

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, XI¹⁾**Si-vinylierte Derivate der Metalle Molybdän, Wolfram und Eisen²⁾**

Wolfgang Malisch* und Peter Panster

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 27. Januar 1975

Vinyl-substituierte Si-Übergangsmetallkomplexe der Form $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiR}_2\text{CH=CH}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Mo, W}$, $n = 3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}$) werden durch heterogene Reaktion von Carbonylmatalaten $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_n\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ mit Halogenvinylsilanen $\text{H}_2\text{C=CHSiR}_2\text{Cl}$ erhalten. Die chlorierten Vertreter können durch AgBF_4 in die fluorierten Spezies $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiF}_2\text{-CH=CH}_2$ oder $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiF}_3$ umgewandelt werden. Behandlung der Si-vinylierten Metallkomplexe mit Protonensäuren HX ($\text{X} = \text{Hal, CF}_3\text{CO}_2, \text{CCl}_3\text{CO}_2$) führt wahlweise zur „normalen“ [a] $\text{M} = \text{W, R} = \text{CH}_3$) oder „anomalen“ [b] $\text{M} = \text{Fe, R} = \text{CH}_3$) Spaltung der M-Si -Einheit, zur Addition an der Vinyleinheit oder zur Substitution der nichtmetallischen Si-Liganden [c] $\text{M} = \text{Fe, R} = \text{Cl}$]. a) verläuft unter Metallhydridbildung, b) unter Übertragung des Säureanions auf das Übergangsmetall und beansprucht synthetisches Interesse ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeF}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeOC(O)CCl}_3$). Die Umsetzung mit Phosphor-Yliden bewirkt unter heterolytischer Metall-Silicium-Bindungsspaltung und zusätzlicher Umylidierung einen Übergangsmetall/Carbanion-Austausch am IVB-Element.

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, XI¹⁾**Si-vinylated Derivatives of the Metals Molybdenum, Tungsten, and Iron²⁾**

Vinyl-substituted silicon transition metal complexes of the type $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiR}_2\text{CH=CH}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$; $\text{M} = \text{Mo, W}$, $n = 3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}$) are obtained by the heterogeneous reaction of carbonylmetal anions $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_n\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ with chlorovinylsilanes $\text{H}_2\text{C=CHSiR}_2\text{Cl}$. The chlorine derivatives can be converted into the fluorinated species $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiF}_2\text{CH=CH}_2$ or $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-SiF}_3$ by use of AgBF_4 . Interaction of Si-vinylated metal complexes with protic acids HX ($\text{X} = \text{hal, CF}_3\text{CO}_2, \text{CCl}_3\text{CO}_2$) gives rise to "normal" [a] $\text{M} = \text{W, R} = \text{CH}_3$) or "anomalous" [b] $\text{M} = \text{Fe, R} = \text{CH}_3$) cleavage of the M-Si bond, addition to the vinyl group, or substitution of the nonmetallic Si-ligands [c] $\text{M} = \text{Fe, R} = \text{Cl}$]. a) proceeds with formation of metal hydride, b) with the transfer of the acid anion to the transition metal and is of synthetic value ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeF}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeOC(O)CCl}_3$). The reaction with phosphorus ylides results in a transition metal/carbanion exchange on the IVB element *via* heterolytic metal-silicon bond splitting and additional transylidation.

¹⁾ X. Mitteil.: W. Malisch, J. Organomet. Chem. 77, C 15 (1974).²⁾ Vorläufige Mitteil.: W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 64, C5 (1974).

Obwohl bereits 1956 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ als erster Vertreter mit einer Silicium-Übergangsmetallbindung synthetisiert wurde³⁾, finden sich Komplexe dieses Verbindungstyps erst in den letzten Jahren zunehmend als Gegenstand präparativer und theoretischer Arbeiten, denen im allgemeinen eine der folgenden Problemstellungen zugrundeliegt⁴⁻⁷⁾:

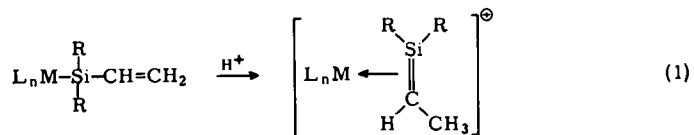
1. Frage nach der Existenz spezieller Bindungsphänomene in der Metall-Silicium-Einheit $[(d_M \rightarrow d_{Si})\pi]$.

2. Untersuchung der katalytischen Wirksamkeit.

3. Chemischer und spektroskopischer Vergleich mit kohlenstoffanalogen Systemen.

Vornehmlich die Betrachtungsweise nach 3 ermöglicht die Konzipierung einer Reihe bisher weitgehendst unbeachteter Analogien, deren experimentelle Überprüfung von erheblichem Interesse wäre. In diesem Zusammenhang beschäftigte uns die Frage, inwieweit die Einführung einer Vinyleinheit am IVB-Element zu einem ähnlich überraschenden Reaktionsverhalten der resultierenden Systeme Anlaß gibt, wie dies z. B. bei σ -Allyl-Metallkomplexen, als den entsprechenden Vertretern der Kohlenstoffreihe, für die Einwirkung von Protonensäuren beobachtet worden ist⁸⁻¹³⁾.

Eine Gültigkeit dieses Reaktionstyps im Falle der „Silaallyl“-Metallverbindungen böte die Möglichkeit zum Aufbau Silicium enthaltender ($p \rightarrow p$) π -Bindungseinheiten verbunden mit deren unmittelbarer Fixierung an ein metallisches Zentrum, ein Vorgang, durch den bereits mehrfach labile Kohlenstoff- π -Systeme stabilisiert wurden¹³⁻¹⁵⁾.



Zur Durchführung von „Säurereaktionen“ mußte jedoch zunächst ein brauchbarer, bezüglich R und M variabler Syntheseweg für Komplexe des Typs $\text{L}_n\text{M}-\text{SiR}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ gefunden werden, von denen bis zum jetzigen Zeitpunkt erst zwei Vertreter bekannt sind, die zudem eine geringe chemische Aktivität auszeichnet^{16,17)}.

I. Darstellung

Die in der Literatur zum Aufbau von Silicium-Übergangsmetall-Einheiten beschriebenen Verfahren⁴⁻⁷⁾ sind bis auf die Spaltung zweikerniger Metallkomplexe mit Hydrogensilanen (a) und der Reaktion komplexer Alkali-Carbonylmetallate mit Halogensilanen (b) infolge einer

³⁾ T. S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwissenschaften* **43**, 129 (1956).

⁴⁾ E. H. Brooks und R. J. Cross, *J. Organomet. Chem. Rev. A* **6**, 227 (1970).

⁵⁾ H. G. Ang und P. T. Lau, *J. Organomet. Chem. Rev. A* **8**, 235 (1972).

⁶⁾ C. S. Cundy, B. M. Kingston und M. F. Lappert, *Advan. Organomet. Chem.* **11**, 253 (1973).

⁷⁾ F. Höfler, *Fortschr. Chem. Forsch.* **50**, 129 (1974).

⁸⁾ M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.* **1963**, 189.

⁹⁾ M. Cousins und M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* **1963**, 889.

¹⁰⁾ M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1**, 58 (1963).

¹¹⁾ M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 378.

¹²⁾ M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *Z. Naturforsch.* **18B**, 162 (1963).

¹³⁾ M. L. H. Green und P. L. I. Nagy, *Advan. Organomet. Chem.* **2**, 325 (1964).

¹⁴⁾ J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson und R. Petit, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3254 (1965).

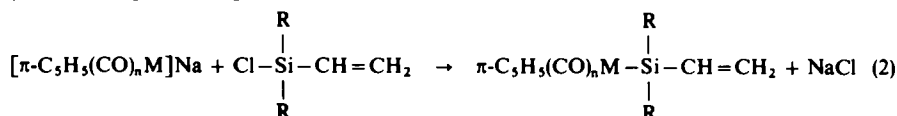
¹⁵⁾ G. F. Emerson, K. Erlich, W. P. Giering und P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3172 (1966).

