

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL--SILYL-KOMPLEXE

V*. HETEROZWEIKERN-KOMPLEXE MIT DEM $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{Si})\text{Mn}$ -FRAGMENT

ULRICH SCHUBERT* und ERIKA KUNZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 13. Januar 1986)

Summary

The reactivity of the anionic silyl complex $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn}]$ (1) towards a number of transition metal halide complexes has been investigated. Reaction with $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ yields *cis*- and *trans*- $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn}(\mu\text{-CO})_2\text{-Fe}(\text{CO})\text{Cp}$ (2). With Ph_3PAuCl or PhHgBr the very stable heterodinuclear complexes $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{MePh}_2\text{Si})\text{MnAuPPh}_3$ (3) or $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{MePh}_2\text{Si})\text{MnHgPh}$ (4) are obtained.

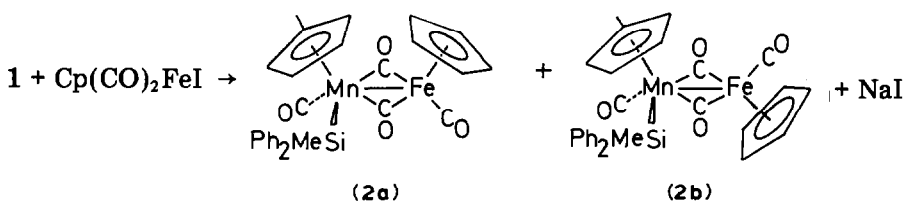
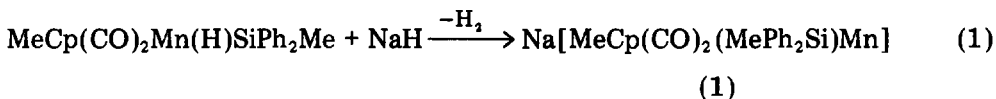
Reaktion von anionischen Metallkomplexen mit Metallhalogen-Komplexen ist einer der klassischen Synthesewege zum Aufbau von Heterozweikern-Komplexen [2]. Anionische Silylkomplexe erscheinen uns als Komponente bei derartigen Reaktionen besonders geeignet, da mit dem Silylrest ein Ligand in den Zweikernkomplex eingebaut wird, der sich nach Knüpfung der Metall–Metall-Bindung leicht vom Metall abspalten lassen sollte. Damit eröffnet sich ein einfach erscheinender Weg zum schrittweisen Aufbau von Heterodrei- bzw. -mehrkern-Komplexen.

Geeignete anionische Silyl-Komplexe sind durch Deprotonierung der entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexe meist gut zugänglich, ihrer Reaktivität gegenüber Metallhalogenid-Komplexen wurde jedoch bisher kaum Beachtung geschenkt [3]. Wir berichten in dieser Arbeit über erste Versuche zum ersten Teilschritt der oben genannten Synthesestrategie und beschränken uns dabei auf die Verwendung von $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn}]$ (1) ($\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) als anionischer Komponente. Mangan-Komplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{Si})\text{Mn}]^-$

*IV. Mitteilung s. Ref. 1.

sind schon seit einiger Zeit bekannt [4]; ihre Reaktionen mit organischen Halogenverbindungen wurden von Corriu et al. [5] untersucht.

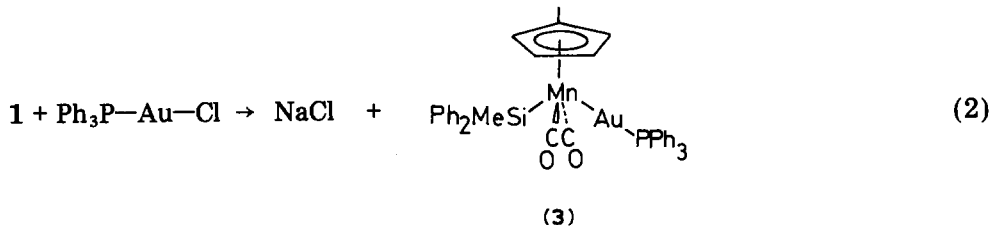
Umsetzung von 1 mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) oder mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ liefert unabhängig vom Lösungsmittel und von der Reaktionsführung selbst bei -78°C nur die Zweikernverbindungen $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sowie $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ und HSiPh_2Me . Setzt man dagegen 1 mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ in Diethylether, THF oder Toluol bei -78°C um, lässt sich der Mn-Fe-Komplex 2 mit 85% Ausbeute isolieren (Gl. 1).

