

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM—ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

X*. ÜBERGANGSMETALL → CARBANION-ÜBERTRAGUNG VON FLUOR-SILYLEINHEITEN, EIN WEG ZU FLUORSILYL-SUBSTITUIERTEN PHOSPHOR-YLIDEN

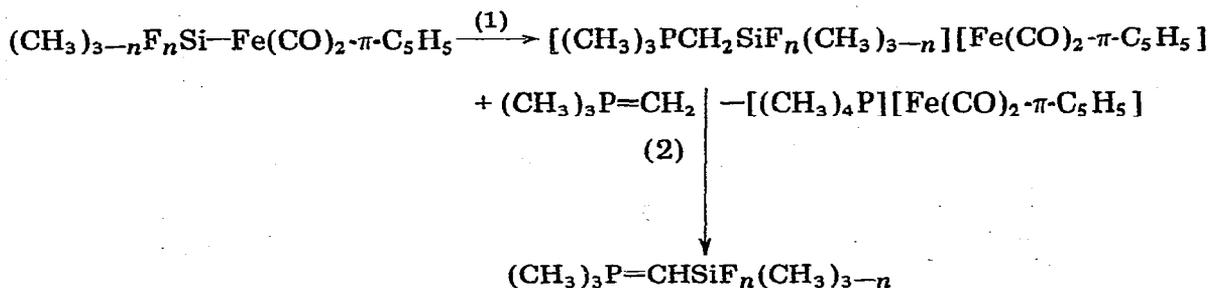
W. MALISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Juni 1974)

Trimethylsilyl—Übergangsmetallkomplexe zeigen gegenüber ylidischen Systemen halogensilananalogenes Verhalten (Halogen = Cl, Br, J) [2]. Eine für diesen Reaktionstyp erarbeitete, sowohl Silicium—Halogen- als auch Silicium—Metallbindungen enthaltende Reaktivitätsskala, gestattet für den Einsatz beide Strukturelemente aufweisender Systeme gewisse Voraussagen bezüglich der Produktbildung [2].

Um einen weiteren Einblick in Ylidreaktionen derartiger doppelt-funktioneller Silane zu gewinnen, haben wir nun auch Fluorsilylkomplexe in unsere Untersuchungen miteinbezogen. Hierbei fanden wir, dass die Stabilität der Silicium—Fluor-Einheit [3] gegenüber ylidischen Agentien grundsätzlich jene von Silicium—Übergangsmetall-Einheiten übertrifft:



Damit erfolgt ebenso wie bei den peralkylierten Vertretern zunächst heterolytische Spaltung der Metall—Siliciumbindung, während das Si—F-System und die übrigen Liganden am metallischen Zentrum völlig unbeeinflusst bleiben. Zusätzliche Deprotonierung des fluorsilylsubstituierten Phosphoniumsalzes durch

*IX. Mitteilung vgl. Ref. 1.