¹⁶⁾ M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6011 (1969).

¹⁷⁾ R. J. P. Corriu und W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **51**, C3 (1973).

mangelnden Verallgemeinerungsfähigkeit ohne größere Bedeutung. Selbst diese beiden Prinzipien unterliegen Beschränkungen, was in besonderem Maße für die betrachtete Substanzklasse der Vinylsilyl-Metallkomplexe zutrifft, da weder (a), noch (b) in seiner üblichen Ausführung (Reaktionsmedium: THF) in der Lage ist, den Eigenschaften dieser Verbindungsklasse in genügendem Maße Rechnung zu tragen (Addition der Metallhydridkomponente an die olefinische Doppelbindung (a) bzw. solvolytische Molekülpaltung (b)).

Auch in diesem Fall erweist sich (b) in modifizierter Form ebenso wie kürzlich bei einer Reihe von Silicium-Metallanordnungen mit kritischer Stabilität^{18,19)} als präparativ gangbarer Weg. Entsprechend den bisherigen Erfahrungen werden komplexes Metallat und Halogenvinylsilan (äquimolare bzw. überschüssige Menge) in Cyclohexan heterogen umgesetzt (IR-spektroskopische Kontrolle).



M = Fe, Mo, W

R ≐ Cl, CH₃

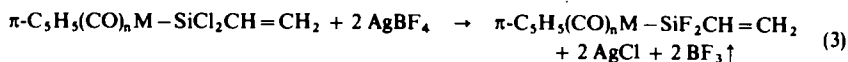
1–6

	Vinylsilyl-Metallkomplex	Farbe	Schmp.
1	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	rot	–(4–6)°C
2	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	gelb	48–50°C
3	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{a)}	orange gelb	–
4	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SiCl}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	blaßgelb	83–85°C
5	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	blaßgelb	53–55°C
6	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{SiCl}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	farblos	99–101°C

^{a)} Keine definierte Schmelzpunktangabe möglich, da bereits bei Raumtemp. teilweise Zersetzung eintritt.

Die in Tab. 4 aufgeführten Bedingungen sind unter Berücksichtigung der relativen Nucleophilie der Metallat-Ionen²⁰⁾ ($[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]^\ominus \gg [\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]^\ominus > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]^\ominus$), der Aktivität der Vinylsilane ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} > \text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$) sowie der Übergangsmetall-Siliciumbindungsstabilität (vgl. Chem. Eigenschaften) konzipiert. Sie ermöglichen einen maximalen Umsatz bei gleichzeitig geringem Eigenzerfall der Silylkomplexe und verhältnismäßig einfacher Isolierung.

Das für die modifizierte Alkalisalz-Eliminierung gültige Prinzip der Monometallierung^{18,19)} gewährleistet nach (2) auch Zugang zu halogenfunktionellen Derivaten (2, 4, 6). Diese können mit AgBF_4 in Benzol in die homologen Fluorsysteme übergeführt werden^{19, 21, 22)}.



7	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	hellgelbes Öl	14–16°C
8	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{SiF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	farblose Kristalle	67–69°C

¹⁸⁾ W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).

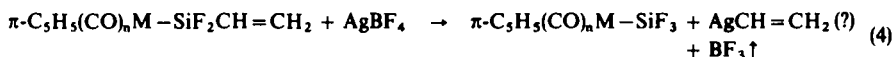
¹⁹⁾ W. Malisch, J. Organomet. Chem. 82, 185 (1974).

²⁰⁾ R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).

²¹⁾ T. J. Marks und A. M. Seyam, J. Organomet. Chem. 31, C62 (1971).

²²⁾ W. Malisch, Chem. Ber. 107, 3835 (1974).

Voraussetzung für einen eindeutigen Reaktionsablauf ist allerdings die Einhaltung möglichst schonender Fluorierungsbedingungen (10–20°C, hohe Verdünnung). Unzulängliche Kontrolle führt über (3) hinaus zur Eliminierung der Vinylgruppierung unter Bildung perfluorierter Silicium-Komplexe, die auch ausgehend von den Trichlorsilyl-Spezies durch totalen Chlor/Fluor-Austausch darstellbar sind und in diesem Zusammenhang bereits umfassend charakterisiert wurden²²⁾.

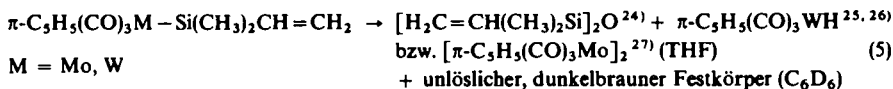


	M	n
9	Fe	2
10	Mo	3
11	W	3

Eine Formulierung dieses mit dem Austauschprozeß konkurrierenden Spaltungsvorgangs [Gleichung (3) entsprechende Konzentrationsverhältnisse ergeben bei 25°C bereits eine 20proz. Eliminierung] gemäß (4) bedarf zwar noch des endgültigen Nachweises des instabilen $\text{AgCH}=\text{CH}_2$ ²³⁾. Jedoch lassen die für eine quantitative Umwandlung benötigten Mengen an Fluorierungsagens (vgl. Exp. Teil) die Annahme einer durch AgF induzierten Si–C-Bindungsspaltung ungleich sinnvoller erscheinen als einen analogen Prozeß unter Mitwirkung von BF_3 .

II. Chemische Eigenschaften

Die Vinylsilyl-Metallkomplexe fallen als kristalline Festkörper (Mo, W) bzw. ölige Flüssigkeiten (Fe) an und sind im Vakuum, abgesehen von 3, ohne größere Verluste destillierbar. Die Löslichkeit der methylierten Vertreter ist in den gängigen organischen Solventien ausnahmslos gut, für die halogenierten Homologen sind die polareren Medien (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF) von größerer Effektivität. Die VIA-Metallvertreter zerfallen thermisch und solvolytisch leichter als die analogen Alkylsilyl-Systeme¹⁸⁾. Diese stabilitätsmindernde Wirkung der Vinylgruppierung auf die Übergangsmetall-Silicium-Einheit belegen auch die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Zeiten für den quantitativen Zerfall der Komplexe 3 und 5 [3: 42 h (C_6D_6); 5: 120 h (THF), 225 h (C_6D_6)], der gemäß folgendem Schema abläuft und in C_6D_6 neben der Siloxankomponente ein völlig unlösliches, nicht identifizierbares Produkt liefert.



Der Einfluß des zentralen Metallatoms und der übrigen Liganden am IVB-Element auf den Charakter der funktionellen Bindung ist gleicher Art, wie auch sonst innerhalb der Silicium-Übergangsmetallreihe üblich^{18, 19)}. Entsprechend sind die Halogenvinylsilyl-

²³⁾ A. H. Holliday und R. E. Pendlebury, *J. Organomet. Chem.* **7**, 281 (1967).

²⁴⁾ S. W. Kantor, R. C. Osthoff und D. T. Hurd, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1685 (1955).

²⁵⁾ E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 47 (1955).

²⁶⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).

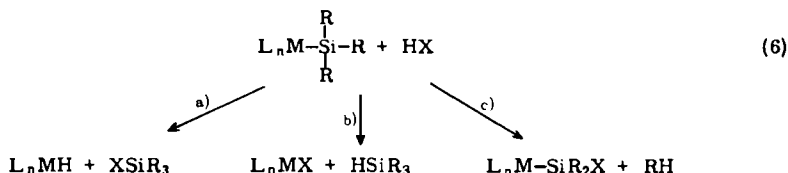
²⁷⁾ G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 209 (1954).

eisen- bzw. -wolfram-Komplexe mühelos handhabbar und können unter Inertgasatmosphäre unbegrenzt aufbewahrt werden, während 3 bereits bei Raumtemperatur nach (5) zersetzt wird.

