

Synthese von 6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]-tetradeca-1,3,9,11-tetraen und sein Einsatz in der π -Komplexchemie von p- und d-Block-Elementen

Peter Jutzi*, Ralf Krallmann, Gerald Wolf, Beate Neumann und Hans-Georg Stammler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 26. März 1991

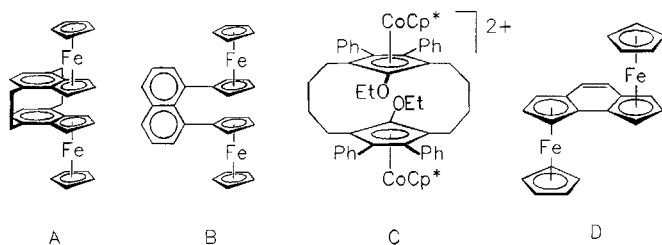
Key Words: 6,7,13,14-Tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-1,3,9,11-tetraene derivatives / Metallocenes

Synthesis of 6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-1,3,9,11-tetraene and Its Application in the Chemistry of π Complexes of p- and d-Block Elements

The title compound **2** can be synthesized either by reaction of $([C_5H_5SiMe_2SiMe_2C_5H_5]^{2-} 2 Li^+)$ with $XSiMe_2SiMe_2X$ or by an intermolecular nucleophilic substitution reaction between two molecules of $([XSiMe_2SiMe_2C_5H_5]^- Li^+)$. Isomers of **2** with allylic hydrogen atoms arise from silatropic rearrangements and therefore show "cyclopentadiene reactivity". Reaction of the monoanion of **2** with $FeCl_2$ yields the ferrocene **4**. From the reaction of the dianion of **2** with Me_5C_5RuCl , the binuclear ruthenium complex **7** with Si-Si bridges in 1,2-position can be isolated; reactions with $FeCl_2$ or

$Me_5C_5Fe(acac)$, with Me_5C_5GeCl , with $SnCl_2$, and with $PbCl_2$, lead to the metallocenes **6**, **7**, **8**, and **9**; in all these complexes the disilane bridges are in 1,2-position. The binuclear cobalt complex **10**, in which the cyclopentadienyl rings are connected with each other by disilane bridges in 1,3-position, can be synthesized by the reaction of **2** with $Co_2(CO)_8$. The results of single-crystal X-ray structure analyses of **6** and **10** are presented. The possible conformations of the dianion of **2** are discussed.

In den letzten Jahren hat das Interesse an π -Komplexen mit Liganden, die zwei parallel zueinander fixierte Cyclopentadienyl-Ringe enthalten, stark zugenommen. Die Anordnung der Cyclopentadienyl-Ringe kann sich dabei zwischen den Extremen „Übereinander“ (cyclophanoid) und „Nebeneinander“ (coplanar) bewegen. Komplexe cyclophanoider Ligandensysteme mit zwei Cyclopentadienyl-Ringen sind durch den Einsatz aromatischer Träger (**A**, **B**)¹, aber auch durch direkte doppelte Verbrückung mit aliphatischen Henkeln (z. B. $[CH_2]_4$) (**C**)² realisiert worden. Für eine benachbarte parallele Anordnung der Cp-Ringe in Komplexen haben sich kurze Brücken bewährt (**D**)³.

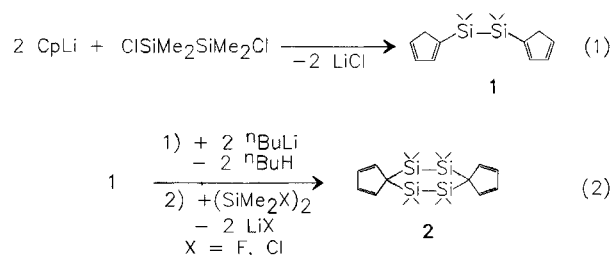


Im Zusammenhang mit Studien zur Geometrie von zweifach verbrückten Cyclopentadien-Systemen gilt unser Interesse der Verwendung von Si-Si-Gruppierungen als Brückenfunktionen. Wir berichten hier über die Synthese von 6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]tetradeca-1,3,9,11-tetraen (**2**) sowie über den Einsatz des Monoanions und des Dianions von **2** in der π -Komplexchemie von p- und d-Block-Elementen.

Ergebnisse

Synthese und Charakterisierung von **2**

Für die Darstellung von **2** sind zwei verschiedene Synthesemethoden untersucht worden. Im ersten Verfahren werden zunächst zwei Cyclopentadien-Ringe über eine Disilan-Brücke miteinander verknüpft; anschließend wird eine zweite Disilan-Brücke durch Umsetzung des Dicyclopentadienyl-Dianions $([C_5H_5SiMe_2SiMe_2C_5H_5]^{2-} 2 Li^+)$ mit einem 1,2-Dihalogendisilan ($XSiMe_2SiMe_2X$) eingeführt [s. Gl. (1) und (2)].

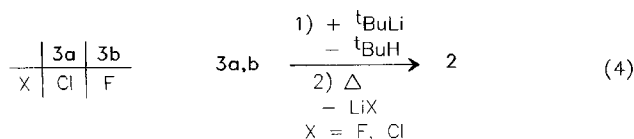
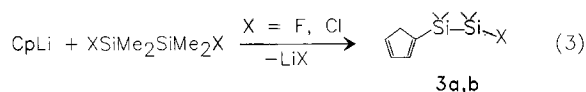


Die Synthese von 1,2-Dicyclopentadienyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**1**) ist in einer früheren Publikation durch Umsetzung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan in Ether/Benzol beschrieben⁴. Bei diesem Verfahren wird eine Ausbeute von 43% erzielt. Verwendet man jedoch statt des Grignard-Reagenzes ein lithiiertes Cyclopentadien und wählt als Solvens Tetrahydrofuran, so läßt sich die Ausbeute von **1** auf 73% erhöhen. Verbindung **1** fällt nach destillativer Aufarbeitung

als hellgelbe Flüssigkeit an, die nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen aus einem Gemisch verschiedener Isomere mit Allyl- und Vinyl-Stellung der Silicium-Brücke an den Cyclopentadien-Ringen besteht; **1** ist selbst unter Schutzgas in der Kälte nur begrenzt haltbar und wird vor seiner jeweiligen Verwendung frisch hergestellt. Durch Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium läßt sich **1** in Tetrahydrofuran leicht doppelt deprotonieren.

Zur Synthese von **2** werden äquimolare Tetrahydrofuran-Lösungen des Dianions von **1** sowie von 1,2-Dichlor- bzw. 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethyldisilan synchron unter Verdünnungsbedingungen (zur Vermeidung von Polymerbildung) in siedendes Tetrahydrofuran getropft. Nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisieren aus wenig Hexan läßt sich die Titelverbindung in Form farbloser Nadeln isolieren [s. Gl. (2)].

In einem zweiten Verfahren werden zunächst die 1-Cyclopentadienyl-2-halogendisilane **3a, b** synthetisiert. Nach Metallierung am Cyclopentadien-Ring reagieren jeweils zwei Moleküle $[\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{X}]^- \text{Li}^+$ unter Verdünnungsbedingungen in einer „Kopf-Schwanz“-Reaktion intermolekular zu **2** [s. Gl. (3) und (4)].



Die Synthese von 1-Chlor-2-cyclopentadienyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**3a**) bzw. 1-Cyclopentadienyl-2-fluor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**3b**) erfolgt über die äquimolare Umsetzung von Cyclopentadienyllithium mit 1,2-Dichlor- bzw. 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethyldisilan in Tetrahydrofuran. Nach destillativer Aufarbeitung gewinnt man die erwünschten Vorstufen **3a** bzw. **3b** mit 80 bzw. 45% Ausbeute als farblose Flüssigkeiten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß das Destillat in beiden Fällen aus einem Gemisch dreier Isomere besteht, in denen eine Vinyl-Stellung des Silyl-Rests am Cyclopentadien-Ring (>80%) bevorzugt ist.

Das Cyclopentadien-System in **3a** bzw. **3b** läßt sich bei -100°C in Tetrahydrofuran mit *tert*-Butyllithium selektiv deprotonieren. Die gekühlten Lösungen der Monoanionen von **3** werden langsam in Tetrahydrofuran getropft, um eine intermolekulare Reaktion unter möglichst hoher Verdünnung zu gewährleisten. Wiederum führen eine chromatographische Aufarbeitung und anschließendes Umkristallisieren zur Isolierung der Titelverbindung.

