

Preliminary communication

Synthese und Reaktionen von Silicium-Übergangsmetallkomplexen IV*. Umylidierungsprozesse

W. MALISCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 5. September 1973)

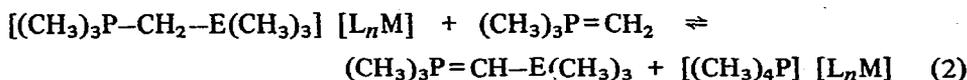
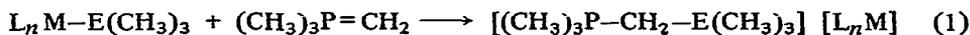
Experimente zur Reaktivität von IVB Element-Übergangsmetallverbindungen lassen eine Unterscheidung der folgenden drei prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten zu^{2,3}: (a) Substitution am Elementatom E, (b) Substitution am Übergangsmetallatom M, und (c) Spaltung der Metall–Metalloidbindung M–E.

Entgegen der Bindungspolarisierung zwischen den reaktiven Zentren^{4,5} erfolgt der Angriff elektrophiler Teilchen (z.B. H⁺) bevorzugt am Metallatom. Von besonderem chemischem Interesse sind jedoch Umsetzungen mit nucleophilen Agentien, da für sie sowohl eine Reaktion nach (b) als auch nach (c) erwartet werden kann.

Die ausschlaggebenden Faktoren für den tatsächlichen Ablauf bilden hierbei die Stabilität der M–E Bindung und die Lewisbasenstärke des Reaktionspartners^{6,7}.

Der ausgeprägte nucleophile Charakter von Yliden ist durch zahlreiche Beispiele belegt⁸. Ihre Umsetzung mit Metall–Metalloidkomplexen führt in den meisten von uns untersuchten Fällen zur quantitativen Spaltung der M–E-Einheit. Der primären Bildung eines organometallsubstituierten Phosphoniumcarbonylmetallats (1), schliesst sich unmittelbar dessen Deprotonierung durch ein zweites Mol Ylid an (2).

Dies trifft auch für solche Bindungssysteme zu, die bisher Nucleophilen gegenüber als absolut inert galten (Fe–Sn). Produkte, die sich von ebenfalls denkbaren Ligandenaustauschreaktionen am metallischen Zentrum ableiten, werden nicht beobachtet.



$L_n M = \pi-C_5H_5(CO)_3Mo, \pi-C_5H_5(CO)_3W, \pi-C_5H_5(CO)_2Fe, (CO)_4Co; E = Si, Sn$

(Fortsetzung s. S. C18)

*III. Mitteilung vgl. Ref. 1.

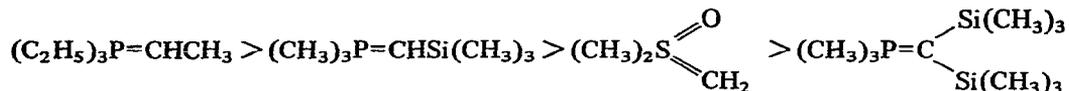
TABELLE 1
REAKTANDEN UND PRODUKTE DER UMYLIDIERUNGSREAKTIONEN

IVB Element-Über- gangsmetallkomplex	Ausgangs- ylid	Organoelement- subst. Ylid ^a <i>K_p/F_p</i> (°C) bzw. Lit.	Phosphonium-carbonylmetallat ^{a, b} [Kation] ⁺	<i>M</i>	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ^c
$L_{\text{IV}}M-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
M = Mo, W, Fe	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ [9]	$[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+$ Fe^d Mo, W		1857, 1766
M = Fe	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{CH}_2$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ [10]	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_3]^+$ Fe^d		1870, 1791
M = Mo, W, Fe	$(\text{C}_1\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$	$(\text{C}_1\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ [10]	$[(\text{C}_1\text{H}_5)_3\text{P}]^+$ Fe^d Mo, W		1863, 1780
M = Mo, W	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ [9]	$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ Mo, W		

