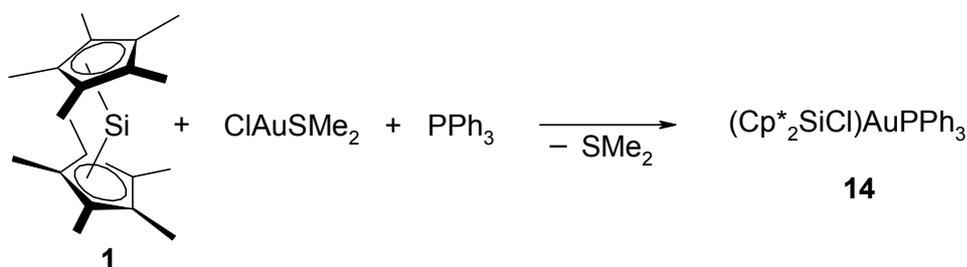
In Tabelle 3.3 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der dargestellten Goldsilyl-Verbindungen aufgeführt. Alle vier Verbindungen können analysenrein erhalten werden.

	<b>12b</b> <sup>16</sup> [ppm]	<b>13b</b> <sup>16</sup> [ppm]	<b>14</b> [ppm]	<b>20</b> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR	1.68 (br) <sup>a</sup>	1.74 (br) <sup>a</sup>	1.94 (br)	1.93 (br) <sup>b</sup>
<sup>1</sup> H-NMR (60 °C)	1.93 (s)	—	1.98 (s)	—
<sup>1</sup> H-NMR (-60 °C)	1.87, 1.92, 1.96, 2.32, 2.54 (6:6:6:6:6 H)	—	1.79, 1.81, 1.90, 2.26, 2.41 (6:6:6:6:6 H)	1.76, 1.78, 1.88, 2.21, 2.35 (6:6:6:6:6 H)
<sup>13</sup> C-NMR	13.5 (br); 134.5 (sbr) <sup>a</sup>	13.6 (br); 65.7, 135.8 (br) <sup>a</sup>	12.93 (br); 135.8 (sbr)	12.3 (br); 135.2 (sbr) <sup>b</sup>
<sup>29</sup> Si-NMR	71.2 <sup>a</sup>	54.3 <sup>a</sup>	77.6	59.0 <sup>b</sup>

Alle Messungen in Toluol-d<sub>8</sub>, außer <sup>a</sup> in CDCl<sub>3</sub> und <sup>b</sup> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**Tab. 3.3:** Ausgewählte NMR-Daten der dargestellten Goldsilyl-Verbindungen.

Setzt man bei tiefen Temperaturen  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  mit **1** um, so färbt sich die vorher gelbe Lösung bei ca.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  rot. Insbesondere die starke Rotfärbung der Lösung deutet darauf hin, dass sich hierbei ein ähnlicher Komplex wie bei der bereits von Möhrke durchgeführten Reaktion<sup>16</sup> von **1** mit  $\text{ClAu}(\text{CO})$  bildet. Ebenso wie  $\text{CO}$  ist  $\text{SMe}_2$  flüchtig und entweicht aus der Reaktionslösung. Der sich bildende Komplex ist bei dieser Temperatur instabil, sodass Zersetzung eintritt. Wird  $\text{Me}_2\text{SAuCl}$  mit einer Lösung aus **1** und  $\text{PPh}_3$  in Toluol versetzt, so bildet sich **14** (Abb. 3.19). Vermutlich kommt es hierbei jedoch zunächst durch Ligandenaustausch zur Bildung  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ , welches dann mit **1** reagiert. Gibt man  $\text{PPh}_3$  zu einem späteren Zeitpunkt zu, so werden neben **14** hauptsächlich Zersetzungsprodukte erhalten.



**Abb. 3.19:** Umsetzung von **1** mit  $\text{ClAuSMe}_2$  bei Anwesenheit von  $\text{PPh}_3$ .

### Zur Struktur des Komplexes $\text{Cp}^*_2\text{SiAuCl}$

Nach den bisher erhaltenen Ergebnissen ist anzunehmen, dass die von Möhrke vorgeschlagene Struktur für den ligandenfreien Gold(I)silyl-Komplex **11a** falsch ist. Es ist vielmehr auch hier von einer Insertionsreaktion des Decamethylsilicocens **1** in die Au-Cl-Bindung auszugehen. Um exaktere Aussagen treffen zu können, wird diese Reaktion erneut untersucht.

Unter  $\text{CO}$ -Atmosphäre wird bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  der Carbonylkomplex  $\text{ClAu}(\text{CO})$  in  $\text{Toluol-d}_8$  vorgelegt. Zu dieser Suspension wird langsam eine auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung aus **1** in  $\text{Toluol-d}_8$  getropft. Es bildet sich sofort eine rote Lösung, an der möglichst schnell Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt werden müssen, da eine schnelle Zersetzung eintritt. Schon ab  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  treten vermehrt Signale auf, die auf Zersetzungsprodukte hindeuten.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen ergeben Signale für zwei unterschiedliche  $\text{Cp}^*$ -Substituenten. Anhand der Tieftemperatur-Untersuchungen kann eindeutig belegt werden, dass es sich dabei um zwei Sorten von  $\eta^1$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Ringen handelt

(jede Methylgruppe ergibt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen ein Signal). Die Sigmatropie eines der  $\text{Cp}^*$ -Liganden ist deutlich stärker gehindert als die des anderen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  treten drei Signale im Bereich zwischen 50 und 60 ppm auf. Eines dieser Signale ist deutlich verbreitert und entspricht den beiden allylischen Ringkohlenstoffatomen. Die anderen beiden Signale weisen auf eine  $\pi$ -Wechselwirkung vinylischer Ringkohlenstoffatome hin. Dies lässt auf eine  $\eta^2$ -Anbindung eines der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten an das Goldatom schließen. Die Wechselwirkung zum Gold hat einen Hochfeldshift der beiden C-Atome zur Folge. Ein ähnliches Signalmuster tritt für den im Verlaufe dieser Arbeit noch zu diskutierenden Nickel-Komplex auf, in dem eine  $\eta^2$ -Anbindung eines der  $\text{Cp}^*$ -Liganden strukturell belegt ist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal liegt bei 53.6 ppm und somit in einem Bereich, wie er für  $\text{ÜM}$ -Silyl-Verbindungen typisch ist.<sup>27</sup>

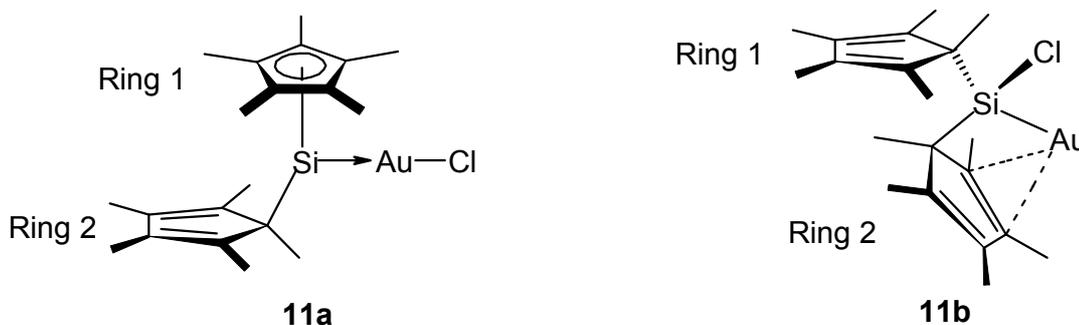
Die Ergebnisse der NMR-Messungen sind in Tabelle 3.4 den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen von Möhrke<sup>16</sup> (**11a**) gegenübergestellt.

	<b>11b</b> <sup>a</sup> [ppm]	<b>11a</b> <sup>b,16</sup> [ppm]
$^1\text{H}$ -NMR <sup>c</sup> (ca. RT $^\circ\text{C}$ )	1.72 (br, 15 H, Ring 1) 1.11, 2.40 (br, 3:12 H, Ring 2) + Zersetzung	1.98 (s, 15 H, Ring 1) 1.25, 1.74, 1.79 (s, 3:6:6 H, Ring 2)
$^1\text{H}$ -NMR (-60 $^\circ\text{C}$ )	1.31, 1.58, 1.66, 1.70, 1.75, 1.78, 1.84, 1.87, 2.09, 2.51 (s, je 3 H, Ring 1 + 2)	
$^{13}\text{C}$ -NMR <sup>c</sup> (ca. RT $^\circ\text{C}$ )	12.7 u. 136.9 (br, Ring 1 + 2) + Zersetzung	13.7 u. 127.4 (s, Ring 1) 11.6, 14.6, 21.1, 59.2, 135.0, 136.5 (alle br, Ring 2)
$^{13}\text{C}$ -NMR (-40 $^\circ\text{C}$ )	11.30, 11.61, 11.78, 11.82, 12.41, 12.91, 14.36, 15.83, 17.48, 22.05 51.57 (br), 55.49, 58.94 134.04, 136.10, 136.24, 136.78, 138.16, 138.26 (Ring 1 + 2)	
$^{29}\text{Si}$ -NMR	53.6	82.8

Vermessen in <sup>a</sup> Toluol- $d_8$ , <sup>b</sup>  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>c</sup> daneben treten Signale für die Zersetzungsprodukte  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{Cp}^*_2$  auf.

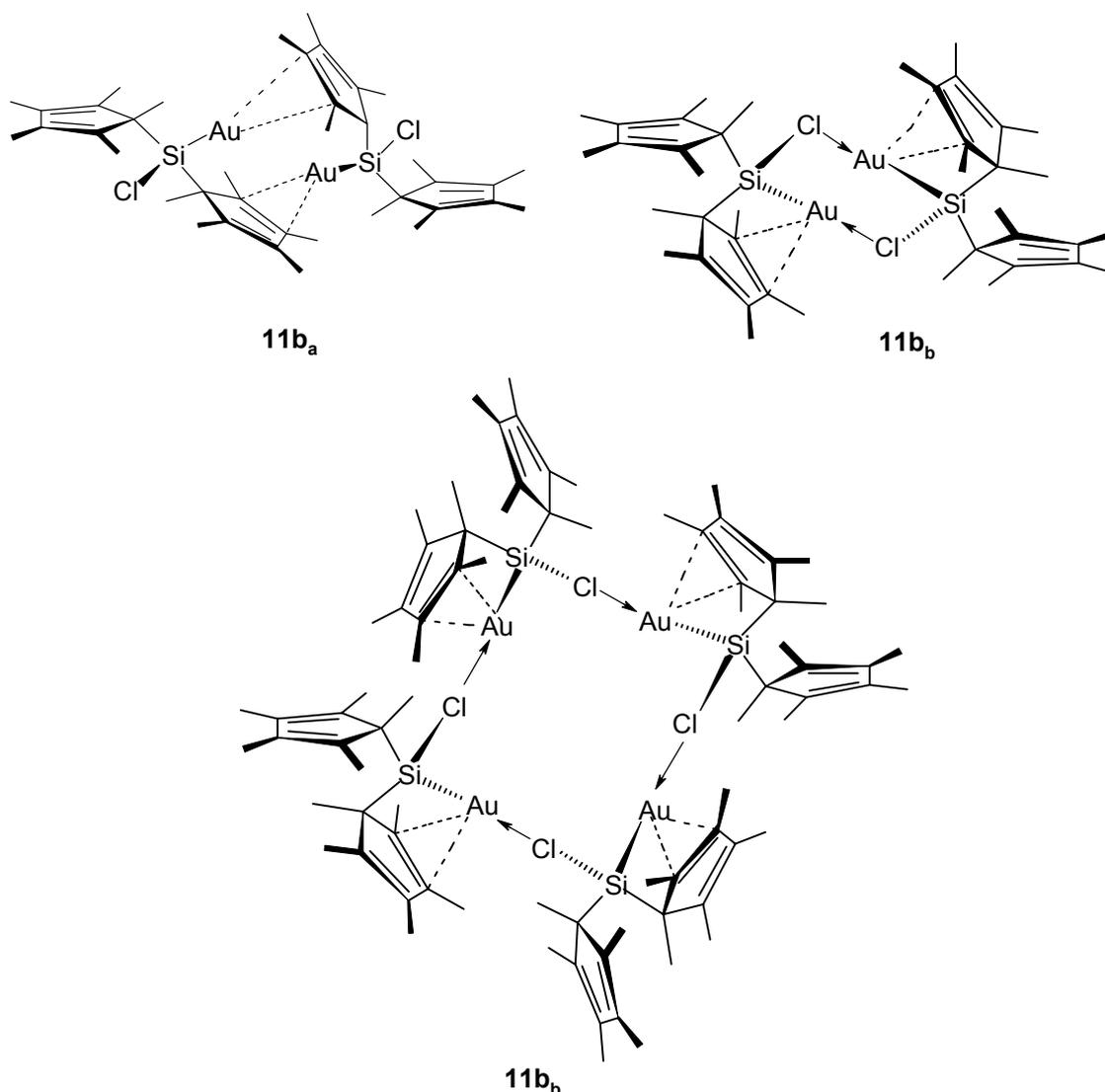
**Tab. 3.4:** NMR-spektroskopische Daten nach Umsetzung von **1** mit  $\text{ClAu}(\text{CO})$ .

Möhrke erhält in seinen NMR-Spektren ebenfalls eindeutige Hinweise auf unterschiedlich angebundene Cp\*-Liganden. Er postuliert jedoch eine  $\eta^5$ -Anbindung des einen und eine  $\eta^1$ -Anbindung des anderen Ringes (**11a**) (Abb. 3.20). Dies kann aufgrund der im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Tieftemperatur-NMR-Messungen eindeutig widerlegt werden. Die NMR-Daten belegen, dass zwei  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Liganden vorliegen. Einer der beiden Ringe bildet eine  $\eta^2$ -Anbindung zum Goldzentrum aus. Sollte die Verbindung als Monomer vorliegen, wird die in Abbildung 3.20 gezeigte Struktur **11b** vorgeschlagen (vgl. a. Nickelkomplex Abschnitt 3.2.2). Das Goldzentrum ist in **11b** relativ frei zugänglich und wäre in diesem Fall gut angreifbar. Die hohe Reaktivität der Lösungen von **11b** könnte als Beleg dafür gewertet werden, dass **11b** monomer vorliegt.



**Abb. 3.20:** Strukturvorschläge für **11** als Monomer.

Es wird jedoch vermutet, dass **11b** nicht monomer, sondern eher dimer oder oligomer vorliegt. So könnte auch anstelle der intramolekularen  $\pi$ -Wechselwirkung eines der beiden Cp\*-Substituenten eine intermolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung vorliegen (**11b<sub>a</sub>**). Des Weiteren sind auch intermolekulare Cl-Au-Wechselwirkungen bei linearer Si-Au-Cl-Anordnung denkbar (**11b<sub>b</sub>**) (Abb. 3.21). In beiden Fällen sollte es sich immer noch um hochreaktive Komplexe handeln. Neben den soeben beschriebenen Wechselwirkungen könnten sich auch Gold-Gold-Bindungen ausbilden. Solche Gold-Gold-Kontakte tragen häufig signifikant zur Stabilität multinuklearer Gold-Komplexe bei.<sup>28a</sup>



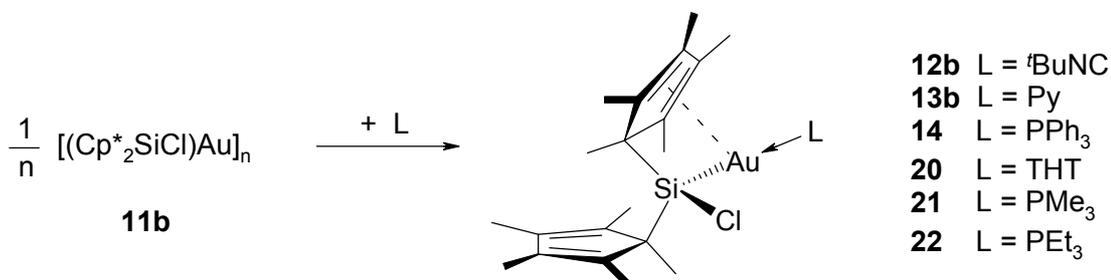
**Abb. 3.21:** Weitere Strukturvorschläge für **11b**.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Struktur von **11b** letztendlich nicht genau aufgeklärt werden kann, der von Möhrke<sup>16</sup> postulierte Strukturvorschlag **11a** jedoch definitiv falsch ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für **11b** daher die allgemeine Summenformel  $[(Cp^*_2SiCl)Au]_n$  verwendet werden.

Es sollte nun möglich sein, durch Zugabe von Donoren Verbindung **11b** zu stabilisieren. Bei Zugabe von Basen zu roten Lösungen von **11b** findet ein Farbumschlag nach gelb statt. Werden bei tiefer Temperatur die Basen Pyridin, <sup>t</sup>BuNC, THT oder PPh<sub>3</sub> zugegeben, so bilden sich in nahezu quantitativen Ausbeuten die bereits bekannten Verbindungen **12b**, **13b**, **14** sowie **20** (Abb. 3.22).

Auch bis dahin unbekannte Verbindungen können mittels dieser Syntheseroute dargestellt werden. So können durch Zugabe der Donoren PMe<sub>3</sub> bzw. PEt<sub>3</sub> zu **11b** die

Verbindungen **21** bzw. **22** isoliert werden (Abb. 3.22). Bei den Verbindungen **21** und **22** handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche, hellgelbe Feststoffe. Sie sind in unpolaren Solventien gut löslich. Bei tiefen Temperaturen lassen sie sich sowohl in Substanz als auch in Lösung für einige Tage unzersetzt lagern.



**Abb. 3.22:** Umsetzung von **11b** mit unterschiedlichen Basen.

In Tabelle 3.5 sind ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **14**, **21** und **22** vergleichend aufgelistet.

	<b>21</b> [ppm]	<b>22</b> [ppm]	<b>14</b> [ppm]
<sup>1</sup> H-NMR	1.96 (br, 30 H, Cp*)	1.93 (br, 30 H, Cp*)	1.94 (br, 30H, Cp*)
<sup>13</sup> C-NMR	11.66 (br), 137 (sbr) (Cp*)	14.08 (br), 136.8 (sbr) (Cp*)	12.93 (br), 135.8 (sbr) (Cp*)
<sup>29</sup> Si-NMR	80.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>Si-P</sub> = 228 Hz)	84.5 (d, <sup>1</sup> J <sub>Si-P</sub> = 221 Hz)	77.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>Si-P</sub> = 207 Hz)
<sup>31</sup> P-NMR	25.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-Si</sub> = 228 Hz)	35.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-Si</sub> = 221 Hz)	55.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-Si</sub> = 207 Hz)

Vermessen in Toluol-d<sub>8</sub> bei RT.

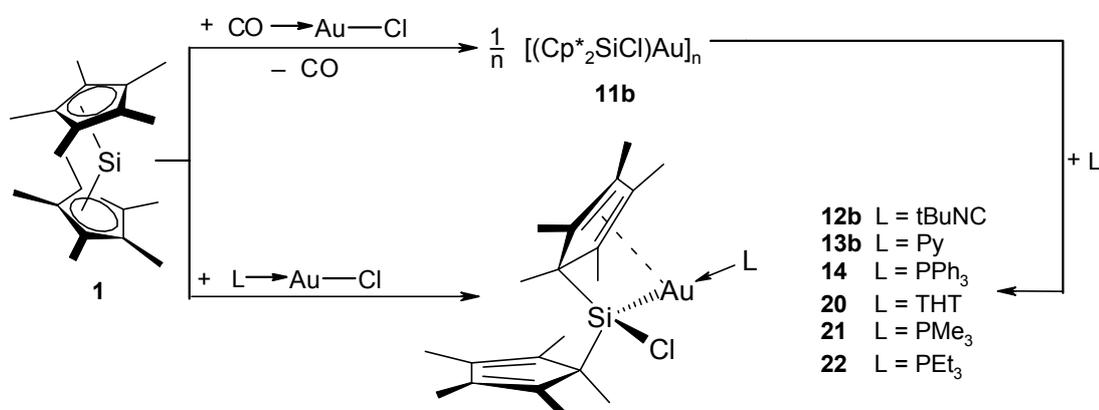
**Tab. 3.5:** Ausgewählte NMR-Daten der Goldsilylphosphan-Komplexe.

Ebenso wie die anderen dargestellten Goldsilylverbindungen zeigen **21** und **22** in Lösung ein eingeschränktes dynamisches Verhalten. Die Cp\*-Liganden unterliegen einer gehinderten sigmatropen Umlagerung. Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Experiment werden für die Cp\*-Liganden sowohl in **21** als auch in **22** verbreiterte Signale erhalten. Anhand der Integralverhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann eindeutig nachgewiesen werden, dass jeweils nur ein Phosphan-Ligand an das Goldatom koordiniert, auch wenn ein Überschuss an Phosphan eingesetzt wird. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Schmidbaur (s. Abb. 3.16).<sup>24</sup> Eine schwache Wechselwirkung des π-Systems eines der Cp\*-Liganden mit dem Goldzentrum (s. Abb.

3.22) könnte der Grund dafür sein, dass das Goldzentrum bereits koordinativ abgesättigt ist (vgl. Molekülstruktur **14**), so dass lediglich ein Phosphan-Ligand in trans-Position koordiniert. Die trans-Stellung wird durch die hohen  $^2J_{\text{Si-P}}$ -Kopplungskonstanten von über 200 Hz belegt. Die Kopplungskonstante nimmt in der Reihe  $\text{PPh}_3 < \text{PEt}_3 < \text{PMe}_3$  zu. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Silyl- und dem Phosphan-Liganden geringer werden. Dadurch kann sich die Si-Au-P-Einheit der Linearität und somit der idealen trans-Stellung annähern. Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen liegen in den zu erwartenden Bereichen.