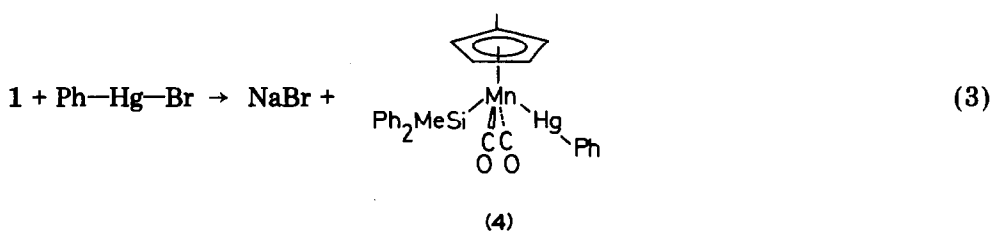


$\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1991s , 1942s , 1895s und 1847s cm^{-1} im IR-Spektrum von 2 (Nujol-Verreibung) weisen auf das Vorliegen von CO-Brücken hin. Strukturen mit CO-Brücken scheinen für Heterozweikern-Komplexe mit dem $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Baustein typisch zu sein [6]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 finden sich sowohl für den Mn-gebundenen C_5H_4 -Rest als auch für den Fe-gebundenen C_5H_5 -Liganden jeweils zwei etwa gleichintensive, nur wenig voneinander getrennte Singulets. Wir erklären diese Signale mit dem Vorliegen der *cis/trans*-Isomeren 2a/2b.

Die Mn-Fe-Bindung in 2 ist relativ labil. In Lösung zersetzt sich 2 bei Raumtemperatur unter Bildung von $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ und HSiPh_2Me . Wir vermuten, dass sich aus dem Mn-haltigen Fragment unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel primär der Hydrido-Silyl-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{Me}$ bildet, welcher, wie bekannt (vgl. [7]), leicht HSiPh_2Me eliminiert. Da bei der Reaktion von 1 mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MCl}$ bzw. $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ analoge Zerfallsprodukte entstehen, postulieren wir eine intermediäre Bildung der entsprechenden Heterozweikern-Komplexe, die allerdings zu instabil sind um isoliert werden zu können.

Sehr stabile Komplexe (3, 4) werden bei der Umsetzung von 1 mit Ph_3PAuCl bzw. PhHgBr in hohen Ausbeuten erhalten (Gl. 2 und 3).





Aus den IR-Spektren von 3 und 4 lässt sich ableiten, dass in diesen Komplexen das Mangan-haltige Fragment "four-legged piano-stool" Geometrie besitzt, wobei Silylrest und Ph_3PAu - bzw. PhHg -Fragment *trans*-ständig zueinander sind [8]. Wie für Heterozweikern-Komplexe $\text{R}_3\text{PAu-ML}_n$ mit carbonylhaltigen Fragmenten ML_n typisch [9], finden sich die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei relativ niedrigen Wellenzahlen (zum Vergleich: $\nu(\text{CO})$: *trans*- $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Me})\text{SiPh}_3$ in CH_2Cl_2 : 1970m, 1910s cm^{-1} [5]; $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn}]$ in THF: 1872s, 1774s cm^{-1}).

Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Anwesenheit eines Silyl-Liganden im Carbonylmetallat bei der Umsetzung mit Metallhalogen-Komplexen keine prinzipiellen Einschränkungen der Synthesemethode mit sich bringt. Die Stabilität der silylsubstituierten Heterozweikern-Komplexe entspricht etwa der vergleichbarer silylgruppen-freier Komplexe.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{Me}$ erfolgte analog [7] (85% Ausb.). 1 wurde durch Umsetzung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_2\text{Me}$ mit NaH analog [4b] erzeugt; für die beschriebenen Umsetzungen war eine Isolierung von 1 nicht notwendig.