III. Reaktionen

1. Umsetzung mit Protonensäuren

Für die Einwirkung protonenaktiver Reagentien, speziell Halogenwasserstoffsäuren, auf Silicium-Übergangsmetallkomplexe ergeben sich nachstehende Möglichkeiten einer Reaktion⁴⁻⁷⁾.



Obwohl die aus Dipolmomentmessungen²⁸⁾ abgeleitete Polarität der Bindungseinheit $\text{M}^{\delta+}-\text{Si}^{\delta-}$ einen vorzugsweisen Ablauf nach (6b) erwarten ließe, ergibt die Mehrzahl der untersuchten Säurereaktionen eine Spaltung vom Typ (6a), Konsequenz einer nur relativ schwach ausgeprägten Bindungspolarität und deren starker Abhängigkeit von Substituenteneinflüssen, resultierend aus einer hohen Polarisierbarkeit der funktionellen Einheit. Bereitschaft zur „inversen Säurespaltung“ wurde bislang nur bei Zr^{IV} -, Hf^{IV} -(d⁰-Konfiguration, keine Möglichkeit zur metallischen Protonierung)²⁹⁾, Rh^{III} -(d⁶-Konfiguration, Angriff des Halogenatoms am Übergangsmetall)³⁰⁾ oder Pt^{II} -Silylkomplexen (d⁸-Konfiguration, Säurespaltung durch Addition-Eliminierung)^{31, 32)} beobachtet. Für die Realisierung von (6a) und (6b) ist eine entsprechende Labilität der Silicium-Übergangsmetallbindung notwendig. Fehlt diese Voraussetzung, so treten u. U. (R = H) Ligandenaustauschprozesse^{33, 34)} am IVB-Element (6c) in den Vordergrund.

Zur Klärung der Frage eines allylanalogen Verhaltens von Vinylsilyl-Metallkomplexen wurden diese und die Vergleichssubstanzen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit verschiedenartigen Protonensäuren umgesetzt. Hierzu wurde die Säure unter Lichtausschluß entweder auf den vorgelegten Komplex aufkondensiert oder in eine Lösung desselben eingebracht und der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt. Von den bei weitestgehender Variation von Solvens, Temperatur und Umsatzdauer erarbeiteten Ergebnissen (Tab. 1) seien die folgenden besonders hervorgehoben.

28) R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 451 (1967).

29) B. M. Kingston und M. F. Lappert, *J. C. S. Dalton* **1972**, 69.

30) R. N. Haszeldine, R. V. Parrish und D. J. Parry, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 683.

31) A. F. Clemmit und F. Glockling, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1164.

32) F. Glockling und K. A. Hooton, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1066.

33) B. J. Aylett und J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1920.

34) J. Chatt, C. Eaborn, S. Ibeke und P. N. Kapoor, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1343.

35) T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 165 (1955).

36) B. F. Hallam und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3030.

37) R. B. King und M. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2**, 15 (1962).

38) T. E. Sloan und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **7**, 1269 (1968).

39) R. Börtcher und E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **10B**, 600 (1955).

40) M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **14B**, 738 (1959).

Tab. 1. Reaktanden, Bedingungen und Produkte bei den „Säurereaktionen“ der Silicium-Übergangsmetallkomplexe 1, 2, 4, 5, π -C₃H₅(CO)₂FeSi(CH₃)₃ und π -C₃H₅(CO)₃WSi(CH₃)₃

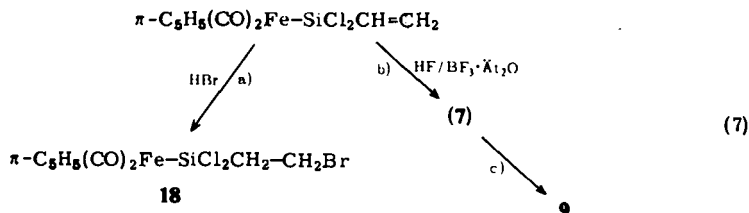
Silylkomplex		Solvens	Säure	Metallisches Produkt
1	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₂ Vy	—	HF	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeF
		Ä ₂ O	HF/BF ₃ · Ä ₂ O	12
		—	HCl	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeCl ³⁵⁾
		—	HBr	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeBr ³⁶⁾
		—	HJ	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeJ ³⁶⁾
		SO ₂	HJ	15
		CH ₂ Cl ₂	CF ₃ CO ₂ H	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeOCCF ₃ ³⁷⁾
1	1	Ä ₂ O	CF ₃ CO ₂ H	keine Reaktion
		CH ₂ Cl ₂	CCl ₃ CO ₂ H	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeOCCCl ₃
2	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeSiCl ₂ Vy	Ä ₂ O	HF/BF ₃ · Ä ₂ O	9
		—	HBr	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeSiF ₃ ^{21, 22)}
2	2	Ä ₂ O	HCl	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeSiCl ₂ CH ₂ CH ₂ Br
		SO ₂	HJ	keine Reaktion
2	2	CH ₂ Cl ₂	CF ₃ CO ₂ H	15
		CH ₃ OH	CF ₃ CO ₂ H	keine Reaktion
2	2	—	HBr	16
		Pentan	HF	keine Reaktion
5	π -C ₃ H ₅ (CO) ₃ WSi(CH ₃) ₂ Vy	—	HF	π -C ₃ H ₅ (CO) ₃ WH ²⁵⁾
		—	HBr	19
5	5	—	HJ	π -C ₃ H ₅ (CO) ₃ WJ ³⁸⁾
		Ä ₂ O	HF	[π -C ₃ H ₅ (CO) ₃ Fe] ₂ ³⁹⁾
3	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₃	—	HBr	π -C ₃ H ₅ (CO) ₂ FeH ^{40, 41)}
		Ä ₂ O	HF	21 + 21a
3	3	—	HJ	19
		—	HJ	19

a) π -C₃H₅(CO)₂FeH⁴⁰⁾ zerfällt bei der Aufarbeitung weitgehendst zu [π -C₃H₅(CO)₂Fe]₂ und wurde in dieser Form isoliert.

α) Die Trimethylsilyl-Metallkomplexe reagieren, wie auch in anderen Beispielen nachgewiesen⁴¹⁻⁴³, ausnahmslos nach (6a).

β) Der Ersatz eines Methyliganden der Trimethylsilylgruppierung durch die olefinische Einheit führt demgegenüber bei analoger Reaktionsführung zur Übertragung des Säureanions auf das metallische Zentrum. „Inverse“ Produktbildung ergibt sich für 1 und alle Halogenwasserstoffsäuren, außerdem für die einzigen, in diesem Zusammenhang untersuchten organischen Säuren $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ und besitzt präparativen Wert. So ist 12 unseres Wissens der zweite bekannte neutrale Carbonylmetallfluorid-Vertreter⁴⁴) und ebenso wie 17 auf anderem Wege nicht zugänglich. Voraussetzung für den diskutierten Spaltungsablauf ist der Zusatz überschüssiger bzw. reiner Säure⁴⁵) oder aber die Verwendung stark ionisierender Solventien (SO_2). Unter diesen Bedingungen ist beim VIA-Metallkomplex 5 nur noch für den Umsatz mit HJ ein derartiger Prozeß realisierbar.

γ) Bei einer hinreichenden Stabilisierung der Übergangsmetall-Siliciumbindung werden Vorgänge an der Silyl-Einheit reaktionsbestimmend, die unter Addition (7a), Substitution (7b) oder Eliminierung (7c) ablaufen können.



Die hohe Empfindlichkeit von 18 gestattet lediglich seinen spektroskopischen Nachweis. Aufgrund der formulierten Struktur erfolgt die Säureaddition in gleicher Richtung wie bei metallfreien Vinylsilanen (Anti-Markownikoff) und wird hier ebenfalls aus der primären Bildung maximal stabilisierter Carbonium-Ionen verständlich⁴⁶). (7b) und (7c) verlaufen analog zu (3) und (4) und bestätigen die dort geäußerten Vorstellungen bezüglich des Reaktionsverlaufs.

