Journal of Organometallic Chemistry, 187 (1980) 31—42
© Eisevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

cis-DICARBONYL-η-1-SILACYCLOHEXA-2,4-DIEN-MOLYBDÄN(0) UND -WOLFRAM(0)-KOMPLEXE, DIMERE 4-ALKYL-1-SILACYCLOHEXA-1,3-DIENE MIT 1,3-DISILACYCLOBUTANSTRUKTUR, UND 2,2'-DI-1-SILACYCLOHEXA-2,4-DIENE

G. MÄRKL und P. HOFMEISTER

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D84 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. August 1979)

Summary

1,1-Dialkyl(aryl)-1-silacyclohexa-2,4-dienes react with tris(acetonitrile)-molybdenum tricarbonyl and -tungsten tricarbonyl to give the corresponding dicarbonyl complexes with two silacyclohexadiene ligands. Complexes with functional groups at the silicon atom (chlorine, alkoxy) can be prepared analogously.

1,6-Dichloro-1-methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-diene reacts with $(CH_3CN_3)_3Mo(CO)_3$ similarly to the dimerisation of the π-allyl complexes, by dehalogenation and dimerisation at C(6). 1H-1-Methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-diene dimerizes with $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$, probably with the isomeric 1-silacyclohexa-1,3-diene as intermediate, to give a 1,3-disilacyclobutane derivative.

Zusammenfassung

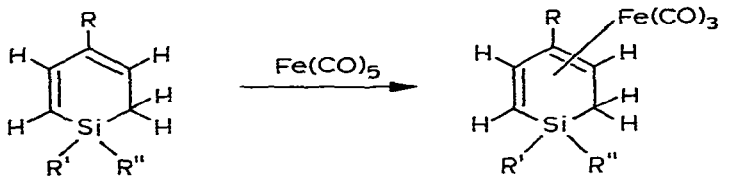
1,1-Dialkyl(aryl)-1-silacyclohexa-2,4-diene reagieren mit Trisacetonitril-molybdän-tricarbonyl bzw. -wolfram-tricarbonyl zu den $Mo(W)(CO)_2$-Komplexen mit zwei Silacyclohexadien-Liganden.

Komplexe mit funktionellen Gruppen am Silizium (Chlor, Alkoxy) lassen sich analog darstellen. 1,6-Dichlor-1-methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien wird durch $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ in 6-Stellung, entsprechend den π-Allyl-komplex-Dimerisierungen, enthalogenierend dimerisiert. 1H-1-Methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien dimerisiert mit $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$, wahrscheinlich über das isomere 1-Silacyclohexa-1,3-dien, zu einem 1,3-Disilacyclobutanderivat.

Mit Ausnahme der Tricarbonyl-η-1,3-dien-eisen(0)-Verbindungen sind bislang nur wenige Übergangsmetallkomplexe von 1,3-Dienen bekannt.

Butadien · $Cr(CO)_4$ ist unseres Wissens der einzige π-Komplex mit einem 1,3-Dienliganden [1], η-Komplexe mit zwei Dienliganden (z.B. Buta-1,3-dien, Cyclohexa-1,3-dien) wurden von einigen Übergangsmetallen der 5., 6. und 7. Nebengruppe, insbesondere von Vanadin, von Chrom, Molybdän, Wolfram und von Mangan [2—4] dargestellt.

Übergangsmetallkomplexe der 1-Silacyclohexa-2,4-diene (1) waren bis vor kurzem noch gänzlich unbekannt. Die von uns beschriebene einfache und allgemeine Synthese von 1 [5] erlaubt nunmehr die systematische Untersuchung der Komplexbildung dieses Ringsystems:

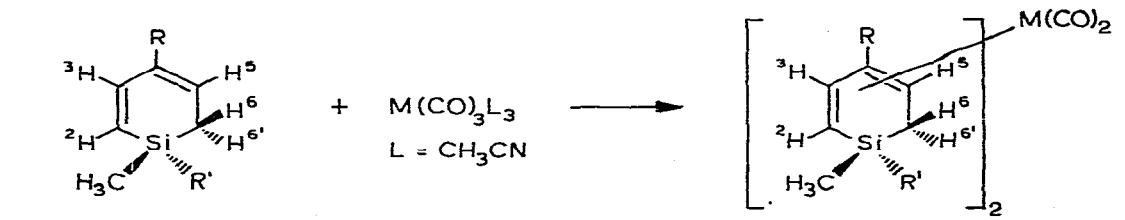


(1) (2)

Nach den Tricarbonyl-η-1-silacyclohexa-2,4-dien-eisen(0)-Komplexen (2) [6] berichten wir hier über die Umsetzung von 1 mit den Trisacetonitril-Komplexen $M(CO)_3(CH_3CN)_3$ (M = Cr, Mo, W) [7].

