

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 23<sup>1)</sup>Versuche zum Mechanismus der Bildung von  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{WH}_2$  aus  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$  und  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ 

Ulrich Schubert\* und Andreas Schenkel

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

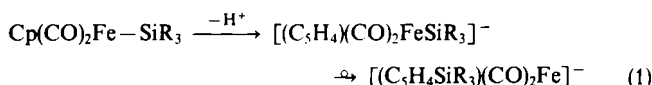
Eingegangen am 16. November 1987

Bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  (1) intermediär entstehende Silyl-Komplexe lagern sich spontan zu Wolframocenhydrid-Derivaten um. Teilschritte der Bildung von  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{WH}_2$  (2) können einzeln durchgeführt werden: Der aus  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  und 1 erhaltliche Silyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  (3) reagiert mit Methyljodid unter Umlagerung zum ring-substituierten Derivat  $\text{Cp}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{W}(\text{H})\text{I}$  (4), welches mit 1 den Dihydrid-Komplex 2 ergibt. Da 3 durch 1 nicht deprotoniert wird, können baseinduzierte Umlagerungen ausgeschlossen werden.

Transition-Metal Silyl Complexes, 23<sup>1)</sup>. — Experiments on the Mechanism of the Formation of  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{WH}_2$  from  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$  and  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$

Silyl complexes, which are formed as intermediates in the reaction of  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  with  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  (1), spontaneously rearrange to give tungstenocene hydride derivatives. Partial steps of the formation of  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{WH}_2$  (2) can be performed individually: The silyl complex  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ , which is obtained from  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  and 1, reacts with methyl iodide by rearrangement to give the ring-substituted derivative  $\text{Cp}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{W}(\text{H})\text{I}$  (4), which yields 2 on reaction with 1. Since 3 is not deprotonated by 1, base-induced rearrangements can be excluded.

Wanderungen metallgebundener Silylgruppen an einen Liganden sind in der Chemie von Übergangsmetall-Silyl-Komplexen nicht allzu häufig. Ein interessantes Beispiel für eine derartige Umlagerung wird beobachtet, wenn Eisen-Silyl-Komplexe des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiR}_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) mit starken Basen behandelt werden. Nach Untersuchungen mehrerer Gruppen<sup>2-4)</sup> erfolgt dabei zunächst Deprotonierung des Cyclopentadienyl-Liganden, gefolgt von einer intramolekularen Wanderung der Silylgruppe vom Eisenatom zum Cp-Ring [Gl. (1)].

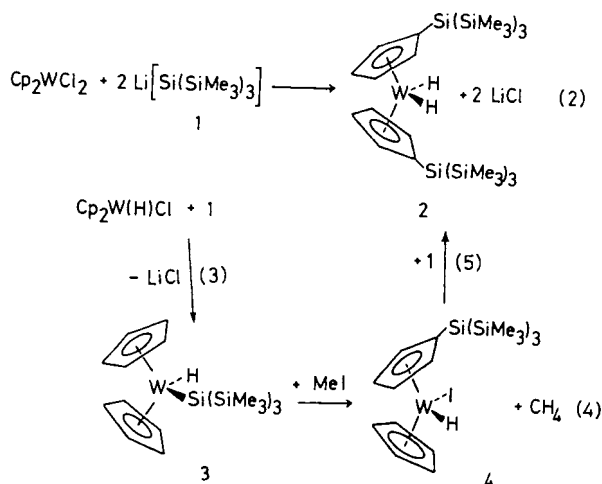


Wir fanden vor einiger Zeit, daß bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  (1) überraschenderweise kein Silyl-Komplex, sondern das Wolframocendihydrid-Derivat  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{WH}_2$  (2) entsteht [Gl. (2)]<sup>5)</sup>. Es lag zunächst nahe anzunehmen, daß 2 ebenfalls durch baseinduzierte Umlagerung analog Gl. (1) gebildet wird. Wir berichten in dieser Arbeit über ergänzende Versuche zu Teilschritten der Reaktion, die beweisen, daß dies nicht der Fall ist.

## Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3] \cdot 3 \text{ THF}$  (1)<sup>6)</sup> in unpolaren Lösungsmitteln läuft unabhängig von der Art des Halogenliganden im eingesetzten Wolframocendihalogenid selbst unter Kühlung der Reaktionslösung so schnell ab, daß keine Zwischenstufen beobachtbar sind. Im Unterschied zur Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  mit 1, bei der ausschließlich  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Cl})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  gebildet wird<sup>7)</sup>, entsteht bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WX}_2$  das

Wolframocen-Hydrid-Derivat 2 als einziges beobachtbares und isolierbares metallhaltiges Produkt [Gl. (2)]. Seine Ausbeuten sind allerdings sehr stark von X abhängig: sie sinken von X = Cl (56%) über X = Br (12%) nach X = I (1%) sehr stark ab. Da 1 auch reduzierend wirkt<sup>8)</sup>, kann dieser Befund mit den unterschiedlichen Redoxpotentialen der eingesetzten Wolframocendihalogenide im Zusammenhang stehen.



