

- [24] C. A. Grob, W. Schwarz & H. P. Fischer, *Helv.* 47, 1385 (1964).
 [25] R. C. Fort & P. von R. Schleyer, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4194 (1964).
 [26] H. Kwart & T. Takeshita, *ibid.* 86, 1161 (1964).
 [27] V. W. Laurie & J. S. Muentzer, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2883 (1966).
 [28] C. A. Grob, A. Kaiser & E. Renk, *Chemistry & Ind.* 1957, 598.
 [29] C. A. Grob, E. Renk & A. Kaiser, *ibid.* 1955, 1223.
 [30] H. K. Hall, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2570 (1956).
 [31] P. Brenneisen, C. A. Grob, R. A. Jackson & M. Ohta, *Helv.* 48, 146 (1965); C. A. Grob, K. Kostka & F. Kuhn, *Helv.* 53, 608 (1970).
 [32] L. M. Stock, *J. chem. Educ.* 49, 400 (1972).

32. Ein Tricarbonylisen- π -Komplex mit einem Silacyclohexadienyl-Liganden

von Walter Fink¹⁾

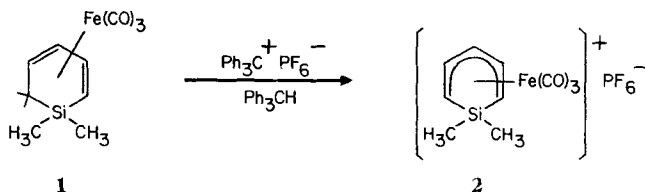
Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(18. XI. 75)

A Tricarbonyl Iron- π -Complex with a Silacyclohexadienyl-Ligand. – *Summary.* The triphenylmethyl cation abstracts a hydride ion from 1,1-dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-diene-tricarbonyl iron to give the 1,1-dimethyl-1-silacyclohexadienyl-tricarbonyl iron cation.

Für die Existenz von Metall- π -Komplexen mit einem Silacyclohexadienyl-Liganden wurde kürzlich ein erster Hinweis erhalten. 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarbonylisen (**1**) [1] wird im Massenspektrometer z.T. zu Bis(1,1-dimethyl-1-silacyclohexadienyl)isen(II) pyrolysiert²⁾. Dessen Molekel-Ion tritt im Massenspektrum von **1** bei *m/e* 302 (C₁₄H₂₂FeSi₂; Mol. Gew.: Ber. 302,0609, Gef. 302,0608) auf [1].

Die direkte Herstellung eines Silacyclohexadienyl-Metall- π -Komplexes gelang nun durch die Abspaltung eines Hydrid-Anions aus **1** mittels Triphenylmethylhexafluorophosphat in Methylchlorid bei 0–10°.



1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadienyl-tricarbonylisen-hexafluorophosphat (**2**), luftbeständige, hellgelbe Nadeln (aus Aceton) vom Smp. 175–177° (Ausbeute 80%), löslich in Wasser, Äthanol und Aceton, unlöslich in weniger polaren Solventien, ist der erste Übergangsmetall-Komplex mit einem durch das Metall stabilisierten pseudoaromatischen Silicium-Ringsystem (6 π -Elektronensystem) als Liganden.

¹⁾ Experimentell mitbearbeitet von H. U. Kellenberger.

²⁾ Pyrolyse-Experimente ausserhalb des Massenspektrometers zur Gewinnung dieser Verbindung sind im Gange.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Aceton- d_6) von **2** liegen die beiden Singulette (1:1) der Protonen der Methylgruppen bei 0,075 und 0,96 ppm. Unter Berücksichtigung der an einem Silacyclopentadien-Metall- π -Komplex erhaltenen röntgenographischen Daten³⁾ wird das Signal bei 0,075 ppm der *exo*-Methylgruppe zugeordnet. Bei 3,89 ppm findet sich ein Multipllett für H-C(2) + H-C(6). Die Protonen an C(3), C(4) und C(5), die in **1** als getrennte Multipllette bei 5,76, 5,18 und bei 3,15 ppm auftreten, erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zusammen als breites Multipllett mit Zentrum bei 7,01 ppm. Die tiefe Lage dieses Multiplletts weist auf den «aromatischen» Charakter der H an C(3) bis C(5) hin. Das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Protonenarten von 6:2:3 entspricht den Erwartungen.

Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Protonen von *exo*- und *endo*- CH_3 beträgt 53 Hz (gegen 12 Hz in **1**). Unterschiede von bis zu 60 Hz finden sich auch bei den *exo/endo*-Methylgruppen von Tricarbonylisen- und Cyclopentadienylcobalt- π -Komplexen des 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopentadiens [2].

Dies könnte darauf hinweisen, dass – ähnlich wie der Silacyclopentadien-Ligand in diesen Verbindungen [3] oder der Cyclohexadienyl-Ligand in Metall- π -Komplexen [4] – der Silacyclohexadienyl-Ligand in **2** in einer nichtebenen Struktur vorliegt, bei der die Dimethylsila-Gruppierung um 40–60° aus der Ebene der Ring-Kohlenstoffatome herausgeklappt wäre.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Alle Reaktionen und Aufarbeitungen unter Inertgas und unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Bezüglich $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie weiterer physikalischer Daten der unter dem 1. Abschnitt (1.1 mit 1.4) aufgeführten Verbindungen, vgl. [1]. Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur (20–25°); i.V. = im Vakuum.

1. 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarbonylisen (1). – 1.1. *1,1-Dimethyl-1-silacyclohex-2-en.* Zu 300 mmol Methylmagnesiumbromid (aus 7,3 g Magnesium und ca. 52 g Methylbromid in 200 ml Diäthyläther) werden unter Rühren 25 g (150 mmol) 1,1-Dichlor-1-silacyclohex-2-en (Sdp. 69°/25 Torr, n_D^{20} 1,4873; Lit. [5] Sdp. 59–61°/15 Torr) in 200 ml trockenem Diäthyläther getropft und anschliessend das Gemisch bei RT. weitere 16 Std. gerührt. Man versetzt mit ca. 100 ml Petroläther (Siedebereich 30–45°), filtriert die Magnesiumsalze ab, wäscht mehrmals mit Petroläther nach, engt das trübe Filtrat durch Abdestillieren der Lösungsmittel (Siedetemp. max. 45°) stark ein und treibt den Rückstand i.V. bei RT. zur Abtrennung von restlichen Magnesiumsalzen in eine auf –78° gehaltene Vorlage über. Nach Abdestillieren noch vorhandener Lösungsmittel bei 720 Torr über eine beheizte (65°) Füllkörperkolonne (20 cm) und Fraktionierung des Rückstands über eine *Vigreux*-Kolonne (20 cm) werden 12,6 g (66,7%) 1,1-Dimethyl-1-silacyclohex-2-en vom Sdp. 81–83°/170 Torr erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Si}$ (126,3) Ber. C 66,58 H 11,17% Gef. C 66,43 H 11,19%

1.2. *1,1-Dimethyl-4-brom-1-silacyclohex-2-en.* 11,6 g (92 mmol) 1,1-Dimethyl-1-silacyclohex-2-en in 50 ml CCl_4 werden mit 16,5 g (93 mmol) N-Bromsuccinimid während 3 Std. gekocht. Man trennt Succinimid nach dem Erkalten ab, befreit i.V. vom Lösungsmittel und destilliert den öligen, braunen Rückstand; Sdp. 80–82°/12 Torr, Ausb. 11,4 g (60,5%).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrSi}$ (205,2) Ber. C 40,98 H 6,39 Br 38,94% Gef. C 40,68 H 6,36 Br 39,14%

1.3. *1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien.* 10,9 g (53 mmol) 1,1-Dimethyl-4-brom-1-silacyclohex-2-en werden in 50 ml Diäthyläther vorgelegt und unter Rühren langsam mit 9 g (59 mmol)

³⁾ Die Strukturanalyse an einem der *exo-endo* isomeren Cyclopentadienyl(1-methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt(I)-Komplexe [2] ergab, dass im Isomeren, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das bei höherem Felde liegende Methyl(Si)-Signal aufweist, die Methylgruppe in *exo*-Stellung vorliegt [3].