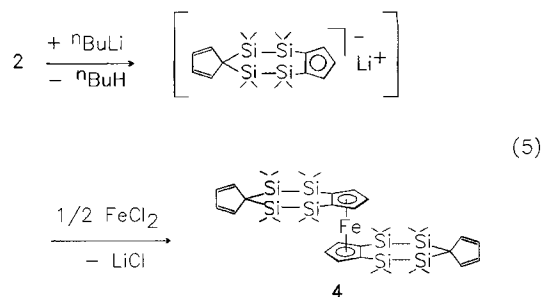
Die Ausbeuten von **2** schwanken je nach eingeschlagenem Syntheseweg zwischen 4 und 25%. Verbindung **2** ist in Substanz und auch in Lösung unbegrenzt haltbar. In den NMR-Spektren zeigt **2** bei Raumtemperatur die erwarteten Signale für eine geminal-allylische Anordnung der Disilan-Brücken. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen sich zwei Multipletts gleicher

Intensität bei $\delta = 6.59$ bzw. 6.71 für die olefinischen Protonen; die Signale der Methyl-Gruppen an den Silicium-Atomen erscheinen als Singulett bei $\delta = -0.10$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man neben den zwei Signalen für die vinyllischen Ring-Kohlenstoff-Atome und dem einen Signal für die Methyl-Gruppen an den Silicium-Atomen ein weiteres Signal bei $\delta = 55.2$, das einem allyllischen, quartären Ring-Kohlenstoff-Atom zugeordnet werden kann.

In Analogie zum Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien⁵⁾ sollen in den Lösungen von **2** aufgrund zu erwartender silatropen Umlagerungen der Silicium-Brücken auch metallierbare Isomere mit (aciden) allyllischen Wasserstoff-Atomen vorhanden sein. Interessanterweise kann das Vorliegen eines dynamischen Verhaltens von **2** in Lösung mittels DNMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden. Das bei 100°C erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_8]$ Toluol unterscheidet sich von dem Spektrum bei Raumtemperatur nur unwesentlich. Die Moleküldynamik von **2** läßt sich allerdings indirekt (d. h. durch Folgereaktionen) nachweisen (siehe folgendes Kapitel).

Deprotoniertes **2** als Komplexligand

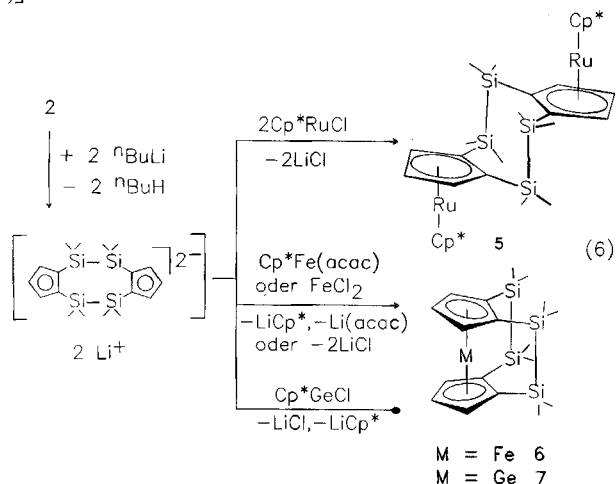
Zur Deprotonierung von **2** und damit zum Nachweis vorausgegangener silatropen Wanderungen wird **2** in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium versetzt; anschließend wird bei -90°C eine Suspension von Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran zugegeben. Zur Aufarbeitung erfolgt ein Lösungsmittelwechsel auf Hexan und eine Abtrennung des in Hexan unlöslichen Rückstands. Nach Einengen der Lösung liefert eine Kristallisation bei -20°C orange, luftstabile Kristallplättchen des Ferrocen-Derivats **4** [s. Gl. (5)].



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt vier verschiedene Sorten von Silicium-gebundenen Methyl-Gruppen an. Bei $\delta = 4.43$ und 4.73 erkennt man zwei Signale im Verhältnis 2:1, die den Wasserstoff-Atomen an den komplexierten Cyclopentadienyl-Ringen zuzuordnen sind. Die acht vinyllständigen Wasserstoff-Atome an den unkomplexierten Cyclopentadien-Systemen treten aufgrund der niedrigen Symmetrie von **4** als vier Multipletts im erwarteten Bereich für vinyllische Protonen (bei $\delta = 5.98, 6.50, 6.53$ und 6.62) auf. Die jeweils geminal-allylische Anordnung der Disilan-Brücken am unkomplexierten Cyclopentadien-Ring wird im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch das Signal des quartären, allyllischen Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 54.8$ manifestiert. Im Massenspektrum erkennt man oberhalb von $m/z = 100$ nur den Peak des Molekül-Ions bei $m/z = 774$.

Durch die Isolierung und Charakterisierung von **4** ist das intermediäre Vorliegen eines Monoanions von **2** bewiesen. Da die Bildung eines Monoanions wiederum nur aus einem Isomeren mit Allyl-ständigem Wasserstoff-Atom am Cyclopentadien-Ring erfolgt sein kann, ist mit der Synthese von **4** auch der Nachweis silatropen Wanderungen in **2** erbracht.

Die Ergebnisse lassen erwarten, daß auch das Dianion von **2** intermediär zu erzeugen und durch Abfangreaktionen nachzuweisen ist. Dazu wird eine Lösung von **2** in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Anschließend werden bei tiefen Temperaturen jeweils zwei Äquivalente der Halbsandwich-Komplexe $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{acac})$, $\text{Me}_5\text{C}_5\text{RuCl}$ bzw. $\text{Me}_5\text{C}_5\text{GeCl}$ als Tetrahydrofuran-Lösung zugegeben. Zur Aufarbeitung erfolgt in allen drei Fällen ein Lösungsmittelwechsel auf Hexan und eine Abtrennung des in Hexan unlöslichen Rückstands. Einengen der jeweiligen Hexan-Lösungen und darauffolgende Kristallisation bei -20°C führt zur Isolierung der Komplexe **5**, **6** und **7** [s. Gl. (6)].

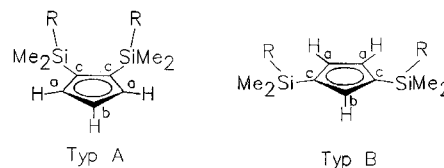


Verbindung **5** läßt sich in guter Ausbeute in Form luftstabiler, dünner, blaßgelber Nadeln isolieren. Durch einen Molekül-Ionen-Peak bei $m/z = 832$ kann massenspektrometrisch das Vorliegen eines zweikernigen Ruthenium-Komplexes belegt werden. Da die NMR-Daten (Tab. 1) keine Entscheidung zwischen einer 1,2- oder 1,3-Anordnung der Disilan-Brücken erlauben (in beiden Fällen lägen AA'M-Spinsysteme vor, die identische Signalmuster zeigen; die Kopplungskonstanten $^3J^A/J$ im $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^1J^{2J}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unterscheiden sich in π -Komplexen nicht signifikant⁶⁾, sind $^1\text{H-NOE}$ -Differenzspektren zur Konstitutionsaufklärung von **5** aufgenommen worden.

Beim jeweiligen Einstrahlen in die Resonanz der Methylgruppen an den Silicium-Atomen beobachtet man in einem Fall (CH_3^c) (Schema 1) eine Verstärkung des Signals von H^a , im anderen Fall (CH_3^d) keine Änderung der Intensität des Signals von H^b . Einstrahlen in die Resonanz von H^a führt schließlich zur Verstärkung von H^b und umgekehrt. Damit ist eine 1,2-Stellung („ortho“-Anordnung) der Disilan-Brücken nachgewiesen.

