

Metallo-silanole und Metallo-siloxane

VII. [☆] Zur Oxofunktionalisierung von Ruthenio-hydridosilanen mit Dimethyldioxiran: Darstellung der ersten Ruthenio-silanole ¹

Stephan Möller, Oliver Fey, Wolfgang Malisch ^{*}, Wolfgang Seelbach

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg am Hubland, D-97074 Würzburg, Deutschland

Eingegangen den 26. April 1995

Abstract

The ruthenio-hydridosilanes $C_5Me_5(OC)_2Ru-SiR_2H$ [$R = Me$ (**3a**), $o-Tol$ (**3b**)] are accessible from the metallating reagent $K[Ru(CO)_2C_5Me_5]$ (**1a**) and the corresponding chlorosilanes R_2SiHCl (**2a,b**). Similarly obtained $Cp(OC)_2Ru-Si(H)(p-Tol)Cl$ (**3c**) is converted to the ruthenio-dihydridosilane $Cp(OC)_2Ru-Si(p-Tol)H_2$ (**4**) with $LiAlH_4$. Oxofunctionalization of **3a,b** and **4** with dimethyldioxirane affords the novel ruthenio-silanols $C_5Me_5(OC)_2Ru-SiR_2OH$ [$R = Me$ (**6a**), $o-Tol$ (**6b**)] and $Cp(OC)_2Ru-Si(p-Tol)(OH)_2$ (**7**). Compound **6b** undergoes condensation with $Me_2Si(H)Cl$ (**2a**) to yield the ruthenio-disiloxane $C_5Me_5(OC)_2Ru-Si(o-Tol)_2OSiMe_2H$ (**8**). The structure of **6b**, established by X-ray analysis, reveals the formation of discrete dimeric units linked by one hydrogen bond.

Zusammenfassung

Die Ruthenio-hydridosilane $C_5Me_5(OC)_2Ru-SiR_2H$ [$R = Me$ (**3a**), $o-Tol$ (**3b**)] werden durch Metallierung der korrespondierenden Chlorsilane R_2SiHCl (**2a,b**) mit $K[Ru(CO)_2C_5Me_5]$ (**1a**) erhalten. In analoger Weise gebildetes $Cp(OC)_2Ru-Si(H)(p-Tol)Cl$ (**3c**) wird mit $LiAlH_4$ in das Ruthenio-dihydridosilan $Cp(OC)_2Ru-Si(p-Tol)H_2$ (**4**) überführt. Oxofunktionalisierung von **3a,b,4** mit Dimethyldioxiran liefert die neuartigen Ruthenio-silanole $C_5Me_5(OC)_2Ru-SiR_2OH$ [$R = Me$ (**6a**), $o-Tol$ (**6b**)] und $Cp(OC)_2Ru-Si(p-Tol)(OH)_2$ (**7**). **6b** kondensiert mit $Me_2Si(H)Cl$ (**2a**) zum Ruthenio-disiloxan $C_5Me_5(OC)_2Ru-Si(o-Tol)_2OSiMe_2H$ (**8**). Die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **6b** zeigt diskrete dimere Einheiten die durch eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander aggregiert sind.

Keywords: Group 8; Group 14; Silicon; Silanes; Oxidation; Transition metals

1. Einleitung

Wie in vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, erweist sich der Zugang zu Organometallfragment-substituierten Silanolen über die Hydrolyse der korrespondierenden Metallo-chlorsilane als äußerst limitiert [3]. Vor allem bei einer Substitution des Siliciumatoms mit elektronenreichen, für eine Stabilisierung der Metall-Silicium-Bindung erforderlichen Metallfragmenten, ist die Elektrophilie des Siliciumatoms in der Regel für einen Cl/OH-Austausch nicht mehr ausreichend. Für

die hierbei erwarteten Metallo-silanole stellt, wie jüngst von uns nachgewiesen, die Oxofunktionalisierung von Metallo-hydridosilanen mit Dimethyldioxiran eine ideale synthetische Alternative dar [4–6]. Im Folgenden wird über die Gewinnung der ersten $C_5R_5(OC)_2Ru$ -substituierten Silanole mittels dieses Verfahrens, sowie über deren strukturelle Charakterisierung und Transformation in Ruthenium-substituierte Siloxane berichtet.