1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (1a, R = $C(CH_3)_3$, R' = CH_3) reagiert mit Trisacetonitril-molybdän-tricarbonyl (3, M = Mo) in siedendem, sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Methylcyclohexan unter Reinststickstoff, nach einer Reaktionszeit von 48 h ist kein Ausgangsmaterial mehr zu beobachten. Der nach dem Abfiltrieren von ungelöstem Material und Abziehen des Solvens verbleibende dunkelbraune, feste Rückstand wird im Ölpumpenvakuum bei 150—160°C/10^{-2} Torr sublimiert.

Man erhält in 15—20 proz. Ausbeute an der Luft relativ beständige, hellgelbe Kristalle, Schmp. 142—144°C, deren analytische und spektroskopische Daten (Tab. 1) für den 2/1-Komplex 5a sprechen:



(1) (3, M = Mo; 4, M = W) (5, M = Mo; 6, M = W)

(a, R = $C(CH_3)_3$, R' = CH_3;
b, R = C_6H_5, R' = CH_3;
c, R = R' = C_6H_5;
d, R = $C(CH_3)_3$, R' = Cl;
e, R = C_6H_{11}, R' = Cl)

In Übereinstimmung mit den ^{1}H-NMR-Spektren der $Fe(CO)_3$-Komplexe von 1 [6] erfahren die Ringprotonen H^2, H^3, H^5 im ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz)

Hochfeldverschiebungen, die für H^2 ($\delta(H^2)$, 1a: 5.99 ppm; $J(H^2, H^3)$ 17.3 Hz; 5a: 1.61 ppm; $J(H^2, H^3)$ 10.8 Hz) besonders ausgeprägt ist, $\Delta\delta$ 4.38 ppm.

Die Hochfeldverschiebung von H^5 ist deutlich geringer, $\Delta\delta$ 2.30 ppm, ($\delta(H^5)$, 1a: 5.77 ppm, $J(H^5, H^3)$ 1.6 Hz; 5a: 3.47 (m)), für H^3 beträgt sie nur $\Delta\delta$ 1.72 ppm ($\delta(H^3)$, 1a: 6.95 ppm; $J(H^2, H^3)$ 17.3 Hz; 5a: 3.47 (dd), $J(H^2, H^3)$ 10.8 Hz; $J(H^3, H^5)$ 2.36 Hz).

Die ^{1}H-NMR-Signale der Methylsignale von 5a sind gegenüber 1a (δ 0.07 ppm) aufgespalten, in Anlehnung an die Ergebnisse der Untersuchung von Cyclopentadienyl-(1-methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)-kobalt(I) [8] wird das bei —0.13 ppm liegende Signal dem zum Übergangsmetall *exo*-ständigen CH_3, das Signal bei +0.13 ppm dem *endo*-ständigen CH_3 zugeordnet.

Die Methylenprotonen H^6, $H^{6'}$ sind magnetisch nicht äquivalent, der bei höherem Feld liegende Teil des AB-Spektrums von H^6, $H^{6'}$ (1.06, 1.22; $J(H^6, H^{6'})$ 14.97 Hz) wird dem *exo*-ständigen H^6 zugeordnet, der AB-Teil von $H^{6'}$ fällt z.T. in den Signalbereich von H^2 und $C(CH_3)_3$ (1.33(s)).

1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (1b) und 1-Methyl-1,4-diphenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (1c) reagieren mit 3 analog zu den Komplexen 5b und 5c, die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Im Vergleich zum Trisacetonitril-molybdän Komplex 3 reagiert der analoge Wolfram-Komplex 4 mit 1c unter gleichen Reaktionsbedingungen in deutlich besseren Ausbeuten zu 6c (Tab. 1), hingegen konnte $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$ mit den untersuchten 1-Silacyclohexa-2,4-dienen bislang nur in Spuren zu den 5 und 6 entsprechenden Chromkomplexen umgesetzt werden.

Während der vom 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (1a) sich ableitende Komplex 5a durch Sublimation imÖlpumpenvakuum als schwach gelbe, kristalline Substanz rein erhalten wird, sind die von den 1-Silacyclohexa-2,4-dienen 1b und 1c erhaltenen Komplexe 5b, 5c und 6c nicht sublimierbar, ihre Reindarstellung gelingt aber durch Chromatographie an Kieselgel (Kieselgel 60, 70—230 mesh ASTM; Eluens abs. $CHCl_3$) unter Reinststickstoff.

In den IR-Spektren von 5 (Tab. 1) treten zwei Banden (bei 1900—1975 cm^{-1}) auf, bei den von 1c sich ableitenden Komplexen 5c wie 6c werden neben den in diesem Bereich auftretenden Signalen noch weitere C=O-Valenzschwingungen bei 1890 und 1950 cm^{-1} beobachtet, im Wolfram-Komplex 6c tritt ein drittes CO-Paar ν(CO) bei 1930, 1985 cm^{-1} auf.

