

Anionische Silyl-Komplexe als Synthese-Äquivalente für dianionische Metallkomplexe: Umsetzungen von $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiR}_3)]^\ominus$ mit Dihalogeniden der 5. Hauptgruppe

Uwe Kirchgäßner und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 17. Februar 1989

Key Words: Anionic metal complexes / Chlorosilane elimination / Phosphinidene complexes / Silyl complexes

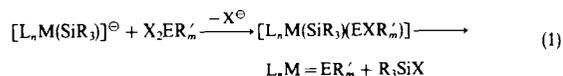
Transition-Metal Silyl Complexes, 32¹⁾. — **Anionic Silyl Complexes as Equivalents to Dianionic Metal Complexes in Synthesis: Reactions of $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiR}_3)]^\ominus$ with Main-Group 5 Dihalides**

The versatility of anionic silyl complexes for preparative purposes is demonstrated by reactions with dihalides of phosphorus, arsenic, and antimony in their +III and +V oxidation states. $\text{Na}[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiMePh}_2)]$ (**1**) reacts with Ph_3AsCl_2 or Ph_3SbBr_2 to give $(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{EPh}_3)$ (**2a**: E = Sb, **2b**: E = As), while reaction with MesPCL_2 (Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) affords the binuclear compound $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{PMes}$ (**3**). Both reactions proceed by Ph_2MeSiX elimination.

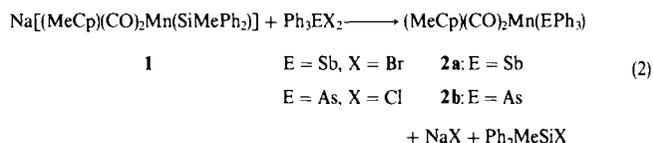
Zweifach negativ geladene Metallkomplex-Anionen sind für präparative Zwecke nur begrenzt einsetzbar, da nur wenige Vertreter, z. B. $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$, einfach zugänglich und leicht handhabbar sind. Außerdem sind ihre Liganden kaum variierbar, so daß die in der Komplexchemie gängigen Möglichkeiten zur Steuerung der Reaktivität der Edukt-Komplexe und zur Beeinflussung der Stabilität der Produkte nur bedingt gegeben sind.

Als Alternative bieten sich anionische Silyl- (Germyl-, Stannyl-) Komplexe, $[\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_3)]^\ominus$, an. Da ein Silyl-Ligand durch Nucleophile, also formal als SiR_3^- , vom Metall abgespalten werden kann, wirkt er wie eine „Schutzgruppe für eine negative Ladung“. Komplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_3)]^\ominus$ sind durch Deprotonierung korrespondierender Hydrido-Silyl-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3)]$ oder durch Umsetzung von Metallkomplexen mit Silyl-Anionen unter Eliminierung eines Neutralliganden meist einfach herzustellen. Obwohl es für Umsetzungen nicht notwendig ist, lassen sie sich in vielen Fällen isolieren, sind also gut handhabbar. Wie wir am Beispiel der Komplexe $[(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n\text{Fe}(\text{SiR}_3)]^\ominus$ ($n = 0-2$) zeigen konnten, können sterische und elektronische Eigenschaften der Liganden in einem weiten Bereich variiert werden²⁾.

Die Umsetzung von $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiMePh}_2)]^\ominus$ (**1**) ($\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) mit organischen geminalen Dihalogeniden zu Carben-Komplexen^{1,3)} war ein erster Beweis dafür, daß anionische Silyl-Komplexe dieses Typs als Synthese-Äquivalente für den bis vor kurzem unbekannt⁴⁾ dianionischen Komplex $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]^{2\ominus}$ verwendet werden können. Während bei vergleichbaren Reaktionen zweifach negativ geladener Metallkomplexe⁵⁾ Abspaltung zweier Halogenid-Ionen erfolgt, wird bei Verwendung anionischer Silyl-Komplexe neben einem Halogenid-Ion noch Chlorsilan eliminiert [Gl. (1)].