Bei den massenspektrometrischen Messungen an **21** werden wie im Falle von **14** lediglich kleine Molekülfragmente wie  $\text{Cp}^*\text{Si}^+$  und  $\text{Cp}^*\text{H}^+$  nachgewiesen. Messungen an **22** führen zwar nicht zur Detektion des Molekülions, allerdings werden Fragmente detektiert, die das Vorliegen von **22** belegen. So treten Fragmente der Masse 530  $[(\text{Cp}^*_2\text{SiCl})\text{Au}^+]$  und 513  $[(\text{Cp}^*\text{SiCl})\text{AuPEt}_3^+]$  auf, welche den Fluchtgruppencharakter sowohl des Phosphanliganden als auch der  $\text{Cp}^*$ -Gruppe verdeutlichen. Das Silylfragment  $[(\text{Cp}^*_2\text{SiCl})^+]$  bildet mit  $m/z = 334$  den Basispeak. Ein weiteres Signal tritt mit  $m/z = 315$  für das  $[\text{AuPEt}_3^+]$ -Fragment auf.

Die hier aufgeführten Ergebnisse lassen auf den in Abbildung 3.23 gezeigten Reaktionsverlauf schließen. Mittels der Kristallstruktur von **14** wird eindeutig belegt, dass es sich um Insertionsreaktionen in die Gold-Chlor-Bindung handelt. Anhand von Tieftemperatur-Untersuchungen konnten weitere Daten für den donorfreien Gold(I)-silyl-Komplex **11b** erhalten werden, allerdings kann die Struktur von **11b** letztendlich nicht eindeutig aufgeklärt werden.



**Abb. 3.23:** Umsetzung von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen.

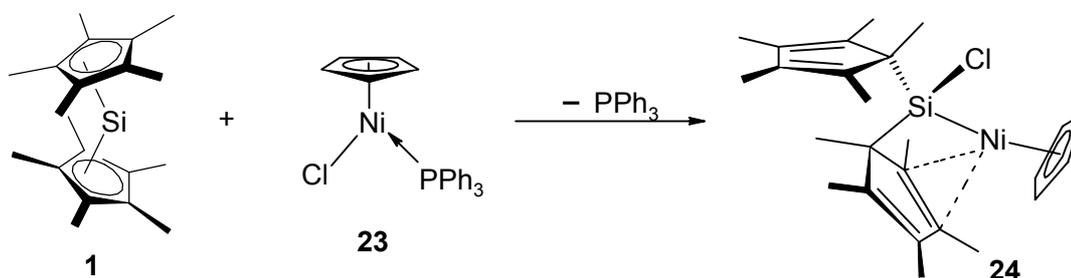
### 3.2.2 Umsetzungen von **1** mit Nickel-Komplexen

Palladium- und Platin-Komplexe dienen als vielseitige Katalysatoren bei Transformationsreaktionen von Organosilyl-Verbindungen.<sup>1</sup> Hingegen ist der Gebrauch von Nickel-Komplexen als Katalysatoren die Ausnahme.<sup>29</sup> Das Verstehen von Struktur und Reaktivität von Nickelsilyl-Spezies ist in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung.

Wie in den Abbildungen 3.4 bis 3.6 gezeigt, werden durch Umsetzung von nukleophilen Silylenen mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  Ni(0)-Silylen-Komplexe erhalten. Die Reaktion von **1** mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  hingegen führt zur Zersetzung von **1**.<sup>13</sup> Setzt man **1** mit  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  um, so findet zunächst keine Reaktion statt. Erst bei höheren Temperaturen tritt auch hier Zersetzung von **1** ein. Die Reaktion von  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  mit **1** führt zu einem Produktgemisch. Aufgrund der hohen Reaktivität kann keines der Produkte näher charakterisiert werden.

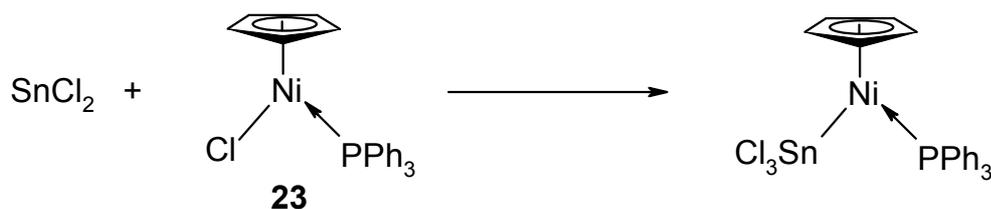
Setzt man **1** mit  $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$  **23** um, so bildet sich das Insertionsprodukt **24** (Abb. 3.24). Dabei wird eine Mischung der beiden Substanzen in Toluol aufgenommen und die erhaltene rote Lösung drei Tage bei RT gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der rote Rückstand in Hexan aufgenommen. Aufgrund der wesentlich höheren Löslichkeit in Hexan kann **24** bei tiefen Temperaturen vom Triphenylphosphan abgetrennt werden.

Bei **24** handelt es sich um eine erstaunlich luft- und wasserstabile Verbindung, die sich in unpolaren Solventien sehr gut löst. Bei einer Temperatur von 96 °C schmilzt **24** unzersetzt. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, dass **24** in Lösung als Monomer vorliegt.



**Abb. 3.24:** Darstellung von **24**.

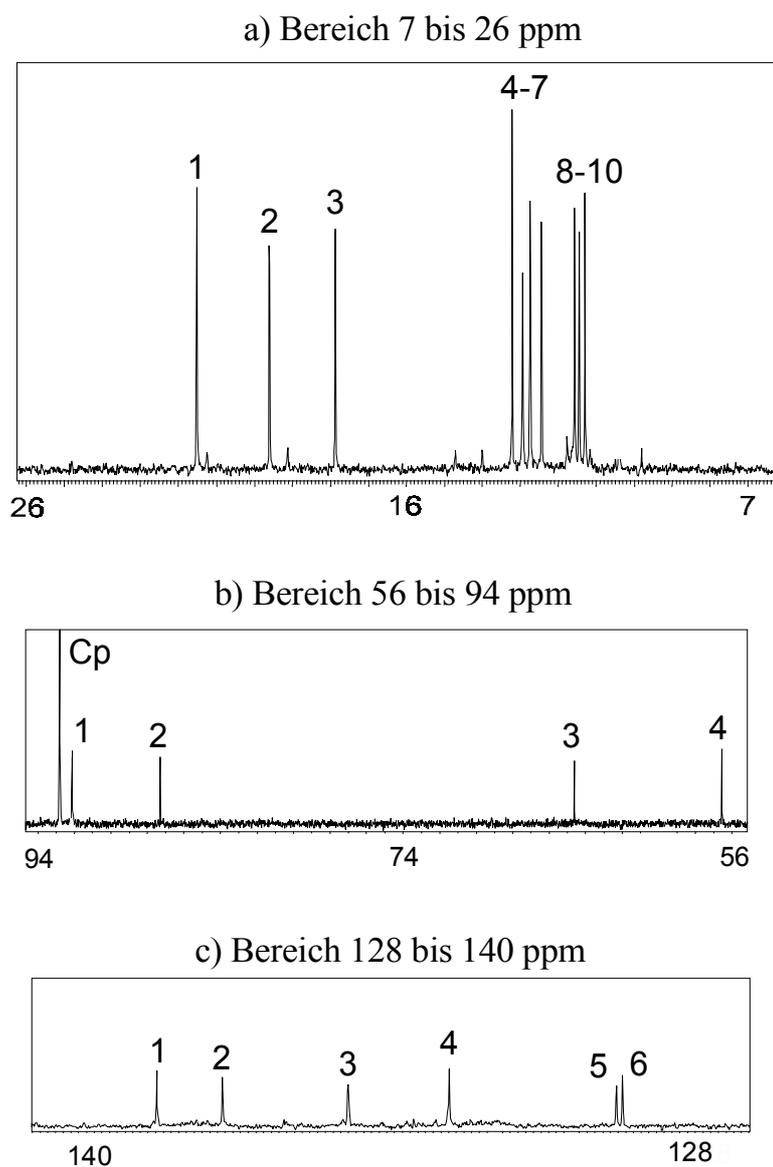
Eine ähnliche Reaktion ist für  $\text{SnCl}_2$  schon seit 1970 literaturbekannt. Glockling et al. publizierten die Insertion von Dichlorstannylen in die Ni-Cl-Bindung von **23** (Abb. 3.25).<sup>30</sup>



**Abb. 3.25:** Insertionsreaktion von  $\text{SnCl}_2$  in die  $\text{Ni-Cl}$ -Bindung von **23**.

Mit Verbindung **24** wird erstmals eine Übergangmetallsilylverbindung vorgestellt, die  $\sigma$ -gebundene Si-ständige  $\text{Cp}^*$ -Liganden trägt und in Lösung keinerlei Dynamik aufweist. Die Struktur von **24** kann eindeutig anhand der Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **24** werden schon bei Raumtemperatur zehn Signale für die Methyl-Gruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden erhalten. Hieran wird deutlich, dass die beiden  $\text{Cp}^*$ -Ringe unterschiedlich gebunden sind und keinen dynamischen Prozessen unterliegen. Selbst bei  $+100\text{ }^\circ\text{C}$  tritt keine Verbreiterung der Signale auf. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt diesen Befund (Abb. 3.26): Im Bereich von 11 bis 22 ppm werden zehn Signale detektiert (Abb. 3.26a); für jede der Methyl-Gruppen der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten wird ein Signal erhalten. Als besonders informativ erweisen sich die Signale für die ringständigen C-Atome. Zwischen 125 und 145 ppm werden lediglich sechs der acht vinyllischen Ringkohlenstoffatome in eindeutig vinyllischer Stellung detektiert (Abb. 3.26c). Die Signale der beiden anderen vinyllischen Ringkohlenstoffatome erscheinen bei 87.3 und 92.1 ppm; durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Nickelatom werden diese Signale zu hohem Feld verschoben. Zwei weitere Signale (56.6 und 64.6 ppm) sind den beiden allyllischen Ringkohlenstoffatomen zuzuordnen (Abb. 3.26b). Die Verschiebung im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Experiment liegt mit 8.6 ppm im erwarteten Bereich.

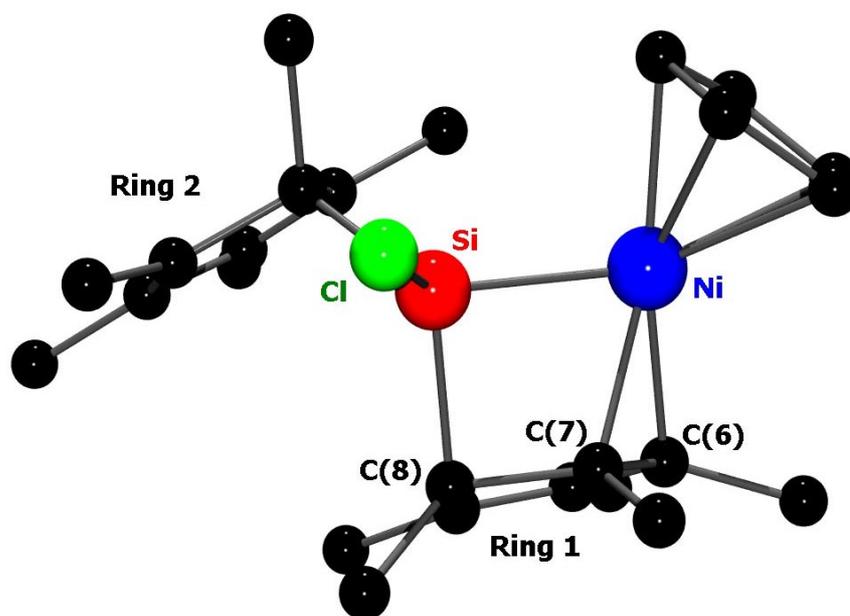
Im Massenspektrum bildet der Molekülionenpeak ( $m/z = 456$ ) den Basispeak, ein weiterer Beleg für die Stabilität von **24**.



**Abb. 3.26:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **24** bei RT.

Durch Abkühlen einer heißen Lösung von **24** in Acetonitril werden für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Verbindung **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Der Ni-Si-Abstand beträgt 2.20 Å. Dieser Wert stimmt mit den Werten anderer Nickelsilyl-Verbindungen überein.<sup>4c,31</sup> Ebenso liegen die Si-C-Abstände (1.91 bzw. 1.92 Å) sowie der Si-Cl-Abstand (2.12 Å) im üblichen Bereich. Der Cp\*-Si-Cp\*-Winkel ist im Vergleich zum Tetraederwinkel aufgeweitet (122.3°), während der Ni-Si-Cl-Winkel leicht gestaucht ist (107.7°).



**Abb. 3.27:** Kristallstruktur von **24**.<sup>22</sup>

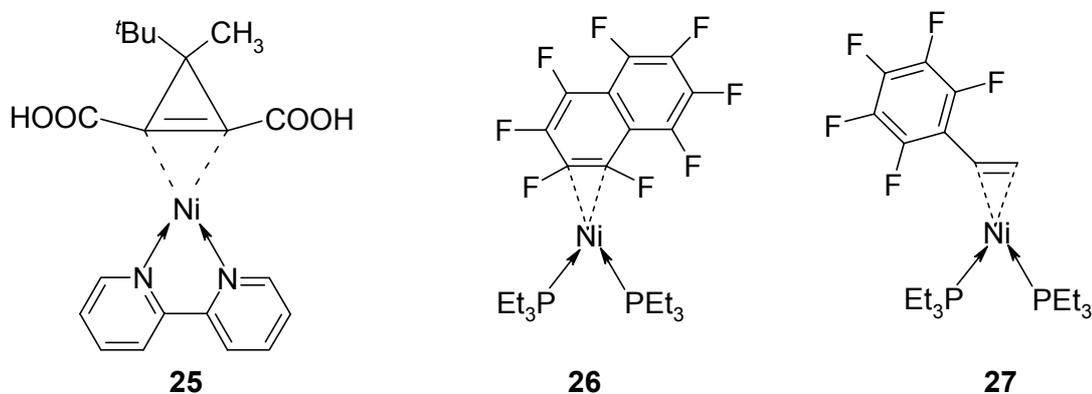
Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
Ni-Si	2.2023(13)	Cl-Si-Ni	107.28(7)
Si-Cl	2.1175(16)	C(8)-Si-C(16)	122.3(2)
Si-C(8)	1.905(4)	C(8)-Si-Ni	89.68(15)
Si-C(16)	1.924(5)	Si-Ni-C(7)	68.45(15)
Ni-C(6)	2.057(4)	Ni-C(7)-C(8)	107.8(3)
Ni-C(7)	2.032(4)	C(7)-C(8)-Si	86.8(3)
Ni-C <sub>cp</sub> (mittel)	2.12	Ebene-C(11)	22.9
C(6)-C(7)	1.410(5)	Ebene-C(12)	26.4
C(9)-C(10)	1.347(6)	Ebene-C(13)	36.8

**Tab. 3.6 :** Ausgewählte Abstände und Winkel für **24**.

Besonders hervorzuheben ist die an **24** eindeutig belegte intramolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung eines  $\sigma$ -gebundenen, Si-ständigen Cp\*-Ringes mit einem weiteren Metallatom. Die Ni-C-Abstände zwischen C(6) und C(7) und dem Nickelatom liegen mit 2.06 bzw. 2.03 Å deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Die Ni-C-Abstände zum Cp-Liganden betragen im Mittel 2.12 Å. Auch die Aufweitung der Bindung zwischen C(6) und C(7) auf 1.41 Å belegt deutlich die  $\eta^2$ -Anbindung des Cp\*-

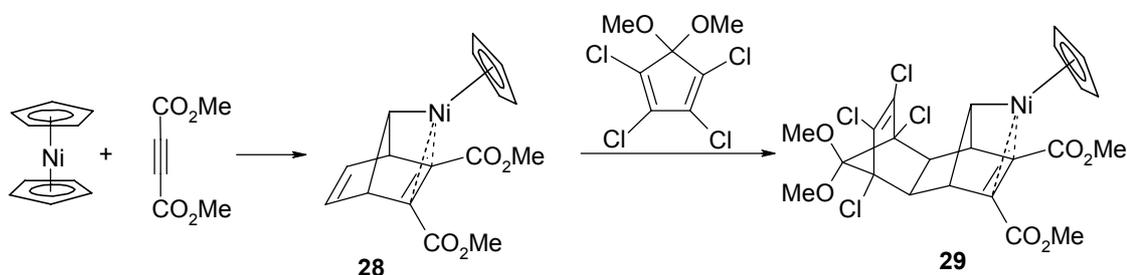
Liganden an das Nickelatom; die Länge der zweiten Doppelbindung des Cp\*-Ringes beträgt 1.35 Å.

$\pi$ -Komplexe des Nickels sind nicht ungewöhnlich. In den meisten Fällen handelt es sich dabei wie beim  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  um  $\text{Ni}(0)$ -Verbindungen. Auch bei den in Abbildung 3.28 gezeigten Komplexen handelt es sich um Nickel(0)-Komplexe.<sup>32</sup> Die Abstände zu den an der  $\pi$ -Bindung beteiligten C-Atomen liegen zwischen 1.90 und 1.99 Å. In allen Verbindungen ist, wie auch in **24**, eine Aufweitung der Doppelbindung festzustellen (1.44 Å in **25**; 1.44 Å in **26**; 1.42 Å in **27**).



**Abb. 3.28:**  $\text{Ni}(0)$ - $\pi$ -Komplexe.

Einen Nickel(II)-Komplex, der über eine intramolekulare  $\pi$ -Koordination einer Doppelbindung verfügt, erhielten Dahl et al. durch eine Diels-Alder-Reaktion von Nickelocen und Acetylendicarbonsäuredimethylester.<sup>33</sup> Wird **28** in einer weiteren Diels-Alder-Reaktion mit 1,1-Dimethoxy-2,3,4,5-tetrachlorcyclopentadien umgesetzt, so erhält man **29** (Abb. 3.29).<sup>34</sup>



**Abb. 3.29:** Darstellung von Nickel(II)- $\pi$ -Komplexen.

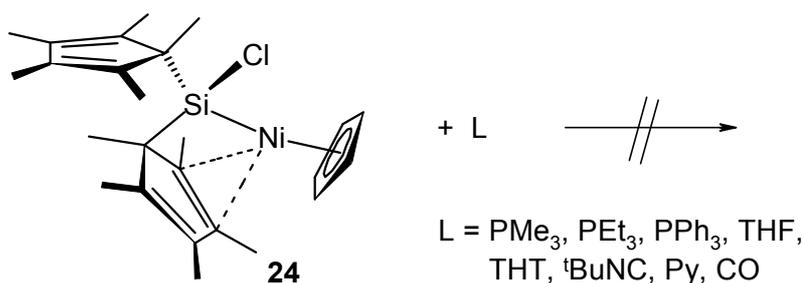
In den Komplexen **28** und **29** findet man für die an der  $\pi$ -Bindung beteiligten C-Atome Ni-C-Abstände um 1.97 Å. Daneben tritt auch hier eine Aufweitung der

entsprechenden Doppelbindung (1.45 Å in **28**; 1.43 Å in **29**) auf. Der Ni-Cp-Abstand ist in den Komplexen **24**, **28** und **29** nahezu identisch.<sup>33,34</sup>

Die starke  $\pi$ -Wechselwirkung in **24** hat eine Konformationsänderung des Cp\*-Ringes zur Folge. Während normalerweise die fünf Ringkohlenstoffatome sowie die vier Methylgruppen der vinylicen Ringkohlenstoffatome eine Ebene bilden, tritt in Ring 1 eine leichte Verzerrung des Ringes auf (s. Abb. 3.27). Die beiden Methylgruppen an C(6) und C(7) sind mit 22.9 bzw. 26.4° beträchtlich aus der Ringebene abgewinkelt. Die Methylgruppe am allylicen Ringkohlenstoffatom C(8) steht im Vergleich mit einem Winkel von 36.8° zu der Ebene. Ein vergleichbares Bild findet sich in **26** (s. Abb. 3.28), dort sind die entsprechenden Fluoratome aus der Ebene des Naphthalin-Systems abgewinkelt.<sup>32b</sup>

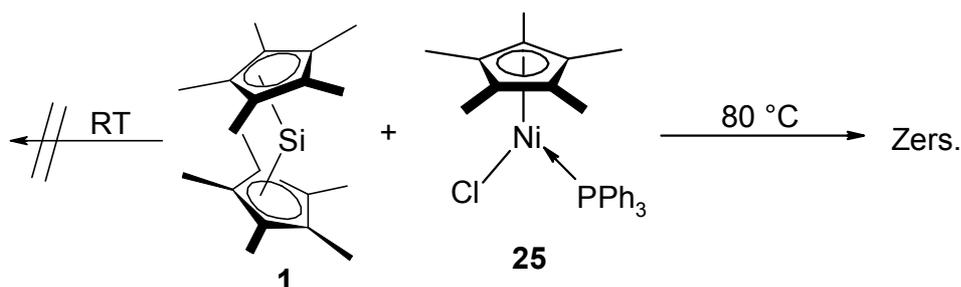
Zum ersten Mal kann an **24** sowohl in Lösung als auch im Festkörper belegt werden, dass eine intramolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung eines  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Liganden zu einem weiteren Metallzentrum möglich ist. Hierdurch wird die in Kapitel 2 aufgestellte These, dass solche Wechselwirkungen sowohl die Stabilität einer Verbindung beeinflussen als auch das Vorliegen als Monomer bewirken können, bestätigt.

Die Stabilität der  $\pi$ -Bindung wird durch die Ergebnisse der Ligandenaustauschversuche unterstrichen. Die für Monoolefinkomplexe typische Liganden-Substitutionsreaktion wird nicht beobachtet.<sup>35</sup> Die Zugabe anderer Donoren führt nicht zur Aufhebung der  $\pi$ -Wechselwirkung (Abb. 3.30).



**Abb. 3.30:** Ligandenaustauschversuche an **24**.

Setzt man **1** mit dem zu **23** analogen Cp\*-Ni-Komplex **25** um, so kommt es bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion. Bei Temperaturen ab 80 °C setzt eine langsame Zersetzung ein (Abb. 3.31). Es ist anzunehmen, dass das Nickel-Zentrum durch den sperrigeren Cp\*-Liganden vor einem nukleophilen Angriff von **1** abgeschirmt wird. Bei höheren Temperaturen findet eine Zersetzung der beiden Edukte statt.