Aus dem Auftreten von mehr als einer CO-Bande in den IR-Spektren von 5 und 6 läst sich folgern, dass die Carbonylliganden eine faciale *cis*-Anordnung besitzen (Fig. 1). Für die am Silizium unsymmetrisch substituierten Komplexe 5c und 6c müssen überdies *cis*- und *trans*-Anordnungen der Substituenten CH_3 und C_6H_5 am Silizium relativ zum Übergangsmetall angenommen werden; aus dem Auftreten von einem Methylsignal bei 5c (0.13(s)) und deren chemischer Verschiebung muss, bei einem Vergleich mit 5a, geschlossen werden, dass die Si—CH_3-Gruppen beider Ringe *endo*-ständig zum Übergangsmetall, die Phenylgruppen somit *exo*-ständig angeordnet sind.

Im Wolfram-Komplex 6c (Schmp. 168—169°C) sind die Verhältnisse offenbar komplexer. Hier treten im ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 1) 3 Methylsignale bei 0.08/0.13 und bei 0.15 ppm im Verhältnis 0.5, 0.5/1.0 auf. Gleichzeitig werden für H^2 und H^3 zwei Dubletts (mit Feinaufspaltung) beobachtet.

Der scharfe Schmelzpunkt spricht gegen das Vorliegen eines Isomerengemi-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE 5 UND 6

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR-Spektrum (KBr) ν(CO) (cm^{-1})	^{1}H-NMR-Spektrum δ (ppm), J (Hz), (60 MHz, $CDCl_3$)					
				R	CH_3 R'	H^2	H^3	H^5	H^6, $H^{6'}$ [c]
5a [a]									
R = $C(CH_3)_3$	15	142—144	1885vs, 1940vs	1.33(s)	−0.13(s)	1.61(d)	5.23(dd)	3.47 [b]	1.06, 1.22;
R' = CH_3					+0.13(s)	$J(H^2, H^3)$ 10.8 Hz	$J(H^3, H^5)$ 2.36 Hz		etwa 1.44, 1.28; $J(H^6, H^{6'})$ 14.98 Hz
5b									
R = C_6H_5	12.8	160—162	1880vs, 1930vs	7.16—7.80(m)	−0.23(s)	1.93(d)	6.30(dd)	4.23(m)	1.38; 1.45
R = CH_3					−0.10(s)	$J(H^2, H^3) \simeq$ 10.8 Hz	$J(H^3, H^5) \simeq$ 2.2 Hz		
5c									
R = R' = C_6H_5	12.8	175—177	1890vs, 1950vs; 1910(sh), 1960(sh)		0.13(s)	2.13(d)	6.50(dd)	4.30(m)	1.67, 1.72
					0.70—0.80(m)	$J(H^2, H^3)$ 11 Hz	$J(H^3, H^5) \simeq$ 3 Hz		(2 Linien des AB-Spektrums)
5d									
R = $C(CH_3)_3$	13.4	175 (Zers.)	1920vs, 1965vs	1.37(s)	0.60(s)	1.90(d)	5.43(dd)	3.53(m)	1.30—1.67
R' = Cl						$J(H^2, H^3)$ 11 Hz	$J(H^3, H^5) \simeq$ 2.5 Hz		(Bandenkomplex)
5e									
R = c-C_6H_{11}	34.7	195—200 (Zers.)	1915vs, 1975vs	1.0—2.5 (Bandenkomplex)	0.47(s)	im Bereich vom 1.0—2.5	5.45(dd)	3.50(m)	im Bereich von 1.0—2.5
R' = Cl									
6c							5.97(dd)		
R = R' = C_6H_5	47.5	168—169	1890vs, 1950vs		0.07(s)	2.40(d)	6.17(dd)	4.10(m)	2.12, 1.93;
			1910s, 1970s		0.13(s)	2.43(d)	$J(H^2/H^3) \simeq$		1.80, 1.63
			1930vs, 1985vs;		0.15(s)		14 Hz		(AB-Spektrum
					7.00—7.83(m)		$J(H^3, H^5) \simeq$ 2.5 Hz		$J(H^6, H^{6'})$ 10 Hz)

[a] 90 MHz-Spektrum. [b] 5 Linien, $J(H^{6'}, H^5) \simeq$ 4.5 Hz; $J(H^6, H^5)$ 3.25 Hz; $J(H^3, H^5)$ 2.5 Hz. [c] H^6, $H^{6'}$, H^5 bilden ein ABM-System.

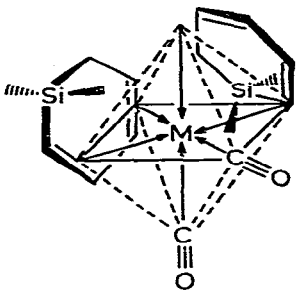


Fig. 1. Struktur der Komplexe 5 (M = Mo) und 6 (M = W).

sches, wahrscheinlich sind die beiden Silacyclohexadienringe nicht symmetrisch um das Zentralatom angeordnet.

Die Aufspaltung der CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum von 6c (Tab. 1) spricht ebenfalls für diese Annahme.