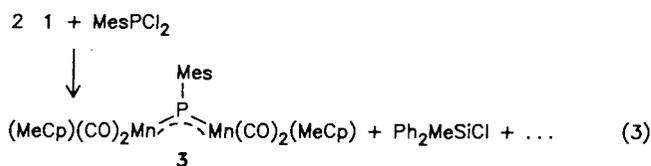
Reaktionen von **1** mit Dihalogeniden der 5. Hauptgruppe sollten zeigen, ob das in Gl. (1) allgemein formulierte Synthese-Konzept auch bei anderen Metall-Element-Kombinationen erfolgreich ist. Dazu wurden zunächst die As(V)- bzw. Sb(V)-Derivate Ph_3AsCl_2 bzw. Ph_3SbCl_2 eingesetzt. Bei Raumtemperatur erfolgt augenblickliche Umsetzung mit **1** unter Bildung des erwarteten Triphenylarsan- bzw. -stiban-Komplexes **2a, b** [Gl. (2)].



In der Reaktionslösung konnte das daneben entstehende Halosilan gaschromatographisch nachgewiesen werden. Zur sicheren Identifizierung der Komplexe **2a, b** wurden sie auch durch Umsetzung von $(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ mit Triphenylstiban bzw. Triphenylarsan unabhängig dargestellt^{6a)}. Die spektroskopischen Daten der auf unterschiedliche Weise synthetisierten Proben von **2a, b** waren identisch und stimmten mit Literaturangaben⁶⁾ überein.

Die Komplexe **2a, b** lassen sich auf herkömmliche Weise einfacher herstellen, und sie enthalten nach gängiger Betrachtungsweise keine Metall-Element-Doppelbindungen. Ihre Entstehung nach Gl. (2) sowie analoge Umsetzungen von **1** mit Te(IV)-Dihalogeniden zu $(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{TeR}_3)$ ⁷⁾ beweisen jedoch, daß die Umsetzung von anionischen Silyl-Komplexen mit geminalen Dihalogeniden nach Gl. (1) allgemeinerer Natur ist, wenn sichergestellt ist, daß durch richtige Wahl des L_nM -Fragmentes und der Substituenten R' an E beide Teilschritte der Reaktion ablaufen können. [Ist die E-X-Bindung relativ zur neugebildeten Si-X-Bindung zu stabil bzw. die Bildung von $\text{L}_n\text{M} = \text{ER}'_n$ mit zu geringem Energiegewinn verbunden, erfolgt allenfalls Substitution aber keine Chlorsilan-Abspaltung^{2b)}.]

Mit MesPCL_2 (Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) reagiert **1** bei Raumtemperatur ebenfalls sofort, statt eines einkernigen Komplexes entsteht dabei allerdings der Phosphiniden-verbrückte Zweikernkomplex **3** [Gl. (3)]. Komplexe dieses Typs sind von Huttner et al. auf andere Weise dargestellt und ausführlich untersucht worden⁸⁾. Die spektroskopischen Daten von **3**, besonders die sehr charakteristische Resonanz des Phosphor-Atoms ($\delta = 893$), stimmen mit den für sehr ähnliche Komplexe erhaltenen Werten^{8,9)} gut überein. Die Entstehung von Ph_2MeSiCl konnte auch bei dieser Reaktion gaschromatographisch nachgewiesen werden.



Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß Umsetzungen von **1** mit anderen Dihalogeniden des Typs REX_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) ebenfalls zu Komplexen $[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{ER}$ führen.

Die Bildung von **3** nach Gl. (3) erfolgt unter den bisher angewandten Reaktionsbedingungen so rasch, daß keine Zwischenstufen nachgewiesen werden konnten. Es muß daher offen bleiben, ob **3** – wie auch bei anderen Synthesemethoden derartiger Komplexe postuliert^{8,9} – aus einem primär gebildeten monomeren Phosphiniden-Komplex entsteht. Im Zusammenhang mit dem Ziel dieser Arbeit, die Äquivalenz von Komplexen $[\text{L}_n\text{M}]^{2\ominus}$ und $[\text{L}_n\text{M}(\text{SiR}_3)]^{\ominus}$ für präparative Anwendungen zu untermauern, sei daran erinnert, daß Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe des Typs $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{ER}$ auch durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Dihalogeniden REX_2 dargestellt wurden⁸. Die Verwendung anionischer Silyl-Komplexe nach Gl. (1) ist wegen der eingangs erwähnten Vorteile eine interessante präparative Alternative, besonders, wenn entsprechende dianionische Komplexe nicht oder schlecht zugänglich sind.