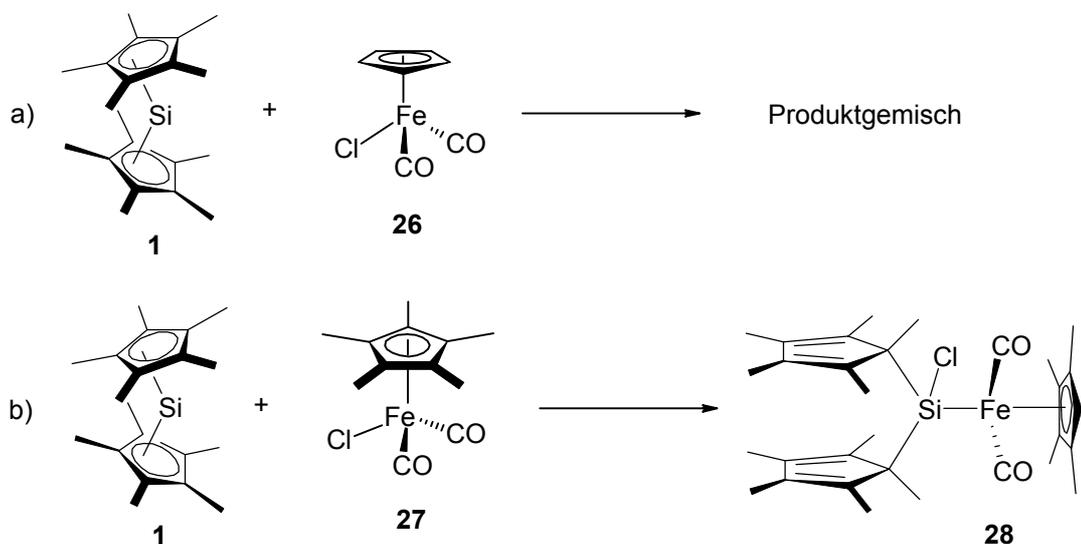


**Abb. 3.31:** Umsetzung von **1** mit **25**.

### 3.2.3 Umsetzungen mit weiteren Übergangsmetall-Komplexen

Die bisher beschriebenen Ergebnisse belegen, dass **1** bei Reaktionen mit ÜM-Verbindungen *nicht*, wie die anderen nukleophilen Silylene, zu Verdrängungsreaktionen, sondern zu Insertionsreaktionen neigt. Bevorzugt werden dabei Insertionen in ÜM-Halogen-Bindungen. Um einen nukleophilen Angriff von **1** zu ermöglichen, sollte das Metallzentrum von möglichst kleinen Liganden umgeben sein.

Setzt man **1** mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  **26** um, so kommt es schon bei tiefen Temperaturen zu einer Reaktion (Abb. 3.32a). Es bildet sich dabei ein Produktgemisch. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei 90.8 und 94.7 ppm beobachtet. Beide Verschiebungen deuten auf die Bildung einer Si-Fe-Bindung und somit auf eine Insertion von **1** in die Fe-Cl-Bindung hin. Genauere Aussagen über die sich bildenden Produkte können nicht gemacht werden, da es bei Isolierungsversuchen jeweils zur Zersetzung kommt.



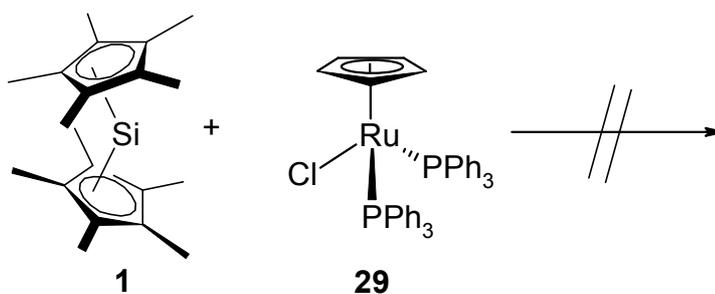
**Abb. 3.32:** Umsetzung von **1** mit Eisen-Komplexen.

Bei der Umsetzung mit dem entsprechenden Cp\*-Komplex **27** erhält man einen hochreaktiven, roten Feststoff, der sich selbst bei tiefen Temperaturen sowohl in Lösung als auch in Substanz nach nur wenigen Stunden zersetzt (Abb. 3.32b).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man 4 Signale, ein scharfes Signal bei 1.27 ppm und drei leicht verbreiterte Signale bei 1.47, 1.86 und 2.22 ppm. Das Integralverhältnis des scharfen Signals zu den verbreiterten Signalen beträgt 1:2. Dieses deutet auf zwei  $\sigma$ -gebundene Cp\*-Liganden am Silicium und einen Fe-ständigen  $\eta^5$ -gebundenen Cp\*-Liganden hin. Dieser Befund wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment unterstrichen: Man findet drei verbreiterte Signale für die beiden Si-ständigen Cp\*-Liganden; für die C-Atome der Methylgruppen wird ein verbreitertes Signal bei 12 ppm erhalten; die Ringkohlenstoffatome ergeben zwei verbreiterte Resonanzsignale bei 64 ppm für die allylischen und bei 136 ppm für die vinyllischen C-Atome. Für den Fe-ständigen Cp\*-Liganden hingegen erhält man zwei scharfe Signale bei 10.1 und 97.2 ppm. Daneben tritt ein Signal bei 218.6 ppm auf, welches Carbonylkohlenstoffatomen entspricht. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Signal bei 92.5 ppm in einem Bereich, wie er für  $\text{ÜM}$ -Silyl-Verbindungen typisch ist.<sup>4c</sup>

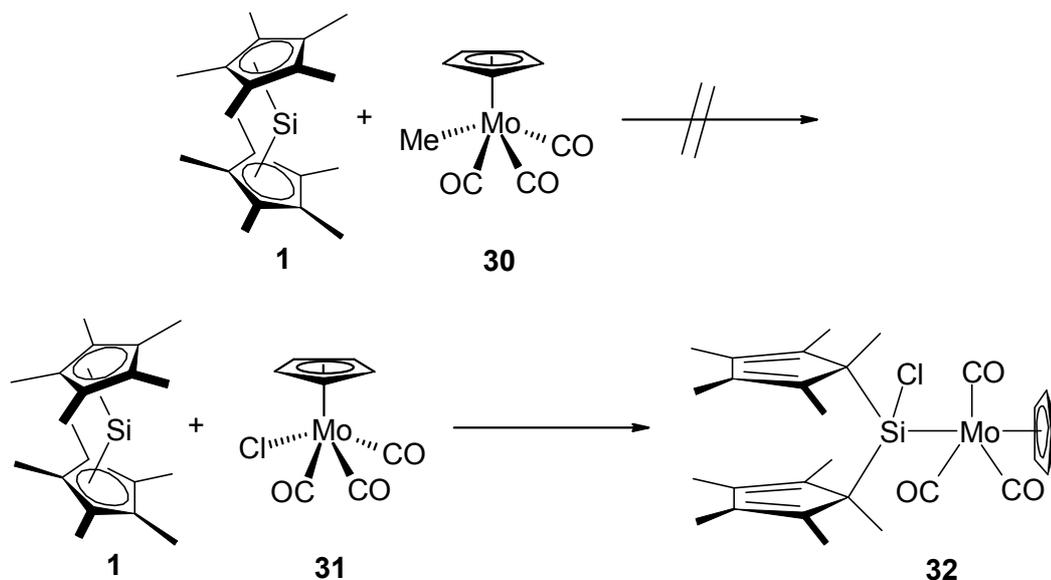
Diese Ergebnisse deuten auf eine Insertionsreaktion in die Fe-Cl-Bindung von **27** hin. Es gibt keine Hinweise, die auf eine  $\pi$ -Wechselwirkung eines der beiden Cp\*-Liganden mit dem Eisenatom und eine damit verbundene Verdrängung von CO-Liganden hindeuten. Somit wird für die Reaktion von **1** mit **27** die Bildung von **28** postuliert (s. Abb. 3.32b).

Setzt man **1** mit  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$  **29** um, so kommt es selbst bei höheren Temperaturen zu keiner Reaktion (s. Abb. 3.33). Die sperrigen Phosphan-Liganden schirmen vermutlich das Übergangsmetallzentrum gegen einen nukleophilen Angriff von **1** ab.



**Abb. 3.33:** Umsetzung von **1** mit **29**.

Bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$  **30** findet selbst bei höheren Temperaturen keine Reaktion statt. Verwendet man den zu **30** analogen Komplex **31** mit Chloro-Liganden anstelle der Methylgruppe, so kommt es schon bei tiefen Temperaturen zu einer Reaktion (Abb. 3.34). Die ursprünglich gelbe Lösung verfärbt sich rot. Es ist jedoch nicht möglich, **32** zu isolieren; schon beim Einengen der Lösung tritt Zersetzung ein.

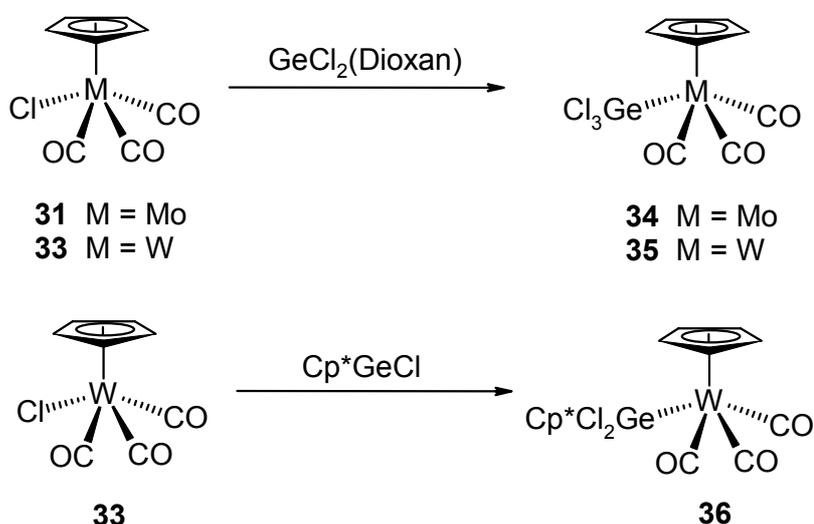


**Abb. 3.34:** Umsetzungen von **1** mit Molybdän-Komplexen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt 6 Signale, wovon 5 (1.14, 1.83, 1.88, 1.89 und 2.16 ppm) den Protonen der Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zugeordnet werden können. Das sechste Signal (4.70 ppm) entspricht einem Cp-Liganden. Die Integralverhältnisse der Signale deuten an, dass zwei  $\sigma$ -gebundene  $\text{Cp}^*$ -Liganden und ein Cp-Ligand vorliegen. Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden unterliegen dabei auf der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur keiner Sigmatropie. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jedoch erhält man aufgrund der geringeren Meßfrequenz bei 11.6 und 134.0 ppm die für einen gehinderten sigmatropen Umlagerungsprozess der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten typischen verbreiterten Signale. Neben dem Signal bei 93.13 ppm, welches den Kohlenstoffatomen des Cp-Liganden zuzuordnen ist, werden noch zwei weitere Resonanzsignale (227.2 u. 232.6 ppm) detektiert. Diese belegen das Vorliegen von Carbonylkohlenstoffatomen. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhält man bei 84.3 ppm ein Resonanzsignal. Dieser Bereich ist typisch für  $\text{ÜM}$ -Silyl-Verbindungen; so liegt etwa die Verschiebung für  $\text{Cp}_2(\text{H})\text{MoSiMe}_2\text{Cl}$  bei 86.4 ppm.<sup>36</sup> Somit wird auch in diesem Fall von einer Insertion von **1** in die Mo-Cl-Bindung ausgegangen und die Bildung von **32**

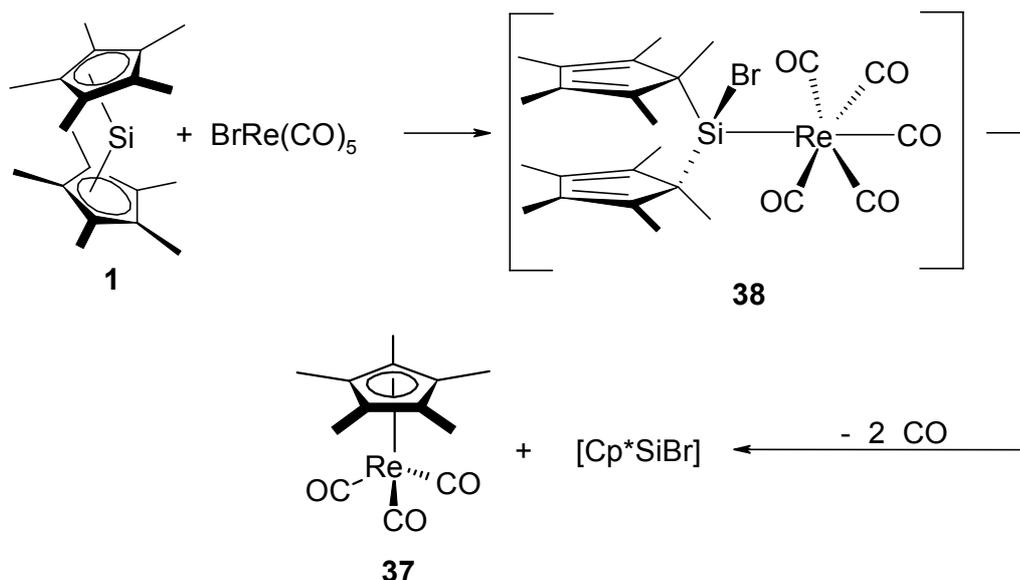
postuliert (s. Abb. 3.34). Die unterschiedlichen Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit den beiden Molybdän-Komplexen **30** bzw. **31** belegen erneut, dass **1** bevorzugt in  $\bar{U}M$ -Hal-Bindungen inseriert.

Insertionen von Germylenen in die Metall-Chlor-Bindung von **31** oder dem entsprechenden Wolfram-Komplex sind bereits von Filippou et al. beschrieben worden (s. Abb. 3.35).<sup>37b,e</sup> So inseriert Dichlorgermylen sowohl in die Metall-Chlor-Bindung des Molybdän- als auch des Wolfram-Komplexes; es kommt zur Bildung der Verbindungen **34** bzw. **35**. Ebenso findet bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl(chlor)germylen mit **33** eine Insertion statt, es entsteht Verbindung **36**.



**Abb. 3.35:** Insertionen von Germylenen in **31** bzw. **33**.

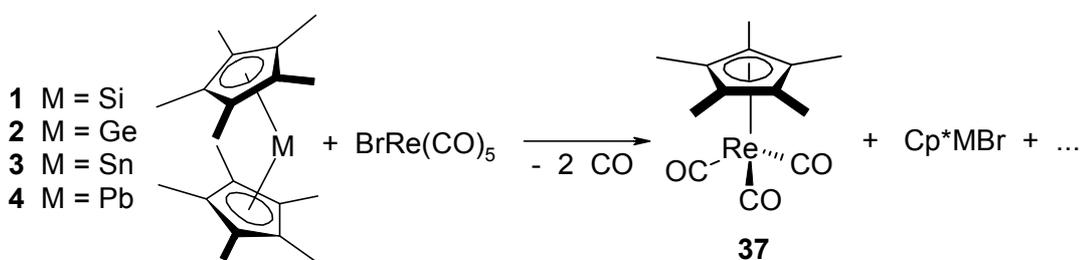
Setzt man **1** mit  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  bei Raumtemperatur um, so kommt es zu keiner Reaktion. Beim Erhitzen der Reaktionsmischung auf ca. 80 °C bildet sich  $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$  **37**. Für die Bildung von **37** wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Es kommt zunächst über eine Addukt-Bildung zur Insertion von **1** in die Re-Br-Bindung. Die dadurch gebildete Verbindung **38** ist sterisch überfrachtet und zerfällt schließlich unter Verlust von zwei Carbonyl-Liganden und Übertragung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Dadurch kommt es zur Bildung der Verbindung **37** und von  $[\text{Cp}^*\text{SiBr}]$ , welches sich weder isolieren noch abfangen lässt (Abb. 3.36).<sup>38</sup> Diese Reaktion ähnelt der Umsetzung von **1** mit Titan-tetrachlorid (s. Abb. 3.9). Auch bei dieser Reaktion kann die Bildung des postulierten Koppelproduktes  $[\text{Cp}^*\text{SiCl}]$  nicht belegt werden.



**Abb. 3.36:** Umsetzung von **1** mit  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ .

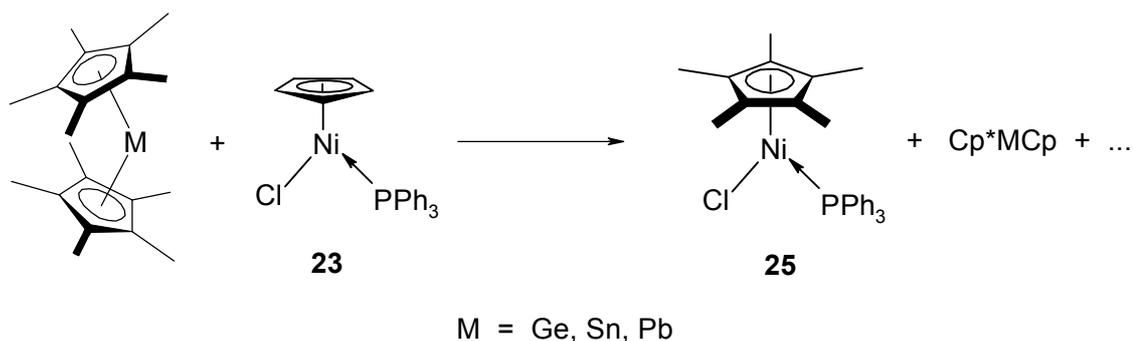
### 3.2.4 Umsetzungen von Decamethylgermanocen, -stannocen und -plumbocen mit Übergangsmetall-Komplexen

Die soeben beschriebene Bildung von **37** erfolgt ebenfalls bei den Umsetzungen von  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  mit Decamethylgermanocen **2**, Decamethylstannocen **3** und Decamethylplumbocen **4** (Abb. 3.37). Neben der Bildung von **37** sowie der Koppelprodukte  $[\text{Cp}^*\text{MBr}]$  kommt es, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, zur Bildung von Zersetzungsprodukten wie  $\text{Cp}^*_2$  und  $\text{Cp}^*\text{H}$ . Da es sich in allen Fällen um bereits literaturbekannte Verbindungen handelt, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Dies ist die bislang einzige Reaktion, in der bei Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung mit den permethylierten Gruppe-14-Metalloccenen in allen vier Fällen das gleiche Produkt gebildet wird.



**Abb. 3.37:** Reaktion von  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  mit Gruppe-14-Decamethylmetalloccenen.

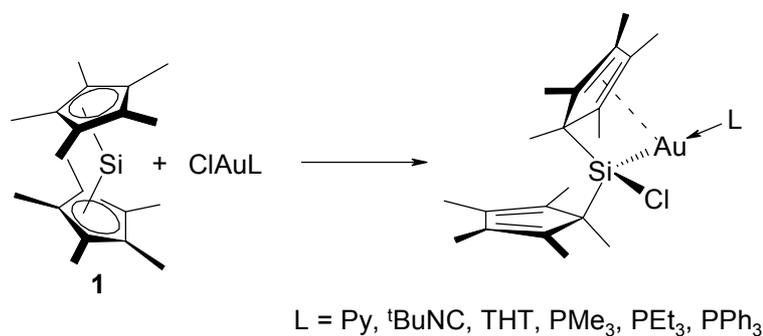
Eine Ligandenübertragungsreaktion findet ebenfalls bei den Umsetzungen von **2**, **3** und **4** mit  $\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{NiCp}$  **23** statt. In allen drei Fällen kommt es, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rohprodukte zeigen, neben der Bildung von Zersetzungsprodukten wie  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{Cp}^*_2$  zur Bildung von **25** (Abb. 3.38). Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet. Lediglich im Falle der Umsetzung mit **3** wurde das Koppelprodukt  $\text{Cp}^*\text{SnCp}$  massenspektrometrisch nachgewiesen.



**Abb. 3.38:** Umsetzung von **2**, **3** und **4** mit **23**.

### 3.2.5 Fazit

Bei den Umsetzungen von Decamethylsilicocen **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen werden jeweils die Insertionsprodukte gebildet. Es kommt nicht zur Bildung von Silylen-Komplexen (s. Abb 3.39).