Die Komplexe 5, 6 sind λ-/δ-Enantiomerengemische [8]; ob den Silacyclohexadienliganden (wie abgebildet) o- oder u-Anordnung [9] zukommt und die Siliziumatome zu den CO-Liganden benachbart stehen, ist mit den spektroskopischen Daten nicht zu entscheiden.

Unter den angewandten Reaktionsbedingungen gelingt auch die Darstellung von Komplexen 5 mit funktionellen Gruppen am Silizium.

1-Methyl-1-chlor-4-t-butyl- bzw. -4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**1d**, R = $C(CH_3)_3$, R′ = Cl und **1e**, R = cyclo-C_6H_{11}, R′ = Cl) reagieren glatt mit 3 zu den Dicarbonylkomplexen **5d** und **5e** (Tab. 1), die Umsetzung mit 4 wurden nicht untersucht.

Aus dem Auftreten der Si—CH_3-Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 0.60 ppm (5d) und bei 0.47 ppm (5e) muss auf eine zum Übergangsmetall *endo*-ständige Anordnung der CH_3-Gruppen und damit eine *exo*-Position der Chloratome geschlossen werden. Die bevorzugte Anordnung der Halogenatome zum Übergangsmetall hin wurde schon bei den $Fe(CO)_3$-Komplexen beobachtet [5]. Allerdings lassen schwache CH_3-Signale in den Rohprodukten von 5d und 5e bei 0.16 bzw. 0.23 ppm höherem Feld und entsprechende, ebenfalls hochfeldverschobene Signale für H^3 annehmen, dass zu einem geringen Anteil auch die Komplexe mit *exo*-CH_3 in beiden Ringen entstanden sind.

Die FI/FD * 70 eV-Massenspektren der Komplexe 5 und 6 (Tab. 2) zeigen weitgehend identische Zerfallschemata, base-peaks sind in praktisch allen Fällen die $[M - 2\ CO]^{+\cdot}$-Fragmente.

Die 1-Methyl-1-isopropoxy-4R-1-silacyclohexa-2,4-diene reagieren ebenfalls mit 3 bzw. 4, die gebildeten Komplexe wurden aber nicht näher untersucht.

1-Methyl-1,6-dichlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (7) [5] reagiert mit $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ (3) nicht unter Komplexbildung. Es wird ein farbloses,

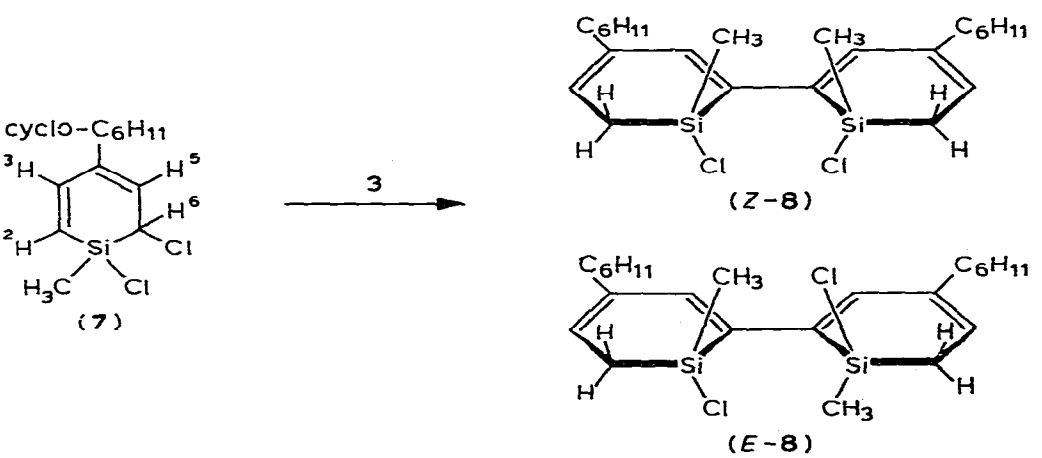
* FI/FD = Field ionisation/field desorption.

TABELLE 2

FI- UND 70 eV-MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE 5 UND 6 (^{28}Si, ^{98}Mo, ^{35}Cl, ^{184}W)

Verbindung	*m/e* (rel. Int.)			
	$M^{+\cdot}$	$[M - CO]^{+\cdot}$	$[M - 2\,CO]^{+\cdot}$	sonstige Fragmente
5a	514	486	458	$[486 - C_4H_{10}]^{+\cdot}$, 428
(FI)	(100)	(3)	(3)	(7)
5b	552	524	498	
(70 eV)	(12)	(15)	(100)	
5c	678	650	622	$[M - C_6H_6]^{+\cdot}$, 600
(70 eV)	(4)	(16)	(100)	(50)
5d	554	526	498	496
(70 eV)	(7.5)	(7.5)	(72)	(100)
5e	606	578	550	548; $[578 - HCl]^{+\cdot}$, 542
(70 eV)	(6)	(8)	(65)	(100) (39)
6c	764	736	708	$[M - C_6H_6]^{+\cdot}$, 686
(12 eV)	(47)	(100)	(91)	(22)