Wir danken Herrn S. Rohse für die Überlassung von Ph_3AsCl_2 und Ph_3SbBr_2 , Frl. Ch. Müller und Herrn Ch. Egger für NMR-Messungen und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden absolutiert; Petrolether: Siedebereich 30–50°C. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse bestimmt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Woelm, Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde i. Hochvak. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 283; ^1H -, ^{13}C -NMR: Bruker Ac 200 (200 MHz/50 MHz); ^{31}P -NMR: Jeol FX 90Q (36.44 MHz); Massenspektren (70 eV): CH7/Varian MAT.

Umsetzung von 1 mit R_3EX_2 : Zu einer Lösung von **1** in 30 ml THF, die durch Umsetzung von 1.16 g (3 mmol) $(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})(\text{SiMePh}_2)$ mit einem Überschuß NaH nach Lit.¹⁰ hergestellt wurde, gibt man bei Raumtemp. eine äquimolare Menge Ph_3AsCl_2 bzw. Ph_3SbBr_2 . Man beobachtet augenblicklich einen Farbumschlag von Rotbraun nach Gelborange. Nach 5 min. Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand mit 50 ml Petrolether

extrahiert. Beim Einengen der Petrolether-Lösung fällt **2a, b** aus. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man die Reaktionsmischung 24 h bei –30°C stehen. Der gelbe Feststoff wird bei Raumtemp. abfiltriert und zur Abtrennung von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen; Ausb. 0.41 g (25%) **2a** bzw. 0.31 g (21%) **2b**. Schmelzpunkte, Elementaranalysen, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit Literaturangaben⁶ bzw. Erwartungswerten überein.

$[(\text{MeCp})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ (3**):** Bei Raumtemp. versetzt man eine Lösung von 1.16 g (3.0 mmol) **1** in 30 ml THF mit 0.33 g (1.5 mmol) MesPCl_2 , wobei sich die Reaktionsmischung intensiv rotviolett färbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und dann über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel bei –5°C chromatographiert (Säule 50 × 1 cm). Nach einem gelben Vorlauf $[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ erhält man eine rotviolette Zone, aus der nach Einengen und nachfolgendem Versetzen mit Pentan bei –78°C metallisch glänzende Kristalle erhalten werden; Ausb. 0.15 g (28%), Schmp. 111°C (Zers.). – IR (Pentan): 1995 cm^{-1} (s), 1975 (w), 1944 (s), 1919 (m), 1904 (w), 1890 (m). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.84$ (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 4.3 (m, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 2.33 (s, 6H, oMe), 2.28 (s, 3H, p-Me), 1.58 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 13.3$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$); 20.7 (p- CH_3); 21.5 (o-Me); 86.1, 88.0, 102.9 (C_5H_4); 139.7–128.0 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); 229.3 (CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 893$. – MS (70 eV): m/z (%) = 530 (4.7) $[\text{M}^+]$, 474 (16) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 418 (56) $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{P}$ (530.3) Ber. C 56.62 H 4.75
Gef. C 57.10 H 4.68

CAS-Registry-Nummern

1: 107198-70-9 / **2a**: 32660-16-5 / **2b**: 32609-88-4 / **3**: 119946-84-8 / Ph_3AsCl_2 : 2526-65-0 / Ph_3SbCl_2 : 1538-59-6 / MesPCl_2 : 6781-96-0

- ¹ 31. Mitteilung: U. Schubert, U. Kirchgäßner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron*, im Druck.
- ^{2a)} U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1079. – ^{2b)} E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **122** (1989). – ^{2c)} M. Knorr, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 151. – ^{2d)} M. Knorr, S. Gilbert, U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³⁾ U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Organometallics* **7** (1988) 784.
- ⁴⁾ V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* **7** (1988) 2080.
- ⁵⁾ K. Öfele, *Angew. Chem.* **80** (1968) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 900.
- ^{6a)} C. Barbeau, *Can. J. Chem.* **45** (1967) 161. – ^{6b)} A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 106.
- ⁷⁾ U. Kirchgäßner, U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁸⁾ G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 406.
- ⁹⁾ H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 574.
- ¹⁰⁾ E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 695.

[50/89]