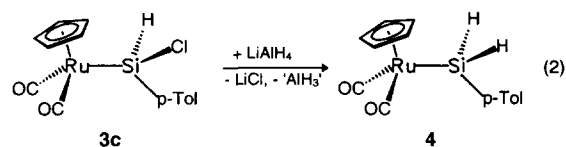
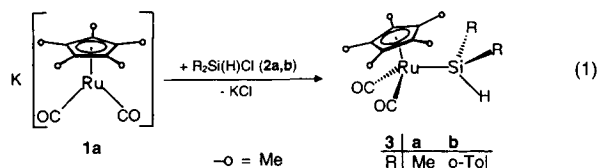
2. Ergebnisse

Während die Chemie $C_5R_5(OC)_2Fe$ -substituierter Siliciumverbindungen ($R = H, Me$) gut erschlossen ist [7], fanden die Ruthenium-analogen Systeme bislang nur wenig Beachtung [8]. Ursache ist die deutlich re-

[☆] VI. Mitteilung siehe Lit. [1].

¹ Siehe Lit. [2].

^{*} Corresponding author.



duzierte Reaktivität betreffend eines Ligandaustauschs sowohl am Silicium- als auch am Rutheniumatom [9]. Zur Durchführung der Oxofunktionalisierungsreaktionen mußten daher zunächst die Ruthenio-hydridosilane bereitgestellt werden. Dabei haben wir auf ein von uns entwickeltes Metallierungsverfahren zurückgegriffen, wobei das solvensfreie Alkalimetallat in einem unpolaren Solvens (Cyclohexan, Benzol) mit den entsprechenden Organochlorsilanen zur Reaktion gebracht wird. Solche 'heterogenen' Metallierungen, bei denen zu silylfreien Produkten führende Eielektronenübertragungsprozesse weitgehendst vermieden werden, sind beim Einsatz SiH-funktioneller Chlorsilane besonders ergiebig [10].

Setzt man unter diesen Bedingungen das Kaliumruthenat **1a** mit Dimethylchlorsilan (**2a**) bzw. Bis(*ortho*-tolyl)chlorsilan (**2b**) in Cyclohexan um, so werden die Ruthenio-hydridosilane **3a,b** nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden in 64% bzw. 27% Ausbeute erhalten [Gl. (1)].

Unter den gleichen Bedingungen erfährt *p*-TolSi(H)Cl₂ (**2c**) durch das Natriumruthenat Na[Ru(CO)₂Cp] (**1b**) eine definierte Monometallierung unter Bildung des Ruthenio-silans **3c**. Wie kürzlich demonstriert, ist die Metall-Silicium-Bindung von Metallochlorsilanen mit den Komplexfragmenten C₅R₅(OC)₂-

(Me₃P)M (M = Mo, W; R = H, Me) [11] bzw. C₅R₅(OC)₂Fe (R = H, Me) [12] hinreichend stabil, um einen kontrollierten Cl/H Austausch am Silicium mit LiAlH₄ zu gewährleisten. Diese Tatsache trifft auch für Cp(OC)₂Ru-substituierte Chlorsilane zu. So liefert die Umsetzung von **3c** mit einer äquimolaren Menge an LiAlH₄ in Diethylether nach einer Reaktionsdauer von 2 Stunden nahezu quantitativ das Ruthenio-dihydridosilan **4** [Gl. (2)].

Zugabe einer äquimolaren Menge an Dimethyldioxiran in Aceton bei -78°C zu den in Toluol gelösten Ruthenio-hydridosilanen **3a,b** führt innerhalb von 45 (**3a**) bzw. 75 (**3b**) Minuten zur vollständigen Oxygenierung der SiH-Funktion unter Bildung der Ruthenio-silane **6a,b**. Der Verlauf der Reaktion ist IR-spektroskopisch anhand des Verschwindens der $\nu(\text{SiH})$ -Bande bei 2055 cm^{-1} beobachtbar. Nach analogem Muster lassen sich bei einer 2:1-Stöchiometrie beide SiH-Bindungen von **4** unter Sauerstoffinsertion mittels Dimethyldioxiran in Hydroxy-Einheiten umwandeln [Gl. (3)] [13].

Das Vorliegen einer Metall-gebundenen Silanoleinheit in **6a,b**, und **7** folgt aus den ¹H-NMR-Spektren, die die Resonanz der OH-Gruppen im Bereich von 1.03 bis 2.68 ppm enthalten. Sie ist aufgrund eines raschen H/D-Austauschs stark verbreitert und in ihrer Lage