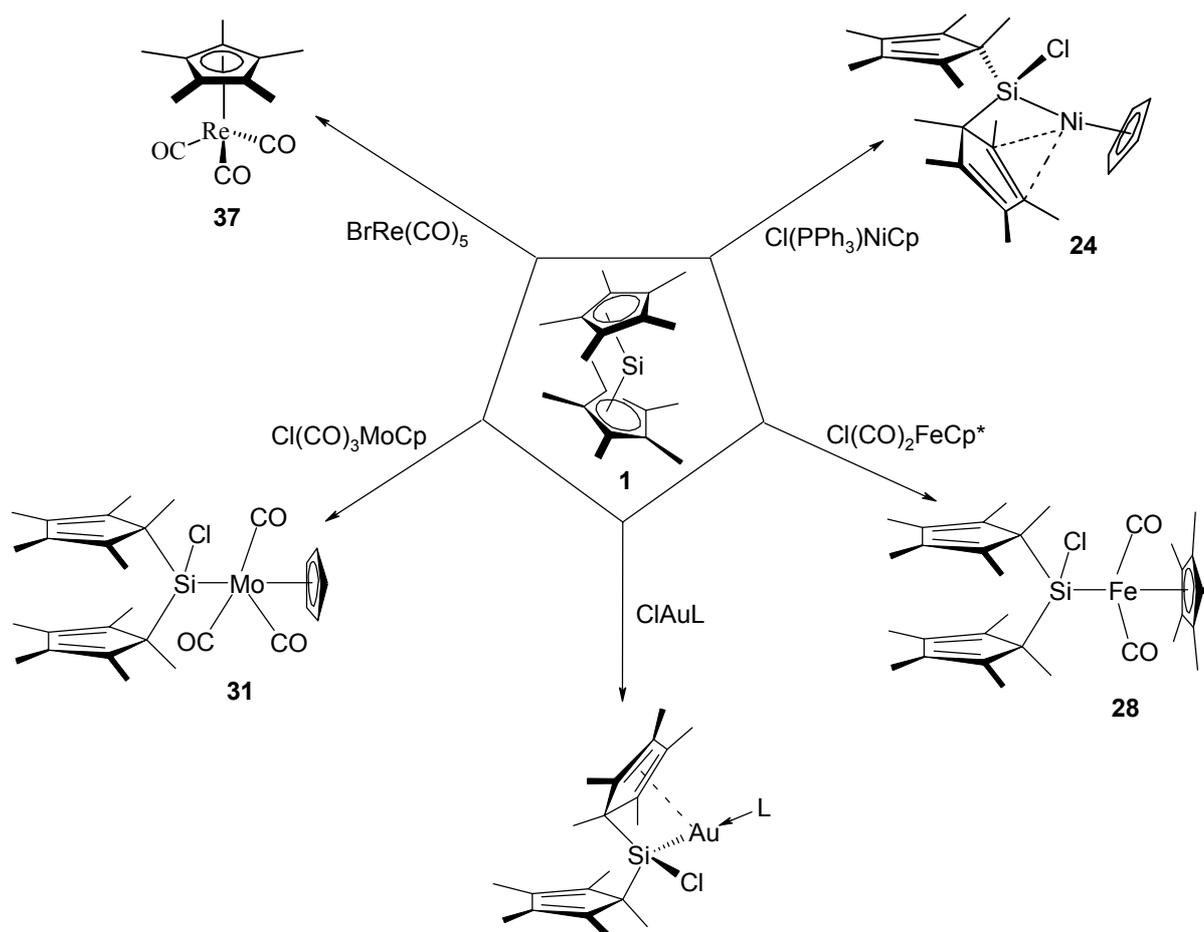
**Abb. 3.39:** Umsetzung von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen.

Bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{ClAu}(\text{CO})$  bildet sich unter CO-Abspaltung ein Komplex **11b** mit der allgemeinen Summenformel  $[(\text{Cp}^*_2\text{SiCl})\text{Au}]_n$ . Eine genaue Strukturauf-

klärung von **11b** ist nicht möglich, allerdings kann der von Möhrke<sup>16</sup> 1990 publizierte Strukturvorschlag eindeutig widerlegt werden.

Bei Umsetzungen von **1** mit anderen Übergangsmetall-Komplexen werden ebenfalls überwiegend Insertionsreaktionen beobachtet, daneben kommt es vereinzelt zu Ligandenaustauschreaktionen (Abb. 3.40). Der Nickelkomplex **24** ist die erste und bisher einzige Verbindung, in der eine intramolekulare  $\pi$ -Wechselwirkung eines Si-ständigen Cp\*-Liganden zu einem weiteren Metallatom sowohl in Lösung als auch im Festkörper belegt werden kann.

Während das Reaktionsverhalten von **1** bei Umsetzungen mit organischen Verbindungen und Verbindungen der Hauptgruppenelemente nach dem der anderen stabilen nukleophilen Silylene gleicht, ist bei Umsetzungen mit Übergangsmetall-Verbindungen eine Reaktivität zu beobachten die denen von einfachen elektrophilen Silylenen, Germenylen und Stannylenen gleicht.

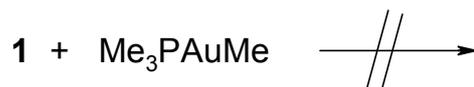


**Abb. 3.40:** Reaktionen von **1** mit ÜM-Komplexen.

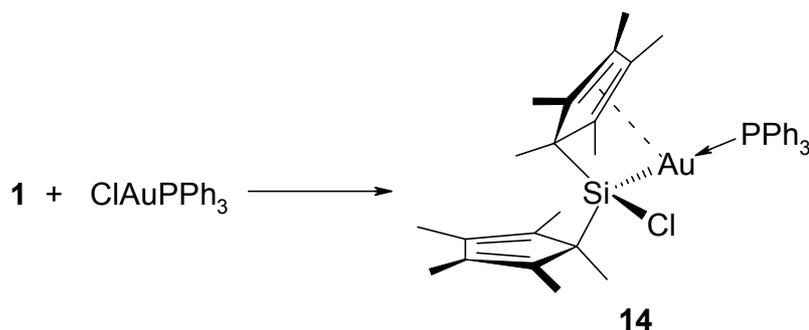
### 3.3 Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden, falls nicht anders aufgeführt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Solventien waren entsprechend vorbereitet. Decamethylsilicocen<sup>39</sup> **1**, -germanocen<sup>40</sup> **2**, -stannocen<sup>41</sup> **3**, -plumbocen<sup>42</sup> **4**, ClAuCO<sup>43</sup>, ClAuPPh<sub>3</sub><sup>44</sup>, ClAuTHT<sup>45</sup> und CpNiCl(PPh<sub>3</sub>)<sup>46</sup> wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert. Die übrigen Ausgangsverbindungen waren im Arbeitskreis vorhanden oder kommerziell erhältlich. Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): <sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeuterierter Solvens-Anteile, <sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens, <sup>29</sup>Si-NMR (99.4 MHz) ext. Ref.: TMS. <sup>31</sup>P-NMR (202.5 MHz) ext. Ref.: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Routine-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen (Joel My 60) 60 MHz. Angaben erfolgen als  $\delta$ -Werte in ppm. Massenspektren: VG Autospec (EI: 70 eV, 200  $\mu$ A Emission; CI-Gas: Isobutan); es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Infrarot Spektren: Bruker FTIR IFS 66. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

*Umsetzung von **1** mit Me<sub>3</sub>PAuMe*



In einem 25 ml Schlenkcolben mit Tropftrichter wird eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 15 ml Toluol vorgelegt. Dazu wird bei -80 °C eine Lösung aus 0.29 g (1.0 mmol) Trimethylphosphan(methyl)gold in 5 ml Toluol getropft. Es bildet sich zunächst eine farblose Suspension. Man lässt langsam auf RT erwärmen und über Nacht rühren. Anschließend wird für 7 Tage unter Rückfluss erhitzt und dann das Solvens im Vakuum entfernt. Die beiden Edukte liegen weiterhin nahezu unzersetzt nebeneinander vor.

Darstellung von Triphenylphosphan[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]gold **14**

In einem 100 ml Schlenkcolben wird eine Lösung aus 0.49 g (1.0 mmol) Triphenylphosphangold(I)chlorid in 30 ml Toluol vorgelegt und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wird vorsichtig eine auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 20 ml Toluol getropft. Es entsteht eine gelbe Lösung. Man lässt langsam auf RT erwärmen und über Nacht rühren. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, und man erhält **14** als hellgelben Feststoff. Umkristallisation aus Dichlormethan ergibt farblose, luft- und feuchtigkeitsstabile Kristalle.

Ausbeute: 0.79 g (1.0 mmol / 100 %) **14**

**Schmp.:**  $112\text{ }^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.98$  (br, 30H, Cp\*); 6.97, 7.41 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 1.94$  (br, 30H, Cp\*).<sup>47</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ;  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.98$  (s, 30H, Cp\*).<sup>47</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ;  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 1.79, 1.81, 1.90, 2.26, 2.41$  (s, 6:6:6:6:6 H, Cp\*).<sup>47</sup>

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 12.93$  (br,  $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ); 101.55, 131.06, 131.81 (d,  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 41\text{ Hz}$ ), 134.43 (d,  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 14\text{ Hz}$ ) (PPh<sub>3</sub>); 135.8 (sbr,  $-\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 77.6$  (d,  $^2\text{J}_{\text{Si-P}} = 207\text{ Hz}$ ).

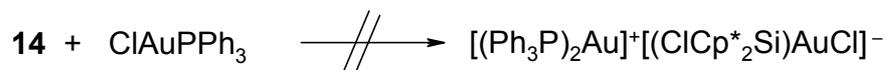
**$^{31}\text{P-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ):  $\delta = 55.1$  (d,  $^2\text{J}_{\text{P-Si}} = 207\text{ Hz}$ ).

**C,H-Analyse:**  $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{AuClPSi}$ ,  $M_r = 793.27\text{ g/mol}$

Ber.: 57.53 % C, 5.71 % H

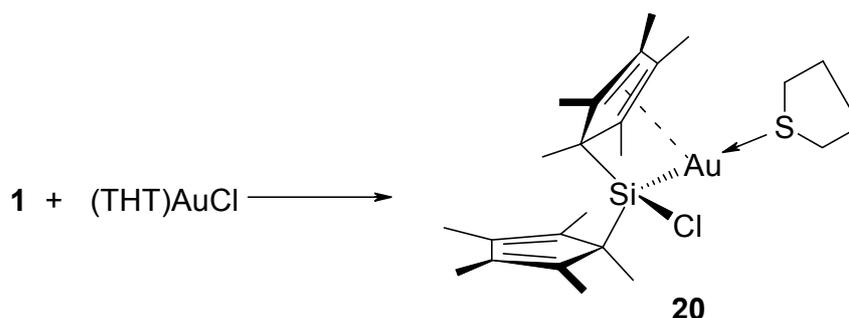
Gef.: 57.14 % C, 5.68 % H

Umsetzung von **14** mit Triphenylphosphangold(I)chlorid



In einem 25 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.40 g (0.5 mmol) **14** und 0.25 g (0.5 mmol) Triphenylphosphangold(I)chlorid in 15 ml Dichlormethan gelöst. Man erhitzt 7 Tage unter Rückfluss. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, und man erhält einen gelben Rückstand. NMR-spektroskopische Messungen ergeben, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

Darstellung von Tetrahydrothiophen[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorsilyl]gold **20**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol vorgelegt, zu der bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  0.32 g (1.0 mmol) Tetrahydrothiophengold(I)chlorid gegeben werden. Man lässt langsam auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen. Es wird einen Tag bei dieser Temperatur gerührt, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelborange Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und erneut filtriert, wobei zweimal mit 10 ml Hexan nachgewaschen wird. Das Solvens wird erneut im Vakuum entfernt. Man erhält **20** als luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, thermolabilen, gelben Feststoff.

Ausbeute: 0.42 g (0.68 mmol / 68 %) **20**

**Schmp.:**  $> 50\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.23$  (s, 4H, THT); 1.93 (br, 30H, Cp\*); 2.39 (s, 4H, THT).

**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $\text{d}_8$ ;  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 4H, THT); 1.76, 1.78, 1.88, 2.21, 2.35 (s, 6:6:6:6:6 H, Cp\*); 2.38 (s, 4H, THT).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 12.3$  (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 30.61, 36.00 (THT); 135.2 (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 59.0$ .

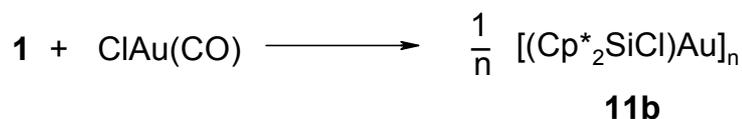
**MS (EI)** [m/z (rel. Int.%): 484(<1) [M<sup>+</sup>-Cp\*], 368(5) [Cp\*AuCl<sup>+</sup>], 334(3) [Cp\*<sub>2</sub>SiCl<sup>+</sup>], 233(26) [AuCl<sup>+</sup>], 199(23) [Cp\*SiCl<sup>+</sup>], 163(14) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(100) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:** C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>AuClSi, M<sub>r</sub> = 619.14 g/mol  
Ber.: 46.56 % C, 6.19 % H  
Gef.: 45.98 % C, 6.04 % H

#### Umsetzung von **1** mit Dimethylsulfidgold(I)chlorid und Triphenylphosphan

In einem Schlenkrohr wird eine farblose Suspension aus 30 mg (0.1 mmol) Dimethylsulfidgold(I)chlorid in 1 ml Toluol-d<sub>8</sub> lichtgeschützt vorgelegt. Dazu wird bei -90 °C eine Lösung aus 30 mg (0.1 mmol) Silicocen und 26 mg (0.1 mmol) Triphenylphosphan in 1 ml Toluol-d<sub>8</sub> getropft. Es bildet sich langsam eine intensiv rote Lösung. Man lässt langsam auf RT erwärmen. NMR-spektroskopisch wird die Bildung von **14** nachgewiesen.

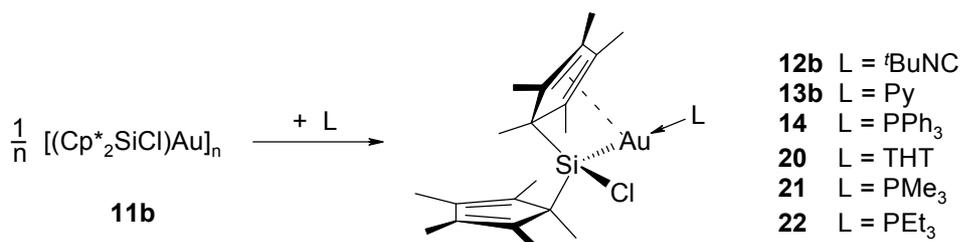
#### Umsetzung von **1** mit Carbonylgold(I)chlorid



In einem Schlenkrohr werden 0.19 g (0.7 mmol) Carbonylgold(I)chlorid in 2 ml Toluol-d<sub>8</sub> aufgenommen, wobei unter CO-Atmosphäre gearbeitet wird. Es wird auf -100 °C gekühlt. Zu der grauen Suspension wird noch unter CO-Atmosphäre eine auf -70 °C gekühlte Lösung aus 0.22 g (0.7 mmol) **1** in 1 ml Toluol-d<sub>8</sub> getropft. Es bildet sich eine tiefrote Lösung, wobei CO aus der Reaktionsmischung entweicht. Die Lösung wird innerhalb einer Stunde NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -80 °C):  $\delta = 1.34, 1.58, 1.66, 1.68, 1.69, 1.75, 1.80, 1.91, 2.09, 2.54$  (s, 30 H, Cp\*).

- <sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -60 °C):  $\delta = 1.31, 1.58, 1.66, 1.70, 1.75, 1.78, 1.84, 1.87, 2.09, 2.51$  (s, 30 H, Cp\*).
- <sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -40 °C):  $\delta = 1.29, 1.59, 1.66, 1.70, 1.75, 1.77, 1.86, 1.89, 2.08, 2.48$  (s, 30 H, Cp\*) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -20 °C):  $\delta = 1.27, 1.59, 1.70, 1.74$  (br), 1.78, 2.06, 2.45 (br) (s, 30 H, Cp\*) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; 0 °C):  $\delta = 1.26, 1.59, 1.70, 1.74$  (br), 1.76, 2.04, 2.43 (br) (s, 30 H, Cp\*) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; ca. RT):  $\delta = 1.11$  u. 2.40 (sbr, 3:12 H, Ring 2); 1.72 (br, 15 H, Ring 1) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -80 °C):  $\delta = 11.41, 11.62, 11.79, 11.89, 12.40, 12.93, 14.45, 15.87, 17.49, 22.00$  (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 51.30 (br), 54.89, 58.54 + einige im Toluol-Bereich (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -60 °C):  $\delta = 11.36, 11.62, 11.80, 11.84, 12.41, 12.92, 14.40, 15.85, 17.46, 22.05$  (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 51.39 (br), 55.00, 58.66 + einige im Toluol-Bereich (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -40 °C):  $\delta = 11.30, 11.61, 11.78, 11.82, 12.41, 12.91, 14.36, 15.83, 17.48, 22.14$  (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 51.57 (br), 55.49, 58.94, 134.04, 136.10, 136.24, 136.78, 138.16, 138.26 (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -20 °C):  $\delta = 11.24, 11.60, 11.76$  (br), 12.42, 12.91, 14.31, 15.81, 17.51, 22.23 (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 58.3 (sbr), 134.32, 136.54, 138.13 (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; 0 °C):  $\delta = 11.21, 11.60, 11.76$  (br), 12.44, 12.91, 14.28, 15.82, 17.55, 22.33 (-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 59.11, 136.27, 136.81, 138.43 (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; ca. RT):  $\delta = 12.68$  (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 136.85 (br, -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) + Cp\*H und Cp\*<sub>2</sub>.
- <sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; ca. RT):  $\delta = 53.6$ .
- <sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>; -60 °C):  $\delta = 53.0$ .
- <sup>29</sup>Si-NMR** (CDCl<sub>3</sub>; -60 °C):  $\delta = 52.4$ .

Umsetzung von **11b** mit unterschiedlichen Basen

Zu einer tiefroten Lösung aus [(Cp\*<sub>2</sub>SiCl)Au]<sub>n</sub> **11b** in Toluol-d<sub>8</sub> (dargestellt aus 30 mg (0.1 mmol) **1** und 26 mg (0.1 mmol) ClAu(CO)) werden bei -60 °C 0.1 mmol der entsprechenden Base zugegeben. Bei Verwendung von PMe<sub>3</sub> und PEt<sub>3</sub> wird ein Überschuss an Base zugefügt. Dabei verfärbt sich die Lösung in allen Fällen gelb. Es wird kurz bei dieser Temperatur gerührt. Die quantitative Bildung von **12b**, **13b**, **14** und **20** wird NMR-spektroskopisch einige Minuten nach Zugabe der entsprechenden Base nachgewiesen (Daten s.o. bzw. Lit. 16). Im Falle von PMe<sub>3</sub> und PEt<sub>3</sub> werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält **21** und **22** als hellgelbe, hochreaktive Feststoffe.

Spektroskopische Daten **21**

Ausbeute: 60 mg (0.1 mmol / 100 %) **21**

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 1.54 (s, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.96 (br, 30 H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 11.66 (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 14.64 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 24.40 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  
137 (sbr, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 80.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>Si-P</sub> = 228 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 25.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Si</sub> = 228 Hz).

**C,H-Analyse:**

C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>AuCIPSi, M<sub>r</sub> = 607.06 g/mol

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärenteilchen konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Spektroskopische Daten **22**

Ausbeute: 65 mg (0.1 mmol / 100 %) **22**

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 0.87 u. 1.22 (m, 9:6 H, PEt<sub>3</sub>), 1.93 (br, 30 H, Cp\*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 8.86$  u.  $19.15$  (PEt<sub>3</sub>);  $14.08$  (br, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>),  $136.8$  (sbr, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 84.5$  (d,  $^1J_{\text{Si-P}} = 221$  Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>):  $\delta = 35.7$  (d,  $^1J_{\text{P-Si}} = 221$  Hz).

**MS (EI)** [m/z (rel. Int.%): 530(<1) [(Cp\*<sub>2</sub>SiCl)Au<sup>+</sup>], 513(3) [(Cp\*SiCl)AuPEt<sub>3</sub><sup>+</sup>], 334(100) [Cp\*<sub>2</sub>SiCl<sup>+</sup>], 315(38) [Et<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:** C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>AuCIPSi, M<sub>r</sub> = 649.14 g/mol  
Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärenteilchen konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Umsetzung von **1** mit Ni(COD)<sub>2</sub>



In einem 25 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** und 0.28 g (1.0 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> in 15 ml Toluol vorgelegt. Es wird 3 Tage bei RT gerührt, wobei keine Reaktion eintritt. Anschließend erhitzt man 2 Tage unter Rückfluss. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, und man erhält einen roten Rückstand. Dieser setzt sich hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten wie Cp\*H zusammen.

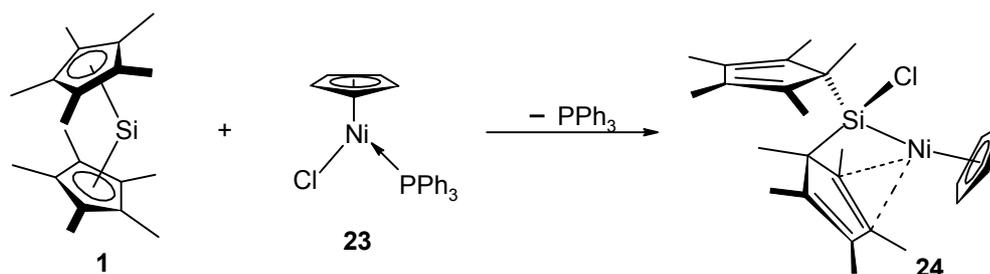
Umsetzung von **1** mit NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 0.65 g (1.0 mmol) Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.30 g (1.0 mmol) **1** vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Nun wird die Mischung in 30 ml THF aufgenommen, wobei eine dunkelrote Suspension entsteht. Man lässt langsam auf RT erwärmen. Das Solvens wird über Nacht im Vakuum entfernt und der tiefrote zähe Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Anschließend wird filtriert, wobei eine rotbraune Lösung erhalten wird. Von dieser wird das Solvens im

Vakuum entfernt, und man erhält 0.72 g eines roten, zähen Rückstandes. NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen neben der Entstehung von Zersetzungsprodukten auf die Bildung von wenigstens zwei weiteren Produkten hin. Aufgrund der geringen Stabilität der Produkte kann keines isoliert werden.

*Darstellung von Cyclopentadienyl[bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorosilyl]nickel **24***



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Mischung aus 2.10 g (5.0 mmol) CpNiCl(PPh<sub>3</sub>) **23** und 1.50 g (5.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol aufgenommen, wobei sich eine weinrote Lösung bildet. Man lässt 3 Tage bei RT rühren. Von der weinroten Lösung wird im Vakuum vorsichtig das Solvens entfernt. Der dunkelrote Feststoff wird in Hexan gelöst und über Nacht bei -60 °C gelagert. Das ausgefallene PPh<sub>3</sub> wird kalt abfiltriert. Von der dunkelroten Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt, wobei man 1.52 g **24** als roten, hochviskosen Rückstand erhält. Dieser wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält dabei rote, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Kristalle.

Ausbeute: 1.52 g (3.32 mmol / 66 %) **24**

**Schmp.:** 96 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.02, 1.23, 1.26, 1.52, 1.68, 1.69 (2), 1.77, 1.78, 2.16 (s, 30 H, Cp\*); 5.20 (s, 5 H, Cp).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.33, 11.48, 11.60, 12.45, 12.75, 12.95, 13.22, 17.89, 19.62, 21.55 (s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 56.60, 64.59 (s, allyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>); 87.25, 92.10 (s, vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> mit Bindung zum Ni); 92.80 (Cp); 131.51, 132.34, 132.41, 135.79, 137.92, 138.00, 136.8 (s, vinyl-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> ohne Bindung zum Ni).