kristallines Produkt 8 isoliert (Schmp. 134—143°C), bei dem es sich nach dem Massenspektrum (Molekülpeak = $[2\,\text{Moleküle } 7 - 2\,Cl^{\cdot}]^{+\cdot}$, *m/e* = 450), um das Ergebnis einer enthalogenierenden Dimerisierung von 7 handelt (Tab. 3). Die Lage der Si—CH_3-Signale bei tiefem Feld (0.60 und 0.67 ppm) spricht für die Si(Cl)CH_3-Gruppierung in 8, diese Annahme wird durch die Si—Cl-Reaktivität von 8 unterstützt. Hiernach liegt in 8 ein *o,o'*-verknüpftes Dimeres vor, nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 3) muss gleichzeitig eine 1,5-H-Verschiebung zum 2,2'-verknüpften Dimeren stattgefunden haben.



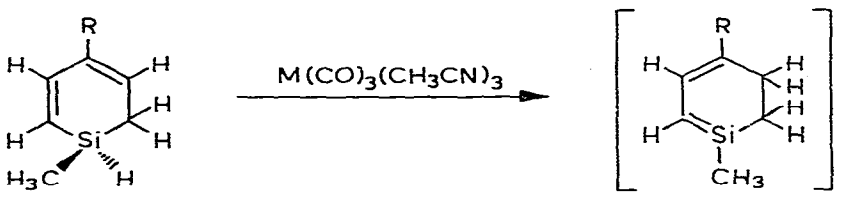
In 8 können die Substituenten CH_3 und Cl an den Siliziumatomen in *E*- oder *Z*-Anordnung stehen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 8 treten zwei CH_3-Signale bei 0.60 und 0.67 ppm und zwei Signale für H^3 bei 6.80 und 6.90 ppm (mit Feinstruktur, $J(H^3, H^5) \simeq 1.5$ Hz) auf.

Der weite Schmelzbereich von 8 lässt auf das Vorliegen eines Isomerengemisches schliessen, das ^{1}H-NMR-Spektrum lässt sich mit der Annahme des *E/Z*-Gemisches *E*-8 und *Z*-8 erklären. Die Heteroatome in 8 sind chiral, *Z*-8 besitzt

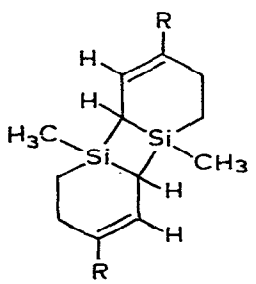
eine Symmetrieebene und ist die *meso*-Form, *E*-8 ist das Racement.

Die enthalogenierende C—C-verknüpfende Dimerisierung von 7 mit der Pentadienylchlorid-Struktur zu 8 dürfte, in Analogie zur enthalogenierenden Dimerisierung von Allyl-halogeniden mit $Ni(CO)_4$ zu Bis-allylverbindungen [10], über Bis-π-allylkomplexe, hier Bis-π-pentadienyl-Komplexe ablaufen. Während Allyl-dimerisierungen über π-Allylkomplexe bei Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe neben Nickel in geringerem Umgang auch für Fe, Co, Rh und Pd beschrieben wurden, sind unseres Wissens für Komplexe mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe keine vergleichbaren Beispiele für die Allyldimerisierung bekannt.

1H-1-Methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (9) [5] bildet mit 3 ebenfalls keinen Komplex. Das isolierte Produkt 10 ist nach dem Massenspektrum ein Dimeres von 9 (*m/e* 384). Nachdem im IR-Spektrum keine Si—H-Bande mehr auftritt, muss es sich bei 10 um das nachstehend formulierte Disilacyclobutan-Dimere handeln:



(9, R = cyclo-C_6H_{11}) (11)



(10, R = cyclo-C_6H_{11})

Die spektroskopischen Daten von 10 (Tab. 3) sind mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung. Im ^{1}H-NMR-Spektrum tritt noch ein olefinisches Proton H^3 bei 5.55 ppm (d, $J(H^2, H^3)$ 10 Hz, Feinstruktur durch H^3, H^5-Kopplung) auf, H^6 erscheint als Triplett bei 0.75 ppm ($J(H^5, H^6) \simeq 5$ Hz), H^5 in Allylposition bei 2.33 ppm (t mit Feinstruktur).

Es ist noch ungeklärt, ob die Bildung von 10 das Ergebnis einer durch 3 katalysierten, dimerisierenden intermolekularen "Hydrosilylierung" ist [11] oder ob es zunächst zu einer 1,5-H-Verschiebung in 9 zu dem 1-Silacyclohexa-1,3-dien 11 mit einer SiC-Doppelbindung kommt, das dann, in Übereinstimmung mit anderen als reaktiven Zwischenstufen postulierten Si=C-Systemen [12], zum 1,3-Disilacyclobutan dimerisiert. In beiden Fällen sollte der Dimerisierung eine Komplexbildung von 3 mit der SiH-Bindung vorausgehen, eine solche wurde an zahlreichen Beispielen [13], allerdings noch nicht für 3, 4 beschrieben.