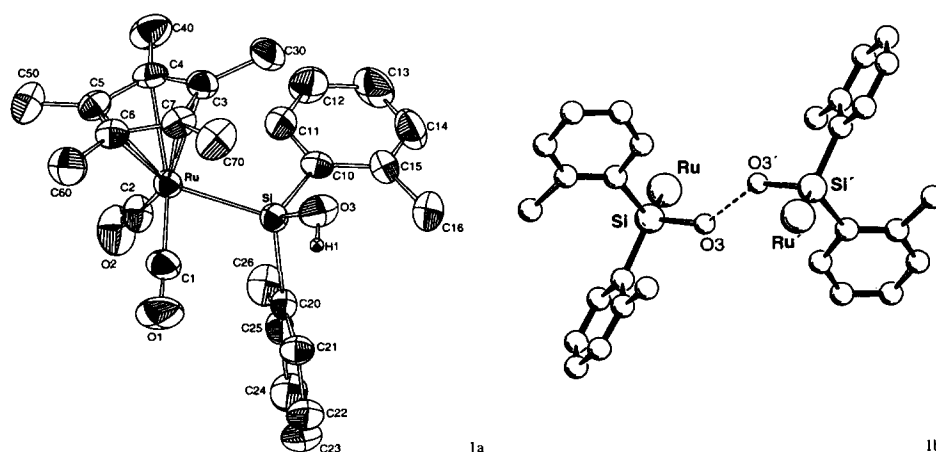
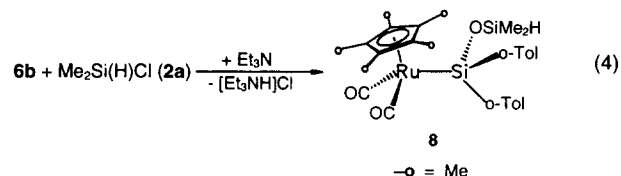


Abb. 1. Molekülstruktur von **6b**. In Abb. 1(a) sind die thermischen Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit wiedergegeben. In Abb. 1(b) sind die C₅Me₅- und CO-Liganden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°): Ru–Si, 2.411(2); Si–O3, 1.647(4); Si–C10, 1.891(5); Ru–C1, 1.841(6); Ru–C2, 1.863(6); O1–C1, 1.152(7); C10–C15, 1.408(7); C15–C16, 1.514(7); O3–O3', 2.802; O3–SiC10, 105.0(2); C10–Si–C20, 107.9(3); C10–C15–C16, 121.9(5); Si–Ru–C1 83.4(2); Si–Ru–C₅Me₅(Z), 124.79; Ru–Si–O3, 105.8(2); Ru–Si–C10, 116.2(2); Ru–C1–O1, 174.9(7); C1–Ru–C2, 93.1(3); C1–Ru–C₅Me₅(Z), 124.93; C₅Me₅(Z)–Ru–Si–O3, 52.34; C₅Me₅(Z)–Ru–Si–C10, 63.65; C₅Me₅(Z)–Ru–Si–C20, 167.65; Si–Ru–C₅Me₅(Z)–C30, 6.67; C6–C7–C3–C30, 171.19; C3–C4–C5–C50, 178.13. (Z = Zentroidposition der Kohlenstoffatome C3–C7 des Pentamethylcyclopentadienylrings.)

abhängig von der Konzentration des Ruthenio-silanols [3], was auch für den gelösten Zustand die Existenz von H-Brücken belegt. Im IR-Spektrum erscheinen die OH-Valenzschwingungsbanden bei 3678 bis 3669 cm^{-1} . Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen zeigen die für OH-substituierte Siliciumatome mit σ -gebundenem Übergangsmetall-Liganden typischen Verschiebungswerte von 52.41 (**6a**), 48.24 (**6b**) und 29.35 ppm (**7**), vor allem auch im Vergleich zu den HSi-analogen Verbindungen **3a,b** und **4** [13.70 (**3a**), 10.18 (**3b**) und -19.8 ppm (**4**)].