Verbindung **6** läßt sich in befriedigender Ausbeute in orangeroten, luftstabilen Stäbchen isolieren. Die massen-

Tab. 1. ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Komplexe **5**–**10** (δ -Werte, J [Hz])

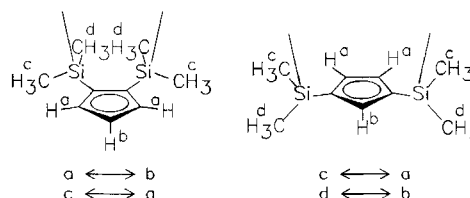


Nr.	Typ	MeSi		$^1\text{H-NMR}$		$J(\text{H}^a\text{H}^b)$	$^{29}\text{Si-NMR}$
				H^a	H^b		
5 ^{a)}	A	0.09	0.30	3.91	3.94	2.2	-21.8
6 ^{a)}	A	0.46	0.51	4.52	4.19	2.3	-7.9
7 ^{a)}	A	0.37	0.42	6.65	6.42	3.2	-23.9
8 ^{a)}	A	0.36	0.39	6.69	6.40	3.0	-25.2
9 ^{a)}	A	0.32	0.38	6.68	6.55	3.0	-26.7
10 ^{b)}	B	0.13	0.18	4.58	3.57	1.5	-24.1

Nr.	Typ	MeSi		$^{13}\text{C-NMR}$			Sonst.
				C^a	C^b	C^cSi	
5 ^{a)}	A	-2.2	0.5	81.4	76.1	79.9	12.9, 84.7
6 ^{a)}	A	-0.1	2.1	78.7	71.6	80.3	— ^{c)}
7 ^{a)}	A	-1.7	-0.4	131.4	122.8	117.1	— ^{c)}
8 ^{a)}	A	-1.6	0.0	128.5	119.6	117.8	— ^{c)}
9 ^{a)}	A	-1.4	0.9	127.6	118.1	121.6	— ^{c)}
10 ^{b)}	B	-5.4	-3.7	90.0	99.5	94.4	205.4 (br.)

^{a)} In CDCl_3 . — ^{b)} In C_6D_6 . — ^{c)} Nicht beobachtet.

Schema 1. 1,2- und 1,3-Anordnung der Disilan-Brücken in Cyclopentadienyl-Komplexen von **2** ($x \leftrightarrow y$: Wechselwirkung räumlich benachbarter Protonen)



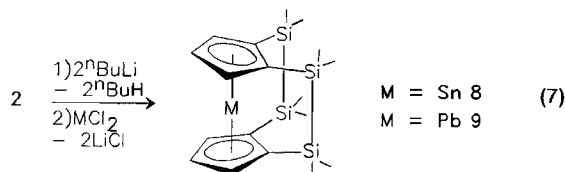
spektrometrischen Daten belegen das Vorliegen eines einkernigen, zweifach Disilyl-verbrückten Ferrocens. Zur Kontrolle wurde Verbindung **6** gezielt auf einem anderen Syntheseweg hergestellt. Dazu wird die Titelverbindung **2** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließend bei -90°C mit einer Suspension von Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran umgesetzt. Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan liefern Verbindung **6** mit ca. 51% Ausbeute. Bei der Umsetzung des Dianions von **2** mit $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{acac})$ ist also sowohl der Acetylacetonat- als auch der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand nucleophil verdrängt worden, was auf die bekannte Labilität von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{acac})$ -Fragmenten zurückzuführen ist⁷⁾.

Aufgrund der NMR-Daten von **6** (Tab. 1) läßt sich keine Entscheidung zur Anordnung der Disilan-Brücken im Ferrocen treffen. Durch $^1\text{H-NOE}$ -Differenzspektren kann allerdings eine „ortho“-Anordnung der Disilan-Brücken nachgewiesen werden. Durch eine Röntgenstrukturanalyse von **6** (s. späteres Kapitel) wird diese Zuordnung bestätigt.

Verbindung **7** fällt in Form hellgelber Kristalle an. Die nicht optimierte Ausbeute beträgt 55%. Das Massenspektrum zeigt auch hier das Vorliegen eines einkernigen, zweifach verbrückten Germocens an. Komplex **7** stellt das erste doppelt verbrückte Metallozen eines p-Block-Elements dar. Die NMR-Spektren von **7** (Tab. 1) zeigen wiederum das Vorliegen eines einzigen Isomers an, in dem in Analogie zu **6** eine „ortho“-Anordnung der beiden Brücken vorliegt.

Offensichtlich fungiert bei der Synthese von **7** auch der Pentamethylcyclopentadienyl-Rest am Germanium-Atom als Abgangsgruppe, was in der Germolen-Chemie des öfteren beobachtet wird⁸⁾.

Die Isolierung von **6** und **7** unterstreicht die bevorzugte Bildung einkerniger, zweifach verbrückter Metallozene aus dem Dianion von **2**. Daher ist auch die gezielte Synthese von verbrückten π -Komplexen der höheren Homologen aus der Gruppe 14, den Elementen Zinn und Blei, versucht worden. Dazu wird das Dianion von **2** mit Zinn(II)-chlorid bzw. Blei(II)-chlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung können das Stannocen **8** und das Plumbocen **9** mit 34 bzw. 46% Ausbeute isoliert werden [s. Gl. (7)].

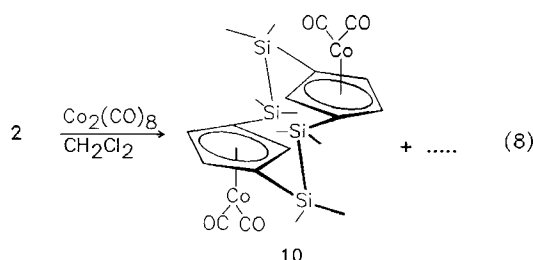


Verbindungen **8** und **9** fallen als hellgelbes bzw. gelbes, mit freiem Ligand **2** verunreinigtes Pulver an. Eine vollständige Abtrennung von **2** gelang bisher nicht. Die NMR-Spektren von **8** und **9** (Tab. 1) korrespondieren gut mit denen des Germocens **7**. In den ¹H-NMR-Spektren von **7**, **8** und **9** liegen die Kopplungskonstanten der ringgebundenen Wasserstoff-Atome alle im Bereich von 3 Hz. In Analogie zu **6** und **7** sollte in den Verbindungen **8** und **9** daher auch eine „ortho“-Anordnung der Brücken vorliegen. In den Heterokern-NMR-Spektren sind die Resonanzen bei $\delta = -1959$ im ¹¹⁹Sn-NMR- und bei $\delta = -4287$ im ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum charakteristisch für π -gebundene Metallozene der Oxidationsstufe 2. In den Massenspektren entsprechen die Peaks der Molekül-Ionen von **8** und **9** jeweils den höchsten detektierten m/z -Werten.

Ein alternativer Zugang zu Cyclopentadienyl-Komplexen ist durch die Reaktion nichtmetallierter Cyclopentadien-Systeme mit Metallcarbonylen gegeben. Um dieses Prinzip in der Chemie von **2** zu testen, ist **2** beispielhaft mit Octacarbonyldicobalt in Dichlormethan in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien umgesetzt worden. Bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird anfangs eine Gasentwicklung beobachtet. Zur Aufarbeitung wird ein Lösungsmittelwechsel auf Hexan durchgeführt. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und Einengen der Lösung erhält man eine dunkle, rotbraune Lösung, aus der bei -20°C ein Gemisch verschiedener Produkte isoliert werden kann. Durch Lösen in kaltem Toluol kann gezielt ein Produkt abgetrennt werden. Nach Abdampfen des Toluols wird erneut aus Hexan um-

P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H.-G. Stammler

kristallisiert. Bei -20°C erhält man so mit ca. 41% Ausbeute orangefarbene Kristalle des zweikernigen Cobalt-Komplexes **10** [s. Gl. (8)].



Im Massenspektrum von **10** erkennt man neben dem Peak des Molekül-Ions bei $m/z = 558$ Fragment-Ionen bei $m/z = 502$ bzw. 474 , die durch Abspaltung von zwei bzw. drei CO-Gruppen aus **10** entstanden sind. Die im IR-Spektrum erkennbaren Schwingungen bei $\tilde{\nu} = 2013$ und 1952 cm^{-1} weisen auf endständige Carbonyl-Einheiten hin. Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** (Tab. 1) fallen besonders die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen für die Signale der ringständigen Wasserstoff-Atome auf. Die Struktur von **10** ist durch ¹H-NOE-Differenzspektren und durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. folgendes Kapitel) aufgeklärt worden.

In den NOE-Spektren führt das jeweilige Einstrahlen in die zwei Signale der ringgebundenen Wasserstoff-Atome (a bzw. b) (vgl. Schema 1) in beiden Fällen nicht zu einer Intensitätsänderung des Signals des anderen Ring-Protons, während beim jeweiligen Einstrahlen in eine der beiden SiMe₂-Resonanzen jeweils die Resonanz einer Ring-Protonen-Sorte verstärkt wird. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, daß in Lösung eine 1,3-Anordnung der Disilyl-Brücken vorliegt.