Die Stereochemie von 10 (*syn/anti*) ist noch unbestimmt, Modelluntersuchungen machen allerdings die *syn*-Struktur wahrscheinlich.

TABELLE 3

PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER DIMEREN 8 UND 10

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	^{1}H-NMR-Spektrum δ (ppm) J (Hz)						Massenspektrum (70 eV) *m/e* (rel. Int.)
			c-C_6H_{11}	CH_3	H^2	H^3	H^5	H^6, $H^{6'}$	
8	12.4	134—143	1.0—2.1(m)	0.60(s) 0.67(s)	—	6.80(d) 6.90(d) $J(H^3, H^5)$ = 1.5 Hz	5.78(t) mit Feinstruktur $J(H^5, H^6)$ 5.5 Hz	im Bereich von 1.0—2.1	$M^{+\cdot}$, 450 (100); $[M - C_2H_4]^+$; 422(3); $[M - {}^{\cdot}C_5H_8]^+$, 328 (9); $[M - {}^{\cdot}C_6H_{11}]^+$, 367 (56)
10	15.1	140—141	1.0—2.2(m)	0.15(s)	1.33(d) $J(H^2, H^3)$ 10 Hz	5.55(d) mit Feinstruktur ($J(H^3, H^5)$	2.33(t) $J(H^5, H^6)$ 5 Hz	0.75(t)	$M^{+\cdot}$, 384 (100); $[M - C_2H_4]^{+\cdot}$, 356 (6); $[M - {}^{\cdot}C_6H_{11}]^+$, 301 (11); $[M - {}^{\cdot}C_9H_{15}]^+$, 261 (5); $M/2^{+\cdot}$, 192 (14) $[M/2 - H_2]$, 190 (43)

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem PE-IR 33 und dem Beckman Acculab 1, die ^{1}H-NMR-Spektren mit dem Varian T 60 und dem Bruker-Spektrospin (90 MHz), die Massenspektren mit Varian MAT CH 5 und dem MAT 311 A aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch der Fa. Reichert bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg durchgeführt.

Ausgangsmaterialien:

Die 1-Methyl-1R'-4R-1-silacyclohexa-2,4-diene (1a und 1b) wurden aus den in [5] beschriebenen entsprechenden 4-Methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen durch die ebenfalls in [5] beschriebene Alkalimetall-Spaltung zu den 1-Silacyclohexa-2,4-dienen dargestellt. 1-Chlor-1-methyl-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (1d) wurde durch die in [5] erwähnte Umlagerung, hier von 1H-1-Methyl-4-t-butyl-6-chlor-1-silacyclohexa-2,4-dien, erhalten. Die 1-Silacyclohexa-2,4-diene 1e, 7 und 9 sind in [5] beschrieben; das 1-Silacyclohexa-2,4-dien (1c) wurde erstmals entsprechend den in [5] beschriebenen Methoden dargestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der cis-Dicarbonyl-η-1-silacyclohexa-2,4-dien-molybdän(0)-Komplexe

1.32 g (5.0 mmol) $Mo(CO)_6$ werden unter Reinststickstoff in 30 ml abs. Acetonitril 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, hierauf wird das Lösungsmittel unter Schutzgas im schwachen Wasserstrahlvakuum abgezogen.

Man löst den gebildeten, praktisch farblosen Molybdäntricarbonyl-trisacetonitril-Komplex 3 in 40 ml sorgfältig getrocknetem Methylcyclohexan, gibt 6.0 mmol des umzusetzenden 1-Silacyclohexa-2,4-diens (1a—1e) zu und erhitzt 24—48 h unter Rückfluss zum Sieden. Nach dieser Zeit lässt man erkalten, filtriert über eine Umkehrfritte von dem in Methylcyclohexan unlöslichem Material ab und engt das klare Filtrat, unter Schutzgas, im Wasserstrahlvakuum zur Trockene ein. Die Isolierung und Reinigung der zurückbleibenden Komplexe 5a—5e wird nachstehend beschrieben.

$Mo(CO)_2$-Komplex von 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (5a)

1.08 g (6.0 mmol) 1-Silacyclohexa-2,4-dien (1a) werden wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben mit 3 (aus 5.0 mmol $Mo(CO)_6$) umgesetzt, Reaktionszeit 48 h. Der nach der Aufarbeitung erhaltene, braune Rückstand wird mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen; das gelbe, kristalline Rohprodukt wird durch Sublimation im Hochvakuum (150—160°C/10^{-2} Torr) gereinigt; 230 mg (15.0%) hellgelbe, an der Luft beständige Kristalle, Schmp. 142—144°C. Gef.: C, 55.96; H, 7.89. $C_{24}H_{40}MoO_2Si_2$ (512.8) ber.: C, 56.21; H, 7.88%.