$L_{II}M-Sn(CH_3)_3$					
M = Mo, W, Co, Fe	$(CH_3)_3P=CH_2$	$(CH_3)_3P=CH-Sn(CH_3)_3$ [9]	$[(CH_3)_3P]^+$ Mo, W, Fe, Co	1900	
M = Mo, W, Fe	$(C_2H_5)_3P=CHCH_3$	$(C_2H_5)_3P=C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown Sn(CH_3)_3 \end{array}$ 113-115/(40-38) (10 ⁻²)	$[(C_2H_5)_4P]^+$ Mo, W, Fe		
M = Mo, W	$(CH_3)_3P=CHSi(CH_3)_3$	$(CH_3)_3P=C \begin{array}{l} \diagup Si(CH_3)_3 \\ \diagdown Sn(CH_3)_3 \end{array}$ [9]	$[(CH_3)_3PCH_2Si(CH_3)_3]^+$ Mo, W		
$L_{II}M-Sn(CH_3)_2-ML_{II}$					
M = Mo	$(CH_3)_3P=CH_2$	$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ Sn \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH=P(CH_3)_3 \end{array}$ (CH ₃) ₃ P=CH Zers. bei R.T.	$[(CH_3)_4P]^+$ Mo		

^a Zusammensetzung und Struktur der neuen Substanzen sind analytisch und spektroskopisch eindeutig gesichert. ^b Zur Charakterisierung der Phosphonium-metallate des Molybdäns und Wolframs vgl. Ref. 1. ^c IR-Spektren als Nujolsuspension, in cm⁻¹. ^d Die Phosphonium-ferrate [R₄P][Fe(CO)₂π-C₅H₅] stellen orangegelbe, pyrophore, bei höheren Temperaturen unter Ferrocenbildung pyrolysierte Festkörper dar. Sie sind unseres Wissens neben der Verbindung [π-C₅H₅COFe(CH₃)₂P(CH₃)₃][Fe(CO)₂-π-C₅H₅]¹¹ die einzigen bisher in Substanz isolierten Oniumsalze dieses Anions.

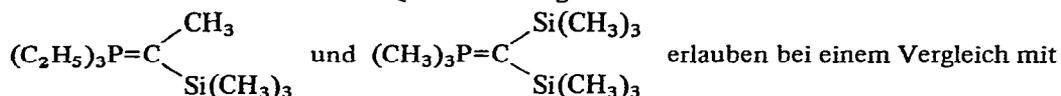
Eine Variation der Carbanionstärke und der räumlichen Gegebenheiten am ylidischen Kohlenstoff äussert sich in der Reaktionsdauer und der isolierten Ausbeuten. Die Aktivitätsfolge der Ylide für den hier betrachteten Reaktionstypus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2 >$



zeigt sich in weitgehender Übereinstimmung mit Befunden bei analogen Prozessen von Halogensilanen^{9,10} *. (Fussnote siehe nächste Seite).