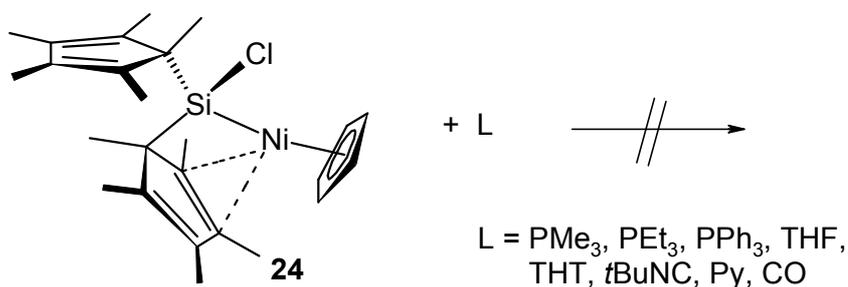
**<sup>29</sup>Si-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.7.

**MS (EI)** [m/z (rel. Int.%): 456(100) [M<sup>+</sup>], 258(31) [Cp\*Nicp<sup>+</sup>], 163(70) [Cp\*Si<sup>+</sup>], 135(6) [Cp\*<sup>+</sup>].

**C,H-Analyse:**  $C_{25}H_{35}ClNiSi$ ,  $M_r = 457.78$  g/mol  
 Ber.: 65.59 % C, 7.71 % H, 13 % Ni  
 Gef.: 65.40 % C, 7.71 % H, 13 % Ni

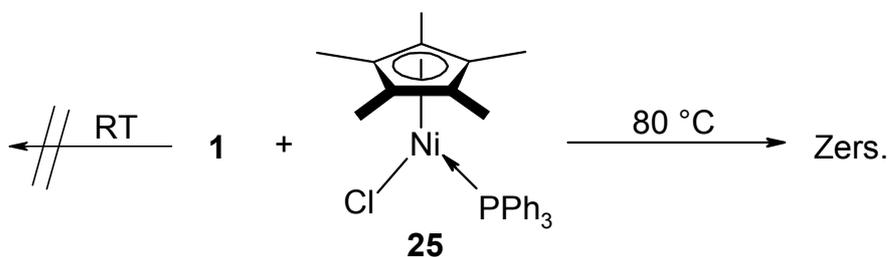
( $CpNiCl(PPh_3)$  **23**:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.94, 7.00, 7.89$ .  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta 94.44, 128.52, 130.39, 133.44, 134.33, 134.42$ .  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 29.60$ .)

#### Ligandenaustauschversuche an **24**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0.92 g (2.0 mmol) ( $Cp^*_2SiCl$ )NiCp **24** in 25 ml Toluol vorgelegt. Dann gibt man einen leichten Überschuss des entsprechenden Liganden zu (im Falle von CO wird das Gas 3 h lang durch die Lösung geleitet). Man lässt drei Tage bei RT rühren. Anschließend wird drei Tage im geschlossenen Kolben auf 100 °C erhitzt (mit Ausnahme der Umsetzung mit CO). In keinem Fall kann eine Verdrängungsreaktion beobachtet werden. **24** kann jeweils unzersetzt zurückerhalten werden.

#### Umsetzung von **1** mit $Cp^*NiCl(PPh_3)$ **25**



In einem 50 ml Schlenkkolben wird eine rote Lösung aus 0.49 g (1.0 mmol)  $Cp^*Ni(PPh_3)Cl$  **25** in 30 ml Toluol vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol. Man lässt einen Tag bei RT rühren, wobei keine Reaktion eintritt. Dann erhitzt man einen Tag auf 100 °C; dabei tritt Zersetzung ein.

Umsetzung von **1** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$  **26**

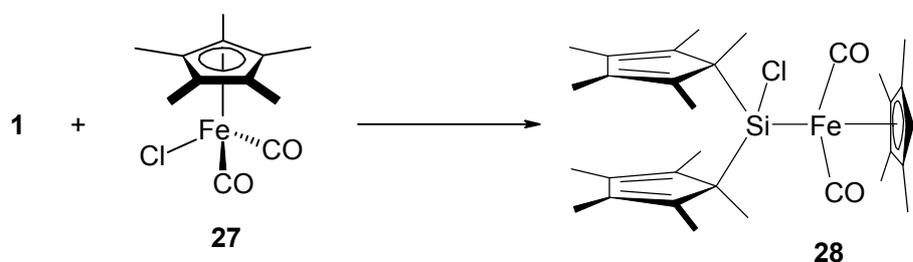
In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter wird eine tiefrote Lösung aus 0.21 g (1.0 mmol)  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  in 30 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser wird bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol getropft. Man lässt langsam auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, und man erhält 0.35 g eines zähen, roten Rückstandes, der im  $^{29}\text{Si}$ -NMR zwei Signale aufweist. Das Produktgemisch kann aufgrund der Reaktivität der einzelnen Komponenten nicht aufgetrennt werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (br),  $1.77$ (br) ( $\text{Cp}^*$ );  $4.74$  (Cp).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.58$  (br,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ),  $64.53$  und  $71.16$  (allylische Ring-C-Atome),  $84.32$  (gr, Cp),  $88.55$  (kl, Cp), um  $137$  (5 Signale, vinyllische Ring-C-Atome),  $215.01$  (CO),  $218.32$  (CO).

**$^{29}\text{Si}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 90.8$ ,  $94.7$ .

( $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$  **26**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.02$  (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 84.88$  (Cp),  $211.69$  (CO).)

Umsetzung von **1** mit  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCl}$  **27**

In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter wird eine tiefrote Lösung aus 0.28 g (1.0 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  und 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Man lässt über Nacht rühren. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der

zurückbleibende, zähe, rote Feststoff wird in 20 ml Hexan aufgenommen. Es wird filtriert, und von der roten Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält **28** als zähen, roten, hochreaktiven Feststoff.

Ausbeute: 0.49 g (0.84 mmol / 84 %) **28**

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.27 (s, 15 H, Cp\*-Fe); 1.47, 1.86, 2.22 (br, 6:18:6 H, Cp\*-Si).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.05 u. 97.20 (Cp\*-Fe); 12 (sbr), 63.9 (br), 136 (sbr) (Cp\*-Si); 218.63 (CO).

**<sup>29</sup>Si-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 92.5.

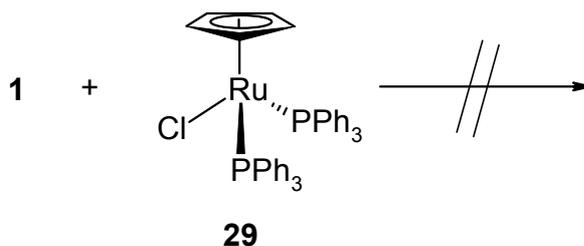
**C,H-Analyse:**

C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>ClFeO<sub>2</sub>Si, M<sub>r</sub> = 582.09 g/mol

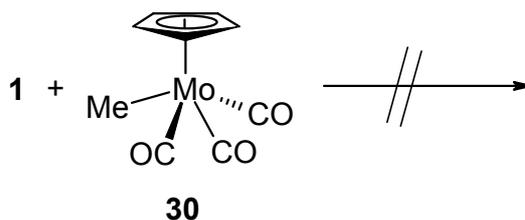
Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärien konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

(Cp\*(CO)<sub>2</sub>FeCl **27**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.29 (s). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.19 (Cp\*), 96.42 (Cp\*), 215.28 (CO).)

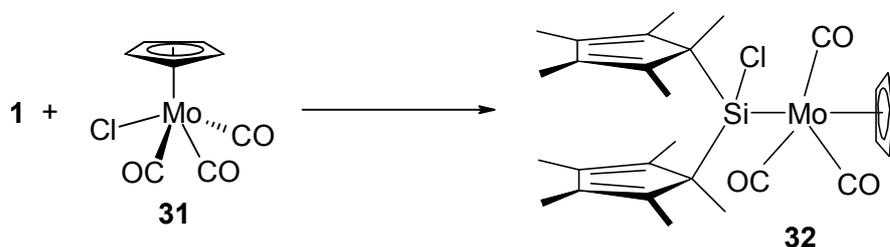
**Umsetzung von 1 mit Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuCl 29**



In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter wird eine orangebraune Suspension aus 0.36 g (0.5 mmol) CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl **29** in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser wird bei -70 °C eine Lösung aus 0.15 g (0.5 mmol) **1** in 10 ml Toluol getropft. Man lässt langsam auf RT erwärmen und über Nacht rühren, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Bei der anschließenden Aufarbeitung können die beiden Edukte unzersetzt zurückerhalten werden.

Umsetzung von **1** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$  **30**

In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter wird eine violette Suspension aus 0.26 g (1.0 mmol)  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$  in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser wird bei RT eine Lösung aus 0.30 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Toluol getropft. Man lässt über Nacht bei RT rühren. Anschließend wird 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Es wird filtriert und von der roten Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück, der hauptsächlich **1** enthält.

Umsetzung von **1** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$  **31**

In einem Schlenkrohr wird eine tiefrote Lösung aus 56 mg (0.2 mmol)  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  **31** in  $\text{Toluol-d}_8$  vorgelegt. Bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine Lösung aus 60 mg (0.2 mmol) Silicocen in 2 ml  $\text{Toluol-d}_8$  zugegeben. Man lässt bis auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen und bei dieser Temperatur einen Tag rühren. Neben den Edukten kann NMR-spektroskopisch **32** nachgewiesen werden. Eine längere Reaktionsdauer oder höhere Temperaturen führen zur Zersetzung.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14, 1.83, 1.88, 1.89, 2.16$  (s, 6:6:6:6:6 H,  $\text{Cp}^*\text{-Si}$ ); 4.70 (Cp).

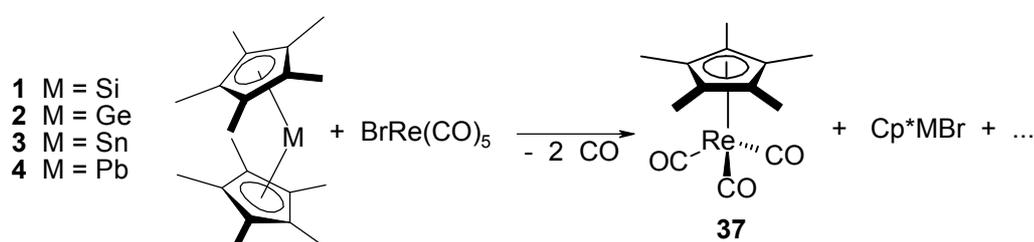
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.6$  (br) u. 134.0 (sbr) ( $\text{Cp}^*$ ); 93.13 (Cp); 227.24 u. 232.56 (CO).

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 84.3$ .

**C,H-Analyse:**  $C_{28}H_{35}ClMoO_3Si$ ,  $M_r = 579.06$  g/mol  
 Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Atmosphärenteilchen konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

( $Cp(CO)_3MoCl$  **31**:  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.60$  (s).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 95.51$  (Cp); 225.16 u. 242.96 (CO).)

Darstellung von  $Cp^*Re(CO)_3$  **37**



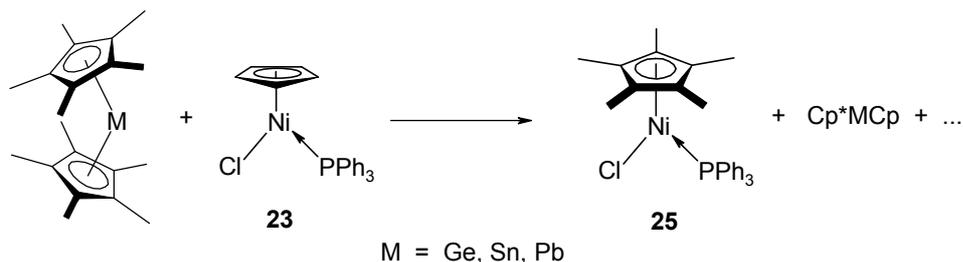
In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter wird eine farblose Suspension aus 0.2 g (0.5 mmol)  $Re(CO)_5Br$  in 20 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser wird bei RT eine Lösung aus 0.5 mmol des entsprechenden permethylierten Gruppe-14-Metallocens in 10 ml Toluol getropft. Man lässt die Suspension über Nacht bei RT rühren, anschließend wird 8 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird filtriert und von der Lösung das Solvens im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende, violette Feststoff enthält neben **37** noch Zersetzungsprodukte wie  $Cp^*H$  und  $Cp^*_2$ .

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.16$  ( $Cp^*$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.63, 98.37$  ( $Cp^*$ ); 198.08 (CO).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1915 und 2015.

( $Cp^*Re(CO)_3$  **37** Lit.<sup>38a</sup>:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.21$ .  $^{13}C$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 10.7, 99.6$  ( $Cp^*$ ); 199.1 (CO).)

Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{NiCl}(\text{PPh}_3)$  **25**

In einem 50 ml Schlenk Kolben wird eine Mischung aus 0.42 g (1 mmol)  $\text{CpNiCl}(\text{PPh}_3)$  und 1 mmol des entsprechenden permethylierten Gruppe-14-Metallocens in 30 ml Toluol aufgenommen, wobei eine weinrote Suspension entsteht. Es wird über Nacht bei RT gerührt. Man lässt weitere 4 Tage bei RT rühren. Dann wird vorsichtig das Solvens im Vakuum entfernt; der dunkelrote Feststoff wird in 40 ml Hexan aufgenommen. Es wird filtriert und von der roten Lösung wird das Solvens im Vakuum entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, welcher sich als mit  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{Cp}^*2$  verunreinigtes **25** erweist. Der vorher abfiltrierte Rückstand wird im Falle der Umsetzung mit Decamethylstannocen **3** massenspektrometrisch untersucht.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.28$  (d,  $^4J_{\text{P-H}} = 1.6$  Hz, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.90$  u. 103.66 ( $\text{Cp}^*\text{-Ni}$ ); 129.97, 130.93, 133.94, 134.81, 137.54 ( $\text{PPh}_3$ ).

**MS (EI)**: 319(3) [ $\text{Cp}^*\text{SnCp}^+$ ], 305(5) [ $\text{Cp}^*\text{SnCp}^+\text{-Me}$ ], 262(100) [ $\text{PPh}_3^+$ ].

( $\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{NiCp}^*$  Lit.<sup>48</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.26$  (d,  $^4J_{\text{P-H}} = 1.4$  Hz).)

### 3.4 Anmerkungen und Literatur

- 
- <sup>1</sup> a) K. A. Horn, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317-1350. b) H. K. Sharma, K. H. Panenell, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351-1374. c) P. Braunstein, M. Knorr, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 21-38.
- <sup>2</sup> J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974-979.
- <sup>3</sup> T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37-51.
- <sup>4</sup> a) T. D. Tilley, *The Silicon-Heteroatom Bond*, Eds.: S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York **1991**: Kapitel 9, 245-307; Kapitel 10, 309-364. b) T. D. Tilley, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Eds.: S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York **1989**: Kapitel 24, 1415-1477. c) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175-292.
- <sup>5</sup> D. Seyferth, D. C. Annarelli, D. P. Duncan, *Organometallics* **1982**, *1*, 1288-1294.
- <sup>6</sup> D. H. Berry, J. H. Mitstifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3777-3778.
- <sup>7</sup> D. H. Berry, Q. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6210-6212.
- <sup>8</sup> D. Seyferth, E. W. Goldman, J. Escudie, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 337-352.
- <sup>9</sup> a) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem Soc., Chem. Comm.* **1994**, 33-34. b) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785-788. c) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17-25.
- <sup>10</sup> a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 209-223. b) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704-714. c) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics* **2000**, *19*, 3263-3265. d) J. M. Dysard, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 4726-4732.
- <sup>11</sup> B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics* **1998**, *17*, 5599-5601.
- <sup>12</sup> S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615-2618.
- <sup>13</sup> M. Theil, Diplomarbeit, Universität Bielefeld **1998**.
- <sup>14</sup> U. Holtmann, Dissertation, Universität Bielefeld **1988**.
- <sup>15</sup> P. Jutzi in: *Organosilicon Chemistry I*, N. Auner, J. Weis (Hrsgb.), VCH, Weinheim **1994**, 87-91.
- <sup>16</sup> P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 913-914.
- <sup>17</sup> C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801-5809.

- 
- <sup>18</sup> a) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996. b) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237-2244.
- <sup>19</sup> J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 223-230.
- <sup>20</sup> S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Thieme Verlag, Stuttgart **1993**, Band 3.
- <sup>21</sup> R. S. Simons, L. M. Sanow, K. J. Galat, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2000**, *19*, 3994-3996.
- <sup>22</sup> Die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchungen wurden mit ORTEP-3 for Windows Version 1.05 in ein Ellipsoidenmodell umgewandelt, welches im Anhang abgebildet ist. Dieses wurde dann mittels dem Programm POV-Ray Version 3.1g.watcom.win32 in das hier abgebildete ball and stick Modell umgewandelt.
- <sup>23</sup> M. M. Oroz, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 26-29.
- <sup>24</sup> A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2919-2920.
- <sup>25</sup> a) D. M. P. Mingos, H. R. Powell, T. L. Stolberg, *Transition Met. Chem.* **1992**, *17*, 334-342. b) Z. Demidowicz, R. L. Johnston, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1751-1756. c) W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34B*, 278-281. d) J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2079-2081.
- <sup>26</sup> J. Meyer, H. Piana, H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 791-793.
- <sup>27</sup> Die <sup>29</sup>Si-NMR-Messung wurde mehrfach durchgeführt. Die Abweichung von dem von Möhrke gefundenen Resonanzsignal ist nicht auf Lösungsmittel- oder Temperatureffekte zurückzuführen; eine <sup>29</sup>Si-NMR-Messung von **11** in CDCl<sub>3</sub> ergibt eine Verschiebung von 52.4 ppm. Es ist wohl eher davon auszugehen, dass Möhrke aufgrund der Instabilität des Komplexes und in Anbetracht der Meßzeit, die eine <sup>29</sup>Si-NMR-Messung beansprucht, ein Messfehler unterlaufen ist.
- <sup>28</sup> a) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391-400. b) M. Melnik, R. V. Parish, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 157-257.
- <sup>29</sup> a) A. Naka, M. Hayashi, S. Okazaki, A. Kunai, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 1101-1105. b) M. Ishikawa, S. Okazaki, A. Naka, H. Sakamoto, *Organometallics* **1992**, *11*, 4135-4139. c) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, T. Higuchi, S. Kamitori, K. Hirotsu, *Organometallics* **1985**, *4*, 2040-2046.
- <sup>30</sup> F. Glockling, A. McGregor, M. L. Schneider, H. M. M. Shearer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3101-3103.

- 
- <sup>31</sup> a) S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 219-222. b) Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2343-2344. c) S. Nlate, E. Herdtweck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1957-1959. d) S.-B. Choe, J. J. Schneider, K. J. Klabunde, L. J. Radonovich, T. A. Ballantine, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 419-439. e) S. K. Janikowski, L. J. Radonovich, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *Organometallics* **1985**, *4*, 396-398.
- <sup>32</sup> a) H. Weiss, F. Hampel, W. Donaubaue, M. A. Grundl, J. W. Bats, A. S. K. Hashmi, S. Schindler, *Organometallics* **2001**, *20*, 1713-1715. b) T. Braun, L. Cronin, C. L. Higgitt, J. E. McGrady, R. N. Perutz, M. Reinhold, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 19-21. c) L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 4920-4928.
- <sup>33</sup> L. F. Dahl, C. H. Wie, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 713-721.
- <sup>34</sup> M. A. Battiste, B. G. Griggs Jr., D. Sackett, J. M. Coxon, P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 437-446.
- <sup>35</sup> C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, **1993**.
- <sup>36</sup> T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carrol, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, *13*, 489-499.
- <sup>37</sup> a) A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 35-49. b) A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 225-231. c) A. C. Filippou, J. G. Winter, M. Feist, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1103-1114. d) A. C. Filippou, J. G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2029-2036. e) J. G. Winter, P. Portius, G. Kociok-Köhn, R. Steck, A. C. Filippou, *Organometallics* **1998**, *17*, 4176-4182.
- <sup>38</sup> a) A. T. Patton, C. E. Strouse, C. B. Knobler, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5804-5811. b) S. Top, C. Lescop, J.-S. Lehn, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 167-174.
- <sup>39</sup> P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1299-1305.
- <sup>40</sup> P. Jutzi, F. Kohl, P. Hoffmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757-769.
- <sup>41</sup> P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 141-152.
- <sup>42</sup> P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 865-870.

- 
- <sup>43</sup> W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsgb.) **1981**, Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart.
- <sup>44</sup> M. I. Bruce, B. K. Nicholson, O. Bin Shawkataly, J. R. Shapley, T. Henly, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 325-326.
- <sup>45</sup> R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 324-342.
- <sup>46</sup> K. W. Barnett, *J. Chem. Ed.* **1974**, 51, 422-423.
- <sup>47</sup> Die NMR-Signale des Triphenylphosphan-Liganden werden teilweise von Lösungsmittel-Signalen überdeckt, sind aber im Vergleich zu der Messung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> kaum verschoben.
- <sup>48</sup> T. Mise, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 391-400.