Führt man die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3] \cdot 3 [\text{D}_8]\text{THF}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durch, so entsteht nur 2; soweit sich mit der Genauigkeit <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischer Messungen feststellen läßt, wird kein Deuterium in das Produkt eingebaut. Die Hydrid-Liganden in 2 müssen also von den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden oder, was weniger wahrscheinlich erscheint, von den Silyl-Gruppen stammen. Dieser Versuch schließt

zwar eine Beteiligung von Lösungsmittel-Molekülen aus, widerlegt aber noch nicht einen ionischen Mechanismus: nach intermediärer Bildung von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{Cl})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  könnte ein Cp-Ligand durch **1** deprotoniert werden und das dabei entstandene Silan  $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$  nach erfolgter Silylgruppenwanderung als Lieferant für die Hydrid-Liganden unter Rückbildung des Silyl-Anions zur Verfügung stehen.

Um diese Möglichkeit zu überprüfen, haben wir versucht, einen Silyl-Komplex des Typs  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{X})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  auf anderem Weg herzustellen. Setzt man das Monohalogen-Derivat  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  unter identischen Bedingungen mit **1** um, so erhält man in glatter Reaktion den Silyl-Komplex **3** mit 73% Ausbeute [Gl. (3)]. Im Unterschied zur Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  [Gl. (2)] findet also keine Umlagerung statt, sondern nur die Substitution des Chlorliganden gegen den Silylrest.

Die Identität von **3** wird durch sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Singulett für die Cp-Liganden statt Multiplett wie bei **2**; Integrationsverhältnis: 10 Cp-Wasserstoffatome pro Hydrid-Ligand) eindeutig belegt. Interessanterweise stimmen die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **2** ( $\delta = -78.0$  und  $-11.5$ ) und **3** ( $-77.6$  und  $-11.5$ ) nahezu überein. (Vor und nach Messung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden zur Kontrolle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen, um sicherzustellen, daß während der Messung keine Umlagerungen stattgefunden haben.) Die chemische Verschiebung des zentralen Siliciumatoms in Verbindungen  $\text{XSi}(\text{SiMe}_3)_3$  ist sehr stark abhängig vom Rest X und reicht von  $-187.4$  ppm in  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  bis  $-20.5$  ppm in  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ .<sup>9)</sup> Die sehr kleine SiWH-Kopplungskonstante von 3.5 Hz in **3** schließt eine Si-H-Wechselwirkung aus (vgl. Lit.<sup>10)</sup>).

Um zu überprüfen, ob die Cp-Liganden in **3** durch **1** deprotoniert werden können, wurden die beiden Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis in Benzol gelöst. Mehrmalige  $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle der Lösung über 16 h ergab keinen Hinweis auf eine Reaktion zwischen **3** und **1**. Die Basizität des Silyl-Anions von **1** ist also nicht ausreichend, um einen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden in **3** (wie ein Kontrollexperiment zeigte, auch nicht in  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ ) zu deprotonieren. Damit ist für die Umsetzung nach Gl. (2) ein ionischer Mechanismus analog Gl. (1) auszuschließen.

Durch Alkylhalogenide wird bei Wolframocen-Hydriden im allgemeinen glatter Austausch des Hydrid-Liganden gegen ein Halogenatom erreicht<sup>11)</sup>. Während **2**, vermutlich wegen der Abschirmung des Metallatoms durch die beiden sperrigen  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Reste, bei Raumtemperatur nicht mit Chloroform reagiert, läßt sich bei der Umsetzung von **3** mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{CCl}_4$  in Benzol bereits nach einer Stunde je ein neues Hydrid- und Cp-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachten. Die Reaktion ist nach acht Stunden beendet, doch ist das neue Produkt so instabil, daß es nicht isoliert werden konnte. Setzt man **3** unter gleichen Bedingungen mit Methyljodid um, verläuft die Reaktion wesentlich langsamer und ist erst nach einer Woche beendet. Die neuen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die gleichen wie bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{CCl}_4$ , doch ist das Produkt wesentlich stabiler und läßt sich durch Chromatographie analysenrein erhalten. Sein  $^1\text{H}$ -