$Mo(CO)_2$-Komplex von 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (5b)

1.00 g (5.00 mmol) 1b wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit dem aus 5.0 mmol $Mo(CO)_6$ (1.32 g) bereiteten Komplex 3 48 h in siedendem abs. Methylcyclohexan umgesetzt. Der nach dem Abziehen des Solvens verblei-

bende Rückstand wird in wenig Petrolether (Sdp. 40—60°C) aufgeschlämmt und abgesaugt. Nach 2- bis 3-maliger Umkristallisation aus abs. Cyclohexan erhält man 355 mg (12.8%) **5b**, schwach gelbgrüne, an der Luft beständige Kristalle, Schmp. 160—162°C (Zers.), (eine Reinigung durch Sublimation ist nicht möglich). Gef.: C, 59.97; H, 5.85. $C_{28}H_{32}MoO_2Si_2$ (557.7) ber.: C, 60.84; H, 5.85%.

$Mo(CO)_2$-Komplex von 1-Methyl-1,4-diphenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (5c)

1.57 g (6.00 mmol) **1c** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit **3** (aus 9.00 mmol (2.38 g) $Mo(CO)_6$) 48 h umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird in einer Umkehrfritte unter Stickstoff vom Unlöslichen abfiltriert, man engt zur Trockene ein und versetzt mit wenig abs. n-Pentan. Nicht umgesetztes Edukt **1c** geht in Lösung, der Komplex **5c** kristallisiert aus. Das in der Kälte abgesaugte braungrüne Rohprodukt **5c** wird zur weiteren Reinigung an Kieselgel 60 mit abs. $CHCl_3$ chromatographiert (**5c** wird mit Chloroform als schnell laufende, gelbe Zone eluiert) und anschliessend noch 2-mal aus abs. Cyclohexan umkristallisiert, 260 mg (12.8%) gelbgrüne Kristalle, Schmp. 175—177°C. Gef.: C, 67.43; H, 5.34. $C_{38}H_{36}MoO_2Si_2$ (676.9) ber.: C, 67.43; H, 5.37%.

$Mo(CO)_2$-Komplex von 1-Methyl-1-chlor-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (5d)

1.25 g (6.0 mmol) **1d** werden wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben mit **3** (aus 9.0 mmol (2.38 g) $Mo(CO)_6$) 48 h umgesetzt. Die erkaltete, tiefschwarze Lösung wird in der Umkehrfritte filtriert, man erhält 1.58 g in Methylcyclohexan unlösliches Produkt, das nicht weiter untersucht wurde. Nach dem Einengen des Filtrats erhält man 1.3 g rohes **5d**, das noch Edukt **1d** enthält, nach dem Lösen in wenig n-Pentan lässt man in der Kälte, unter Reinststickstoff, kristallisieren; 420 mg **5d** werden zur weiteren Reinigung an ausgeglühtem, wasserfreien Kieselgel 60 mit abs. Chloroform chromatographiert. Aus der schnell laufenden gelben Zone lassen sich 240 mg (13.4%) reines **5d** als schwach gelbe Kristalle, Schmp. 175°C (Zers.) isolieren. Gef.: C, 47.20; H, 6.03. $C_{22}H_{34}MoO_2Si_2$ (553.6) ber.: C, 47.43; H, 6.20%.

$Mo(CO)_2$-Komplex von 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (5e)

1.36 (6.0 mmol) **1e** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit **3** (aus 6 mmol) (1.58 g) $Mo(CO)_6$) 24 h umgesetzt. Nach dem Abziehen des Solvens nimmt man in abs. $CHCl_3$ auf und filtriert von einem unlöslichen, schwarzen Produkt ab. Das klare Filtrat liefert 2.45 g **5e**, das zur Reinigung an Kieselgel 60 unter Stickstoff mit $CHCl_3$ als Elutionsmittel chromatographiert wird. Die schnell laufende gelbe Zone liefert gelbes **5e**, nach der Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 630 mg (34.7%) reines **5e**, Schmp. 196—200°C (Zers.). Gef.: C, 52.07; H, 6.39. $C_{26}H_{38}Cl_2MoO_2Si_2$ (605.7) ber.: C, 51.56; H, 6.34%.

$W(CO)_2$-Komplex von 1-Methyl-1,4-diphenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (6c)

2.11 g (6.0 mmol) $W(CO)_6$ in 35 ml abs. Acetonitril werden unter Reinststickstoff 40 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abziehen des Solvens im schwachen Wasserstrahlvakuum zurückbleibende Trisacetonitril-Komplex **4** wird mit 1.57 g (6.0 mmol) **1c** 48 h in 50 ml siedendem abs. Methylcyclohexan umgesetzt.

Man engt zut Trockene ein, nimmt in möglichst wenig abs. Chloroform auf und chromatographiert an Kieselgel 60/abs. $CHCl_3$. Die gelbe bis orangerote Zone wird zur Trockene eingeengt, der kristalline Rückstand (2.08 g) mit wenig n-Pentan verrührt und abgesaugt. Man erhält 1.09 g (47.5% schwach gelbes **6c**, Schmp. 167°C. Gef.: C, 59.55; H, 4.81. $C_{38}H_{36}O_2Si_2W$ (676.9) ber.: C, 59.68; H, 4.75%.