Die Struktur von **6b** (Abb. 1) zeigt über eine Wasserstoffbrücke [$d(\text{O} \cdots \text{O}) = 2.80 \text{ \AA}$] verbundene Paare von Ruthenio-silanol-Molekülen [14]. Die Ligandensphäre am Ruthenium ist pseudotetraedrisch, die Umgebung am Silicium weist signifikante Abweichungen von der idealen Tetraederstruktur auf (Ru–Si–C10, 116.2° ; Ru–Si–C20, 116.2° ; Ru–Si–O3, 105.8°), eine Folge des hohen sterischen Anspruchs der *ortho*-Tolylgruppen. Die Winkel O3–Si–C10, C20 (105.0° , 104.4°) und C10–Si–C20 (107.9°) liegen dagegen nahezu im selben Bereich. Das Siliciumatom steht annähernd ekliptisch zum Methylkohlenstoff C30 des C_5Me_5 -Liganden [$\text{Si} \cdots \text{C}_3\text{Me}_5(\text{Z}) \cdots \text{C}30$, 6.67°], was die starke Abweichung von C30 aus der Ringebene des C_5Me_5 -Liganden erklärt (C6–C7–C3–C30, 171.19°). Die Konformation bezüglich der Ru–Si-Bindung ist durch eine nahezu symmetrische staggered-Konformation mit einer *anti*-Stellung der *ortho*-Tolylgruppe C20–C26 am Silicium und des Cyclopentadienyl-Liganden am Ruthenium charakterisiert [$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Z}) \cdots \text{Ru} \cdots \text{Si} \cdots \text{C}20$, 167.65°]. Dadurch kommen zwischen der C_5Me_5 -Gruppierung und jeweils einem CO-Liganden die OH-Einheit und der zweite *ortho*-Tolyllyligand zu liegen, wobei letzterer sich in den hierdurch abgegrenzten Zwischenraum einschleibt. Der Ru–Si-Abstand ($2.411 \text{ \AA}$) findet sich etwas unter dem als Mittelwert angenommenen Betrag von $2.44 \text{ \AA}$ [8], während der Si–O-Abstand ($1.647 \text{ \AA}$) zwar in dem für Si–O-Einfachbindungen üblichen Bereich (1.63 – $1.66 \text{ \AA}$) liegt [14], für Derivative mit elektronenreichem, die Ausbildung von Si–M-Mehrfachbindungsanteilen bedingenden, Metallfragment aber eher einen zu geringen Wert zeigt [5,6]. Die als hellgelbe (**6a,b**) bis braune (**7**) Feststoffe anfallenden Ruthenio-silanole zeigen unter Normalbedingungen keine zu Ruthenium-



substituierten Siloxanen führende Eigenkondensation unter Beanspruchung der Si(OH)-Funktion. Stattdessen sind sie, vornehmlich im Fall von **6a,b**, in Lösung durch eine Zersetzlichkeit charakterisiert, als deren Ursache eine β -Wasserstoffabstraktion unter Bildung des Hydrido-Rutheniumkomplexes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{RuH}$ und Siloxanen in Frage kommt.

Orientierende Experimente belegen allerdings für die hier vorgestellten Ruthenio-silanole eine, in Bezug auf eine Kondensation mit Chlorsilanen, zu Organosubstituierten Vertretern analoge Reaktivität. So ergibt die Reaktion von **6b** mit Dimethylchlorsilan (**2a**) in Diethylether unter Zusatz der Hilfsbase Triethylamin nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden in guter Ausbeute das Ruthenio-disiloxan **8**, das als gelbliches, in allen gängigen Solventien sehr gut lösliches und unter Inertgas monatelang haltbares Öl anfällt [Gl. (4)].

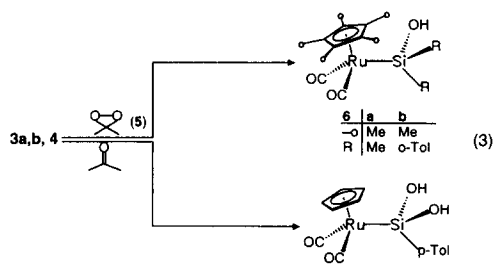
Zukünftige Untersuchungen sind vor allem dem Aufbau von Siloxan-Einheiten mit multifunktionellem, auf der Anwesenheit von SiH-Bindungen beruhenden Charakter am Ruthenium, ausgehend von Ruthenio-silandiolen, gewidmet. Sie sollten sich vor allem zur Gewinnung von Siloxan-verbrückten Mehrkernkomplexen eignen und besitzen auch Bedeutung unter dem Aspekt eines stereokontrollierten Aufbaus von Siloxanen, bei entsprechender Abwandlung des Metallfragments.

3. Experimenteller Teil

Präparative Manipulationen und Spektren wie früher angegeben [4]. Ausgangssubstanzen: $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ [15], $\text{K}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ [8b] und Dimethyldioxiran [16] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt; Me_2SiHCl wurde käuflich erworben. Für die NMR-Zuordnung verwendete Atomnumerierung der Aromaten-Liganden: C-1 = *ipso*-C; C-2/C-6 = *ortho*-C; C-3/C-5 = *meta*-C; C-4 = *para*-C.