Kristallstrukturen von **6** und **10**

In Verbindung **6** sind die zwei Disilan-Brücken in „ortho“-Position zueinander angeordnet. Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe stehen nahezu parallel zueinander. Der Winkel zwischen den „besten Ebenen“, die jeweils durch die Cyclopentadienyl-Ringe gebildet werden, beträgt 172.2° ; der Abstand der Flächenmittelpunkte beider Fünfringe ist 3.31 \AA . Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe sind um 13.3° [Torsionswinkel C(4a)–M(a)–M–C(4)]⁹⁾ gegeneinander verdreht; das Molekül nimmt daher eine leicht gestaffelte Konformation ein. Diese Verdrillung erzeugt im Molekül eine Chiralität, so daß das in Abb. 1 dargestellte Molekül eines von zwei Enantiomeren repräsentiert.

Die zwei Disilan-Brücken in **10** sind in 1,3-Stellung zueinander angeordnet. Der Abstand der Flächenmittelpunkte der Cyclopentadienyl-Ringe beträgt 3.87 \AA , der Abstand der durch die Fünfringe definierten Ebenen beträgt 2.91 \AA . Die Parallelverschiebung der Fünfringe, definiert durch die Flächenmittelpunkte, beträgt 2.56 \AA . Ohne die Verschiebung stehen die Cyclopentadienyl-Ringe ideal gestaffelt zueinander. Jeder Cyclopentadienyl-Ring ist innerhalb der Fehlergrenze η^5 -artig an das zugehörige Cobalt-Atom gebunden

(s. Abb. 2). Aufgrund der Überlappung [C(5)–C(5a)] (s. Abb. 3) und des geringen Abstands (2.91 Å) der beiden Cyclopentadienyl-Ringe in **10** kann eine deutliche Wechselwirkung der beiden π -Systeme erwartet werden.

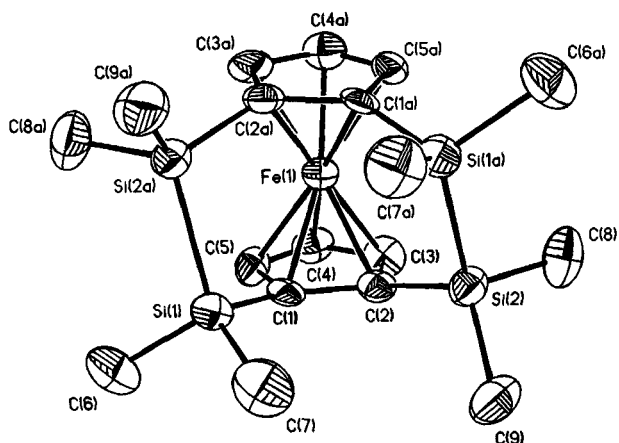


Abb. 1. Molekülstruktur von **6**; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(1) 1.909(8), Si(2)–C(2) 1.916(9), Si(1)–Si(2A) 2.365(4); C(1)–Si(1)–Si(2A) 100.5(2), C(2)–Si(2)–Si(1A) 103.0(2)

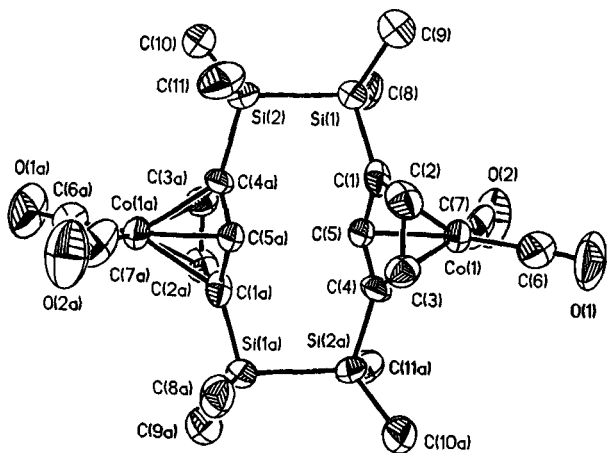


Abb. 2. Molekülstruktur von **10** (Seitenansicht); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(1) 1.902(10), Si(2)–C(4A) 1.925(8), Si(1)–Si(2) 2.361(7); Si(1)–Si(2)–C(4A) 104.0(4), Si(2)–Si(1)–C(1) 101.5(4)

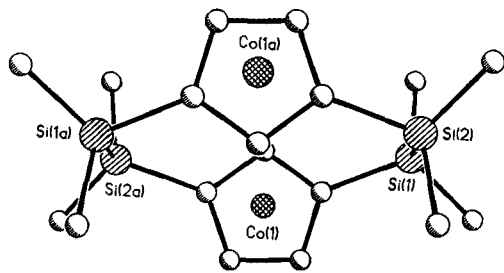


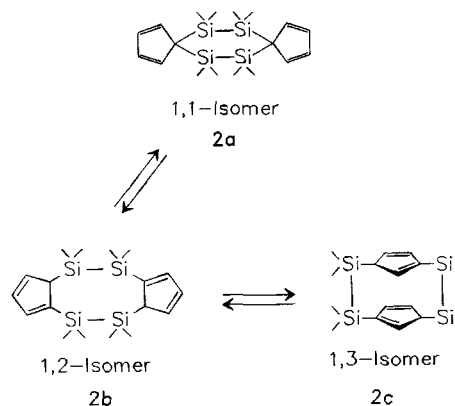
Abb. 3. Molekülstruktur von **10** (Aufsicht)

Diskussion

Zur Silatropie in **2**

Eine plausible Erklärung für die Entstehung der hier beschriebenen π -Komplexe läßt sich über das intermediäre Vorliegen von Isomeren der Titelverbindung **2** erklären, die über acide allyliche Wasserstoff-Atome an den Cyclopentadien-Ringen verfügen. Solche Isomere können nur durch silatropie Wanderungen der Disilan-Brücken aus dem geminal-allylisch verbrückten Cyclopentadien-System **2a** (Schema 2) entstehen. Umlagerungen dieser Art sind charakteristisch für Silicium-substituierte Cyclopentadien-Systeme¹⁰. Nach einer ersten 1,5-sigmatropen Umlagerung beider Disilan-Brücken entsteht der Ligand **2b** mit einer 1,2-Anordnung der Brücken, der an jedem Cyclopentadien-Ring ein allylisches Wasserstoff-Atom trägt (Schema 2). Eine darauffolgende zweite 1,5-sigmatropie Umlagerung beider Brücken führt entweder zurück zu **2a** oder zum Ligand **2c**, der ebenfalls an jedem Cyclopentadien-Ring ein acides Wasserstoff-Atom trägt und eine 1,3-Anordnung der Brücken an beiden Ringen aufweist (Schema 2). Aufgrund silatropier Wanderungen müssen die Isomere **2b** und **2c** in Lösung in geringen (NMR-spektroskopisch nicht detektierbaren) Mengen mit **2a** im Gleichgewicht liegen, was die "Cyclopentadien-Reaktivität" von **2** erklärt. (Neben **2a**, **2b** und **2c** können auch unsymmetrisch verbrückte Isomere vorliegen, die aus Gründen der Übersicht in Schema 2 nicht aufgeführt worden sind.)

Schema 2. Silatropie Umlagerungen von **2**



Konformations-Betrachtungen

Anhand der Komplexe **5–10** und der Röntgenstrukturanalysen von **6** und **10** lassen sich Rückschlüsse auf das konformative Verhalten von **2b** (1,2-Anordnung der Brücken) bzw. **2c** (1,3-Anordnung der Brücken) in Lösung ziehen, was im folgenden der Einfachheit halber anhand der Dianionen diskutiert werden soll. Dianionen zweifach 1,2- bzw. 1,3-Disilyl-verbrückter Cyclopentadienyl-Liganden können jeweils zwei Konformationen einnehmen, in denen die Cyclopentadienyl-Ringe entweder direkt übereinander (') oder treppenartig (") orientiert sind (s. Schema 3).

Die Dianionen lassen sich aufgrund von Modellstudien wie folgt charakterisieren:

a) 1,2-verhenkelte Cyclopentadienyl-Liganden:

i) Isomer **2b'**: Die Geometrie der Disilan-Brücken ist *cisoid* (Bootkonformation). Die Cyclopentadienyl-Ringe sind ekliptisch übereinander angeordnet. Der Ligand besitzt aufgrund der "ortho"-Anordnung der Brücken eine große Flexibilität, die einkernige Sandwichverbindungen mit verschiedenen großen Metallen ermöglichen sollte.

ii) Isomer **2b''**: Die Geometrie der Disilan-Brücken ist *transoid* (Sesselkonformation). Die Cyclopentadienyl-Ringe sind treppenartig angeordnet; daher ist die intramolekulare Bildung von einkernigen Sandwichkomplexen nicht möglich.