δ) Die Si-haltigen Spaltprodukte erweisen sich im Reaktandensystem 1/HCl als ein Gemisch aus $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH=CH}_2$ und $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ⁴⁷) (1 : 1). Beide Spezies leiten sich von dem theoretisch erwarteten Silan $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH=CH}_2$ durch Folgereaktionen ab (H/Cl-Austausch bzw. H/Cl-Addition), deren Ursache in einer katalytischen Wirksamkeit der metallischen Komponenten begründet sein könnte⁴⁸).

⁴¹) M. A. Nasta und A. G. MacDiarmid, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2813 (1971).

⁴²) M. A. Nasta und A. G. MacDiarmid, J. Organomet. Chem. **18**, P11 (1969).

⁴³) A. P. Hagen, C. R. Higgins und P. J. Russo, Inorg. Chem. **10**, 1857 (1971).

⁴⁴) T. A. O'Donell, K. A. Phillips und A. B. Waugh, Inorg. Chem. **12**, 1435 (1973).

⁴⁵) Die Einwirkung von H_2O /Dioxan, HCl/Pentan bzw. KHF_2 auf $\pi\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH=CH}_2$ führt nach Corriu et al.¹⁷⁾ zu keinem Umsatz.

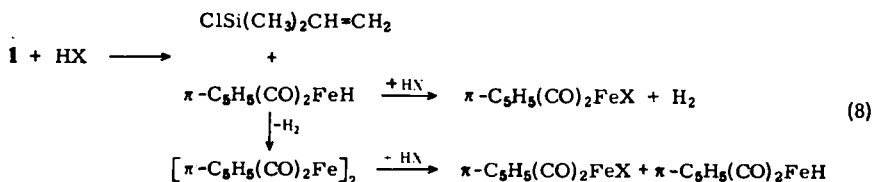
⁴⁶) D. Seyferth, Progr. Inorg. Chem. **3**, 138 (1962).

⁴⁷) T. Szekeley, P. Rosner und P. Gomory, Acta Chim. (Budapest) **61**, 233 (1969) [C. A. **71**, 124565y (1969)].

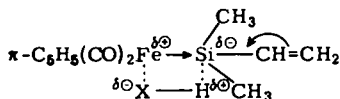
⁴⁸) Y. Kiso, M. Kumada, K. Maeda, K. Sumitani und K. Tamao, J. Organomet. Chem. **50**, 311 (1973).

Diskussion

Ausschlaggebend für die Produktbildung bei der Reaktion von Komplexen $L_nM-SiR_2-CH=CH_2$ ist die basische Aktivität der um das Proton konkurrierenden Zentren Metallatom, IVB-Element und olefinische Einheit. Die relative Abstufung dieser Größe wird erwartungsgemäß von der Metallgruppierung und den Substituenten R bestimmt, deren bekannte elektronische Wirkung sowohl die Reaktionsänderung beim Wechsel CH_3/Cl (Protonenangriff am IVB-Element/Protonenangriff an der Vinylinheit) als auch beim Austausch $\pi-C_5H_5(CO)_3W/\pi-C_5H_5(CO)_2Fe$ (Protonenangriff am Übergangsmetall/Protonenangriff am IVB-Element) zu erklären vermag. Als Ursache der „Umpolung“ der Säurereaktion beim Übergang vom Trimethylsilylderivat zu **1** lassen sich komplexe Reaktionsabläufe, die einen anomalen Vorgang vortäuschen, z. B. (8)⁴⁹⁾, oder die Folge Vinylgruppenprotonierung, $Si \rightarrow C$ -Metallwanderung, $H^{\oplus}/Metall$ -Kohlenstoffbindungsspaltung aufgrund der experimentellen Bedingungen (Lichtausschluß, $T_{max} = 25^\circ C$) und des direkten Vergleichs mit dem Peralkylhomologen eindeutig ausschließen.



Als befriedigendste Deutung dieses Phänomens erscheint uns daher die Annahme des Spaltungsablaufs nach einem Vierzentrenmechanismus mit dem IVB-Element als Ort der Primärprotonierung.



Eine reaktionsbestimmende Anordnung des vorgeschlagenen Typs würde auch verständlich machen, weswegen gerade beim Eisen-Vertreter **1** diese unerwartete Reaktion auftritt. Lediglich diese metallische Gruppierung ist offenbar aufgrund ihrer hohen, aus der Nucleophiliestärke dieser Einheit²⁰⁾ ableitbaren Elektronendonorfähigkeit in der Lage, gemeinsam mit der Vinylgruppe [($p_C \rightarrow d_{Si}$) π -Wechselwirkung^{50, 51)}] eine zur „Umpolung“ hinreichende Negativierung des Siliciumatoms hervorzurufen, während alle anderen betrachteten Ligandkombinationen diese Wirkung unterschreiten.

Allylanaloge Reaktion wurde in keinem einzigen Fall registriert, da die Reaktion an der Vinylinheit generell nur bei solchen Komplexen erfolgt, die keine Tendenz zur Metall-Siliciumbindungsspaltung zeigen; darüber hinaus erfolgt der Protonenangriff wie erwähnt am α -C-Atom.

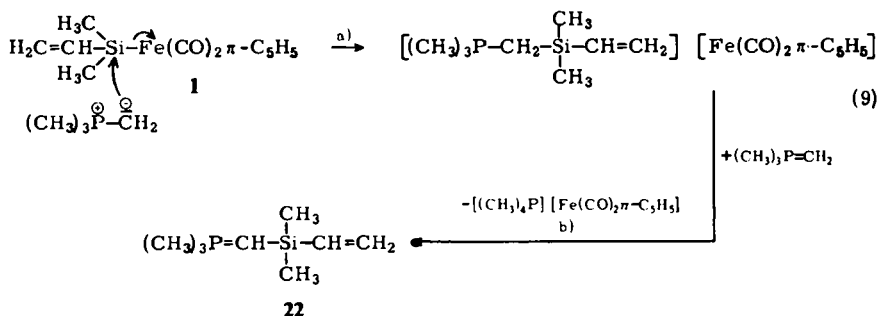
⁴⁹⁾ D. A. Symon und T. C. Waddington, J. Chem. Soc. A 1971, 953.

⁵⁰⁾ H. Bock und H. Seidl, J. Organomet. Chem. 13, 87 (1968).

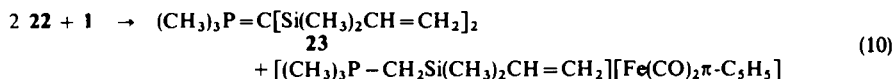
⁵¹⁾ U. Weidner und A. Schweig, J. Organomet. Chem. 39, 261 (1972).

2. Umsetzung mit Phosphor-Yliden

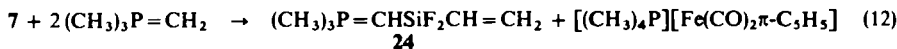
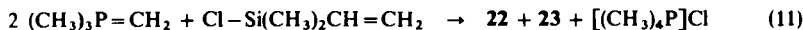
Ylide bevorzugen ausschließlich das IVB-Element als Zentrum ihres carbanionischen Angriffs und verursachen bereits unter äußerst milden Bedingungen ein heterolytisches Lösen der Metall-Metalloid-Einheit.



Das primäre Silylmethylphosphonium-Ferrat ist selbst bei Anwendung überschüssiger Silylkomponente nicht nachweisbar, da sich seiner Bildung nach (9a) stets die Deprotonierung durch ein weiteres mol Ylid in einem Umylidierungsschritt anschließt. Die Substitutions-Umylidierungssequenz (9a) + (9b) resultiert somit in einer Übertragung der Silylgruppierung vom metallischen auf das carbanionische Zentrum. Eine Wiederholung dieser Übertragungsreaktion ist nur bei deutlich höheren Temperaturen verifizierbar.