3.1. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rutheniol]-dimethylsilan (**3a**)

Eine Suspension von 671 mg (2.02 mmol) $\text{K}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**1a**) in 40 ml Cyclohexan wird mit 287 mg (3.04 mmol) Me_2SiHCl (**2a**) versetzt und das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem und



Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. Wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan behandelt, der Pentanextrakt i. Vak. bis auf 5 ml eingengt und **3a** bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 454 mg (64%. Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 57°C (DTA). Gef.: C, 48.05; H, 6.54%. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{RuSi}$ (351.48): ber.: C, 47.84; H, 6.31%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.52$ [sept, $^3J(\text{HSiCH}) = 3.9$ Hz, $^1J(\text{HSi}) = 173.0$ Hz, 1H, HSi]; 1.60 (s, 15H, H_3C); 0.69 [d, 6H, H_3CSi , $^3J(\text{HCSiH}) = 3.9$ Hz] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 204.13$ (s, CO); 98.96 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 9.87 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$]; 2.74 (s, CH_3Si) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.70$ (s) ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{SiH}) = 2055$ (m); $\nu(\text{CO}) = 1999$ (vs), 1945 (vs) cm^{-1} .

3.2. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenio]-bis(2-methyl-phenyl)silan (**3b**)

Analog **3a** aus 800 mg (2.41 mmol) **1a** und 715 mg (2.90 mmol) (*o*-Tol) $_2\text{SiHCl}$ (**2b**) in 30 ml Cyclohexan nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur. Ausb. 322 mg (27%). Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 76°C (Zers., DTA). Gef.: C, 61.15; H, 5.77%. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{RuSi}$ (503.68): ber.: C, 62.00; H, 6.00%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83$ – 7.09 (m, 8H, H_4C_6); 5.73 [s, $^1J(\text{HSi}) = 176.8$ Hz, 1H, HSi]; 2.55 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_4\text{C}_6$); 1.56 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 203.90$ (s, CO); 143.51 (s, C-1); 140.85 (s, C-2); 137.05 (s, C-6); 129.84 (s, C-4); 128.80 (s, C-3); 125.16 (s, C-5); 99.14 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 23.03 (s, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$); 9.65 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.18$ (s, SiH) ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{SiH}) = 2052$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2000$ (vs), 1953 (vs) cm^{-1} .

3.3. Chlor[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenio]-(4-methyl-phenyl)silan (**3c**)

Analog **3a** aus 635 mg (2.59 mmol) $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}]$ (**1b**) und 594 mg (3.11 mmol) (*p*-Tol) SiHCl_2 (**2c**) in 30 ml Cyclohexan nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur. Ausb. 497 mg (71%). Hellbeiger Feststoff. Schmp. 31°C (DTA). Gef.: C, 44.26; H, 3.54%. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{RuSi}$ (377.87): ber.: C, 44.40; H, 3.47%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.77$ (d, 2H, 2-H, 6-H); 7.07 (d, 2H, 3-H, 5-H); 6.60 [s, $^1J(\text{HSi}) = 216.0$ Hz, 1H, HSi]; 4.43 (s, 5H, H_5C_5); 2.10 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_4\text{C}_6$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 199.88$, 199.77 (s, CO); 139.36 (s, C-1); 138.97 (s, C-4); 133.32 (s, C-2, C-6); 129.10 (s, C-3, C-5); 88.00 (s, C_5H_5); 21.35 (s, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.68$ ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{SiH}) = 2131$ (m); $\nu(\text{CO}) = 2052$ (w), 2025 (vs), 1979 (vs), 1944 (w) cm^{-1} .

3.4. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenio]-(4-methyl-phenyl)silan (**4**)

Eine Lösung von 240 mg (0.64 mmol) **3c** in 20 ml Et_2O wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 25 mg (0.64 mmol) LiAlH_4 in 10 ml Et_2O getropft, das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemp. gebracht und anschließend 2 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Abtrennen unlöslicher Reaktionsbestandteile wird das hellgelbe Filtrat i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung i. Vak. bis auf 3 ml eingengt und **4** bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 210 mg (96%). Hellgelbes Öl. Gef.: C, 48.74; H, 4.19%. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{RuSi}$ (343.42): ber.: C, 48.96; H, 4.11%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.82$ (d, 2H, 2-H, 6-H); 6.91 (d, 2H, 3-H, 5-H); 4.89 [s, $^1J(\text{HSi}) = 177.2$ Hz, 1H, HSi]; 4.51 (s, 5H, H_5C_5); 2.08 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_4\text{C}_6$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 203.1$ (s, CO); 141.08 (s, C-1); 139.63 (s, C-4); 135.01 (s, C-2, C-6); 127.78 (s, C-3, C-5); 89.11 (s, C_5H_5); 20.67 (s, $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.8$ ppm. IR (Toluol): $\nu(\text{SiH}) = 2078$ (m); $\nu(\text{CO}) = 2007$ (vs), 1960 (vs) cm^{-1} .