Eine gegenseitige Umwandlung der Isomere **2b'** und **2b''** erscheint durchaus wahrscheinlich¹¹). Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der beiden negativ geladenen Fünfringe sollte **2b''** gegenüber **2b'** energetisch bevorzugt sein.

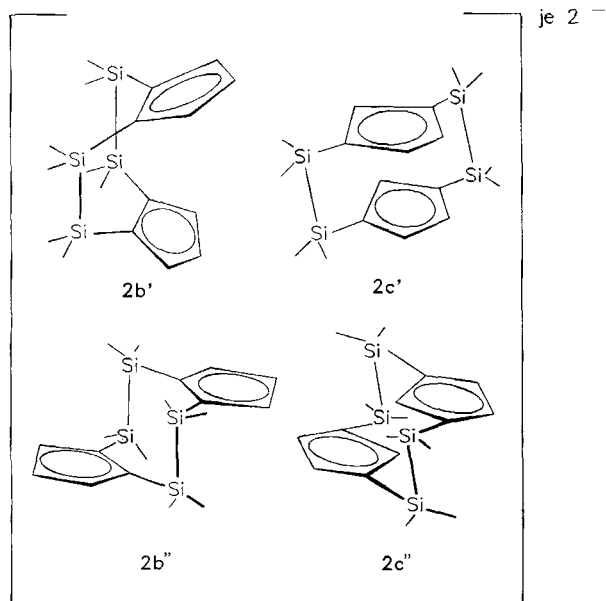
b) 1,3-verhenkelte Cyclopentadienyl-Liganden:

Die Disilan-Brücken stehen in jedem Fall *cisoid*. (Auch das Isomer **2c''** besitzt eine *cisoid*e Anordnung der Brücken, obwohl die Zeichnung in Schema 3 dies nicht erkennen läßt; s. aber Abb. 2, 3.)

i) Isomer **2c'**: Die Cyclopentadienyl-Ringe weisen eine ekliptische Konformation auf. Im Vergleich zu **2b'** ist der Abstand der Cyclopentadienyl-Ring-Ebenen deutlich geringer. Daher sollte die Abstoßung der negativ geladenen Fünfringe im Dianion wesentlich größer sein als in **2b'**. Die Synthese einkerniger Sandwichverbindungen sollte aufgrund der geringen Flexibilität des Liganden auf eine geringe Bandbreite von Metallen beschränkt bzw. generell stark erschwert sein.

ii) Isomer **2c''**: Die Cyclopentadienyl-Ringe sind treppenartig übereinander angeordnet. Die π -Systeme beider Cyclopentadienyl-Ringe überlappen miteinander. Die intramolekulare Bildung von einkernigen Sandwichkomplexen ist geometriebedingt nicht möglich.

Schema 3. Konformationen der Dianionen von **2**



Eine gegenseitige Umwandlung der Isomere **2c'** und **2c''** erscheint aus energetischen Gründen wenig wahrscheinlich. Aus elektrostatischen Gründen sollte **2c''** gegenüber **2c'** bevorzugt sein.

Die Existenz der Isomere **2b'** und **2c''** ist aufgrund von Strukturanalysen der „Derivate“ **6** und **10** bewiesen. Während das Vorliegen des Isomers **2b''** in Lösung sehr wahrscheinlich ist (der Ruthenium-Komplex **5** hat vermutlich diese Konformation), kann für die Existenz von **2c'** kein Nachweis erbracht werden.

Verbindung **2** stellt die Basis für ein neues Ligandensystem dar, das aufgrund seiner konformativen Flexibilität eine sehr gute Eignung für die Synthese zweifach verbrückter Metallocene verschiedener Metalle besitzt und außerdem ein hohes Potential für die Synthese mehrkerniger π -Komplexe birgt. Die Fähigkeit von Si-Si-Bindungen, mit C-C-Mehrfachbindungen in Konjugation zu treten (σ/π -Wechselwirkungen)¹²), sollte eine Wechselwirkung der Cyclopentadienyl-Ringe in π -Komplexen von **2** fördern und die Attraktivität der Titelverbindung für den Einsatz neuer Cyclopentadienyl-Komplexe unterstreichen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung. Der Firma Wacker-Chemie (Burghausen) danken wir für die freundliche Bereitstellung von Hexamethyldisilan sowie 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Sofern nötig wurden die Experimente unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (nachgereinigtes Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmp. (unkorrigiert): Schmelzpunktbestimmungsapparat Büchi 510; Probenröhrchen zugeschmolzen. — IR: Mattson Polarisc FTIR/Atari 1040 ST. — NMR (Bruker AM 300): δ -Werte; ¹H-NMR (300.1 MHz): ext. TMS; ¹³C{¹H}-NMR (75.4 MHz): ext. TMS; ²⁹Si{¹H}-NMR (59.595 MHz): ext. TMS; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (111.817 MHz): ext. Me₄Sn; ¹⁹F{¹H}-NMR (282.407 MHz): ext. CFC₃; ⁵⁹Co{¹H}-NMR (70.859 MHz): ext. K₃[Co(CN)₆]; ²⁰⁷Pb{¹H}-NMR (62.7 MHz): ext. Me₄Pb. — MS: Finnigan MAT 311 A; (70 eV, 300 μ A Emission); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; analytisches Laboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Ausgangsmaterialien: 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethyldisilan¹³), (Pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid¹⁴), Eisen(II)-chlorid¹⁵), (Pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)-acetylacetonat⁷), (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium(II)-chlorid¹⁶) wurden nach Literaturangaben hergestellt.

1,2-Dicyclopentadienyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (1): Man löst 27.3 g (413 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 600 ml Ether/THF (1:1), tropft bei 0°C 260 ml *n*-Butyllithium (1.55 M in Hexan, 403 mmol) langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 14 h bei Raumtemperatur. Dann gibt man 35.0 g (187 mmol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan zu und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Man engt die Lösung bei 13 mbar auf ca. 150 ml ein. Nach Zugabe von 200 ml Ether wird mit 200 ml ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trok-

kenmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels läßt sich durch anschließende fraktionierende Destillation **1** als hellgelbe Flüssigkeit gewinnen; Ausb. 33.8 g (73%), Sdp. 68–90°C/0.05 mbar⁴⁾. Das Destillat besteht aus einem Gemisch verschiedener Isomere, in denen Isomere mit Allyl- und Vinyl-ständiger Si-Brücke am Cp-Ring vorliegen. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.04 bis 0.30 (mehrere s, 12H, MeSi), 2.94–3.04, 4.00–4.45 [mehrere m, 3H, HC (allyl)], 6.30–6.80 [mehrere br. m, 7H, HC (vinyl)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –3.7 (MeSi), 45.8 [C (allyl), sek.], 133.1, 137.8, 142.1 [C (vinyl), tert.], 146.0 [SiC (vinyl), quart.]. — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –14.4. — MS: *m/z* (%) = 246 (51.3) [M⁺], 181 (100) [M⁺ – C₅H₅], 123 (72.7) [M⁺/2], 73 (53.7) [Me₃Si⁺].

Die weiteren analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur⁴⁾ angegebenen überein.

1-Chlor-2-cyclopentadienyl-1,1,2,2-tetramethylidisilan (3a): Man löst 10.1 g (153 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 200 ml Et₂O/THF (1:1), tropft bei 0°C 100 ml *n*-Butyllithium (1.58 M in Hexan, 158 mmol) langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 16 h bei Raumtemperatur. Dann gibt man 30.6 g (163 mmol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethylidisilan zu und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Anschließend engt man bei 13 mbar ein, gibt 50 ml Hexan zu, filtriert vom unlöslichen Lithiumchlorid ab und engt erneut bei 13 mbar ein. Durch fraktionierende Destillation läßt sich **3a** als farblose Flüssigkeit isolieren; Ausb. 26.6 g (80%), Sdp. 52–60°C/4 mbar. Das Destillat besteht aus drei Isomeren, in denen die Disilyl-Gruppe überwiegend vinyllisch gebunden ist. Angegeben sind die NMR-Verschiebungen des Hauptisomers (ca. 80%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s, 6H, Me₂SiCp), 0.41 (s, 6H, Me₂SiCl), 3.06 [m, 2H, HC (allyl)], 6.61 (br. s, 3H, HC (vinyl)). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.4 (Me₂SiCp), 3.0 (Me₂SiCl), 45.9 [C (allyl), sek.], 133.1, 138.5, 143.1 [C (vinyl), tert.], 143.6 [SiC (vinyl), quart.]. — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 23.3 (SiCl), –13.9 (SiCp). — MS: *m/z* (%) = 218 (5.6) [M⁺ (³⁷Cl)], 216 (13.5) [M⁺ (³⁵Cl)], 201/203 (2.7/1.3) [M⁺ – Me], 181 (2.6) [M⁺ – Cl], 123 (100) [M⁺ – SiMe₂Cl], 122 (17.8) [M⁺ – HSiMe₂Cl], 93/95 (26.0/24.6) [SiMe₂Cl⁺], 73 (47.0) [SiMe₃⁺].