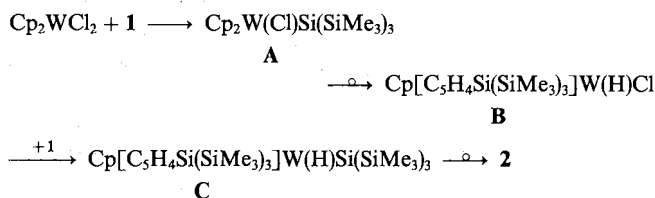
NMR-Spektrum belegt eindeutig, daß nicht der erwartete Silyl-Komplex  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{I})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ , sondern die dazu isomere Verbindung **4** entstanden ist [Gl. (4)]: es tritt ein Hydrid-Signal bei  $-12.0$  ppm auf, und im Bereich der Cp-Protonen wird ein wegen des chiralen Metallzentrums stark aufgespaltenes Multiplett des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Restes durch ein Singulett für den unsubstituierten Cp-Ring überlagert.

Wir nehmen an, daß bei der Reaktion von **3** mit Methyljodid im ersten Schritt der angestrebte H/I-Austausch abläuft; das entstandene  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{I})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  lagert jedoch unter Silylgruppenwanderung sofort zu **4** um.

Geht man davon aus, daß bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{WX}_2$  mit **1** [Gl. (2)] zunächst Substitution eines Halogen-Liganden durch  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ , also Bildung von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{X})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  erfolgt, dann ist durch Gl. (4) bewiesen, daß Umlagerung zu  $\text{Cp}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{W}(\text{H})\text{X}$  der zweite Reaktionsschritt ist. Zur vollständigen Aufklärung des Mechanismus der Bildung von **2** aus  $\text{Cp}_2\text{WX}_2$  und **1** nach Gl. (2) blieb zu untersuchen, ob  $\text{Cp}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{W}(\text{H})\text{X}$  mit einem zweiten Äquivalent **1** zu **2** reagiert. Dies ist tatsächlich der Fall. Setzt man **4** mit **1** in Benzol bei Raumtemperatur um, läßt sich **2** als Produkt nachweisen [Gl. (5)].

Bei dieser Reaktion dürfte analog zu Gl. (4) zunächst der Silyl-Komplex  $\text{Cp}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{W}(\text{H})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  gebildet werden, der sich spontan in **2** umlagert.

Damit ergibt sich für die Umsetzung nach Gl. (2) folgender Ablauf:



Die Reaktionsfolge  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{2}$  wird durch die Reaktionen nach Gl. (4) und (5) bestätigt. Während die Zwischenstufen **A** und **C**, deren Bildung in Analogie zu Gl. (3) plausibel ist, spontan umlagern, zeigt **3** keinerlei Tendenz dazu. Offensichtlich wird in **A** durch den elektronischen Einfluß des Chlor-Liganden und in **C** durch die sterische Wechselwirkung der beiden sperrigen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -Reste die W-Si-Bindung derart labilisiert, daß Wanderung des Silylrestes zum Cp-Liganden erfolgen kann. Durch H-Shift vom Cp-Ring zum Metall erfolgt Stabilisierung zum sterisch wesentlich günstigeren Wolframocen-Hydrid-Derivat.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden absolutiert. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse bestimmt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 283;  $^1\text{H}$ -NMR: Varian T60 (60 MHz);  $^{29}\text{Si}$ -NMR: Bruker WM 400 (400 MHz); Massenspektren (70 eV): Varian MAT-SM-CH7.

*Dihydridobis*{[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclopentadienyl}wolfram (**2**)

a) 93 mg (0.24 mmol)  $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$  und 222 mg (0.47 mmol)  $\text{Li}[\text{Si}(\text{Me}_3)_3] \cdot 3 \text{ THF}$ <sup>6)</sup> (**1**) werden in einem Schlenkrohr vermischt und

bei Raumtemp. mit 15 ml Pentan oder Benzol versetzt. Nach 15 min Rühren wird das Reaktionsgemisch über Filterflocken filtriert und die dunkelbraune Lösung auf 2 ml eingeeengt. Beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  fällt **2** in Form hellbrauner Kristalle aus. Ausb. 106 mg (56%), Schmp.  $50^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -11.8$  (s, 2H, WH), 0.4 (s, 54H, SiMe<sub>3</sub>) 4.3 und 4.5 (m, 8H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -78.0$  ( $\alpha$ -Si),  $-11.5$  (SiMe). – Massenspektrum:  $m/z$  (rel. Intensität) = 808 (17.4, M<sup>+</sup>,  $^{184}\text{W}$ ), 661 (13.1, M – 2 SiMe<sub>3</sub>), 515 (3.4, M – 4 SiMe<sub>3</sub>), 249 (2.1, CpW), 73 (100, SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{Si}_8\text{W}$  (809.35) Ber. C 41.55 H 7.97  
Gef. C 40.95 H 8.51