3.5. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenio]-dimethylsilanol (**6a**)

Zu einer Lösung von 260 mg (0.74 mmol) **3a** in 20 ml Toluol werden im Verlaufe von 10 min bei -78°C unter intensivem Rühren 9.81 ml einer 0.075 M Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton (0.74 mmol) getropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung allmählich von gelb nach braun ändert. Nach 15 min erwärmt man auf Raumtemp. und rührt noch weitere 30 min bei dieser Temperatur. Nach Entfernen der Lösungsmittel verbleibt in dunkelbraunes Öl, das nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule: 20×1 cm, Kieselgel, 0.063–0.2 mm, 20°C , Essigsäureethylester/Toluol 1:3) **6a** ergibt. Ausb. 101 mg (0.27 mmol, 37%). Farbloser, öliges Feststoff. Schmp. 42°C (Zers., DTA). Gef.: C, 45.56; H, 5.99%. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{RuSi}$ (367.48): ber.: C, 45.76; H, 6.03%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.66$ [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$]; 1.03 (s, 1H, HO); 0.67 (s, 6H, H_3CSi) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 204.39$ (s, CO); 99.65 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 10.29 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$]; 1.35 (s, CH_3Si) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 52.41$ ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{OH}) = 3673$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2001$ (vs), 1956 (vs) cm^{-1} .

3.6. [Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenio]-bis(2-methyl-phenyl)silanol (**6b**)

Analog **6a** aus 200 mg (0.40 mmol) **3b** in 10 ml Toluol und 5.16 ml einer 0.077 M Lösung von Dimeth-

ylidioxiran in Aceton nach 15 min Rühren bei -78°C , Erwärmen auf Raumtemp. und weiteren 60 min Rühren. Ausb. 116 mg (0.57 mmol, 56%). Hellbeiger Feststoff. Schmp. 104°C (Zers., DTA). Gef.: C, 59.82; H, 5.79%. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{RuSi}$ (519.68): ber.: C, 60.09; H, 5.82%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83\text{--}7.06$ (m, 8H, H_4C_6); 2.45 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C-H}_4\text{C}_6$); 1.74 (s, 1H, HO); 1.58 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 204.76$ (s, CO); 143.64 (s, C-1); 143.17 (s, C-2); 136.19 (s, C-6); 130.61 (s, C-4); 128.88 (s, C-3); 124.68 (s, C-5); 99.92 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 23.29 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 9.98 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.24$ ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{OH}) = 3678$ (w); $\nu(\text{CO}) = 2000$ (vs), 1953 (vs) cm^{-1} .

3.7. [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenio]-(4-methyl-phenyl)silandiol (7)

Analog **6a** aus 210 mg (0.61 mmol) **4** in 10 ml Toluol und 15.88 ml einer 0.077 M Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton nach 20 min Rühren bei -78°C , Erwärmen auf Raumtemp. und weiteren 40 min Rühren. Nach Entfernen von Flüchtigem i. Vak., wird verbleibendes **7** mit 10 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 156 mg (0.42 mmol, 68%). Beigefarbenes Kristallpulver. Gef.: C, 44.03; H, 3.83%. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{RuSi}$ (375.40): ber.: C, 44.79; H, 3.76%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, 2H, 2-H, 6-H]; 7.17 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.7$ Hz, 2H, 3-H, 5-H]; 5.17 (s, 5H, H_5C_5); 2.68 (s, br, 2H, HO); 2.34 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-H}_4\text{C}_6$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 200.48$ (s, CO); 142.39 (s, C-1); 138.68 (s, C-4); 132.27 (s, C-2, C-6); 128.58 (s, C-3, C-5); 87.41 (s, C_5H_5); 21.46 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.35$ ppm. IR (Diethylether): $\nu(\text{OH}) = 3669$ (w); $\nu(\text{CO}) = 1994$ (vs), 1950 (vs) cm^{-1} .

3.8. 1-[Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenio]-3,3-dimethyl-1,1-bis(2-methyl-phenyl)-disiloxan (8)

Eine Lösung von 32.0 mg (0.06 mmol) **6b** und 6.00 mg (0.06 mmol) Triethylamin in 10 ml Diethylether wird tropfenweise mit 13.1 mg (0.12 mmol) Dimethylchlorsilan (**2a**), gelöst in 5 ml Diethylether, versetzt und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der gelbe, ölige Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, Unlösliches abgetrennt und **8** bei -78°C ausgefroren. Ausb. 26.4 mg (0.05 mmol, 76%). Orangefarbener, öliges Feststoff. Gef.: C, 58.31; H, 6.29%. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{RuSi}_2$ (577.83): ber.: C, 58.20; H, 6.28%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.80\text{--}6.94$ (m, 8H, H_4C_6); 5.14 [sept, $^3J(\text{HSiCH}) = 2.8$ Hz, 1H, HSi], 2.44 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C-H}_4\text{C}_6$); 1.46 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$]; 0.20 [d,