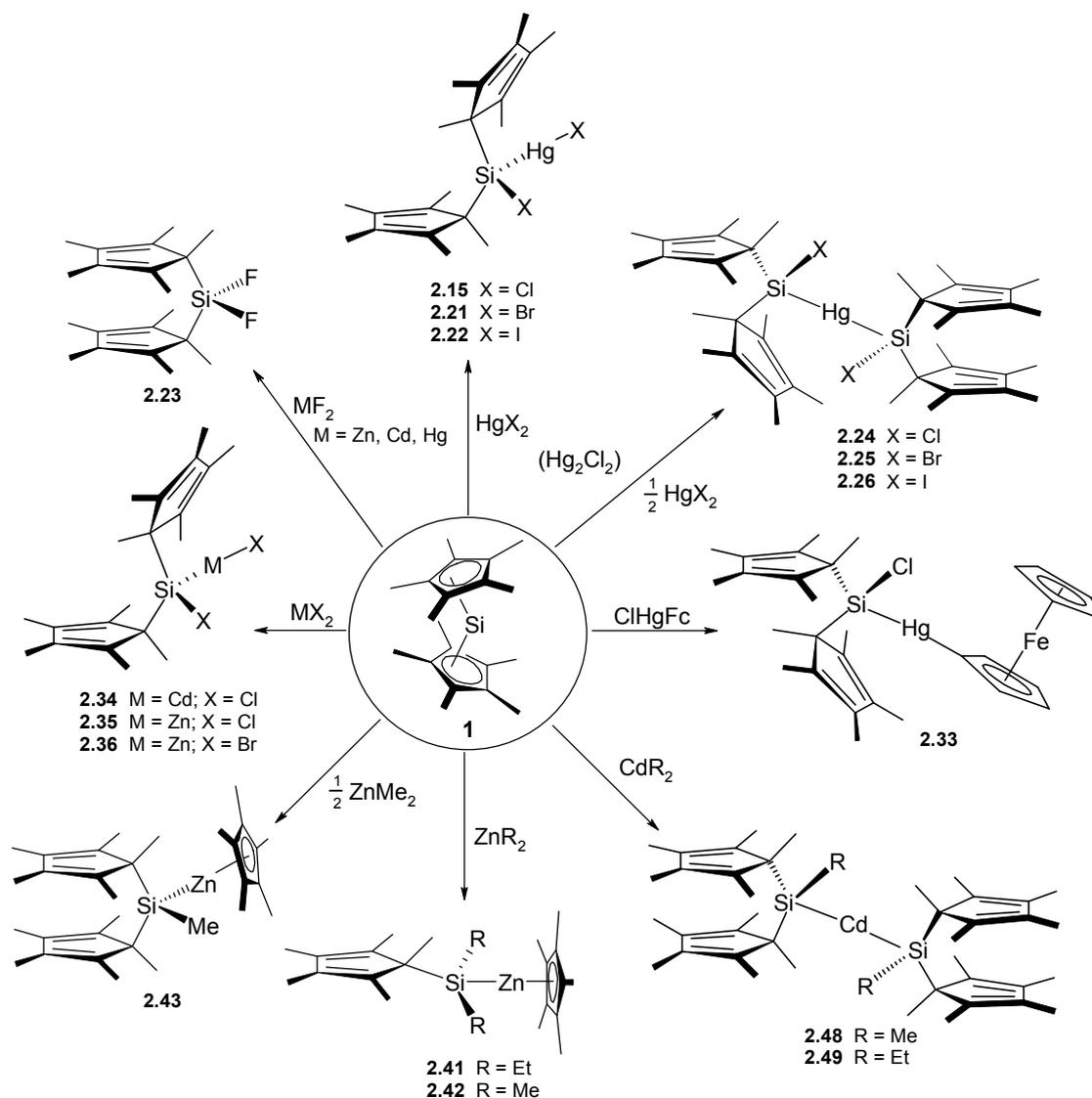
## 4. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation setzt sich mit Reaktionen von Decamethylsilicocen **1** mit Übergangsmetall-Verbindungen auseinander. Das erste Kapitel gibt einen Überblick über Bindungsverhältnisse, Darstellung und Reaktionen von monomeren Si(II)-Verbindungen im Allgemeinen und des Decamethylsilicocens im Besonderen. Bei **1** handelt es sich um den ersten und bislang einzigen  $\pi$ -Komplex des zweiwertigen Siliciums. Die Verbindung wird am sinnvollsten als höher koordiniertes, nukleophiles Silylen beschrieben. Die sperrigen Pentamethylcyclopentadienylsubstituenten ( $\text{Cp}^*$ ) stabilisieren die Verbindung kinetisch; zudem unterdrücken sie durch die Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen zu den formal freien p-Orbitalen am Silicium-Zentrum den für Silylene typischen elektrophilen Charakter. Reaktionen von **1** finden daher fast ausschließlich mit elektrophilen Substraten am lone-pair des Si-Atoms statt. Im zweiten Kapitel werden die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit Verbindungen der Elemente der Zinkgruppe beschrieben. Dabei werden mögliche Mechanismen, die zur Bildung der isolierten Produkte führen, diskutiert. Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit Ergebnissen der Umsetzungen von **1** mit Übergangsmetall-Komplexen des Typs  $\text{L}_x\text{MHal}$ .

Die Synthese von Gruppe-12-Metallsilylverbindungen erweist sich häufig als problematisch. Erstmals wird in dieser Arbeit der einfache Zugang zu Verbindungen dieser Klasse unter Verwendung eines Silylens beschrieben. Die Reaktionen von **1** mit Verbindungen der Elemente der Zinkgruppe führen zu einer Vielzahl definierter Produkte (Abb. 4.1). Alle untersuchten Reaktionen werden von einem nukleophilen Angriff von **1** an das Substrat eingeleitet. Sie lassen sich anhand einer Sequenz aus Adduktbildung, Insertion und dyotroper Umlagerung bzw. reduktiver Eliminierung erklären, wobei das zunächst gebildete Addukt, formal ein Silylen-Komplex, in keinem Fall isoliert werden kann. Diese Reaktivitätsprinzipien stimmen weitgehend mit jenen für die Umsetzungen von **1** mit anorganischen und elementorganischen Elektrophilen der Hauptgruppenelemente überein.

Bei Reaktionen mit Halogenverbindungen des Quecksilbers können sowohl die einfachen (**2.15**, **2.21** u. **2.22**) als auch die zweifachen Insertionsprodukte (**2.24** bis **2.26**) isoliert werden. Die Umsetzungen mit den analogen Verbindungen des Zinks und des Cadmiums führen hingegen nur zu den einfachen Insertionsprodukten (**2.32** bis

**2.34).** Im Falle der Umsetzungen mit den entsprechenden Fluoriden bildet sich jeweils durch reduktive Eliminierung das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)difluorsilan **2.23**.

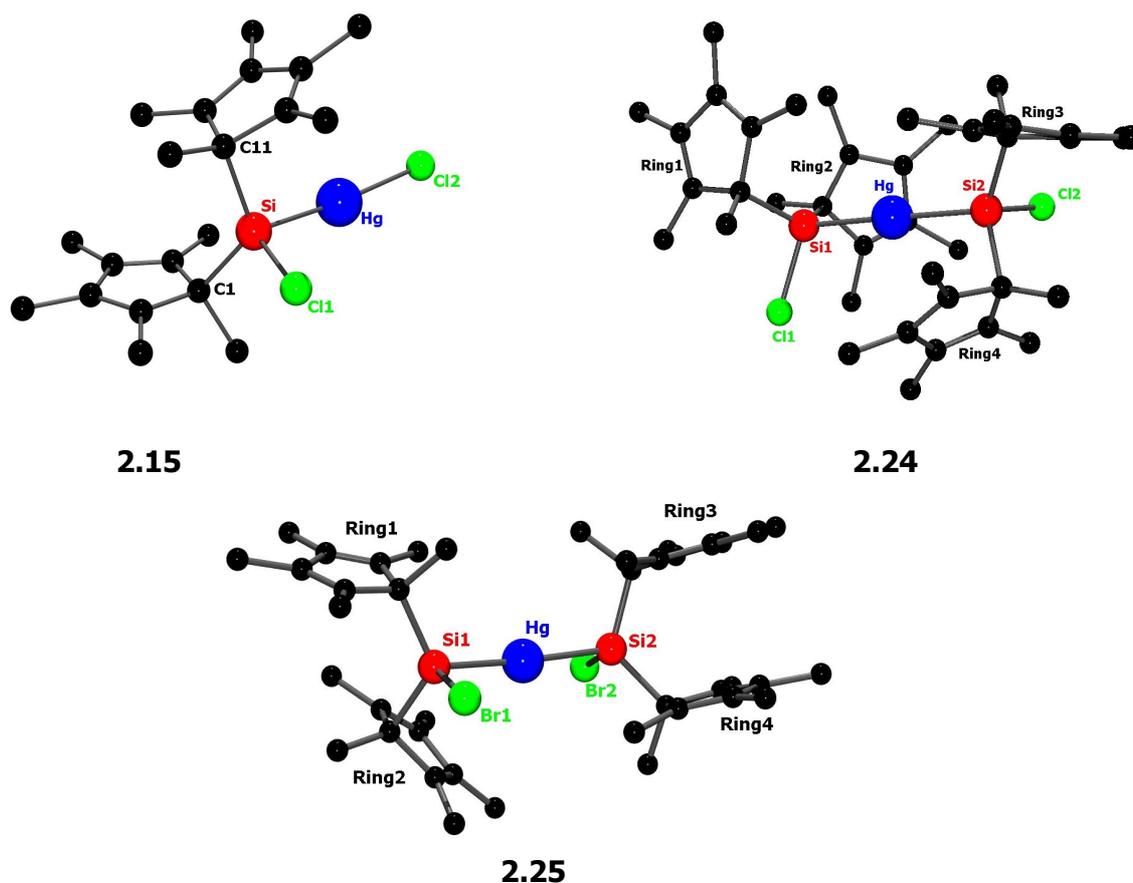


**Abb. 4.1:** Reaktionen von **1** mit Verbindungen der Elemente der 12. Gruppe.

Während **1** nicht in die Hg-C-Bindung inseriert, finden mit Zink- und Cadmiumorganyle Insertionsreaktionen statt. Bei den Reaktionen mit Cadmiumorganyle werden die zweifachen Insertionsprodukte (**2.48** u. **2.49**) gebildet. Setzt man Zinkorganyle ein, so erhält man unterschiedliche Produkte. In allen Produkten liegt ein  $\eta^5$ -gebundener Cp\*-Ligand am Zink vor; dies führt zu einer koordinativen Absättigung des Zinks und damit zur Stabilisierung. Die Anbindung eines Cp\*-Substituenten am Zink wird zum einen durch eine dyotrope Umlagerung der einfachen

Insertionsprodukte erreicht und führt zu den Produkten **2.41** und **2.42**. Daneben wird im Falle der Umsetzung mit  $\text{ZnMe}_2$  vermutlich auch das zweifache Insertionsprodukt gebildet, welches dann reaktiv  $\text{Cp}^*\text{SiMe}$  verliert, wodurch es zur Bildung von **2.43** kommt. Alle Verbindungen zeigen in Lösung ein eingeschränktes dynamisches Verhalten. Die Si-ständigen  $\text{Cp}^*$ -Liganden unterliegen jeweils einer gehinderten sigmatropen Umlagerung. In den meisten Verbindungen liegt daneben vermutlich in Lösung eine  $\pi$ -Wechselwirkung eines der  $\text{Cp}^*$ -Liganden mit dem jeweiligen Gruppe-12-Metallatom vor. Jedoch findet ein rascher Austausch des an der  $\pi$ -Wechselwirkung beteiligten Liganden statt, was im zeitlichen Mittel auf der NMR-Skala selbst bei tiefen Temperaturen zur chemischen Äquivalenz der  $\text{Cp}^*$ -Substituenten führt.

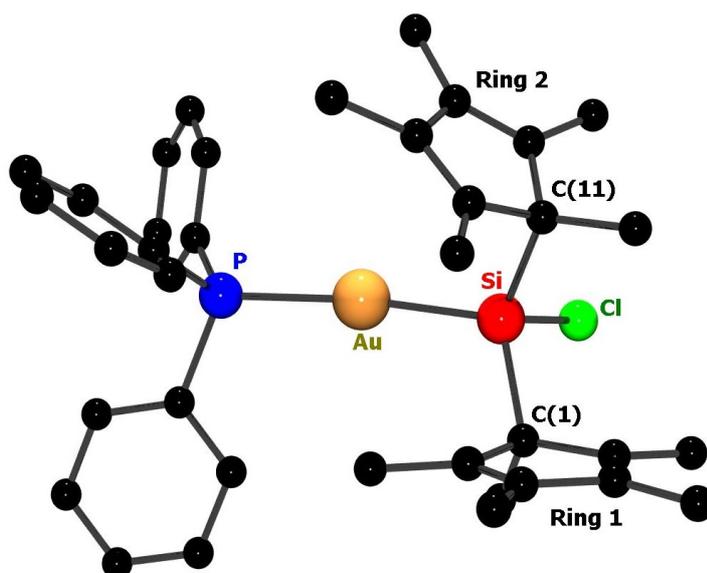
Von einigen der Quecksilbersilyl-Verbindungen konnten für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Die Ergebnisse belegen, dass in allen Fällen mindestens einer der  $\text{Cp}^*$ -Liganden zum Metallatom hin geneigt ist (Abb. 4.2).



**Abb. 4.2:** Molekülstrukturen von Produkten der Insertion von **1** in die Hg-Halogen-Bindung.

Es kommt zur Ausbildung einer  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem Cp\*-Ring, wie sie auch in Lösung vermutet wird. Diese sorgt für eine Stabilisierung der Produkte. Des Weiteren ist sie sehr wahrscheinlich dafür verantwortlich, dass die Silylmetallhalogenide **2.15**, **2.21**, **2.22** und **2.34** bis **2.36** monomer vorliegen. Bis zu diesem Zeitpunkt konnten keine basenfreien Monomere dieser Verbindungsklasse erhalten werden.

Ebenso wie bei den Reaktionen mit den Halogeniden der Metalle Zn, Cd und Hg werden bei Umsetzungen von **1** mit Übergangsmetall-Komplexen des Typs  $L_xMHal$  Insertionen in die Metall-Halogen-Bindung beobachtet. Verdrängungsreaktionen, die zur Bildung von Silylen-Komplexen führen, treten nicht auf. So bilden sich bei Umsetzungen von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen ebenfalls die Insertionsprodukte. Dies lässt sich anhand der Kristallstruktur von **3.14** eindeutig belegen (Abb. 4.3).

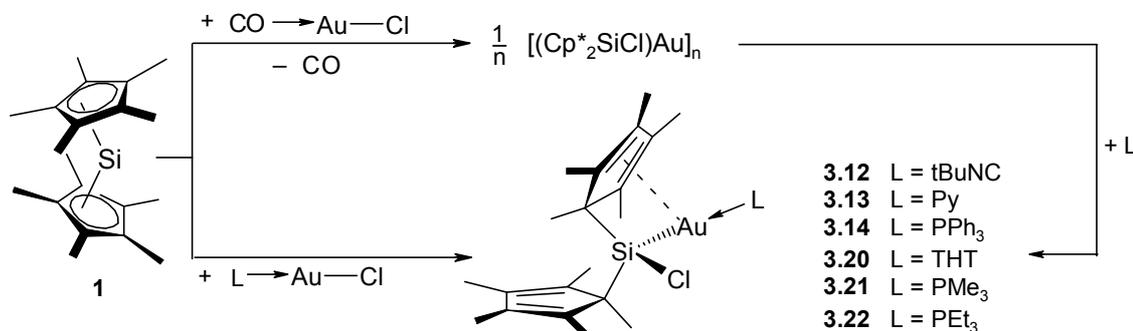


**Abb. 4.3:** Kristallstruktur von **3.14**.

Neben den bereits dargestellten Goldsilyl-Verbindungen (**3.12** u. **3.13**), deren von Möhrcke vorgeschlagene Strukturen korrigiert werden konnten, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, weitere Goldsilyl-Komplexe (**3.14**, **3.20**, **3.21** und **3.22**) zu synthetisieren (s. Abb. 4.4). Bei der Umsetzung von **1** mit  $ClAu(CO)$  konnte die Struktur des sich bildenden Produktes **3.11** letztendlich nicht aufgeklärt werden. Es handelt sich dabei sehr wahrscheinlich um ein Oligomer, welches durch intra- oder intermolekulare  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Goldatom und dem  $\pi$ -System eines Cp\*-Liganden stabilisiert wird. Die  $\pi$ -Wechselwirkung deutet sich in der Kristallstruktur

von **3.14** an und kann anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **3.11** belegt werden. Daneben können auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chlor- und Goldatomen sowie aurophile Bindungen eine wichtige Rolle spielen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die von Möhrke postulierte Struktur für **3.11** definitiv falsch ist.

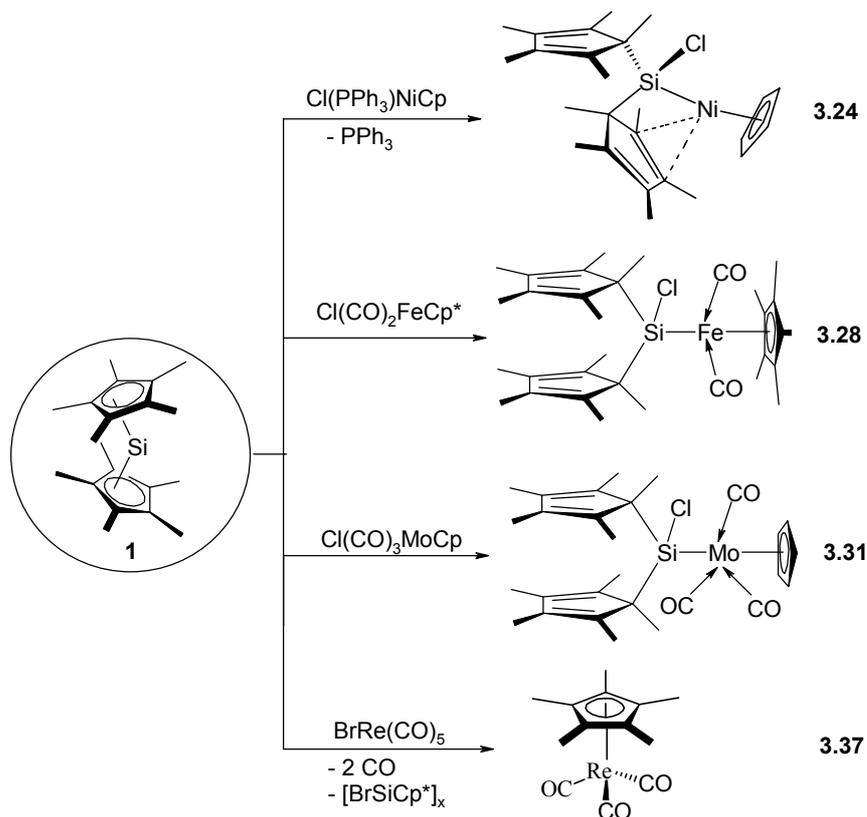
Anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse gelangt man für die Umsetzungen von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen zu dem in Abbildung 4.4 gezeigten Reaktionsschema. In allen Reaktionen wird ein Haptizitätswechsel der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden von  $\eta^5$  in **1** zu  $\eta^1$  in den jeweiligen Produkten sowie eine Erhöhung der Oxidationszahl des Siliciums von +II in **1** zu +IV in den Produkten beobachtet. Alle dargestellten Goldsilyl-Verbindungen zeigen in Lösung ein eingeschränktes dynamisches Verhalten. Die jeweiligen Cp\*-Liganden unterliegen einer gehinderten Sigmatropie. Daneben wird in Lösung eine  $\pi$ -Wechselwirkung eines der Cp\*-Liganden mit dem Goldatom vermutet; eine solche kann anhand der Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchungen im Festkörper an **3.14** nachgewiesen werden.



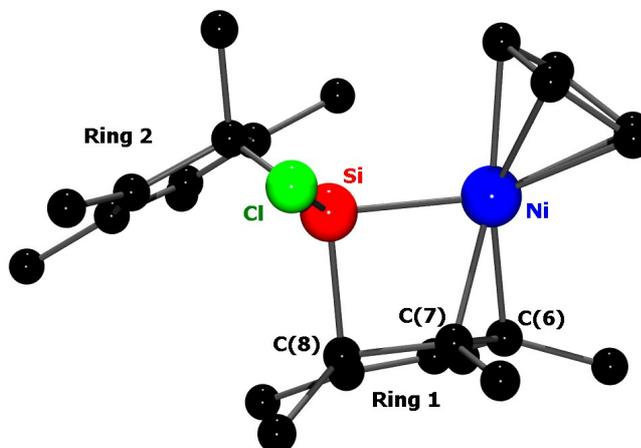
**Abb. 4.4:** Umsetzungen von **1** mit Gold(I)chlorid-Komplexen.

Insertionen in Übergangsmetall-Halogen-Bindungen werden auch in anderen Komplexen des Typs  $\text{L}_x\text{MHal}$  beobachtet, in einigen Fällen, wie bei der Bildung von **3.37** findet eine Ligandenaustauschreaktion von **1** mit dem Substrat statt (Abb. 4.5). Die Bildung der Produkte **3.28** und **3.31** belegt, dass Insertionsreaktionen selbst an Komplexen mit einer relativ hohen Koordinationszahl stattfinden können. Besonders hervorzuheben ist die Bildung des Nickel-Komplexes **3.24**. In **3.24** kann zum ersten Mal in Lösung das Vorliegen einer  $\pi$ -Wechselwirkung eines Si-ständigen,  $\sigma$ -gebundenen Cp\*-Ringes mit einem weiteren Metallzentrum eindeutig belegt werden. In **3.24** liegt, wie die Ergebnisse röntgenkristallographischer Untersuchungen zeigen, eine  $\eta^2$ -Ko-

ordination eines der Cp\*-Liganden an das Nickelatom vor (Abb. 4.6). Der Cp\*-Ligand verdrängt den Triphenylphosphan-Liganden (s. Abb. 4.5). Die  $\pi$ -Bindung ist so stark, dass keiner der üblichen Donor-Liganden in der Lage ist, diese wieder zu lösen. Die Existenz der  $\pi$ -Wechselwirkung des Cp\*-Substituenten mit dem Nickelatom in **3.24** unterstreicht die in den anderen Verbindungen postulierten  $\pi$ -Wechselwirkungen eines Cp\*-Ringes mit einem Metallzentrum.