Umsetzung von 1-Methyl-1,6-dichlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (7) mit 3. 2,2'-Di[1-methyl-1-chlor-4-cyclohexyl]-1-silacyclohexa-2,4-dien (8)

1.57 g (6.00 mmol) 7 werden nach der allgemeinen Vorschrift mit dem Tris-acetonitril-Komplex 3 (aus 1.58 g (6.00 mmol) $Mo(CO)_6$) in 25 ml abs. Methylcyclohexan 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt die tiefrote Reaktionslösung über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert vom Ungelösten ab, entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in 20 ml Petrolether (50—70°C) auf. Das in Petrolether unlösliche Rohprodukt 8 wird abzentrifugiert; zur Reinigung löst man in wenig Chloroform, filtriert vom Unlöslichem ab, engt zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand aus Methylcyclohexan um. Man erhält 168 mg (12.4%) gelbes, kristallines 8, Schmp. 134—143°C. Gef.: C, 63.31; H, 7.84. $C_{24}H_{36}Cl_2Si_2$ (451.7) ber.: C, 63.81; H, 8.03%.

Das Petrolether-Filtrat liefert nach dem Einengen ein zähflüssiges, rotgefärbtes Öl (0.8 g), das noch nicht identifiziert wurde.

Umsetzung von 1H-1-Methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (9) mit 3 zum dimeren 1-Methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-1,3-dien (10)

1.92 g (10.0 mmol) 9 werden nach der allgemeinen Vorschrift mit 3 (aus 10 mmol (2.64 g) $Mo(CO)_6$) 26 h in 40 ml siedendem abs. Methylcyclohexan umgesetzt. Man filtriert heiss von unlöslichem Material (1.6 g) ab; aus dem Filtrat erhält man 1.98 g zähflüssiges, dunkles Reaktionsprodukt, das an Kieselgel 60 mit Petrolether (Sdp. 50—70°C) chromatographiert wird. Die ersten 300 ml Eluat liefern 1.55 g farbloses bis gelbgrünes Öl, das in n-Pentan aufgenommen wird. In der Kälte kristallisieren 0.30 g farbloses Produkt, nach dem Waschen mit kaltem n-Pentan erhält man 0.29 g (15.1%) **10**, Schmp. 140—141°C. Gef.: C, 74.98; H, 10.52. $C_{24}H_{40}Si_2$ (384.8) ber.: C, 74.90; H, 10.50%.

Literatur

1 E.A. Körner von Gustorf, O. Jeanicke und O.E. Polansky, Angew. Chem., 84 (1972) 547; E.A. Körner von Gustorf, O. Jeanicke, O. Wolfbeis und C.R. Eady, ibid., 87 (1975) 300; I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Körner von Gustorf, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 325; siehe auch: C.G. Kreiter und S. Ötzkar, ibid., 152 (1978) C13.

2 E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, Chem. Ber., 83 (1960) 3006; E.O. Fischer und W. Fröhlich, Z. Naturforsch., 156 (1960) 266; E.O. Fischer und K. Ulm, ibid., 156 (1960) 59.

3 H.P. Fritz, H. Keller und E.O. Fischer, Naturwissenschaften, 48 (1961) 518;

4 R.B. King und A. Fronzeglia, Chem. Commun., (1965) 547; (1966) 274; Inorg. Chem., 6 (1967) 1837; R.B. King, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 139.

5 G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, J. Organometal. Chem., 173 (1979) 125.

6 G. Märkl, C. Soper und P. Hofmeister, J. Organometal. Chem., 174 (1979) 305.

7 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.

8 IUPAC Nomenclature of Inorg. Chem., Pure and Appl. Chem., 28 (1971) 1.

9 siehe C.G. Kreiter und S. Ötzkar [1].

10 M.F. Semmelhack, Org. React., 19 (1972) 115; R. Baker, Chem. Rev., 73 (1973) 487; P. Heimbach, P.W. Jolly und G. Wilke, Advan. Organometal. Chem., 8 (1970) 29.

11 F. Höfter, The Chemistry of Silicon-Transition-Metal Compounds, Fortschr. Chem. Forsch., 50 (1974) 129.
12 P.R. Jones und T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2013; O.L. Chapman, C.C. Chang, J. Kole, M.E. Jung, J.A. Lowe, Th.J. Barton und M.L. Tumey, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 7844; M.R. Chedekel, M. Skoglund, R.L. Kreeger und H. Shechter, ibid., 98 (1976) 7846; N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem., 89 (1977) 343.
13 H.G. Ang und P.T. Lau, Organometal. Chem., Rev. A, 8 (1972) 235—301; E.H. Brooks und R.J. Cross, Organometal. Chem. Rev. A, 6 (1970) 227—282.