$^3J(\text{HCSiH}) = 2.7$ Hz, 6H, $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}]$] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 205.83$ (s, CO); 143.53 (s, C-1); 142.84 (s, C-2); 136.19 (s, C-6); 130.61 (s, C-4); 128.92 (s, C-3); 124.69 (s, C-5); 99.81 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 23.29 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 10.67 (s, CH_3Si); 9.65 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 47.78$ [s, Si(*o*-Tol)]; -8.17 [s, Si(CH_3)] ppm. IR (Benzol): $\nu(\text{SiH}) = 2113$ (m); $\nu(\text{CO}) = 1998$ (vs), 1938 (vs); $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi}) = 1016$ (s, br); $\nu_{\text{s}}(\text{SiOSi}) = 568$ (w) cm^{-1} .

3.9. Röntgenstrukturanalyse von **6b** [17]

Ein geeigneter Einkristall wurde durch langsames Einkondensieren von n-Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **6b** erhalten. Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{-RuSi}$; Molmasse = 519.68; Kristallgröße: $0.20 \times 0.30 \times 0.19$ mm; Kristallklasse: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$; $a = 11.634$ Å, $b = 16.376$ Å, $c = 13.340$ Å, $\alpha = 90.00^{\circ}$, $\beta = 107.07^{\circ}$, $\gamma = 90.00^{\circ}$; $V = 2429.4$ Å³; $d_{\text{ber}} = 1.421$ g cm^{-3} ; Absorptionskoeffizient; $\mu = 7.04$ cm^{-1} ; Meßbereich von $1.5^{\circ} < \theta < 25^{\circ}$.

Tabelle 1

Atomlageparameter von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Ru-Si}(\text{o-Tol})_2\text{OH}$ (**6b**)

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ru	0.1880(5)	0.0778(3)	0.3235(3)	2.8(1)
Si	0.2151(2)	0.0047(9)	0.1752(1)	2.9(4)
O1	0.1134(5)	0.2171(3)	0.1735(3)	7.5(2)
O2	0.4490(4)	0.1240(3)	0.3931(4)	6.2(1)
O3	0.0767(4)	-0.0179(3)	0.0992(3)	3.9(1)
C1	0.1462(6)	0.1626(4)	0.2292(4)	4.5(2)
C2	0.3504(6)	0.1056(4)	0.3637(4)	3.5(2)
C3	0.0050(6)	0.0423(4)	0.3343(4)	3.0(2)
C4	0.0824(6)	-0.0267(3)	0.3680(4)	3.3(2)
C5	0.1764(6)	-0.0027(3)	0.4580(4)	3.3(2)
C6	0.1545(6)	0.0798(4)	0.4826(4)	3.5(2)
C7	0.0496(6)	0.1071(3)	0.4070(4)	3.3(2)
C10	0.2952(5)	-0.0969(3)	0.2045(4)	2.8(2)
C11	0.3659(6)	-0.1141(3)	0.3072(4)	3.7(2)
C12	0.4302(7)	-0.1850(4)	0.3339(5)	5.1(2)
C13	0.4278(7)	-0.2419(4)	0.2576(5)	5.5(2)
C14	0.3591(6)	-0.2268(4)	0.1552(5)	5.0(2)
C15	0.2929(6)	-0.1559(3)	0.1272(4)	3.6(2)
C16	0.2210(7)	-0.1437(4)	0.0136(4)	5.3(2)
C20	0.2850(5)	0.0644(3)	0.0863(4)	2.6(1)
C21	0.2060(6)	0.1070(3)	0.0035(4)	3.8(2)
C22	0.2460(6)	0.1524(4)	-0.0672(4)	4.5(2)
C23	0.3669(7)	0.1551(4)	-0.0586(5)	5.4(2)
C24	0.4467(6)	0.1140(4)	0.0222(4)	4.6(2)
C25	0.4070(6)	0.0684(3)	0.0948(4)	3.3(2)
C26	0.5057(6)	0.0255(4)	0.1807(5)	4.8(2)
C30	-0.1124(6)	0.0426(4)	0.2468(5)	5.0(2)
C40	0.0599(6)	-0.1114(4)	0.3226(5)	5.0(2)
C50	0.2701(6)	-0.0580(4)	0.5271(5)	5.2(2)
C60	0.2300(6)	0.1258(4)	0.5772(4)	5.1(2)
C70	-0.0118(6)	0.1886(4)	0.4070(5)	5.0(2)
H1	0.0000	0.5010	0.3740	8.8

^a Der isotrope thermische Temperaturfaktor B_{eq} ist definiert als $[a^2B_{1,1} + b^2B_{2,2} + c^2B_{3,3} + ab(\cos \gamma)B_{1,2} + ac(\cos \beta)B_{1,3} + bc(\cos \alpha)B_{2,3}]$.