TABELLE 1

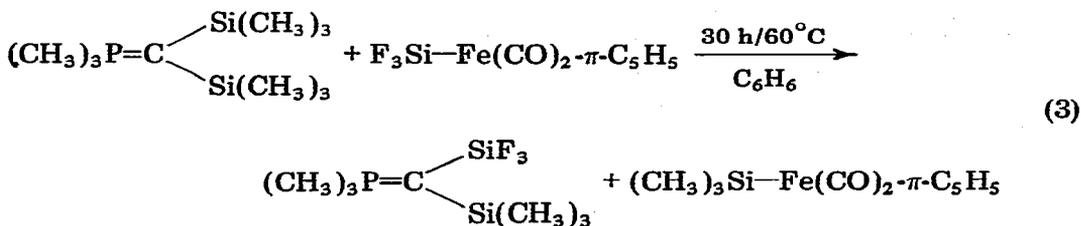
REAKTIONSKOMPONENTEN UND PRODUKTE DER ÜBERTRAGUNGSPROZESSE

Silicium-Übergangs- metall-Komplexe	Ausgangs-Ylid	Produkt ^a	Kp. (°C/10 ⁻² mm Hg): Fp. (°C)	¹⁹ F-NMR ^d (ppm)	Analytische Daten Gef. (Ber.) (%)	
					C	H
Cp(CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₂ F	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	(CH ₃) ₃ P=CHSi(CH ₃) ₂ F (I)	28-30 6-8	132.0	43.02 (43.36)	10.22 (9.70)
	(CH ₃) ₃ P=CHSi(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ P=C (II)	52-54 -10 - -12	137.9	45.12 (45.34)	10.37 (10.16)
	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	Si(CH ₃) ₂ F (CH ₃) ₃ P=CHSiCH ₃ F ₁ (III)	32-34 0-3	114.4	36.71 (36.28)	8.34 (7.70)
Cp(CO) ₂ FeSiCH ₃ F ₂	(CH ₃) ₃ P=CHS(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ P=C (IV)	66-68 -1 - -2	116.2	39.13 (39.64)	8.01 (8.73)
	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	SiCH ₃ F ₂ (CH ₃) ₃ P=CHSiF ₂ CH=CH ₂ (V)	32-34	140.4	39.03 (39.55)	6.88 (7.19)
Cp(CO) ₂ FeSiF ₃	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	(CH ₃) ₃ P=CHSiF ₃ (VI) ^b	-	111.8	28.86 (27.58)	6.91 (5.79)
	(CH ₃) ₃ P=CHSi(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃ (CH ₃) ₃ P=C (VII)	72-74 -4 - -2	126.8	34.29 (34.13)	7.96 (7.36)
Cp(CO) ₂ MoSiCH ₃ F ₁	(C ₂ H ₅) ₃ P=CHCH ₃	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₃ P-CH SiCH ₃ F ₂ [Mo(CO) ₃ Cp] (VIII) ^c	ab 185 (Zers.)	110.0	43.11 (43.22)	5.68 (5.76)
Cp(CO) ₂ MoSiF ₃	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	[(CH ₃) ₃ PCH ₂ SiF ₃][Mo(CO) ₃ Cp] (IX) ^c	ab 238 (Zers.)	107.4	34.57 (34.30)	3.52 (3.84)
Cp(CO) ₂ CrSiCH ₃ F ₂	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	[(CH ₃) ₃ PCH ₂ SiCH ₃ F ₂][Cr(CO) ₃ Cp] (X) ^c	ab 215 (Zers.)	108.7	41.62 (41.94)	4.78 (5.14)
Cp(CO) ₂ FeSiH ₃ [4]	(CH ₃) ₃ P=CH ₂	(CH ₃) ₃ P=CHSiH ₃ (XI) ^b [5]	-	-	-	-

^a Bei den Umylidierungsreaktionen werden neben dem angegebenen Produkt äquimolare Mengen des dem Ausgangs-Ylid korrespondierenden Phosphonium-Carbonylmetallats [2, 6] gebildet; vgl. Reaktionsschema 1 und 2. ^b Die thermische Empfindlichkeit dieser Substanzen erlaubt keine destillative Reinigung. ^c p(CO) (THF-Lösung): VIII 1898, 1785, 1762; IX 1896, 1784, 1761; X 1893, 1784, 1760 cm⁻¹. ^d CCl₄ extern, alle Verschlebungswerte positiv; Lösungsmittel: Benzol bzw. CD₃CN (VIII-X).

weiteres Ylid in einem Umylidierungsprozess lässt sich nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nur für Koordinationsverbindungen des Wolframs und Eisens realisieren (vgl. Tab. 1), vorstehende Reaktionsfolge 1 und 2 ist dann allerdings nicht mehr in Einzelschritte auflösbar. Für $M = Cr$ und Mo findet sich ausschliessliche Phosphoniumsalzbildung. Verantwortlich hierfür ist die extrem niedere Löslichkeit dieser Metallsalze, die selbst bei Einwirkung von Li-Organyle nur in geringem Masse (10%) in die korrespondierenden Ylide überführbar sind.

Reaktandenkombinationen, die die Voraussetzung zur Substitution nach 1 bzw. Umylidierung nach 2 infolge mangelnder Basizität der Ylidfunktion bzw. unzureichender Acidität des intermediären Phosphoniumsalzes nicht erfüllen, reagieren bevorzugt unter wechselseitigem Austausch ihrer Silylgruppierungen.