C₉H₁₇ClSi₂ (216.86) Ber. C 49.85 H 7.90 Gef. C 49.86 H 7.86

1-Cyclopentadienyl-2-fluor-1,1,2,2-tetramethylidisilan (3b): Man löst 15.9 g (240 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 300 ml Et₂O/THF (1:1), tropft bei 0°C 150 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 240 mmol) langsam hinzu und rührt die farblose Suspension 16 h bei Raumtemperatur. Dann gibt man 37.1 g (240 mmol) 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethylidisilan zu und rührt 5 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird bei 20 mbar eingengt. Durch fraktionierende Destillation läßt sich **3b** als farblose Flüssigkeit gewinnen; Ausb. 18.6 g (45%), Sdp. 46–48°C/4 mbar. Das Destillat besteht aus drei Isomeren, in denen die Disilyl-Gruppe überwiegend vinyllisch gebunden ist. Angegeben sind die NMR-Verschiebungen des Hauptisomers (ca. 80%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 (s, 6H, Me₂SiCp), 0.30 [d, ³J(HF) = 9.0 Hz, 6H, Me₂SiF], 3.06 [m, 2H, HC (allyl)], 6.62 [br. s, 3H, HC (vinyl)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.4 [Me₂SiCp], 1.2 [d, ²J(CF) = 11.9 Hz, Me₂SiF], 47.7 [C (allyl), sek.], 133.1, 138.3, 142.8 [C (vinyl), tert.], 144.3 [SiC (vinyl), quart.]. — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 34.9 [d, ¹J(SiF) = 305.4 Hz, SiF], 17.9 [d, ²J(SiF) = 27.9 Hz, SiCp]. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –174.44 [sept, ³J(HF) = 8.9 Hz, ¹J(SiF) = 305.4 Hz, F]. — MS: *m/z* (%) = 200 (26.0) [M⁺], 185 (13.5) [M⁺ – Me], 181 (6.0) [M⁺ – F], 123 (100) [M⁺ – SiMe₂F], 122 (46.9) [M⁺ – HSiMe₂F], 77 (59.7) [Me₂SiF⁺], 73 (67.3) [Me₃Si⁺].

C₉H₁₇FSi₂ (200.41) Ber. C 53.94 H 8.55 Gef. C 53.98 H 8.58

6,6,7,7,13,13,14,14-Octamethyl-6,7,13,14-tetrasiladispiro[4.2.4.2]-tetradeca-1,3,9,11-tetraen (2). — a) Aus **1** und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-

tetramethylidisilan: 9.81 g (39.8 mmol) **1** werden in 740 ml THF gelöst und mit 50.0 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 80.0 mmol) versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wird, zusammen mit einer Lösung von 7.45 g (39.8 mmol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethylidisilan in 393 ml THF, in einer Verdünnungsapparatur bei Rückflußtemperatur innerhalb von 12 h in 500 ml THF getropft, wobei sich die Lösung langsam rot färbt. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur und versetzt die Lösung mit 2 ml Triethylamin. Anschließend engt man auf 150 ml ein, setzt 100 ml Ether und 300 ml Wasser zu, trennt die organischen Phasen ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (3 × 50 ml). Die vereinigten Ether-Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Abtrennen des Trockenmittels destillativ eingengt. Der rotbraune, ölige Rückstand wird in 60 ml Petrolether (Siedebereich 40–70°C) aufgenommen und chromatographisch (Kieselgel; Petrolether) gereinigt. Nach Umkristallisieren aus wenig Hexan kann man **2** in Form farbloser Nadeln isolieren; Ausb. 3.31 g (23%), Schmp. 228°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.10 (s, 24H, Me₂Si), 6.59 (m, 4H, C₅H₄), 6.71 (m, 4H, C₅H₄). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –4.1 (Me₂Si), 55.2 [SiC (allyl), quart.], 129.9, 135.2 [C (vinyl), tert.]. — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –19.9. — MS: *m/z* (%) = 360 (100) [M⁺], 345 (16.8) [M⁺ – Me], 301 (38.0) [M⁺ – SiMe₂H], 73 (58.4) [MeSi⁺].

C₁₈H₃₂Si₄ (360.80) Ber. C 59.92 H 8.94 Gef. C 59.97 H 8.91

b) Aus **1** und 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethylidisilan: Der Versuch wird analog zu a) durchgeführt; beide Komponenten werden aber gleich stark verdünnt und synchron zugetropft. Die zwei Lösungen haben folgende Zusammensetzung: Lösung A: 9.81 g (39.9 mmol) **1** in 540 ml THF und 50 ml *n*-Butyllithium (1.58 M in Hexan, 79.0 mmol), gesamt 600 ml; Lösung B: 6.30 g (40.8 mmol) 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetramethylidisilan in 590 ml THF, gesamt 600 ml. Beide Lösungen werden synchron in einer Verdünnungsapparatur in 500 ml siedendes THF getropft. Nach Blitzchromatographie und Umkristallisieren aus Hexan erhält man **2** in Form farbloser Nadeln; Ausb. 1.82 g (13%).

c) Aus **3a** und *tert*-Butyllithium: Man löst 7.03 g (32.5 mmol) **3a** in 150 ml THF, kühlt die Lösung auf –100°C und tropft 25.0 ml *tert*-Butyllithium (1.38 M in Pentan, 34.5 mmol) (vorgekühlt auf –60°C) langsam hinzu. Nach 1.5 h Rühren bei –100°C wird die Lösung innerhalb 3 h in 300 ml siedendes THF getropft und anschließend 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbt. Man rührt 14 h bei Raumtemperatur, versetzt die Lösung mit 6 ml Triethylamin und arbeitet hydrolytisch auf [s. a)]. Das braungelbe Öl wird chromatographisch (Kieselgel; Petrolether) gereinigt. Das Produkt wird aus Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.42 g (4%).

d) Aus **3b** und *tert*-Butyllithium: Der Versuch wird analog zu c) durchgeführt. Dabei werden 5.36 g (26.7 mmol) **3b** in 110 ml THF gelöst und mit 21.0 ml *tert*-Butyllithium (1.32 M in Pentan, 27.7 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Triethylamins wird im Vakuum eingengt und sofort blitzchromatographisch (Kieselgel; Petrolether) aufgearbeitet. Das Produkt wird aus Hexan umkristallisiert; Ausb. 1.20 g (25%).

Ferrocen 4: Man löst 0.76 g (2.11 mmol) **2** in 15 ml THF, tropft 1.25 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 2.00 mmol) hinzu und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Bei –90°C fügt man eine Suspension von 0.25 g (1.97 mmol) Eisen(II)-chlorid in 30 ml THF hinzu, läßt innerhalb ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 40 ml Hexan auf, trennt den unlöslichen Rückstand durch Zentrifugieren ab und engt die klare, rotorange Lösung auf 10 ml ein. Durch Kristallisation bei –20°C läßt sich **4** in Form oranger Kristallplättchen isolieren; Ausb. 0.09 g (12%), Schmp. 265°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.39, –0.18, 0.25, 0.61 (4 s, 4 × 12H, MeSi), 4.43

(s, 4H, CH=CH=CH), 4.73 (s, 2H, CH=CH=CH), 5.98 [m, 2H, CH=CHCH=CH (auf der dem Fe abgewandten Seite)], 6.50, 6.53, 6.62 (3 m, 3 × 2H, CH=CHCH=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -4.4, -2.6, 0.5 (MeSi), 54.8 (Si₂C), 72.1 (CH=CH=CH), 78.0 (CH=CH=CH), 76.0 (SiC=CSi), 129.8, 130.0, 135.7, 135.8 (CH=CHCH=CH). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -19.5, -22.1. — MS: m/z (%) = 774 (81.7) [M⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺].