24°; beobachtete Reflexe: 2736; unabhängige Reflexe: 2093; Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator), Wellenlänge: $\lambda = 0.70930$ Å; Meßtemperatur: 293 K; CAD4-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius); Strukturlösung mit SHELXS-86 mit direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXL-93 (280 Parameter) liefert $R_1 = 0.030$ und $R_0 = 0.032$. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt [18]. Das H-Atom H1 der OH-Gruppe wurde nicht lokalisiert. Es ist in einer berechneten Position mit $d(\text{O}-\text{H}) = 0.96$ Å in Abb. 1 mit dargestellt.

Dank

Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 347 ('Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle') durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Dr. W. Buchner und Frau M.L. Schäfer für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Literatur und Bemerkungen

- [1] Gleichzeitig 32. Mitteilung: Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen. 31. Mitteilung: W. Malisch, K. Hindahl, H. Käß, J. Reising, W. Adam und F. Prechtel, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 963.
- [2] Teile dieser Publikation wurden vorgestellt: S. Möller, W. Malisch und K. Hindahl, *Abs. Pap., Xth FECHM Conf. Organomet. Chem.*, Kreta, 1993, S. 235; S. Möller, O. Fey und W. Malisch, *Wacker-Silicontage*, München, 1994; S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer, S. Schmitzer, O. Fey und W. Malisch, 2. *Symp. des Sonderforschungsbereichs 347 'Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle'*, Würzburg, 1994.
- [3] W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käß und U. Wachtler, in N. Auner und J. Weis (Herausg.), *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, 1994, s. 185.
- [4] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1409.
- [5] W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer und O. Fey, in H. Werner und J. Sundermeyer (Herausg.), *Reactions of Metal Activated Molecules*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1995 p. 183.
- [6] W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer und O. Fey, in N. Auner und J. Weis (Herausg.) *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, im Druck.
- [7] W. Malisch, G. Thum, D. Wilson, P. Lorz, U. Wachtler und W. Seelbach, in *Silicon Chemistry, Proc. 8th Int. Symp. Organosilicon Chem.*, St. Louis MO, 1987, Ellis Horwood Chichester, UK, 1988, s. 327.
- [8] (a) D.A. Straus, C. Zhang, G.E. Quimbata, S.D. Grumbine, R.H. Heyn, T.D. Tilley, A.L. Rheingold und S.J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2673; (b) A. Stasunik, D.R. Wilson und W. Malisch *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C18; (c) K.H. Pannell, J.M. Rozell und W.M. Tsai, *Organometallics*, 6 (1987) 2085.
- [9] S. Möller und W. Malisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979; W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- [11] S. Schmitzer, R. Lankat, W. Malisch, N. Fiedlerling, H.-U. Wekel, R. Pikl, U. Posset und W. Kiefer, *Organometallics*, im Druck.
- [12] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H.-U. Wekel, R. Pikl, U. Posset und W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [13] Der Versuch, $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Ru}-\text{Si}(\text{o-Tol})_2\text{Br}$ [Schmp. 72°C, $\delta(^{29}\text{Si}) = 52.75$ ppm] bzw. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Ru}-\text{Si}(\text{H})(\text{Me})\text{Cl}$ [Schmp. 18°C, $\delta(^{29}\text{Si}) = 46.5$ ppm] in Diethylether mit Wasser bei Anwesenheit von Triethylamin in das korrespondierende Ruthenio-silanol zu überführen, ergab nach 2-tägigem Erhitzen auf bis zu 50°C keine Anzeichen für einen $\text{Br}(\text{Cl})/\text{OH}$ -Austausch.
- [14] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960; L. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Publ. 11, The Chemical Society, London, 1965, 118; N.N. Greenwood und A.E. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1990, s. 822; C.E.F. Rickard, W.R. Roper, D.M. Salter und L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9682; W.S. Sheldrick, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1989.
- [15] R.E. Dessey, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- [16] W. Adam, J. Bialas und L. Hadajiarapolou, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2377.
- [17] ORTEP, *Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1984; *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Vol. IV; G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404057 angefordert werden.