**Abb. 4.5:** Reaktionen von **1** mit  $\text{ÜM}$ -Komplexen.



**Abb. 4.6:** Kristallstruktur von **3.24**.

In den beobachteten Reaktionen zeigen sich somit die besonderen Eigenschaften des Cp\*-Substituenten, vor allem dessen Fähigkeit, die auftretenden hochreaktiven Intermediate und Produkte zu stabilisieren, und belegen seine hohe Wanderungstendenz in Umlagerungsreaktionen. Der Cp\*-Ligand sorgt in allen Verbindungen für eine koordinative Absättigung des Übergangsmetallzentrums. Dadurch kann das Vorliegen der Silylmetallhalogenide **2.19**, **2.26**, **2.27** und **2.39** bis **2.41** als Monomere erklärt werden. Letztendlich spielen solche  $\pi$ -Wechselwirkungen auch eine wichtige Rolle bei der dyotropen Umlagerung, wodurch die Zinksilyl-Verbindungen **2.51** und **2.52** gebildet werden.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse können folgende Regeln für Reaktionen von **1** mit Übergangsmetall-Komplexen aufgestellt werden:

- a) Umsetzungen von **1** mit ÜM-Komplexen führen nicht zu Silylen-Komplexen; das bedeutet, es finden keine Verdrängungsreaktionen statt.
- b) Insertionen finden hauptsächlich in ÜM-Halogen-Bindungen statt.
- c) Bevorzugt finden Reaktionen mit ÜM-Komplexen statt, die möglichst kleine zusätzliche Liganden tragen.

Während das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber organischen Verbindungen und Verbindungen der Hauptgruppenelemente dem der anderen stabilen Silylene ähnelt, gleicht die Reaktivität von **1** gegenüber ÜM-Verbindungen eher dem der instabilen Silylene, Germylene und Stannylene. Diese Tatsache ist besonders interessant, denn die Reaktionen transienter Silylene spielen in einer Reihe von katalytischen Prozessen eine wichtige Rolle.

Insertionsprodukte, wie sie bei Reaktionen von **1** mit ÜM-Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit isoliert werden konnten, werden bei den entsprechenden Umsetzungen mit Decamethylgermanocen, -stannocen oder -plumbocen nicht gebildet.

## Anhang: Kristallstrukturdaten

In den folgenden Tabellen sind die Kristallstrukturdaten und Atomkoordinaten der Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch charakterisiert wurden, aufgelistet. Weitere Strukturdaten können unter Angabe des Verbindungsnamens, der Summenformel und der Zellparameter bei Dr. H.-G. Stammler angefordert werden:

Dr. H.-G. Stammler  
Universität Bielefeld  
Fakultät für Chemie, AC III  
Universitätsstr. 25  
33615 Bielefeld  
e-mail: [stammler@hec301.uni-bielefeld.de](mailto:stammler@hec301.uni-bielefeld.de)  
Fax: 0521-106-6026

Kristallstrukturdaten von **2.15**

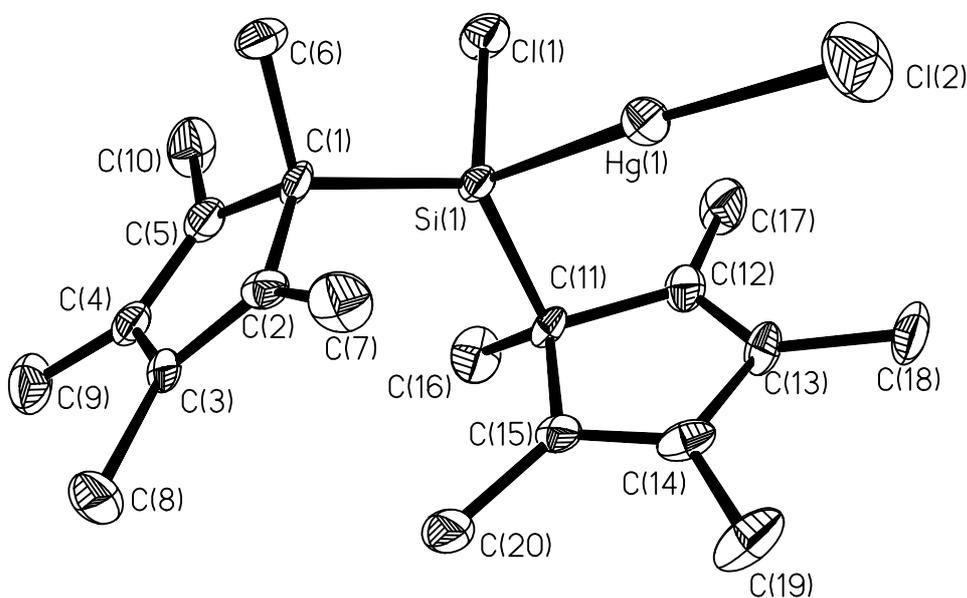


Table 1. Crystal data and structure refinement for mart1.

Identification code	mart1
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> Hg Si
Formula weight	570.02
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 8.2620(10) Å    alpha = 77.40(2) deg. b = 11.356(2) Å    beta = 86.11(2) deg. c = 12.004(4) Å    gamma = 80.94(2) deg.
Volume	1084.8(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.745 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.396 mm <sup>-1</sup>
F(000)	556
Crystal size, colour and habit	0.50 x 0.25 x 0.20 mm <sup>3</sup> , colorless irregular
Theta range for data collection	1.74 to 27.06 deg.
Index ranges	-3 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	5118 / 4779 [R(int) = 0.0318]
Completeness to theta = 27.06	100.0%
Absorption correction	Empirical (SHELXA)
Max. and min. transmission	0.3193 and 0.1193
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4779 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0828 [4134]
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0873
Largest diff. peak and hole remarks	0.923 and -1.105 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mart1.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Hg (1)	4045 (1)	3974 (1)	1820 (1)	23 (1)
Si (1)	3047 (2)	2086 (1)	2658 (1)	16 (1)
Cl (1)	5127 (2)	927 (1)	3355 (1)	29 (1)
Cl (2)	5026 (2)	5859 (2)	1258 (2)	48 (1)
C (1)	2358 (7)	1305 (5)	1558 (5)	19 (1)
C (2)	938 (6)	2069 (5)	887 (5)	19 (1)
C (3)	-306 (6)	1402 (5)	990 (5)	19 (1)
C (4)	164 (7)	199 (5)	1714 (5)	21 (1)
C (5)	1712 (7)	120 (5)	2062 (5)	23 (1)
C (6)	3849 (7)	1092 (7)	719 (6)	31 (1)
C (7)	952 (8)	3349 (6)	224 (6)	31 (1)
C (8)	-1947 (7)	1806 (7)	465 (6)	34 (2)
C (9)	-927 (8)	-769 (6)	1956 (6)	35 (2)
C (10)	2707 (9)	-991 (6)	2719 (6)	35 (2)
C (11)	1619 (6)	2436 (5)	3921 (5)	17 (1)
C (12)	2605 (7)	3166 (6)	4468 (5)	24 (1)
C (13)	2025 (7)	4362 (6)	4114 (5)	23 (1)
C (14)	610 (7)	4499 (6)	3426 (5)	24 (1)
C (15)	281 (6)	3390 (6)	3360 (5)	21 (1)
C (16)	1082 (8)	1285 (6)	4682 (6)	32 (2)
C (17)	3951 (8)	2612 (7)	5292 (6)	36 (2)
C (18)	2680 (9)	5419 (6)	4386 (6)	34 (2)
C (19)	-366 (9)	5714 (7)	2933 (6)	38 (2)
C (20)	-1268 (7)	3097 (7)	2949 (6)	34 (2)

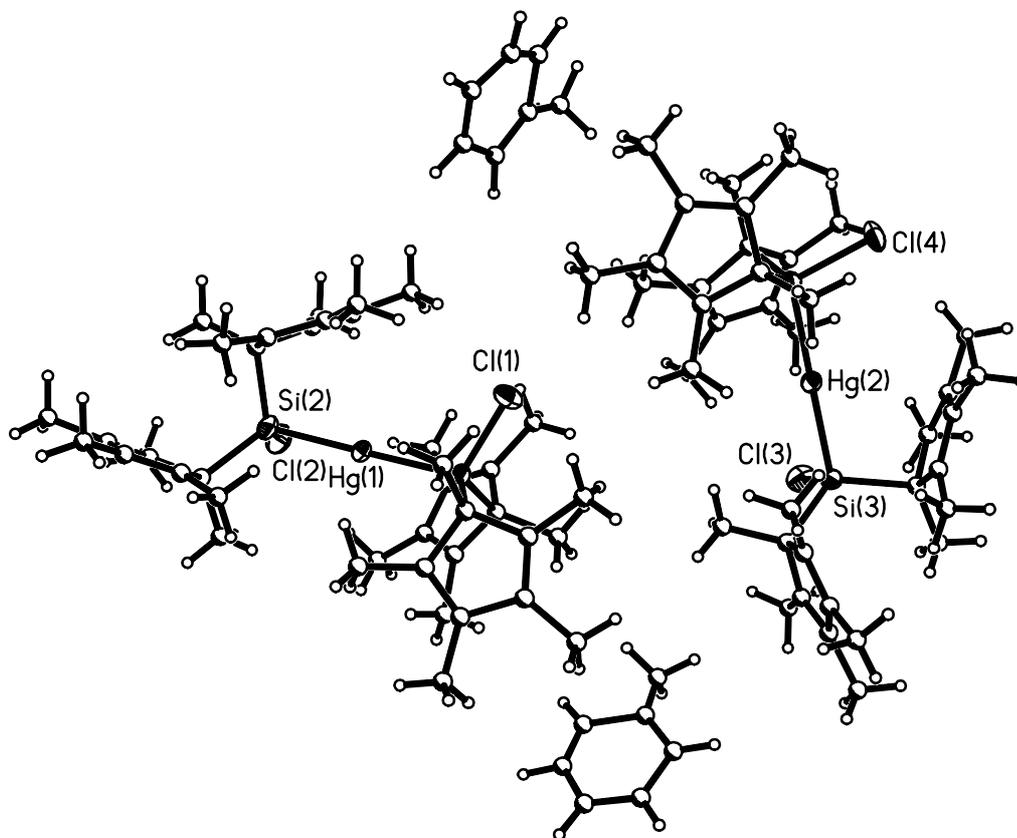
Kristallstrukturdaten von **2.24**

Table 1. Crystal data and structure refinement for mart6.

Identification code	mart6
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C <sub>47</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> Hg Si <sub>2</sub>
Formula weight	960.68
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 16.279(19) Å    alpha = 90.92(7) deg. b = 16.885(17) Å    beta = 97.14(8) deg. c = 17.756(13) Å    gamma = 106.20(9) deg.
Volume	4644(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.374 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.511 mm <sup>-1</sup>

F(000)	1968
Crystal size, colour and habit	1.0 x .3 x 0.2 mm <sup>3</sup> , yellow irregular
Theta range for data collection	1.66 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	16975 / 16346 [R(int) = 0.1459]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	1.000 and 0.334
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	16346 / 16 / 531
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0978, wR2 = 0.2120 [8646]
R indices (all data)	R1 = 0.1915, wR2 = 0.2614
Largest diff. peak and hole	2.268 and -4.002 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	maximale Restelektronendichte 1.083 Å neben Hg(2) zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for mart6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Hg (1)	2260 (1)	7863 (1)	6005 (1)	25 (1)
Hg (2)	2069 (1)	2871 (1)	9499 (1)	26 (1)
Si (1)	2719 (3)	7263 (3)	7201 (3)	28 (1)
Si (2)	1744 (4)	8425 (3)	4813 (3)	31 (1)
Si (3)	1567 (3)	3496 (3)	10562 (3)	26 (1)
Si (4)	2525 (4)	2223 (3)	8425 (3)	27 (1)
Cl (1)	2868 (4)	6082 (3)	6942 (3)	44 (1)
Cl (2)	384 (3)	8193 (3)	4766 (3)	44 (1)
Cl (3)	242 (3)	3374 (3)	10225 (3)	43 (1)
Cl (4)	2751 (3)	1098 (3)	8794 (3)	39 (1)
C (1)	3872 (12)	7802 (11)	7709 (10)	29 (4)
C (2)	3966 (12)	8726 (11)	7860 (10)	28 (4)
C (3)	4131 (12)	8902 (12)	8622 (10)	31 (4)
C (4)	4194 (12)	8163 (12)	9020 (10)	33 (4)
C (5)	4054 (13)	7520 (12)	8501 (10)	36 (5)
C (6)	4518 (13)	7704 (13)	7195 (10)	37 (5)
C (7)	3877 (13)	9304 (12)	7250 (10)	35 (5)
C (8)	4225 (14)	9686 (13)	9042 (11)	44 (5)
C (9)	4373 (13)	8147 (12)	9865 (10)	34 (5)

C (10)	4128 (14)	6669 (13)	8652 (11)	46 (5)
C (11)	1727 (11)	7075 (11)	7753 (9)	23 (4)
C (12)	1020 (12)	6543 (11)	7215 (10)	29 (4)
C (13)	579 (13)	6999 (12)	6879 (10)	33 (4)
C (14)	851 (12)	7818 (11)	7167 (9)	28 (4)
C (15)	1564 (12)	7876 (11)	7736 (10)	29 (4)
C (16)	1880 (14)	6773 (13)	8572 (11)	42 (5)
C (17)	858 (15)	5607 (13)	7152 (12)	49 (6)
C (18)	-215 (13)	6639 (13)	6277 (11)	44 (5)
C (19)	443 (13)	8492 (13)	6913 (11)	40 (5)
C (20)	1992 (14)	8659 (13)	8245 (11)	44 (5)
C (21)	1901 (13)	7744 (12)	3983 (10)	36 (5)
C (22)	2814 (13)	7728 (13)	4194 (11)	37 (5)
C (23)	2868 (12)	7027 (12)	4587 (10)	30 (4)
C (24)	1972 (14)	6510 (13)	4589 (11)	41 (5)
C (25)	1428 (13)	6902 (12)	4222 (10)	32 (4)
C (26)	1677 (13)	7959 (12)	3191 (10)	34 (5)
C (27)	3666 (15)	8365 (14)	4030 (12)	53 (6)
C (28)	3631 (16)	6763 (16)	4886 (13)	62 (7)
C (29)	1740 (15)	5671 (14)	4898 (12)	55 (6)
C (30)	497 (14)	6524 (14)	4001 (12)	50 (6)
C (31)	2091 (12)	9619 (11)	4726 (10)	29 (4)
C (32)	1710 (13)	9864 (12)	3970 (10)	35 (5)
C (33)	2381 (13)	10200 (12)	3586 (10)	35 (5)
C (34)	3191 (14)	10272 (13)	4034 (11)	40 (5)
C (35)	3035 (12)	9902 (12)	4687 (10)	31 (4)
C (36)	1804 (13)	9996 (13)	5397 (10)	37 (5)
C (37)	756 (15)	9785 (15)	3705 (13)	56 (6)
C (38)	2254 (16)	10507 (15)	2768 (12)	61 (7)
C (39)	4041 (16)	10629 (16)	3755 (13)	63 (7)
C (40)	3688 (14)	9887 (14)	5358 (11)	47 (5)
C (41)	2020 (12)	4688 (12)	10751 (10)	31 (4)
C (42)	2962 (12)	4894 (12)	11024 (10)	32 (4)
C (43)	3091 (14)	5217 (13)	11740 (11)	43 (5)
C (44)	2252 (12)	5253 (12)	11973 (10)	31 (4)
C (45)	1640 (14)	4995 (13)	11391 (11)	43 (5)
C (46)	1826 (17)	5090 (17)	10000 (13)	68 (7)
C (47)	3638 (15)	4794 (14)	10550 (12)	52 (6)
C (48)	3946 (19)	5527 (19)	12269 (16)	91 (10)
C (49)	2203 (17)	5538 (16)	12767 (13)	68 (7)
C (50)	728 (14)	4982 (14)	11357 (12)	50 (6)
C (51)	1660 (12)	2779 (11)	11416 (10)	28 (4)
C (52)	1109 (13)	1962 (12)	11037 (10)	32 (4)
C (53)	1675 (13)	1552 (12)	10848 (10)	34 (5)
C (54)	2554 (13)	2024 (12)	11088 (10)	34 (5)
C (55)	2590 (14)	2724 (13)	11478 (11)	40 (5)
C (56)	1446 (15)	3071 (14)	12159 (12)	54 (6)
C (57)	155 (14)	1632 (14)	11026 (12)	53 (6)
C (58)	1386 (15)	699 (14)	10472 (12)	54 (6)
C (59)	3305 (15)	1723 (15)	10989 (13)	55 (6)
C (60)	3315 (15)	3276 (14)	11902 (12)	52 (6)
C (61)	1581 (12)	1937 (11)	7613 (9)	28 (4)
C (62)	1329 (13)	2719 (12)	7525 (10)	35 (5)
C (63)	685 (12)	2714 (11)	7932 (9)	28 (4)
C (64)	382 (12)	1920 (12)	8251 (10)	33 (4)
C (65)	857 (12)	1422 (12)	8032 (10)	30 (4)
C (66)	1729 (13)	1524 (13)	6894 (10)	39 (5)
C (67)	1727 (15)	3367 (14)	6979 (12)	55 (6)
C (68)	322 (13)	3436 (12)	8067 (10)	33 (4)
C (69)	-376 (13)	1662 (13)	8685 (11)	42 (5)
C (70)	663 (15)	497 (13)	8153 (12)	50 (6)

C (71)	3704 (14)	2831 (13)	8187 (11)	42 (5)
C (72)	3910 (12)	2426 (11)	7503 (10)	29 (4)
C (73)	4025 (12)	2973 (11)	6960 (9)	28 (4)
C (74)	3893 (13)	3737 (12)	7215 (10)	35 (5)
C (75)	3695 (11)	3658 (11)	7948 (9)	25 (4)
C (76)	4317 (14)	2863 (14)	8900 (11)	50 (6)
C (77)	4066 (14)	1611 (13)	7488 (11)	45 (5)
C (78)	4254 (15)	2841 (14)	6164 (11)	49 (6)
C (79)	3966 (14)	4471 (13)	6749 (11)	44 (5)
C (80)	3504 (14)	4311 (13)	8415 (11)	41 (5)
C (81)	2590 (2)	7870 (2)	11059 (17)	105 (11)
C (82)	3279 (19)	8093 (18)	11645 (16)	88 (9)
C (83)	3740 (2)	8930 (2)	11770 (2)	120 (13)
C (84)	3500 (3)	9460 (3)	11320 (2)	159 (18)
C (85)	2820 (3)	9190 (2)	10780 (2)	129 (14)
C (86)	2320 (2)	8496 (19)	10567 (16)	90 (9)
C (87)	2030 (3)	7260 (3)	10810 (3)	180 (2)
C (88)	2550 (3)	3010 (2)	4480 (4)	240 (3)
C (89)	2910 (2)	3850 (2)	4650 (2)	117 (12)
C (90)	3690 (3)	4270 (3)	4420 (3)	173 (19)
C (91)	4160 (2)	3850 (3)	4130 (2)	131 (14)
C (92)	3800 (3)	3020 (3)	4080 (3)	200 (2)
C (93)	3100 (2)	2550 (2)	4170 (2)	121 (13)
C (94)	1950 (3)	2440 (3)	4590 (3)	180 (2)

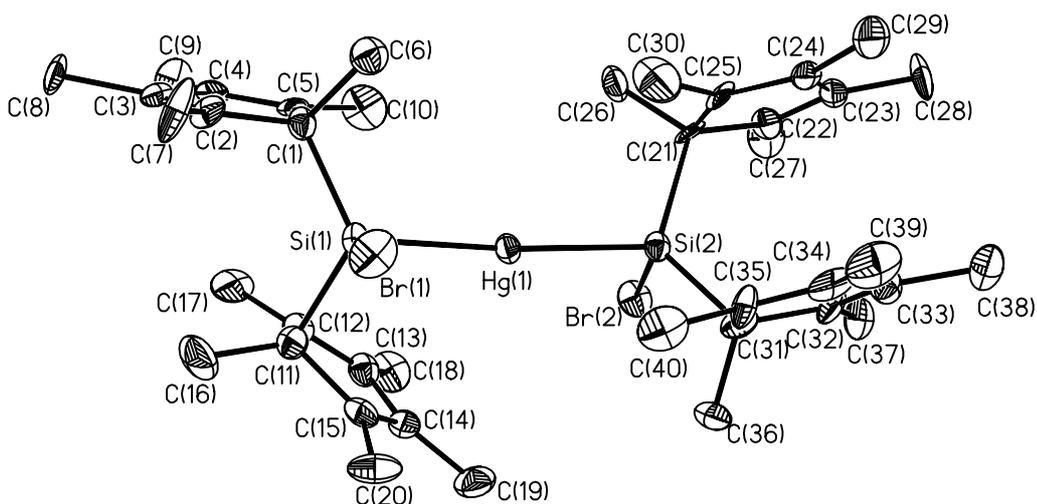
Kristallstrukturdaten von **2.35**

Table 1. Crystal data and structure refinement for mart4.