Das Verhalten von Silicium-Übergangsmetallverbindungen gegenüber Phosphor-Yliden ist auch hier⁵²⁾ im Prinzip mit den von Halogensilanen vergleichbar^{53, 54)}, der nucleophile Ersatz einer Metallgruppierung aber ungleich schwerer als der eines Halogenatoms, da die Reaktion von Phosphor-Yliden mit Halogendimethylvinylsilan unter den Bedingungen von (9) unmittelbar mono- und bisilyliertes Ylid liefert (s. (11)). Dieses Gemisch ist nur unter hohen Verlusten destillativ auftrennbar.



Die kontrollierte Silylgruppeneinführung an Phosphinalkylenen mit freier Carbanionfunktion nach dem Muster von (9) ist somit neben der Einführung solch kritischer Silyleinheiten wie der $\text{CH}_2=\text{CHF}_2\text{Si}$ -Gruppierung durch Übergangsmetall \rightarrow Carbanionübertragung⁵²⁾ (12) eine weitere sinnvolle Anwendungsmöglichkeit von Silyl-Metallkomplexen in der präparativen Chemie silicium-substituierter Phosphor-Ylide. (Den Silicium-Metallverbindungen entsprechende Chlor(Brom)fluorsilane zeigen in Gegenwart von Yliden eine ausgeprägte Redistributstendenz.)

⁵²⁾ W. Malisch, J. Organomet. Chem. **61**, C15 (1973); **77**, C15 (1974).

⁵³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

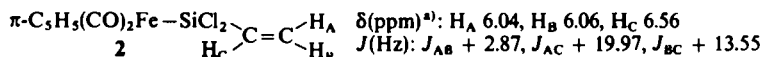
⁵⁴⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970).

Li-Organyle reagieren weniger definiert, doch lassen sich auch hier Anzeichen für eine Element-Metallbindungsspaltung finden. Diese Reaktionen sowie das photochemische Verhalten der betrachteten Substanzklasse sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

IV. Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR

Die Spektren der Vinylsilyl-Metallkomplexe zeigen die Signale der magnetisch äquivalenten Protonen des Cyclopentadienylrestes und der Si(CH₃)₂-Einheit im charakteristischen Frequenzbereich. Die Vinylgruppierung tritt als komplexes Multipllett vom ABC-(1–6) bzw. ABCX₂-Typ (7, 8) auf. Eine definierte Zuordnung der Absorptionen wurde durch Computersimulierung des 12-Linienspektrums (15 theoretische Übergänge) von **2** versucht⁵⁵⁾ und dabei die folgenden Größen ermittelt.



^{a)} Niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard (TMS int.).

Beide bestimmten Kenngrößen weichen sowohl in der relativen Abstufung als auch in ihren Beträgen nur geringfügig von den Werten metallfreier Vinylsilane ab^{56,57)} und lassen keinen spezifischen Einfluß der Metallgruppierung erkennen.

¹⁹F-NMR

Das Signal der fluorierten Derivate **7** und **8** erscheint gegenüber dem analoger methylierter Silyl-Komplexe²²⁾ stets um den konstanten Betrag von 8 ppm zu höherem Feld verschoben. Für **12** unterstreicht die ¹⁹F-Verschiebung die postulierte Metallständigkeit des Fluoratoms^{58,59)}. Während *J*(²⁹Si¹⁹F) in **8** den für eine Metallgruppeneinführung bekannt hohen Wert annimmt (355 Hz), liegt *J*(¹⁹FSi¹⁸³W) deutlich niedriger als bei allen Kopplungen dieser Art, für die wir bei ihrer ersten Bestimmung irrtümlicherweise nur den halben Betrag angeben²²⁾ und die daher nachstehend nochmals dem Wert von **8** gegenübergestellt sind.

Komplex	<i>J</i> (¹⁹ FSi ¹⁸³ W)
8	19.2
π-C ₅ H ₅ (CO) ₃ W – Si(CH ₃) ₂ F	27.0
π-C ₅ H ₅ (CO) ₃ W – SiCH ₃ F ₂	32.1
π-C ₅ H ₅ (CO) ₃ W – SiF ₃	31.4

⁵⁵⁾ Rechenverfahren LAOKOON III; S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

⁵⁶⁾ R. T. Hobgood, J. H. Goldstein und G. S. Reddy, J. Chem. Phys. **34**, 238 (1961).

⁵⁷⁾ R. T. Hobgood jr. und J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta **19**, 321 (1963).

⁵⁸⁾ W. McFarlane, A. M. Noble und J. M. Winfield, J. Chem. Soc. A **1971**, 949.

⁵⁹⁾ K. R. Dixon und J. J. McFarland, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1274.

Tab. 2. NMR- und IR-spektroskopische Daten der Komplexe 1–8, 12, 17 und 18

Nr.	Solvens	¹ H-NMR ^{a)}		¹⁹ F-NMR ^{a)}	IR		
		δC ₃ H ₅ (s, 5H)	δCH ₃ (s, 6H)		νCO [cm ⁻¹] ^{c)}	δCH ₂ [cm ⁻¹] ^{c)}	
1	CDCl ₃	4.73	0.47		2001	1948	941
2	CDCl ₃	5.04			2028	1984	1976
3	C ₆ D ₆	4.03	0.05		2010	1929	1904
4	CDCl ₃	5.61			2030	1964	1939
5	C ₆ D ₆	3.86	0.02		2004	1922	1899
6	CDCl ₃	5.72			2026	1954	1932
7	CDCl ₃	5.04		97.7	2026	1972	1966
8	CDCl ₃	5.70		101.4	2021	1942	1929
12	[D ₆]DMSO	5.75		148.3	2047	2000	
17 ^{d)}	CDCl ₃	5.14			2055	2012	
18	CDCl ₃	5.05	δCH ₂ (m, 2H) 2.15		2025	1980	
			δCH ₂ Br (m, 2H) 3.85				

^{a)} Chemische Verschiebungen [ppm] ausnahmslos zu niederen (¹H, 60 MHz) bzw. höheren (¹⁹F, 94.1 MHz) Feldstärken, bezogen auf TMS ext. bzw. CFC₃ ext.

^{b)} Ausdehnung des Multipletts.

^{c)} 0.1-mm-CsJ-Küvetten (kompensiert); Lösungsmittel: Cyclohexan außer 12 (Aceton) und 17 (CHCl₃), Polystyrol-Eichung (1601.4 cm⁻¹).

^{d)} AA'BB'-Spektrum.

Infrarot-Spektren

Der Carbonylvalenzschwingungsbereich aller Carbonylmetallkomplexe stimmt bezüglich Anzahl und Intensität der einzelnen Banden mit der Erwartung für eine C_3 -Symmetrie überein. Die beobachtete Wirkung der Vinylgruppe auf ihre Lage ist in 1–8 überraschend mit der einer Methyleinheit fast identisch. Banden über die theoretisch abgeleitete Anzahl hinaus dürften auch im Falle der Eisenkomplexe 2 und 7 ihren Ursprung in unterschied-