Umsilylierungen des "Metallsilantyps" bedürfen jedoch im Vergleich zu entsprechenden Reaktionen einfacher Halogensilane [7] vermutlich aus sterischen Gründen einer erheblichen Aktivierung.

Vorstehende Möglichkeiten einer Metall→Carbanion-Übertragung von Fluorsilylgruppierungen eröffnen erstmals einen Zugang zu fluorsilyl-substituierten Yliden, der sich zudem aufgrund der folgenden Eigenschaften der "Metallfluorsilane" präparativ äusserst einfach gestaltet*.

1. Im Gegensatz zu den Halogenfluorsilanen erweisen sich die Übergangsmetallreagentien als absolut indifferent gegenüber baseninduzierten Redistributionsprozessen [7, 9].

2. Die Einführung verschiedenartiger Übergangsmetallatome garantiert eine Variation der Metall-Siliciumbindungsreaktivität in weitaus höherem Masse als dies für die entsprechenden Halogensilane möglich ist.

3. Fluorsilyl-Übergangsmetallkomplexe stellen Festsubstanzen von beträchtlicher thermischer Stabilität sowie geringer Luftempfindlichkeit dar und sind demzufolge im Vergleich zu den flüchtigen Fluorhalogensilanen experimentell mühelos zu handhaben.

Dieselben Aspekte gelten ohne Einschränkung für Hydrogensilyl-Metallkomplexe.

Die in Tab. 1 aufgeführten Ylide sind farblose bis schwach gelbe Flüssigkeiten und erleiden in der Luft unmittelbare Zersetzung. In Relation zu den permethylierten Vertretern [10] zeigen sie teilweise eine nicht unwesentlich erhöhte Carbanionaktivität. Dieser überraschende Sachverhalt trifft vornehmlich für die monosubstituierten Fluorsilyl-Ylide I, III, V und VI zu, die bei Raumtemperatur ähnlich den Hydrogensilyl-Homologen [5] komplizierten Zerfallsreaktionen unterliegen.

Über weitere Anwendungen der Halogenid/Metallat-Analogie zur Einführung

* Zur Darstellung von Fluorsilyl-Komplexen der hier behandelten Übergangsmetallatome vgl. Ref. 8.

flüchtiger Silylgruppierungen an funktionellen Zentren werden wir in Kürze berichten.

Präparative Vorschrift

Zu einer Lösung des Komplexes $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ (2.85 g, 1.12 mmol) in 35 ml Äther wird unter kräftigem Rühren die doppelte Menge an Trimethylmethylphosphoran (2.02 g), gelöst in 10 ml Äther getropft, wobei unmittelbar orangefarbenes Phosphoniumferrat ausfällt. Nach weiterem 12-stündigem Rühren (25°C) wird das feste Reaktionsprodukt abgefrittet und nach Entfernen des Solvens im Vakuum der flüssige Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Extraktionsmittels wird I destillativ gereinigt; Ausbeute: 0.97 g (52.2 %).

Den Herren Prof. Dr. H. Schmidbaur und Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Malisch, J. Organometal. Chem., 61 (1973) C15.
- 3 E.A.V. Ebsworth, in A.G. MacDiarmid (Hrsgbr.), Organometallic Compounds of Group IV Elements, Bd. I, Teil 1, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 4 E. Amberger, E. Mühlhofer und H. Stern, J. Organometal. Chem., 17 (1969) P5.
- 5 H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber., 103 (1970) 3007.
- 6 W. Malisch, Angew. Chem., 85 (1973) 228; Angew. Chem. Internat. Edit., 12 (1973) 235.
- 7 H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber., 104 (1971) 150.
- 8 W. Malisch, VI. Internat. Conf. Organometal. Chem., Amherst, 1973, Abstr. Papers S. 20; W. Malisch und P. Panster, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C5. T.J. Marks und A.M. Seyam, *ibid.*, 31 (1971) C62.
- 9 W. Malisch und H. Schmidbaur, unveröffentlichte Ergebnisse
- 10 H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber., 100 (1967) 1032; H. Schmidbaur und W. Malisch, *ibid.*, 103 (1970) 3448.