C₃₆H₆₂FeSi₈ (775.43) Ber. C 55.76 H 8.06
Gef. C 56.14 H 8.35

Überbrückter Diruthenium-Komplex 5: Zu einer Suspension von 0.44 g (1.62 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid in 30 ml THF tropft man bei -100 °C eine Lösung, bereitet aus 0.29 g (0.80 mmol) **2** und 1.00 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 1.60 mmol) in 20 ml THF. Man läßt innerhalb ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, extrahiert den festen Rückstand mit 100 ml Hexan, filtriert den Extrakt durch eine 1-cm-Schicht Florisil, engt im Vakuum auf ca. 10 ml ein und läßt bei -20 °C auskristallisieren. Man erhält nach Trocknung im Vakuum luftstabile, blaßgelbe Nadeln von **5**; Ausb. 0.53 g (80%), Schmp. 268 °C (Zers.). — NMR: s. Tab. 1. — MS: m/z (%) = 832 (33.7) [M⁺], 416 (100) [M⁺/2].

C₃₈H₆₀Ru₂Si₄ (831.48) Ber. C 54.89 H 7.27
Gef. C 54.43 H 6.84

Ferrocen 6. — a) Aus dem Dianion von **2** mit Me₅C₅Fe(acac): Zu einer Lösung von 0.93 g (3.67 mmol) Fe(acac)₂ in 20 ml THF wird bei -80 °C eine Suspension von Me₅C₅Li in 30 ml THF, bereitet aus 0.50 g (3.67 mmol) Me₅C₅H und 2.32 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 3.67 mmol) gegeben. Die braune Suspension wird 30 min bei -60 °C gerührt; nach zwischenzeitlichem Erwärmen auf 0 °C wird dann bei -70 °C eine Lösung des Dianions von **2** in 20 ml THF, dargestellt aus 0.66 g (1.83 mmol) **2** und 2.32 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 3.67 mmol), zuge tropft. Man läßt langsam auftauen, rührt 1 h bei Raumtemperatur, engt im Vakuum vollständig ein, nimmt den Rückstand in 80 ml Hexan auf und trennt vom dunklen Bodensatz ab. Die rote Lösung wird auf 10 ml eingengt; Kristallisation bei -20 °C liefert **6** in Form orangeroter Stäbchen; Ausb. 0.31 g (40%), Schmp. 149–150 °C. — NMR: s. Tab. 1. — MS: m/z (%) = 414 (100) [M⁺], 399 (11.2) [M⁺ - Me], 356 (9.3) [M⁺ - SiMe₂], 73 (73.0) [Me₃Si⁺].

C₁₈H₃₀FeSi₄ (414.63) Ber. C 52.14 H 7.29
Gef. C 52.21 H 7.33

b) Aus dem Dianion von **2** und FeCl₂: Man löst 1.12 g (3.11 mmol) **2** in 50 ml THF, tropft bei Raumtemperatur 4.05 ml *n*-Butyllithium (1.58 M in Hexan, 6.40 mmol) hinzu und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Die Lösung wird auf -90 °C gekühlt und eine Suspension von 0.44 g (3.47 mmol) Eisen(II)-chlorid in 30 ml THF hinzugegeben. Man läßt auftauen, rührt 1 h bei Raumtemperatur und engt im Vakuum ein. Nach Zugabe von 100 ml Hexan wird der unlösliche Rückstand durch Zentrifugieren abgetrennt und die klare, orange Lösung auf ca. 15 ml eingengt; Kristallisation bei 0 °C liefert **6** in Form orangeroter Stäbchen; Ausb. 0.66 g (51%). Die analytischen Daten stimmen mit den Daten des Produkts nach a) überein.

Germocen 7: Zu einer Lösung von 0.70 g (1.94 mmol) **2** in 20 ml THF werden 2.50 ml *n*-Butyllithium (1.59 M in Hexan, 3.90 mmol) getropft. Die gelbe Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt; anschließend wird bei -80 °C eine Lösung von 0.95 g (3.90 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium(II)-chlorid in 20 ml THF zugegeben. Man läßt langsam auftauen, engt die klare, gelbe Lösung im Vakuum ein, nimmt den gelben, schmierigen Rückstand in 50 ml Hexan auf, trennt vom unlöslichen Rückstand ab und engt

Tab. 2. Daten zur Strukturanalyse von **6**¹⁷⁾

Formel: C₁₈H₃₀FeSi₄; Molmasse: 414.6 g/mol; Kristallgröße: 0.05 × 0.1 × 0.2 mm; Gitterkonstanten: a = 12.107(4), b = 12.904(6), c = 14.472(4) Å; β = 110.35(2)°; V = 2119.8(13) Å³; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2/c; Z = 4; d_{ber.} = 1.299 Mg/cm³; μ = 0.930 mm⁻¹; F(000) = 880; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer Siemens P2; Strahlung Mo-Kα; λ = 0.71073 Å; Graphitmonochromator; T = 294 K; Meßmethode: Wyckoff-Scans; Meßbereich: 3° ≤ 2θ ≤ 40°; Absorptionskorrektur: semiempirisch; min/max. Transmission: 0.67/0.76; Zahl der gemessenen Reflexe: 1124 (-h, +k, ±l), davon 629 unabhängige mit I ≥ 2σ(I); Programm: SHELXTL-PLUS(VMS); Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden; full-matrix-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Koordinaten von C(1)–C(5) als ideales Pentagon verfeinert; Wasserstoff-Atome an berechneten Positionen mit fixem U_{eq} = 0.08 Å²; Anzahl der verfeinerten Parameter: 96; Reflex: Parameter-Verhältnis: 6.6:1; R = 0.0549; R_w = 0.0446, w⁻¹ = σ²(F_o); max. Restelektronendichte: 0.41 eÅ⁻³.

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10³) [Å²] von **6**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0	936(2)	2500	29(1)
Si(1)	-518(3)	2970(3)	3723(2)	37(1)
Si(2)	2115(3)	2622(2)	2745(2)	36(1)
C(1)	473(7)	1812(6)	3752(5)	28(5)
C(2)	1448	1681	3432	31(5)
C(3)	1687	604	3432	36(5)
C(4)	861	69	3753	42(5)
C(5)	111	815	3951	38(5)
C(6)	-1035(10)	2844(10)	4820(7)	70(7)
C(7)	255(9)	4249(8)	3873(7)	59(6)
C(8)	3220(9)	1866(8)	2356(8)	64(6)
C(9)	2961(9)	3706(8)	3543(7)	54(6)

auf 20 ml ein. Eine Kristallisation bei -20 °C liefert **7** in Form hellgelber Kristalle; Ausb. 0.45 g (55%), Schmp. 184–185 °C. — NMR: s. Tab. 1. — MS: m/z (%) = 432 (73.5) [M⁺], 417 (36.4) [M⁺ - Me], 373 (43.9) [M⁺ - SiMe₂H], 73 (100) [Me₃Si⁺].

C₁₈H₃₀GeSi₄ (431.37) Ber. C 50.12 H 7.01
Gef. C 49.13 H 6.89

Stannocen 8: Man löst 0.60 g (1.66 mmol) **2** in 75 ml THF, tropft bei Raumtemperatur 2.10 ml *n*-Butyllithium (1.59 M in Hexan, 3.34 mmol) hinzu und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Separat werden 0.31 g (1.64 mmol) Zinn(II)-chlorid in 77 ml THF suspendiert. Die Lösung und die Suspension werden möglichst gleichmäßig und langsam bei 0 °C in 75 ml THF getropft. Nach der Zugabe rührt man 1 h bei Raumtemperatur. Dann engt man im Vakuum ein, gibt 80 ml Hexan zu, filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, wäscht noch mit 40 ml Hexan und engt wiederum ein. Aus der Hexan-Lösung fällt bei -20 °C ein hellgelbes Pulver aus, das neben dem Stannocen größere Mengen **2** enthält. Durch Sublimation läßt sich ein Teil des Edukts abtrennen. Man erhält 0.60 g eines Pulvers, in dem 43% Stannocen **8** enthalten sind; Ausb. 0.26 g (34%) (verunreinigt). Weitere Sublimation (50 °C/Vakuum) führt zur Zersetzung des Produkts. Eine vollständige Abtrennung von **2** gelang bisher nicht. — ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR: s. Tab. 1. — ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ = -1959 (ν_{1/2} = 110 Hz). — MS: m/z (%) = 478/476 (79.0/60.6) [M⁺ (^{120/118}Sn)], 463/461 (29.6/22.7) [M⁺ - Me], 419/417 (44.1/34.2) [M⁺ - Me₂SiH], 73 (100) [SiMe₃⁺].