Tab. 3. Massenspektren der Verbindungen 1, 2, 12 und 17 bei 70 eV^{a)}

Fragment	Masse	rel. Int.	Fragment	Masse	rel. Int.
1 (T = 20°C)			2 (T = 20°C)		
Cp(CO) ₂ FeSiMe ₂ Vy ⁺	262	2	Cp(CO) ₂ FeSiCl ₂ Vy ⁺	302	8
Cp(CO) ₂ FeSiMeVy ⁺	247	4	Cp(CO)FeSiCl ₂ Vy ⁺	274	33
Cp(CO)FeSiMe ₂ Vy ⁺	234	39	Cp(CO) ₂ FeSiClVy ⁺	267	5
Cp(CO)FeSiMeVy ⁺	219	2	CpFeSiCl ₂ Vy ⁺	246	100
CpFeSiMe ₂ Vy ⁺	206	100	Cp(CO)FeSiClVy ⁺	239	1
Cp(CO)FeSiVy ⁺	204	46	CpFeC ₃ H ₃ Cl ₂ ⁺	218	44
bzw. Cp(CO) ₂ FeVy ⁺			Cp(CO) ₂ FeCl ⁺	212	3
CpFeSiMeVy ⁺	191	2	CpFeSiClVy ⁺	211	3
CpFeC ₄ H ₃ ⁺	178	28	CpFeCl ⁺	156	15
Cp(CO) ₂ Fe ⁺	177	1	CpFeSi ⁺	149	22
CpFeSiVy ⁺	176	4	bzw. Cp(CO)Fe ⁺		
bzw. Cp(CO)FeVy ⁺			CpFe ⁺	121	43
CpFeSiMe ⁺	164	4	C ₃ H ₃ Fe ⁺	95	11
bzw. Cp(CO)FeMe ⁺			CpSi ⁺	93	98
Cp(CO)Fe ⁺	149	1	bzw. Cp(CO) ⁺		
bzw. CpFeSi ⁺			FeCl ⁺	91	13
CpFeVy ⁺	148	1	SiClVy ⁺	90	2
CpFe ⁺	121	10	C ₂ H ₂ Fe ⁺	82	5
SiMe ₂ Vy ⁺	85	15			
12 (T = 55°C)			17 (T = 50°C)		
Cp(CO) ₂ FeF ⁺	196	3	Cp(CO) ₂ FeO ₂ CCCl ₃ ⁺	338	3
Cp(CO) ₂ Fe ⁺	177	1	Cp(CO)FeO ₂ CCCl ₃ ⁺	310	7
Cp(CO)FeF ⁺	168	2	CpFeO ₂ CCCl ₃ ⁺	282	12
Cp(CO)Fe ⁺	149	2	CpFeOCCl ₃ ⁺	254	6
CpFeF ⁺	140	3	Cp(CO) ₂ FeCl ⁺	212	5
CpFe ⁺	121	2	Cp(CO)FeCl ⁺	184	10
C ₃ H ₃ Fe ⁺	95	1	Cp(CO) ₂ Fe ⁺	177	33
C ₂ H ₂ Fe ⁺	82	2	CpFeCl ⁺	156	100
Cp ⁺	65	4	Cp(CO)Fe ⁺	149	20
CO ⁺	28	100	CpFeO ⁺	137	3
			CpFe ⁺	121	96
			CCl ₃ ⁺	117	4
			C ₃ H ₃ Fe ⁺	95	13
			Cp(CO) ⁺	93	13
			FeCl ⁺	91	27
			CCl ₂ ⁺	82	6
			Fe ⁺	56	36
			CO ₂ ⁺	44	34

^{a)} Massenzahlen bezogen auf die Isotopen mit der größten Häufigkeit: ³⁵Cl, ⁵⁶Fe.

Die Frequenzen der CH_2 -Deformationsschwingung (wagging) substituierter Äthylene $\text{CH}_2=\text{CHY}$ steigen mit zunehmendem π -Elektronenakzeptorvermögen von Y an und weisen z. B. für das Siliciumatom auf die Ausbildung höherer Bindungsanteile mit dem benachbarten sp^2 -hybridisierten C-Atom^{50, 61)} hin.

Diese Fähigkeit bleibt bei einer Metallierung des IVB-Elements erhalten und zeigt gegenüber dem alkylierten Zustand keine Veränderung. Die Abhängigkeit der $\delta(=\text{CH}_2)$ von der Metallgruppierung ist vernachlässigbar, während die nichtmetallischen Substituenten mit steigender Elektronegativität die erwartete Zunahme dieser Frequenz verursachen.

Die C=C-Valenzschwingung konnte in den Lösungsspektren nicht lokalisiert werden. Auch in Nujolsuspension ist diese Absorption nur bei 7 und 8 für eine zweifelsfreie Zuordnung intensiv genug [1600 cm^{-1} (Nujolsuspension)], deren Lage aus einer gegensätzlichen Einflußnahme des metallischen Liganden und der beiden Fluoratome verständlich wird.

Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe 1–8 zeigen durchwegs den Molekülpeak mit brauchbarer Intensität. Die einzelnen Fragmente weisen das geforderte Isotopenmuster auf und lassen sich im Falle der Vinylsilylderivate nahezu ausnahmslos einer der nachfolgend skizzierten Fragmentierungsreihen zuordnen, die in der Abfolge 2, 3, 1 zunehmend häufiger beschriftet werden. Charakteristisch für die Spektren dieses Verbindungstyps sind in erster Linie Zerfallsreaktionen des CO-freien Kations unter Si-Ausstoß bzw. Silylen-Eliminierung. Eine vollständige Zuordnung der gefundenen Fragmente, soweit sich hierfür sinnvolle Bruchstücke formulieren lassen, enthält für zwei Beispiele Tab. 3, in die auch 12 und 17 mit aufgenommen sind.

Den Herren Prof. Dr. M. Schmidt und Prof. Dr. H. Schmidbauer danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn C. P. Kneis für die Messung der Fluor-Resonanzen. Herrn Dr. K. H. Mitschke danken wir für die freundliche Überlassung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Chemikalienspenden der Fa. Bayer AG/Leverkusen unterstützt.

Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und Produkte wurden alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem und nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Die analytischen Bestimmungen (C, H) wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. – ^1H -(^{19}F -, ^{31}P -)Spektren: Varian A 60 und T 60 (XL 100). – Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

⁶¹⁾ W. J. Potto und R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta* **15**, 679 (1959).

⁶²⁾ J. J. Eisch, J. Trainor und M. T. Rogers, *J. Org. Chem.* **28**, 487 (1963).

Tab. 4. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung der
 Vinylsilyl-Metallkomplexe 1 – 6

Metallat ^{a)} g	mmol	Halogenvinyl- silan ^{a)} g	mmol	Reakt. -temp. [°C] (-dauer)	Reini- gungs- verf. b)	Produkt Systematischer Name	Nr.	Ausb. g (%)
[Cp(CO) ₂ Fe]Na 1.41	7.05	VySi(CH ₃) ₂ Cl 0.85	7.04	25 (8 d)	I	Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylvinylsilyl) Eisen(II)	1	1.09 (59)
1.22	6.10	VySiCl ₃ 2.96	18.33	25 (11 d)	II	Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dichlorvinylsilyl) Eisen(II)	2	1.31 (71)
[Cp(CO) ₃ Mo]Na 1.80	6.71	VySi(CH ₃) ₂ Cl 0.86	7.13	25 (9 d)	I	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylvinylsilyl) molybdän(II)	3	0.75 (34)
1.33	4.96	VySiCl ₃ 3.38	20.92	85 (10 d)	II III	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dichlorvinylsilyl) molybdän(II)	4	0.72 (39)
[Cp(CO) ₃ W]Na 1.86	5.22	VySi(CH ₃) ₂ Cl 0.63	5.22	25 (14 d)	I	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dimethylvinylsilyl) wolfram(II)	5	0.90 (41)
2.27	6.38	VySiCl ₃ 4.12	25.51	85 (14 d)	II IV	Tricarbonyl(π-cyclopentadienyl)- (dichlorvinylsilyl) wolfram(II)	6	1.45 (49)

^{a)} Cp = π-C₅H₅; Vy = CH₂=CH-

^{b)} I = Ausieren aus Pentan bei -78°C (CO₂/Methanol).

II = Feststoffdestillation bei 10⁻² Torr.

III = Säulenchromatographie (Florisil[®], Merck 0.150–0.250 mm; Säule 3 × 30 cm; Elutionsmittel Cyclohexan).

IV = Umkristallisation aus Methylcyclohexan.