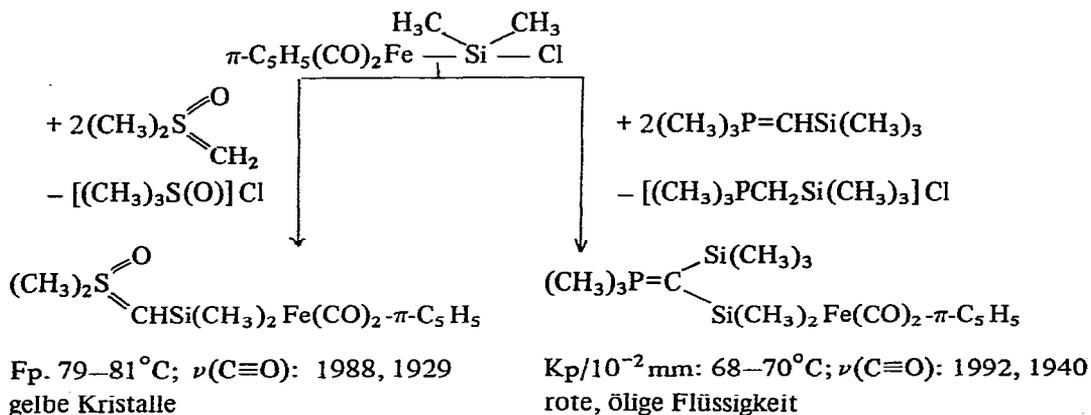
Von den beiden Teilschritten der Reaktion erfolgt jedoch die Substitution des komplexen Restes (1) ungleich langsamer als die eines Halogenatoms was zu einer extremen Begünstigung des Umylidierungsschrittes (2) führt. Es gelingt daher selbst bei entsprechender Reaktionsführung nicht (z.B. molares Verhältnis Ylid/Silylkomplex 1/10), das primäre Phosphoniumsalz in Substanz zu fassen, wenn dessen Struktur eine Möglichkeit zur Umylidierung bietet.

Präparativ vorteilhaft erweist sich dieser Aspekt der verlangsamten Substitution bei der Umsetzung von Yliden mit freier Carbanionfunktion, die stets nur unter einfacher IVB Elementübertragung reagieren. Halogensilane ergeben unter vergleichbaren Reaktionsverhältnissen nur schwierig auftrennbare Gemische von Mono- und Bi-substitutionsprodukt. Vorstehende Reaktionen sowie Quarternierungsversuche mit Yliden hoher Selektivität



den Ergebnissen früherer Versuche an Halogensilanen^{9,10} die Einordnung von Si(Sn)-Metall und Si-Halogenbindungen in eine gemeinsame, qualitative Reaktivitätsskala: $\text{Si}-\text{Cr} > \text{Si}-\text{J} > \text{Si}-\text{Mo} > \text{Si}-\text{Br} > \text{Si}-\text{Cl} > \text{Si}-\text{W} > \text{Mo}-\text{Sn} > \text{W}-\text{Sn} > \text{Fe}-\text{Si} \gg \text{Fe}-\text{Sn}$.

Diese Skala liefert z.B. wertvolle Hinweise über die zu erwartende Produktbildung bei der Einwirkung von Yliden auf Komplexe mit dem Bindungsgerüst Hal-E(IVB)-M:



Über weitere präparative Anwendungen des halogenelementanalogen Verhaltens von IVB Element-Übergangsmetallverbindungen werden wir in Kürze berichten¹².

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 W. Malisch, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 228; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 12 (1973) 235.
- 2 H.G. Ang und P.T. Lau, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 235.
- 3 E.H. Brooks und R.J. Cross, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 277.
- 4 R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 451.
- 5 M.M. Olivier Kahn und M. Bigorgne, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 263 (1966) 973.
- 6 J.F. Bald und A.G. MacDiarmid, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C22.
- 7 R.E. Highsmith, J.R. Bergerud und A.G. MacDiarmid, *Chem. Commun.*, (1971) 48.
- 8 H.J. Bestmann, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 609, 651, 850; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 583, 645, 830.
- 9 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1032.
- 10 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3448.
- 11 R.B. King, K.H. Pannell, C.A. Eggers und L.W. Houk, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2353.
- 12 W. Malisch, 6th Intern. Conf. on Organometal. Chem., Amherst, Mass., 1973, Abstr. of pap. S. 20.

*Die folgenden IVB Element-Übergangsmetallkomplex/Ylid-Kombinationen zeigen keinerlei

Reaktionstendenz: $\text{Fe-Sn}/(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$; $\text{Fe-Si}/(\text{CH}_3)_2\text{S}=\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ $/(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$;

W-Si, Mo-Si, Fe-Si, Fe-Sn/ $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$.