Identification code	mart4
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C40 H60 Br2 Hg Si2
Formula weight	957.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 17.855(5) Å    alpha = 90 deg. b = 13.537(3) Å    beta = 112.78(2) deg. c = 18.404(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4101.3(18) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.551 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.785 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1912
Crystal size, colour and habit	0.4 x 0.2 x 0.15 mm <sup>3</sup> , yellow irregular
Theta range for data collection	1.92 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	7458 / 7211 [R(int) = 0.0680]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.536 and 0.417
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7211 / 0 / 421
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0634, wR2 = 0.0996 [4521]
R indices (all data)	R1 = 0.1255, wR2 = 0.1170
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.774 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mart4.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Hg (1)	4540 (1)	243 (1)	2289 (1)	20 (1)
Br (1)	5499 (1)	2704 (1)	2545 (1)	38 (1)
Br (2)	3570 (1)	-2060 (1)	2550 (1)	32 (1)
Si (1)	4347 (2)	1916 (2)	1715 (2)	20 (1)
Si (2)	4851 (2)	-1443 (2)	2851 (2)	20 (1)
C (1)	4455 (6)	1998 (8)	708 (6)	23 (3)
C (2)	4410 (7)	3014 (8)	382 (6)	24 (3)
C (3)	3758 (7)	3051 (8)	-310 (6)	25 (3)
C (4)	3356 (6)	2079 (8)	-485 (6)	22 (3)
C (5)	3751 (6)	1461 (8)	84 (6)	21 (3)
C (6)	5261 (7)	1480 (9)	827 (6)	33 (3)
C (7)	5035 (8)	3803 (9)	728 (7)	51 (4)
C (8)	3479 (8)	3926 (8)	-878 (6)	37 (3)
C (9)	2600 (7)	1938 (9)	-1199 (6)	36 (3)
C (10)	3553 (8)	386 (9)	121 (7)	44 (3)
C (11)	3435 (7)	2542 (9)	1865 (6)	29 (3)
C (12)	2746 (6)	1894 (9)	1383 (6)	26 (3)
C (13)	2605 (6)	1203 (8)	1840 (7)	27 (3)
C (14)	3134 (7)	1411 (8)	2683 (6)	26 (3)
C (15)	3586 (7)	2209 (8)	2695 (6)	26 (3)
C (16)	3368 (9)	3655 (9)	1701 (8)	53 (4)
C (17)	2217 (7)	2099 (11)	534 (7)	48 (4)
C (18)	2000 (7)	411 (9)	1616 (7)	42 (3)
C (19)	3086 (7)	821 (10)	3345 (7)	39 (3)
C (20)	4130 (7)	2753 (9)	3434 (6)	40 (3)
C (21)	5314 (6)	-2182 (9)	2237 (6)	22 (3)
C (22)	5380 (7)	-3273 (8)	2404 (6)	25 (3)
C (23)	6180 (7)	-3515 (8)	2787 (6)	27 (3)
C (24)	6670 (6)	-2645 (9)	2865 (6)	26 (3)
C (25)	6211 (6)	-1854 (8)	2545 (6)	23 (3)
C (26)	4855 (7)	-1954 (8)	1346 (6)	34 (3)
C (27)	4688 (7)	-3974 (9)	2109 (7)	42 (4)
C (28)	6530 (7)	-4509 (8)	3084 (7)	46 (4)
C (29)	7592 (7)	-2660 (10)	3273 (7)	44 (4)
C (30)	6472 (8)	-820 (9)	2431 (8)	49 (4)
C (31)	5373 (7)	-1507 (8)	3979 (6)	26 (3)
C (32)	5726 (7)	-2494 (9)	4294 (6)	27 (3)
C (33)	6545 (7)	-2432 (9)	4681 (6)	32 (3)
C (34)	6800 (7)	-1410 (10)	4644 (6)	31 (3)
C (35)	6143 (7)	-862 (8)	4245 (6)	26 (3)
C (36)	4788 (7)	-1152 (9)	4355 (6)	36 (3)
C (37)	5215 (7)	-3391 (8)	4238 (7)	36 (3)
C (38)	7136 (8)	-3232 (10)	5125 (7)	51 (4)
C (39)	7667 (7)	-1060 (10)	5044 (7)	48 (4)
C (40)	6114 (7)	266 (10)	4167 (7)	42 (3)

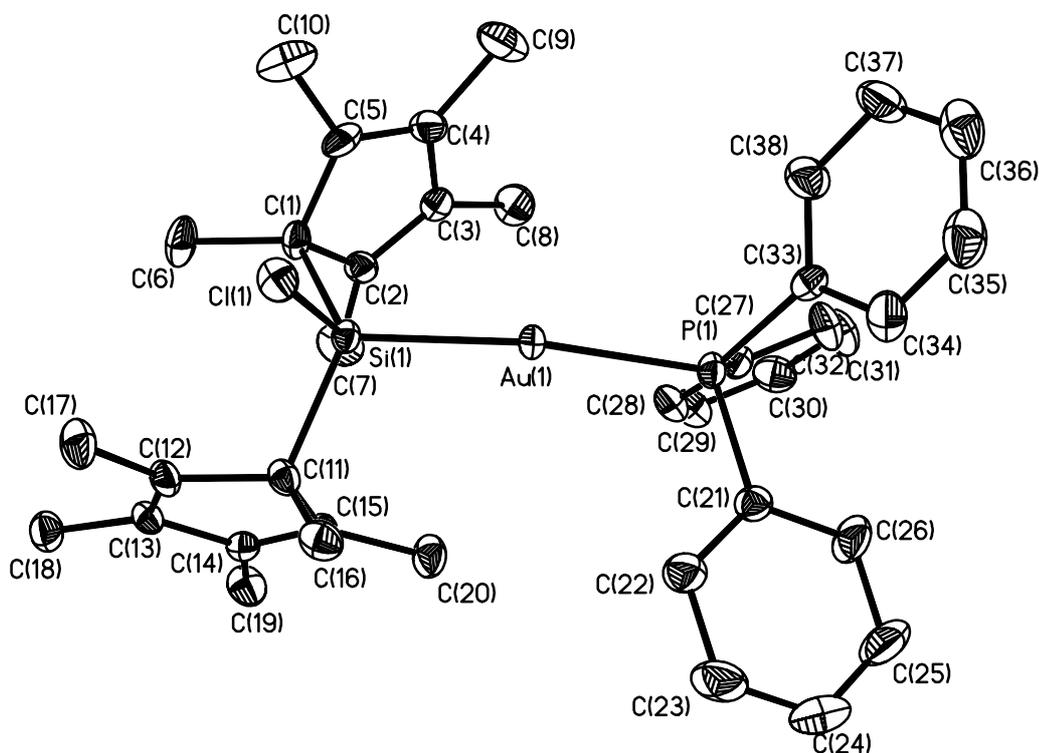
Kristallstrukturdaten von **3.14b**

Table 1. Crystal data and structure refinement for mart5.

Identification code	mart5
Measurement device	Siemens P2(1) diffractometer
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>45</sub> Au Cl P Si
Formula weight	793.22
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P-1
Unit cell dimensions	a = 8.695(3) Å    alpha = 71.96(3) deg. b = 11.580(4) Å    beta = 75.83(3) deg. c = 19.010(8) Å    gamma = 71.32(2) deg.
Volume	1701.4(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.548 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.509 mm <sup>-1</sup>
F(000)	796
Crystal size, colour and habit	0.4 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup> , colourless plates
Theta range for data collection	1.97 to 30.00 deg.

Index ranges	0<=h<=12, -15<=k<=16, -26<=l<=26
Reflections collected / unique	10530 / 9923 [R(int) = 0.0440]
Absorption correction	Empirical from psi scans
Max. and min. transmission	0.628 and 0.510
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9923 / 0 / 389
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0844 [7679]
R indices (all data)	R1 = 0.0783, wR2 = 0.0932
Largest diff. peak and hole	0.913 and -0.950 e.A <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for mart5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
Au (1)	853 (1)	6556 (1)	7826 (1)	18 (1)
Si (1)	780 (2)	5340 (1)	7046 (1)	16 (1)
Cl (1)	-1616 (2)	5059 (1)	7189 (1)	24 (1)
P (1)	1327 (2)	7564 (1)	8626 (1)	20 (1)
C (1)	1254 (7)	6206 (5)	5983 (3)	21 (1)
C (2)	2721 (6)	6654 (5)	5965 (3)	20 (1)
C (3)	2189 (6)	7877 (5)	5999 (3)	20 (1)
C (4)	428 (7)	8330 (5)	5984 (3)	26 (1)
C (5)	-118 (7)	7402 (6)	5921 (3)	25 (1)
C (6)	1458 (8)	5415 (6)	5431 (3)	32 (1)
C (7)	4482 (7)	5891 (6)	5885 (4)	34 (1)
C (8)	3185 (8)	8715 (6)	6019 (4)	35 (1)
C (9)	-541 (8)	9651 (6)	6008 (4)	40 (2)
C (10)	-1755 (8)	7532 (7)	5728 (4)	41 (2)
C (11)	2034 (6)	3574 (5)	7366 (3)	19 (1)
C (12)	2180 (6)	2781 (5)	6840 (3)	21 (1)
C (13)	3780 (6)	2388 (5)	6543 (3)	19 (1)
C (14)	4795 (6)	2836 (5)	6855 (3)	19 (1)
C (15)	3816 (6)	3496 (5)	7352 (3)	18 (1)
C (16)	1196 (7)	3062 (5)	8172 (3)	26 (1)
C (17)	769 (7)	2423 (6)	6711 (4)	30 (1)
C (18)	4498 (7)	1578 (5)	5983 (3)	28 (1)
C (19)	6625 (7)	2581 (6)	6629 (4)	30 (1)
C (20)	4363 (7)	4009 (6)	7854 (3)	30 (1)
C (21)	1974 (7)	6446 (5)	9485 (3)	23 (1)
C (22)	1911 (7)	5205 (5)	9640 (3)	30 (1)
C (23)	2411 (9)	4354 (6)	10307 (4)	41 (2)
C (24)	2948 (8)	4741 (7)	10797 (4)	41 (2)

C (25)	3019 (9)	5972 (7)	10636 (4)	45 (2)
C (26)	2528 (8)	6824 (6)	9985 (3)	35 (2)
C (27)	3032 (6)	8294 (5)	8235 (3)	20 (1)
C (28)	4446 (7)	7620 (5)	7846 (3)	28 (1)
C (29)	5873 (8)	8047 (6)	7602 (3)	33 (1)
C (30)	5855 (8)	9155 (6)	7745 (3)	34 (1)
C (31)	4453 (8)	9844 (6)	8110 (4)	35 (1)
C (32)	3053 (8)	9408 (5)	8366 (3)	31 (1)
C (33)	-394 (6)	8796 (5)	8924 (3)	21 (1)
C (34)	-1232 (8)	8649 (6)	9662 (3)	32 (1)
C (35)	-2589 (8)	9603 (7)	9847 (4)	39 (2)
C (36)	-3124 (8)	10689 (7)	9321 (4)	41 (2)
C (37)	-2295 (8)	10846 (6)	8586 (4)	39 (2)
C (38)	-948 (7)	9890 (6)	8390 (4)	32 (1)

### Kristallstrukturdaten von **3.24**

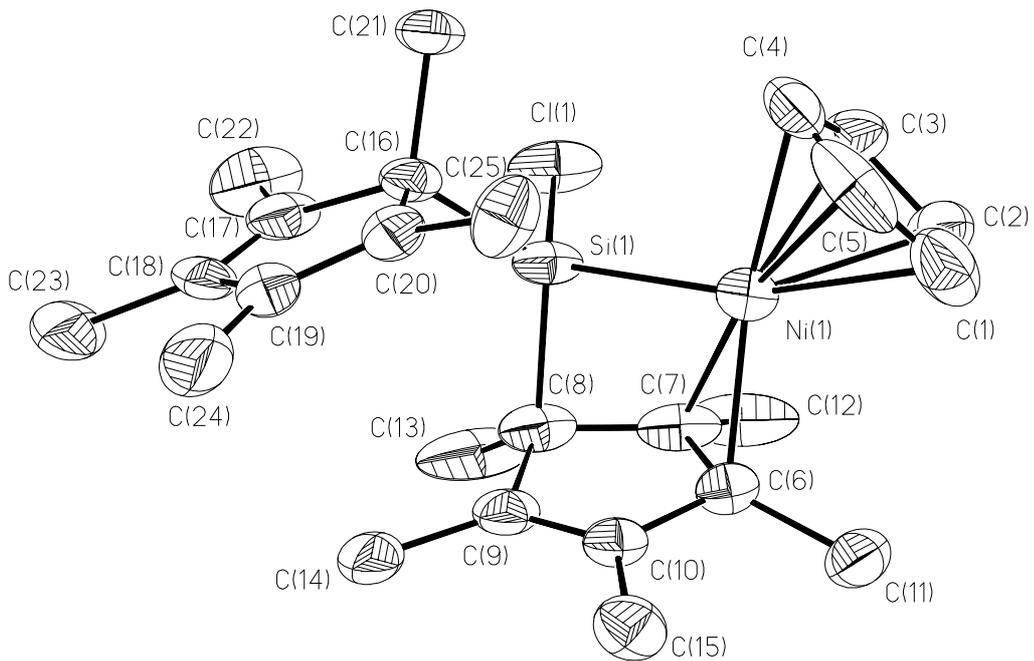


Table 1. Crystal data and structure refinement for mart7.

Identification code	mart7
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> Cl Ni Si
Formula weight	457.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 8.7750(3) Å    alpha = 99.4300(18) deg. b = 9.2390(4) Å    beta = 99.2170(16) deg. c = 15.4280(6) Å    gamma = 103.347(2) deg.
Volume	1174.73(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.294 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.999 mm <sup>-1</sup>
F(000)	488
Crystal size, colour and habit	0.09 x 0.04 x 0.03 mm <sup>3</sup> , dark red irregular
Theta range for data collection	3.03 to 25.00 deg.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	6614 / 4023 [R(int) = 0.0425]
Completeness to theta = 25.00	97.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9707 and 0.9155
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4023 / 0 / 264
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1029 [3126]
R indices (all data)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1216
Extinction coefficient	0.015(2)
Largest diff. peak and hole remarks	0.416 and -0.596 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mart7.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni (1)	1327 (1)	5657 (1)	2868 (1)	35 (1)
Si (1)	3538 (1)	6599 (1)	2419 (1)	38 (1)
Cl (1)	4900 (1)	4983 (2)	2434 (1)	64 (1)
C (1)	-1098 (6)	4443 (6)	2839 (5)	66 (2)
C (2)	-111 (6)	3545 (5)	3103 (3)	54 (1)
C (3)	724 (6)	3234 (5)	2446 (3)	49 (1)
C (4)	259 (7)	3968 (6)	1761 (3)	59 (2)
C (5)	-911 (7)	4679 (6)	1996 (4)	67 (2)
C (6)	1778 (5)	7466 (5)	3933 (3)	35 (1)
C (7)	3116 (5)	6867 (5)	3920 (3)	47 (1)
C (8)	4343 (5)	7967 (6)	3554 (3)	52 (1)
C (9)	3661 (5)	9291 (5)	3522 (3)	44 (1)
C (10)	2168 (5)	8961 (5)	3682 (3)	35 (1)
C (11)	602 (6)	7193 (6)	4554 (3)	51 (1)
C (12)	3613 (8)	5853 (7)	4520 (3)	81 (2)
C (13)	6123 (6)	8323 (9)	4015 (4)	98 (3)
C (14)	4576 (7)	10750 (6)	3339 (4)	76 (2)
C (15)	1009 (5)	9934 (5)	3642 (3)	45 (1)
C (16)	3699 (4)	7241 (5)	1304 (3)	38 (1)
C (17)	5348 (5)	8293 (7)	1366 (3)	58 (2)
C (18)	5185 (7)	9664 (6)	1245 (4)	68 (2)
C (19)	3486 (7)	9656 (6)	1084 (3)	59 (1)
C (20)	2618 (5)	8282 (5)	1129 (3)	42 (1)
C (21)	3309 (5)	5860 (5)	521 (3)	43 (1)
C (22)	6854 (6)	7765 (9)	1492 (4)	86 (2)
C (23)	6488 (9)	11058 (8)	1244 (5)	111 (3)
C (24)	2902 (10)	11003 (6)	897 (4)	90 (2)
C (25)	831 (5)	7756 (6)	983 (3)	49 (1)

## Anhang: Synthese von Decamethylsilicocen

### Darstellung von Bis(tetramethylcyclopentadienyl)dichlorsilan

In einem 2l-Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 35.75 g (292.5 mmol) TcPH in 1.2 l THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 187.5 ml einer 1.6 M BuLi-Lösung in n-Hexan (300 mmol) bei RT getropft. Es entsteht zunächst eine farblose Suspension, die gegen Ende der Zugabe gelb wird. Man lässt über Nacht rühren und erhält wiederum eine farblose Suspension, zu der bei RT mittels einer Spritze 16.79 ml (150 mmol) Tetrachlorsilan innerhalb von 1 h gegeben werden. Dabei klart die Suspension auf. Man lässt über 1 h rühren und entfernt anschließend im Vakuum das Lösungsmittel. Der leicht gelbe Feststoff wird in 500 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält 46.86 g (137 mmol = 94 %) Bis(tetramethylcyclopentadienyl)dichlorsilan als gelben Feststoff.

2. Ansatz: 89 %

3. Ansatz: 88 %

#### *NMR-Daten Bis(tetramethylcyclopentadienyl)dichlorsilan*

Mehrere Isomere möglich, daher häufig deutlich mehr Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum!

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.77, 1.97, 3.06$  (br).

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.89$ .

### Darstellung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilan

In einem 2l-Dreihalskolben mit kühlbarem Tropftrichter werden 142 g (416 mmol)  $(\text{Tcp})_2\text{SiCl}_2$  in 1 l THF vorgelegt. Dann werden bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 h 500 ml einer 1.7 M tert-BuLi-Lösung in n-Hexan (850 mmol) zugetropft. Dabei wird der Kolben bei einer Temperatur von ca.  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Während des Zutropfens wird aus der gelben Lösung zunächst eine orange Suspension, die schließlich ihre Farbe über braun nach tiefschwarz ändert. Nach kompletter Zugabe wird noch eine weitere Stunde bei tiefer Temperatur gerührt. Währenddessen werden 70 ml Methylbromid einkondensiert (3 Waschflaschen vorschalten, wovon die mittlere mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist), welches dann innerhalb von 2.5 h zugetropft wird, wobei eine gelbe Lösung entsteht.

Man rührt noch für weitere 2 h bei tiefer Temperatur und lässt dann über Nacht auftauen.

Nachdem man von der gelben Lösung im Vakuum das Lösungsmittel entfernt hat (ruhig ein kompletter Tag) erhält man einen gelben Rückstand, der in 800 ml Hexan aufgenommen wird. Es wird filtriert und mit 200 ml Hexan nachgewaschen. Von der leicht orangefarbenen Lösung wird das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt. Anschließend wird aus ca. 1.8 l Ethanol in der Siedehitze umkristallisiert (Ethanol (techn.) + 2 g/l Na). Die Lösung wird vorsichtig abgekühlt und über Nacht bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Kristalle werden kalt von der grünen Lösung abfiltriert und die Mutterlauge weiter eingeeengt.

Man erhält 87 g (235.5 mmol) eines orangegelben Feststoffes, welcher sublimiert wird. Bei einer Badtemperatur von  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 0.3-0.4 mbar erhält man 68.91 g (186.5 mmol)  $\text{Cp}^*_2\text{SiCl}_2$  als farblosen Feststoff. Durch weiteres Aufarbeiten der Mutterlauge können weitere 6.5 g sauberes Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-dichlorsilan isoliert werden.

Gesamtausbeute: 75.41 g (204.1 mmol = 49 %).

#### *NMR-Daten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilan*

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.15, 1.70, 1.80$  (1:2:2).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.28, 1.59, 1.87$  (1:2:2).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15, 1.70, 1.81$  (1:2:2).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.61, 12.50, 17.64, 55.32$  (skl), 136.59, 138.18.

**$^{29}\text{Si-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.31$ .

#### **Darstellung von Decamethylsilicocen**

In einem 1l-Metallierungskolben werden 35.38 g (276 mmol) frisch sublimiertes Naphthalin in 225 ml DME vorgelegt. Es werden portionsweise 6.35 g (276 mmol) Natrium zugegeben (zuerst immer warten bis die Grünfärbung wieder verschwunden ist). Man lässt die grüne Suspension über Nacht rühren.

In einem 1l-Schlenkkolben werden 34 g (92 mmol) Silicocendichlorid in 650 ml DME vorgelegt. Zu dieser Lösung wird dann bei  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  über 5 h die Natriumnaphthalenid-Lösung getropft (zunächst immer warten bis es wieder aufklart), dabei entsteht zunächst eine braune und schließlich eine schwarze Suspension. Man lässt über Nacht

auftauen und entfernt dann im Vakuum das Lösungsmittel von der jetzt braunen Suspension. Man erhält 86.45 g eines dunkelbraunen, zähen Feststoffes, welcher in 600 ml Hexan aufgenommen und 1 h bei RT gerührt wird. Es wird filtriert und mit 200 ml Hexan nachgewaschen. Es ergibt sich dabei eine fast farblose schließlich leicht gelbe Lösung, von der vorsichtig im Vakuum das Solvens entfernt wird. Die 46.74 g des dabei anfallenden farblosen Feststoffes werden fraktioniert sublimiert, wobei zunächst bei RT ca. 30 g Naphthalin absublimiert werden. Bei einer Badtemperatur von 80 °C im Vollvakuum erhält man 11.12 g (37.25 mmol = 40.5 %) Decamethylsilicocen.

*NMR-Daten Decamethylsilicocen*

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.89.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.88.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.89.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.0 u. 119.1.

**<sup>29</sup>Si-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ = - 398.95.

..... und als das Werk vollendet war,  
fühlte er sich recht sonderbar.  
Eigentlich hatte er gedacht,  
ein Freudentanz sei angebracht.  
Was ihm nun den Hals zuschnürte,  
was ihn fast zu Tränen rührte,  
ist sicher nicht nur Freud allein,  
wird sogar eher Wehmut sein!

Das Ende einem Abschied gleicht  
und ein solcher fällt nur selten leicht.

# Lebenslauf

<b>Name:</b>	Martin Theil	
<b>Geburtsdatum:</b>	13. Februar 1971 in Rheine	
<b>Familienstand:</b>	ledig	
<b>Schullaufbahn:</b>	1977 – 1981	Grundschule Venhaus
	1981 – 1991	Emsland-Gymnasium Rheine
	Juni 1991	Allgemeine Hochschulreife
<b>Bundeswehr:</b>	1991 - 1992	Grundwehrdienst
<b>Studium:</b>	seit Okt. 1992	Diplomstudigang Chemie Universität Bielefeld
	Nov. 1994	Vordiplom
	Feb. 1998	Diplomarbeit: „Decamethylsilicocen – Darstellung potentieller Vorstufen und Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen“
	seit März 1998	Promotion: „Reaktionen von Decamethyl- silicocen mit Übergangsmetall- Verbindungen“