Die komplexen Metallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\pi\text{-C}_5\text{H}_5]^{26, 39)}$ und $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^{25, 26)}, ihre Trimethylsilylderivate $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ³⁾, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁸⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ⁶³⁾ wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert.

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ⁶⁴⁾ ist durch kontrollierte Methylierung von $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ mit LiCH_3 in hohen Ausbeuten zugänglich. 12.65 g (78.33 mmol) $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ ergaben dabei mit 3.57 g (162.46 mmol) Methylolithium bei -40°C (Reaktionsmedium Äther, Reaktionsdauer 4 h) nach Destillation (15-cm-Vigreux-Kolonne) 7.90 g (84%) des methylierten Produkts (Sdp. $82^\circ\text{C}/760$ Torr).

Beide Vinylsilane wurden vor dem Einsatz i. Ölpumpenvak. von Halogenwasserstoffspuren befreit (-78°C); $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ trocknete man über P_4O_{10} und reinigte destillativ.

Die flüchtigen Säuren HCl , HJ und HBr wurden zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren mittels eines N_2 -Stroms zunächst durch eine Falle von -30°C bzw. -60°C geleitet und anschließend über P_4O_{10} geschickt. Zur Darstellung ätherischer Lösungen dieser Säuren wurde das Gas in das gekühlte Solvens (-78°C) geleitet und der Gehalt titrimetrisch bestimmt.

1. *Darstellung der Vinylsilyl-Metallkomplexe 1–6*: Eine Suspension des pulvertrockenen Metallats in ca. 30–60 ml Cyclohexan wird mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge des Halogenvinylsilans unter den angegebenen Bedingungen (Tab. 4) im verschlossenen Kolben bzw. unter intensivem Rückfluß behandelt. Es wird von NaCl und unumgesetztem Natriummattal abgefrittet, das Filtrat i. Vak. zur Trockene gebracht und der feste Rückstand mit Hilfe der Operationen von Tab. 4 gereinigt.

2. Umsetzungen mit AgBF_4

a) *Chlor/Fluor-Austausch*: Zu einer gekühlten, benzolischen Lösung des Dichlorvinylsilyl-Metallkomplexes wird die angegebene Menge AgBF_4 (Tab. 5) in kleinen Portionen gegeben. Es fällt unmittelbar AgCl aus. Gleichzeitig entstehendes BF_3 wird durch schnelles Rühren und Durchleiten eines kräftigen N_2 -Stromes rasch entfernt und der Fortgang der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt.

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produkte bei den Umsetzungen mit AgBF_4

Ausgangskomplex Nr.	g		AgBF_4		Benzol ml	Reakt.- temp./ -dauer [$^\circ\text{C}/\text{h}$]	Nr.	Produkt	
	g	mmol	g	mmol				g	%
2	2.67	8.81	3.43	17.62	90	10/12	Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluorvinylsilyl)eisen(II) 7	1.83	76.8
6	3.06	6.67	2.59	13.30	100	20/16	Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluorvinylsilyl)wolfram(II) 8	2.24	78.9
2	1.52	5.02	3.03	15.55	50	50/4	Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl)eisen(II) 9	0.95	72.3
4	1.27	3.42	2.30	11.82	60	60/6	Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl)molybdän(II) 10	0.77	68.4
6	1.38	3.01	2.09	10.72	50	60/8	Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl)wolfram(II) 11	0.74	58.8

⁶³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

⁶⁴⁾ V. Bažant und V. Matoušek, Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 3758 (1959).

Tab. 6. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten bei der Umsetzung von Protonensäuren mit den Vinylsilyl-Metallkomplexen 1, 2 und 5 sowie einigen Trimethylsilylderivaten

Nr.	Silicium-Metallkomplex mg	mmol	Solvens ml	Säure ml	Reakt. temp./-dauer [°C/d]	Nr.	Metallisches Produkt mg	%
1	1031	3.93	—	HF/0.6	-20/2	12	632	82.1
1	365	1.39	Ät ₂ O/20	HF/BF ₃ ·Ät ₂ O 0.028/0.174	-30/1	12	131	48.1
1	232	0.88	—	HCl/3	-78/2	13 ^{a)}	152	81.3
1	420	1.60	—	HBr/3	-78/1.5	14	339	82.5
1	262	1.00	—	HJ/2	-40/1.5	15	222	73.0
1	318	1.22	SO ₂ /10	HJ/3	-40/2	15	231	62.3
1	306	1.17	CH ₂ Cl ₂ /10	CF ₃ CO ₂ H 0.3	25/2	16	241	71.0
1	1051	4.01	CH ₂ Cl ₂ /15	CCl ₃ CO ₂ H 6.35 g	25/4	17	758	55.7
2	1012	3.34	Ät ₂ O/10	HF/BF ₃ ·Ät ₂ O 0.20/1.24	-30/1	9	705	80.6
2	452	1.49	—	HBr/3	-78/4	18 ^{b)}	17	5
2	259	0.85	SO ₂ /6	HJ/2	-40/3	15	120	46.5
2	374	1.23	CH ₃ OH/10	CF ₃ CO ₂ H/1	25/4	16 ^{b)}	200	18.7
5	371	0.89	Pentan/3	HF/0.2	-20/2	19	242	81.4
5	278	0.66	—	HBr/3	-78/0.25	19	190	86.2
5	306	0.73	—	HJ/2	-40/2	20	178	53.0
Cp(CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₃								
	531	2.12	Ät ₂ O/3	HF/0.2	-20/6	21 ^{b, c)}	146	38.9
	313	1.25	—	HBr/3	-78/3	21 ^{c)}	195	88.3
Cp(CO) ₃ WSi(CH ₃) ₃								
	252	0.62	Ät ₂ O/2	HF/0.1	25/0.5	19 ^{a)}	180	86.9
	290	0.71	—	HJ/2	-40/3	19	164	69.2

^{a)} Bombenrohrreaktion.

^{b)} Reaktionsumsatz: 18 60%, 16 30%, 21 50%.

^{c)} Ausbeuten bezogen auf $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$.

Tab. 7. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produkte bei den Umyldierungsprozessen

Vinylsilyl- verbindung g	Vinylsilyl- mmol	Ausgangs- Ylid g	Ausgangs- mmol	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- dauer [h]	Sdp. [°C]/Torr	Ylidisches Produkt ^{a, b)} g	%
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2\text{Vy}$ 2.34	8.93	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ 1.61	17.87	-78	12	(Dimethylvinylsilyl)methylen)trimethyl- phosphoran (22) 72/6	1.06	68.0
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2\text{Vy}$ 1.72	6.56	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Vy}$ 2.29	13.14	37	36	[Bis(dimethylvinylsilyl)methylen]- trimethylphosphoran (23) 93/0.5	1.07	63.3
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiF}_2\text{Vy}$ 1.75	6.48	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ 1.17	12.98	-78	12	(Difluorvinylsilyl)methylen)- trimethylphosphoran (24) 32/10 ⁻²	0.22	18.6 ^{c)}
$\text{CISi}(\text{CH}_3)_2\text{Vy}$ 2.19	18.15	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ 3.28	36.40	-78	10	45 - 93/0.5	1.26 22 +	80.9 ^{d)} 0.97 23

^{a)} Daneben werden äquimolare Mengen des dem Ausgangs-Ylid entsprechenden Phosphonium-metallats bzw. -chlorids isoliert.

^{b)} In allen Fällen bis -78°C keine Kristallisation.

^{c)} Destillation unter teilweiser Zersetzung.

^{d)} Gesamtausbeute bezogen auf umyldierte Silylkomponente. Es wird unumgesetztes Ausgangs-Ylid isoliert.