MeCp(CO)(MePh₂Si)Mn(μ-CO)₂Fe(CO)Cp (2a,b). Zu einer Lösung von 4.5 mmol 1 in 200 ml THF werden bei -80°C 1.52 g (5 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeI}$ in 200 ml THF unter Rühren gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei -80°C gerührt. Anschliessend wird filtriert, das Filtrat auf 20 ml eingeeengt und mit Pentan versetzt. Durch erneutes Filtrieren wird wenig $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ abgetrennt, welches spektroskopisch identifiziert wird. Durch Einengen des Filtrates und Abkühlen auf -78°C wird 2a,b als dunkelgrüner Feststoff ausgefällt. Ausb. 2.15 g (85%). Fp. 53°C (Zers.), Gef.: C, 59.27; H, 4.33. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{FeMnO}_4\text{Si}$ (564.38) ber.: C, 59.58; H, 4.46%. IR(Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1991s, 1942s, 1895s, 1847s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. int. TMS, Raumtemp.) δ 7.48–7.25 (m, 10H, Ph), 4.20 (s), 4.16 (s) (zus. 5H, C_5H_5), 3.86 (s), 3.78 (s) (zus. 4H, C_5H_4), 1.74 (s, 3H, Cp-Me), 1.37 (s, 3H, Si-Me) ppm.

MeCp(CO)₂(MePh₂Si)MnAuPPh₃ (3). Zu einer Lösung von 0.5 mmol 1 in 20 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 247 mg (0.5 mmol) PPh_3AuCl in 20 ml THF gegeben. Nach 5 min wird filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Pentan versetzt. Der ausfallende orange Niederschlag wird abfiltriert und erneut in CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung wird dreimal mit

stickstoff-gesättigtem Wasser ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase dreimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und auf 10 ml eingengt. Durch Zugabe von Pentan erhält man 3 als schwach braunen Feststoff. Ausb. 292 mg (69%). Fp. 113°C (Zers.). Gef.: C, 55.12; H, 3.77. $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{AuMnO}_2\text{PSi}$ (846.68) ber.: C, 55.33; H, 4.17%. IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$ 1893m, 1834s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. int. TMS, Raumtemp.) δ 8.3–7.0 (m, 25H, Ph), 4.68 (m), 3.97 (m) (zus. 4H, C_5H_4), 1.66 (s, 3H, Cp-Me), 1.27 (s, 3H, Si-Me) ppm.

MeCp(CO)_2(MePh_2Si)MnHgPh (4). Zu einer Lösung von 3.1 mmol 1 in 120 ml THF werden unter Rühren bei -100°C und unter Lichtausschluss 1.10 g (3.1 mmol) festes PhHgBr zugegeben. Das Gemisch wird bei -100°C 30 min gerührt. Anschließend wird filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Pentan aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. 4 fällt dabei als oranger Feststoff aus der aus Et_2O /Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 1.32 g (70%). Fp. 83°C (Zers.). Gef.: C, 49.08; H, 3.96. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{HgMnO}_2\text{Si}$ (665.10) ber.: C, 48.76; H, 3.79%. IR (CCl_4) $\nu(\text{CO})$ 1918m, 1884s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. int. TMS, Raumtemp.) δ 7.8–7.1 (m, 15H, Ph), 4.4 (m), 4.0 (m) (zus. 4H, C_5H_4), 1.40 (s, 3H, Cp-Me), 1.13 (s, 3H, Si-Me).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Degussa AG und Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 U. Schubert, A. Schenkel und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) C11.
- 2 D.A. Roberts und G.L. Geoffroy in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 763.
- 3 S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2559.
- 4 (a) W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1647; (b) E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 695.
- 5 E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 107; F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Organometallics*, 3 (1984) 970.
- 6 T. Madach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2675.
- 7 U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle und R.F.D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 8 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, S. 42.
- 9 E. Coffey, J. Lewis und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1741; A.S. Kasenally, J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3407; R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 46.