b) Die Lösung von 30 mg (0.043 mmol) **4** und 20 mg (0.047 mmol) **1** in 3 ml Benzol wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird über Kieselgel mit Pentan/Ether (1:1) an einer wassergekühlten Säule chromatographiert. Die hellbraune Zone wird eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel werden 25 mg einer festen Substanz erhalten, die spektroskopisch als ein 2:1-Gemisch von **2** und unumgesetztem **4** identifiziert wird.

*Bis(cyclopentadienyl)hydrido[tris(trimethylsilyl)silyl]wolfram* (**3**): Zu einer Lösung von 92 mg (0.26 mmol) Cp<sub>2</sub>W(H)Cl in 5 ml Benzol wird eine Lösung von 205 mg (0.43 mmol) **1** in 5 ml Benzol getropft. Die Lösung wird 15 min bei Raumtemp. gerührt, dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und auf 1 ml eingeeengt. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  fällt **3** in Form gelber Kristalle aus. Ausb. 107 mg (73%), Schmp.  $73^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -12.1$  (s, 1H, WH), 0.3 (s, 27H, SiMe), 4.3 (s, 10H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -77.6$  [ $\alpha$ -Si,  $J(\text{SiWH}) = 3.5$  Hz],  $-11.5$  (SiMe).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Si}_4\text{W}$  (562.7) Ber. C 40.55 H 6.81  
Gef. C 40.61 H 6.69

*(Cyclopentadienyl)hydridoiodo[tris(trimethylsilyl)silyl]cyclopentadienyl]wolfram* (**4**): Zu einer Lösung von 175 mg (0.31 mmol) **3** in 5 ml Benzol werden 44 mg (0.31 mmol) Methyljodid pipettiert. Die Lösung wird 7 d bei Raumtemp. gerührt, bis das Hydridsignal

im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung verschwunden ist. Anschließend wird über Kieselgel mit Pentan/Ether (1:1) an einer wassergekühlten Säule chromatographiert. Die schwarze Zone wird eluiert und auf 1 ml eingeeengt. Beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  fällt **4** in Form schwarzer Kristalle aus. Ausb. 30 mg (14%), Schmp.  $55^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -12.0$  (s, 1H, WH), 0.4 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), 3.6–5.4 (m, 4H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 4.5 (s, 5H, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). – Massenspektrum:  $m/z$  (rel. Intensität) = 688 (16.1, M<sup>+</sup>,  $^{184}\text{W}$ ), 615 (9.9, M – SiMe<sub>3</sub>), 541 (18.1, M – 2 SiMe<sub>3</sub>), 441 (19.6, Cp<sub>2</sub>WI), 314 (25.9, Cp<sub>2</sub>W), 73 (100, SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{I}\text{Si}_4\text{W}$  (688.6) Ber. C 33.14 H 5.42  
Gef. C 33.03 H 5.53  
Molmasse 688 (kryoskop. in Benzol)

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 4110-02-5 / **2**: 103093-20-5 / **3**: 112042-65-6 / **4**: 112042-66-7 / Cp<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub>: 12184-26-8 / Cp<sub>2</sub>W(H)Cl: 51177-12-9

- <sup>1)</sup> 22. Mitteilung: U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Organometallics*, im Druck.
- <sup>2)</sup> S. R. Berryhill, B. Sharenow, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 143; S. R. Berryhill, G. L. Clevenger, F. Y. Burdurlu, *Organometallics* **4** (1985) 1509.
- <sup>3)</sup> G. Thum, W. Ries, D. Greissing, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C67.
- <sup>4)</sup> K. H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias, S. Vincenti, *Organometallics* **5** (1986) 1056.
- <sup>5)</sup> U. Schubert, A. Schenkel, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **292** (1985) C11.
- <sup>6)</sup> W. Biffar, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1509; A. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 1.
- <sup>7)</sup> B. K. Campion, J. Falk, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2049.
- <sup>8)</sup> U. Schubert, A. Schenkel, *Transition Met. Chem.* **10** (1985) 210.
- <sup>9)</sup> H. Marsmann, *NMR: Basic Princ. Prog.* **17** (1981) 67, und dort zitierte Literatur.
- <sup>10)</sup> U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 303.
- <sup>11)</sup> R. L. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1155. [316/87]