Plumbocen 9: Man löst 0.56 g (1.55 mmol) **2** in 75 ml THF, tropft bei Raumtemperatur 2.00 ml *n*-Butyllithium (1.60 M in Hexan, 3.20 mmol) hinzu und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Separat werden 0.43 g (1.55 mmol) Blei(II)-chlorid in 77 ml THF suspendiert. Die

Lösung und die Suspension werden möglichst gleichmäßig und langsam bei -30°C in 50 ml THF getropft. Nach der Zugabe rührt man 1 d bei Raumtemperatur. Dann engt man im Vakuum ein, gibt 50 ml Dichlormethan zu, filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, wäscht noch mit 30 ml Dichlormethan und engt wiederum ein. Aus der Lösung lassen sich nach Abkühlen auf -20°C 0.64 g eines gelben Pulvers isolieren, das 62% des gewünschten Plumbocens **9** neben Edukt **2** enthält; Ausb. 0.40 g (46%) (verunreinigt). Eine vollständige Abtrennung von **2** gelang bisher nicht. — ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: s. Tab. 1. — ^{207}Pb -NMR (CDCl_3): $\delta = -4287$ ($\nu_{1/2} \approx 110$ Hz). — MS: m/z (%) = 566 (6.8) [M^+], 493 (1.8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{Si}$], 343 (28.2) [$\text{M}^+ - \text{Pb} - \text{Me}$], 285 (40.1) [$\text{M}^+ - \text{Pb} - \text{SiMe}_3$], 208/206 (13.7/6.4) [Pb^+], 73 (100) [Me_3Si^+].

Tab. 4. Daten zur Strukturanalyse von **10**¹⁷⁾

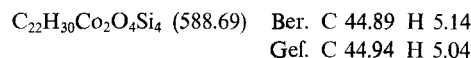
Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{O}_4\text{Si}_4$; Molmasse: 588.7 g/mol; Kristallgröße: $0.1 \times 0.25 \times 0.5$ mm; Gitterkonstanten: $a = 7.568(5)$, $b = 9.753(5)$, $c = 11.166(8)$ Å; $\alpha = 105.63(7)$, $\beta = 108.16(5)$, $\gamma = 102.54(5)^{\circ}$; $V = 712.2(8)$ Å³; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z = 1$; $d_{\text{ber.}} = 1.373$ Mg/m³; $\mu = 1.351$ mm⁻¹; $F(000) = 304$; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer Siemens P21; Strahlung: Mo- K_{α} ; $\lambda = 0.71073$ Å; Graphitmonochromator; $T = 294$ K; Meßmethode: Ω -Scans; Meßbereich: $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$; Zahl der gemessenen Reflexe: $2035 (\pm h, \pm k, \pm l)$, davon 1007 unabhängige mit $I \geq 2\sigma(I)$; Programm: SHELXTL-PLUS(VMS); Strukturlösung: Direkte Methoden; full-matrix-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Koordinaten von C(1)–C(5) als ideales Pentagon verfeinert; Wasserstoff-Atome an berechneten Positionen mit fixem $U_{\text{eq}} = 0.08$ Å²; Anzahl der verfeinerten Parameter: 136; Reflex: Parameter-Verhältnis: 7.4:1; $R = 0.0712$; $R_w = 0.0611$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$; max. Restelektronendichte: 0.71 eÅ⁻³.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^3$) [Å²] von **10**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	381(3)	1889(2)	2901(2)	46(1)
Si(1)	-2972(6)	-1943(5)	1963(4)	50(2)
Si(2)	-3568(6)	-2980(5)	3538(4)	48(2)
O(1)	113(22)	4274(16)	1873(16)	112(10)
O(2)	2612(25)	866(18)	1458(17)	118(11)
C(2)	-2075(11)	1358(12)	3415(10)	55(8)
C(3)	-483	2553	4516	47(7)
C(4)	1137	2023	4884	51(7)
C(5)	547	500	4010	47(7)
C(1)	-1438	89	3102	42(7)
C(6)	185(25)	3319(20)	2278(17)	67(10)
C(7)	1689(29)	1327(19)	2097(22)	74(11)
C(8)	-1458(22)	-2832(18)	1175(16)	62(9)
C(9)	-5258(25)	-2027(20)	662(17)	83(10)
C(10)	-4165(25)	-5038(18)	3017(16)	76(9)
C(11)	-5523(22)	-2392(19)	3998(18)	74(9)

Überbrückter Dicobalt-Komplex **10**: Man erhitzt eine Lösung von 0.64 g (1.87 mmol) Octacarbonyldicobalt und 0.51 g (1.41 mmol) **2** unter Zusatz von 0.3 ml 1,3-Cyclohexadien in 26 ml Dichlormethan 6.5 h unter Rückfluß, wobei anfangs eine deutliche Gasentwicklung stattfindet. Man bewahrt ca. 12 h bei Raumtemperatur auf, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den festen Rückstand in 80 ml Hexan auf, filtriert durch eine 2-cm-Schicht Florisil, wäscht noch mit 30 ml Hexan, engt die rotbraune Lösung stark ein und

läßt bei -20°C auskristallisieren. Man erhält ein Produktgemisch verschiedenfarbiger Kristalle. Durch Lösen in kaltem Toluol lassen sich die roten Kristalle (Produkt) abtrennen. Man entfernt anschließend das Toluol im Vakuum und kristallisiert erneut aus Hexan um. Man erhält **10** in Form orangeroter Kristalle; Ausb. 0.34 g (41%), Schmp. $144-145^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — IR: (CsI): $\tilde{\nu} = 2013$ cm⁻¹ (s), 1952 (s) (ν_{CO}). — ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: s. Tab. 1. — ^{59}Co -NMR (C_6D_6): $\delta = -2130$ ($\nu_{1/2} \approx 14000$ Hz). — MS: m/z (%) = 588 (8.4) [M^+], 532 (1.5) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 504 (13.7) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 417 (100) [$\text{M}^+ - \text{Co} - 4 \text{CO}$], 28 (5.6) [CO^+].



CAS-Registry-Nummern

1: 135042-98-7 / **2**: 135042-99-8 / **3a**: 135043-00-4 / **3b**: 135043-04-8 / **4**: 134043-05-9 / **5**: 135043-06-0 / **6**: 135043-07-1 / **7**: 135043-01-5 / **8**: 135043-02-6 / **9**: 135043-03-7 / **10**: 135043-08-2 / CpH: 542-92-7 / ClSiMe₂SiMe₂Cl: 4342-61-4 / FSiMe₂SiMe₂F: 661-68-7 / FeCl₂: 7758-94-3 / Cp*RuCl: 121334-82-5 / Fe(acac)₃: 14024-17-0 / Cp*Li: 51905-34-1 / Cp*GeCl: 85085-98-9 / SnCl₂: 7772-99-8 / PbCl₂: 7758-95-4 / Co₂(CO)₈: 10210-68-1 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4

- ^{1a)} H. Hopf, J. Dannheim, *Angew. Chem.* **100** (1988) 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **100** (1988) 701. — ^{1b)} D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 4977, sowie dort zitierte Literatur.
- P. Jutzi, U. Siemeling, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **8** (1989) 1744.
- S. Iijima, I. Motoyama, H. Sano, *Chem. Lett.* **1979**, 1349.
- M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **43** (1972) 293.
- Y. A. Ustynyuk, A. V. Kisin, J. M. Prihytkova, A. A. Zenkin, N. D. Antonova, *J. Organomet. Chem.* **42** (1972) 47.
- ^{6a)} R. W. Creceley, K. M. Creceley, J. H. Goldstein, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 252. — ^{6b)} K. L. Rinehart, Jr., D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 970.
- E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **4** (1985) 1680.
- A. Becker, *Dissertation*, Universität Bielefeld, 1990.
- M. (a): Flächenmittelpunkte der Cp-Ringe [C(1)–C(5) bzw. C(1a)–C(5a)].
- P. Jutzi, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983.
- Untersuchungen am strukturell vergleichbaren Dibenzocyclooctadien ergeben eine Energiebarriere zwischen der Boot- und Sesselkonformation von ca. 10 kcal/mol und zeigen, daß in Lösung ein 1:1-Gemisch beider Isomere vorliegt: M. Benedikt, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **109** (1978) 805.
- ^{12a)} H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 1637. — ^{12b)} R. Glciter, W. Schäfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3046. — ^{12c)} T. Iwahara, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 954. — ^{12d)} A. Sekihuchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **101** (1989) 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **101** (1989) 757, sowie dort zitierte Literatur.
- E. Hengge, S. Waldhör, *Monatsh. Chem.* **105** (1974) 671.
- P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1698.
- G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., S. 1842, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 31.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktur-Analysen von **6** und **10** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55366, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[133/91]