NMR-Daten (Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz; ext. Standard TMS (¹H),

CFCl_3 (¹⁹F), H_3PO_4 (³¹P)); Lösungsmittel C_6D_6) und *IR-Absorptionen* (Film, KBr-Scheiben; cm^{-1}):

22: ¹H-NMR: $\delta\text{CH}_3\text{P}$ -0.31 [d, 9 H, $J(\text{HCP}) = 12.4$]; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ +0.21 (s, 6 H); $\delta\text{CH}_2 = \text{CH}$

-(5.1 - 6.34) (m, 3H); $\delta\text{CH} + 1.08$ [d, 1 H, $J(\text{HCP}) 7.8$]. - ³¹P-NMR: +0.78 (H-entkoppelt). -

IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1590, $\nu\text{P}=\text{C}$ 992.

23: ¹H-NMR: $\delta\text{CH}_3\text{P}$ -0.43 [d, 9 H, $J(\text{HCP}) 12.0$]; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ +0.20 (s, 12H); $\delta\text{CH}_2 = \text{CH}$

-(5.00 - 6.29) (m, 6H). - ³¹P-NMR: -1.48 (H-entkoppelt). - IR: $\nu\text{C}=\text{C}$ 1592, $\nu\text{P}=\text{C}$ 1047.

24: ¹H-NMR: $\delta\text{CH}_3\text{P}$ -0.27 [d, 9 H, $J(\text{HCP}) 12.9$]; $\delta\text{CH} = \text{CH}_2$ -(5.33 - 5.85) (m, 3H); δCH

+0.70 [dt, 1 H, $J(\text{HCP}) 10.4$, $J(\text{HCSiF}) 6.0$]. - ¹⁹F-NMR: -140.4 (H-entkoppelt).

pisch verfolgt. Nach mehrstündigem Rühren wird die gelbe Lösung vom dunkelbraunen AgCl befreit und das Solvens i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in Methylcyclohexan/Pentan (1 : 3) (7) bzw. Methylcyclohexan (8) aufgenommen und das fluoriierte Produkt durch Abkühlen der Lösung auf -78°C gewonnen. Sofern erforderlich, wird diese Operation mehrmals durchgeführt.

b) *Chlor/Fluor-Austausch und Vinylgruppen-Eliminierung*: Eine Lösung des Dichlorvinylsilylkomplexes wird mit etwa der dreifachen Menge AgBF_4 versetzt und das Reaktionsgemisch bei erhöhten Temperaturen behandelt. Vor dem Entfernen der unlöslichen Reaktionsprodukte wird kurzzeitig zum Sieden erhitzt; anschließend wird das klare Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der feste Rückstand durch Umkristallisation (Cyclohexan) gereinigt (Tab. 5).

3. *Umsetzung von Vinylsilyl- und Trimethylsilyl-Metallkomplexen mit Protonensäuren*: In Verbindung mit den experimentellen Details in Tab. 6 gilt folgende allgemeine Versuchsbeschreibung: Die angegebene Menge des Silylkomplexes wird unter Lichtausschluß in reiner Form mit überschüss. kondensierter Halogenwasserstoffsäure versetzt (im Falle der Säuren $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{HF}/\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$ sowie auch HF und HJ erfolgt dies im gelösten Zustand) und die klare Reaktionsmischung zu den Bedingungen in Tab. 6 behandelt. Nach beendetem Umsatz (IR-spektroskopische

Tab. 8. Summenformeln, Mol.-Massen und analytische Daten der Komplexe 1–8, 12, 15 und der Ylide 22–24

	Summenformel ^{a)} (Mol.-Masse)		Analyse		
	Ber.	Gef.	C	H	Chlor ^{c)}
1	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{FeO}_2\text{Si}$ 262.2	262	Ber. 50.40 Gef. 50.83	5.38 5.32	
2	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FeO}_2\text{Si}$ 303.0	302	Ber. 35.68 Gef. 36.09	2.66 2.78	23.40 22.88
3	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MoO}_3\text{Si}$ 330.3	332	Ber. 43.64 Gef. 44.16	4.27 4.36	
4	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{MoO}_3\text{Si}$ 371.1	372	Ber. 32.37 Gef. 33.15	2.17 2.58	19.11 19.45
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SiW}$ 418.2	418	Ber. 34.47 Gef. 34.94	3.37 3.49	
6	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3\text{SiW}$ 459.0	458	Ber. 26.17 Gef. 26.47	1.76 2.02	15.45 15.98
7	$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_2\text{FeO}_2\text{Si}$ 270.1	270	Ber. 40.02 Gef. 39.68	2.99 3.76	
8	$\text{O}_{10}\text{H}_8\text{F}_2\text{O}_3\text{SiW}$ 426.1	426	Ber. 28.19 Gef. 27.73	1.89 1.84	
12	$\text{C}_7\text{H}_5\text{FFeO}_2$ 196.0	196	Ber. 42.91 Gef. 42.23	2.57 2.36	
15	$\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{FeO}_3$ 339.3	338	Ber. 31.86 Gef. 32.31	1.49 1.57	31.34 31.98
22	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{PSi}$ 174.3	168 ^{b)}	Ber. 55.13 Gef. 54.87	10.99 10.83	
23	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PSi}_2$ 258.5	258	Ber. 55.76 Gef. 55.36	10.53 10.41	
24	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}_2\text{PSi}$ 182.2	182	Ber. 39.55 Gef. 39.03	7.19 6.88	

^{a)} Massenspektroskopisch bestimmt.

^{b)} Kryoskopisch nach Beckmann, Lösungsmittel Benzol.

^{c)} Nach Vöhlhard.

Kontrolle) wird die Reaktionslösung zunächst zur Entfernung überschüss. Säure (HHal) auf Raumtemp. gebracht, i. Vak. von weiteren flüchtigen Bestandteilen befreit (Si-Spaltprodukt und Solvens) und der Rückstand durch Umkristallisation aus Cyclohexan (13 – 15, 20), Säulenchromatographie (16- Florisil® Merck, 0.150 – 0.250 mm; Säule 3 × 30 cm; Elutionsmittel CH₂Cl₂) bzw. Sublimation (19) gereinigt.

Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)eisenfluorid (12): Zur Reinigung von 12 empfiehlt es sich, den öligen Rückstand in 10 ml THF aufzunehmen, die unlöslichen Produkte abzusaugen und die filtrierte Lösung mit 3 ml Ät₂O zu versetzen. Beim Abkühlen auf –78°C scheidet sich 12 als hellrote, pulverige Substanz aus (Zers. ab 98°C).

Dicarbonyl(π-cyclopentadienyl)(trichloracetato)eisen(II)(17): Die Reaktionslösung von 17 wird von Unlöslichem getrennt und i. Vak. zur Trockene gebracht. Säulenchromatographie (Florisil® Merck, 0.150–0.250 mm; Säule 3 × 30 cm; Elutionsmittel CH₂Cl₂) und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petroläther (1 : 4) liefert 17 in Form orangefarbener Kristalle vom Schmp. 92–94°C (unter Gasen).

4. *Umylidierungsreaktionen*: Zu einer Lösung der Vinylsilylverbindung in etwa 60 ml Äther wird während 1 h unter kräftigem Rühren die doppelmolare Menge des Ylids getropft. Unmittelbar danach setzt die Bildung der unlöslichen Phosphoniumsalze [(CH₃)₄P][Fe(CO)₂π-C₅H₅]^{52, 65} (orangefarben), [(CH₃)₄P]Cl (farblos) bzw. [(CH₃)₃PCH₂Si(CH₃)₂CH=CH₂]Cl (farblos) ein. Das Gemisch wird noch einige Zeit bei der angegebenen Temp. (Tab. 7) gerührt. Die festen Produkte werden abgetrennt, das blaßgelbe Filtrat i. Vak. eingeengt und der flüssige Rückstand bei reduziertem Druck destilliert.

⁶⁵In (10) formuliertes [(CH₃)₃PCH₂Si(CH₃)₂CH=CH₂][Fe(CO)₂π-C₅H₅] läßt sich aufgrund seines pyrophoren Verhaltens nur IR-spektroskopisch charakterisieren [νCO (Nujol): 1850, 1761 cm⁻¹].