1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 15 ml Diäthyläther versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei RT. wird DBU-Hydrobromid abfiltriert, mehrmals mit wenig Äther gut ausgewaschen und das Filtrat anschliessend bei einer Badtemp. von max. 75° i.V. (zur Abtrennung letzter Reste DBU · HBr) in eine gekühlte (–78°) Vorlage übergetrieben. Die anschliessende Destillation über eine *Vigreux*-Kolonnen (10 cm) liefert 3,1 g (46,9%) reine Substanz vom Sdp. 46–47°/30 Torr.

$C_7H_{12}Si$ (124,3) Ber. C 67,66 H 9,73% Gef. C 67,61 H 9,78%

1.4. *1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarboneisen* (**1**). 1 g (8 mmol) 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien und ca. 4 g $Fe(CO)_5$ werden in 2 ml Benzol in einem evakuierten Bombenrohr während 13 Std. auf 150–160° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres und Abpipettieren der gelben Lösung von wenig Ungelöstem destilliert man Benzol bei ca. 30°/100 Torr ab und fraktioniert den Rückstand über eine *Vigreux*-Kolonnen (5 cm); Sdp. 59°/0,55 Torr, Ausbeute 1,5 g (69%).

$C_{10}H_{12}FeO_3Si$ (264,1) Ber. C 45,47 H 4,58 Fe 21,14% Gef. C 45,48 H 4,59 Fe 20,91%

2. 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadienyl-tricarboneisen-hexafluorophosphat(**2**). – Bei 0–10° wird eine Lösung von 1 g (3,8 mmol) **1** in 3 ml Methylenchlorid mit der Lösung von 1,6 g (4 mmol) Triphenylmethyl-hexafluorophosphat in 6 ml Methylenchlorid versetzt, kurz kräftig durchgerührt und die dunkelrote Lösung bei 0–10° ca. 3 Std. belassen. Das abgeschiedene, kristalline **2** filtriert man ab, wäscht es mit kleinen Portionen Methylenchlorid bis zum Farbloswerden des Filtrates und trocknet i.V. bei RT. Man erhält 1,2 g (80%) **2** vom Smp. 175–177° (Zers.), das eventuell zur weiteren Reinigung bei 30–40° in möglichst wenig Aceton gelöst und (nach Abtrennen von eventuell Ungelöstem) bei 0° kristallisiert werden kann. – NMR. (Aceton- d_6 ; 60 MHz, internes TMS): δ (ppm) 0,075 (s, 3 H, *exo*-CH₃); 0,96 (s, 3 H, *endo*-CH₃); 3,89 (m, 2 H an C(2) + C(6)); 7,01 (m, 3 H an C(3) + C(4) + C(5)).

$C_{10}H_{11}F_6FeO_3PSi$ Ber. C 29,43 H 2,72 F 27,93 Fe 13,68 P 7,59%
(408,1) Gef. „ 29,29 „ 2,80 „ 27,70 „ 13,84 „ 7,44%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv.* 58, 1205 (1975).
 [2] *W. Fink*, *Helv.* 57, 167 (1974).
 [3] *J. J. Daly & F. Sanz*, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [4] *M. R. Churchill & F. R. Scholer*, *Inorg. Chemistry* 8, 1950 (1969); *P. H. Bird & M. R. Churchill*, *Chem. Commun.* 1967, 777.
 [5] *R. Benkeser & R. F. Cunico*, *J. organometal. Chemistry* 4, 284 (1965).

33. Electronic Structure, Molecular Conformation and Reactivity of Benzonorbornadiene Systems¹⁾

Edwin Haselbach and Michel Rossi

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(7. III. 75)

Summary. From the photoelectron spectra of benzonorbornadiene (**1**) and its 9-isopropylidene derivative (**2**) the energy and an approximate wave function for the highest occupied orbitals is obtained. With these results the differential reactivity of the systems in *Diels-Alder* additions with 'inverse electron demand' is discussed on the basis of frontier orbitals. For the ground state of **2** similar non-bonded interactions between the isopropylidene unit and the double bond or the benzene ring are indicated. Conformational equilibria in 9-aza derivatives of **1** are discussed in view of these findings.

¹⁾ Part I of: 'Weak molecular complexes with hydrocarbon donors'.