

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

VII* . VINYLSILYL-METALLKOMPLEXE

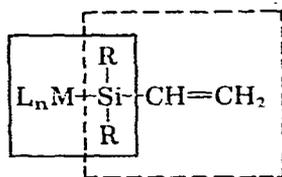
W. MALISCH und P. PANSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Oktober 1973)

Unter den Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetall-Kohlenstoff σ -Bindungen stellen die Allylderivate auf Grund ihres teilweise überraschenden Reaktionsverhaltens eine Besonderheit dar. Als typisch erscheinen in diesem Zusammenhang die pyrolytische bzw. photolytische σ -Allyl \rightarrow π -Allyl-Umwandlung sowie die säureinduzierte Überführung der σ -Allyl in kationische π -Olefinkomplexe [2].

Vergleichbare Struktureinheiten mit Silicium als direktem Bindungspartner des Übergangsmetallatoms:

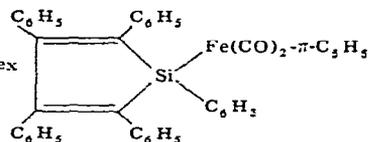


sind dagegen in Ermangelung geeigneter Syntheseverfahren bisher nur in einem einzigen Fall verifiziert [3, 4]**, die Eigenschaften derartiger Systeme demzufolge nahezu unbekannt.

Diese Komplexe, die in sich sowohl die Strukturelemente einer Übergangsmetall-Siliciumverbindung als auch die eines Vinylsilans vereinigen (vgl. vorstehendes Formelbild), können nun nach einer von uns bereits zur Darstellung

*VI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

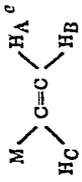
** Der hier betrachteten Substanzklasse kann ebenfalls der Komplex



zugerechnet werden [4].

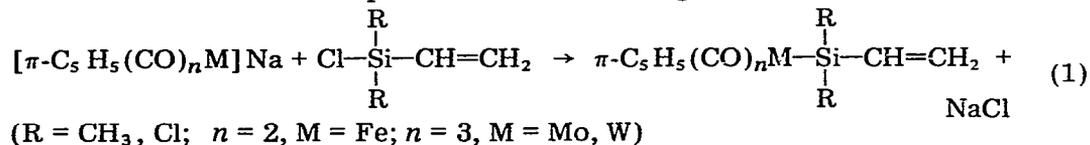
TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER VINYLIDYLKOMPLEXE I-VI UND IHRER FLUORIERUNGSPRODUKTE VII-XI

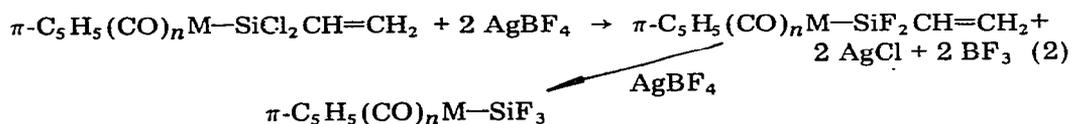
Komplex ^a	Nr	Fp (°C) ^b	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^c	¹ H-NMR (Hz) ^d					
					$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}_A)$	$\delta(\text{H}_B)$	$\delta(\text{H}_C)$
Cp(CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	I	-4 bis -6	2001, 1948		284	28.5	340.7	352.6	387.0
Cp(CO) ₂ FeSiCl ₁ CH=CH ₂	II	48-50	2028, 1984, 1976		302.5		362.8	363.7	394.0
Cp(CO) ₂ MoSi(CH ₃) ₂ CH=CH ₂ (Zers.)	III		2010, 1929, 1904		242	3.2	301.2	318.6	357.0
Cp(CO) ₃ MoSiCl ₁ CH=CH ₂	IV	83-86	2030, 1964, 1939		336.5		366.3	369.4	393.7
Cp(CO) ₃ WSi(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	V	53-55	2004, 1922, 1899		231.5	1.2	290.7	307.7	348.8
Cp(CO) ₃ WSiCl ₁ CH=CH ₂	VI	99-101	2026, 1954, 1932		343		365.3	365.8	389.4
					¹⁹ F-NMR (ppm) ^f				
					¹ H-NMR ^d				
					$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$				
Cp(CO) ₂ FeSiF ₂ CH=CH ₂	VII	14-16	2026, 1972, 1966		302.5	368.5		+97.7	
Cp(CO) ₃ WSiF ₂ CH=CH ₂	VIII	67-69	2021, 1942, 1929		341.5	373.0		+101.35	
Cp(CO) ₃ MoSiF ₃ {10}	IX	142-143	2040, 1975, 1952		339			+83.2	
Cp(CO) ₃ WSiF ₃	X	151-152	2036, 1965, 1946		350			+83.2	
Cp(CO) ₃ CrSiF ₃	XI	146-148	2030, 1969, 1945		308			+83.7	

^a In allen Fällen wurden zufriedenstellende, analytische Daten erhalten, die molekulare Zusammensetzung ist massenspektroskopisch gesichert. Herrn Dipl. Chem. N. Pelz danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. ^b Cu-Block, geschlossene Kapillare. ^c in Cyclohexan. ^d Lösungsmittel CDCl₃, ausser für I und V (C₆D₆), TMS extern, negatives Vorzeichen für alle Verschiebungen; (60 MHz). ^e Die Zuordnung der Werte erfolgte durch Vergleich mit den theoretisch berechneten Spektren von II ($\nu_{\text{AC}} + 19.97$; $\nu_{\text{BC}} + 13.55$; $\nu_{\text{AB}} + 2.87$) und anderen Vinylsilanen [12]. ^f CDCl₃; CFCI₃ extern.

zahlreicher Komplexe der Übergangsmetallatome Cr, Mo, W und Fe [5-7] verwandten Methode in ansprechenden Ausbeuten gewonnen werden.



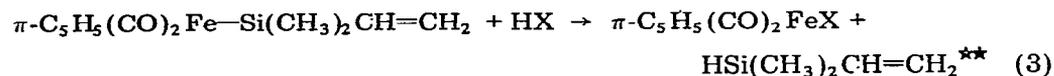
Weitere interessante Homologe dieses Typs lassen sich ausgehend von den Chlorverbindungen mit AgBF₄ [8] synthetisieren, wenn der Austausch bei niederen Temperaturen und hoher Verdünnung vorgenommen wird. Drastischere Bedingungen führen zu einer zusätzlichen Vinylgruppeneliminierung unter Bildung perfluorierter Si-Komplexe, die ebenso durch vollständigen Cl/F- bzw. kombinierten Cl/F- und H/F-Austausch erhältlich sind [9].



Die orangegelben (Fe) bzw. hellgelben (Mo, W) kristallinen Produkte zeigen eine im Vergleich zu den methylenanalogen Vertretern verminderte Stabilität bei thermischer und solvolytischer Beanspruchung*. Eine hieraus ableitbare gegenseitige Beeinflussung der metallischen Gruppierung und olefinischen Einheit über das Siliciumatom hinweg drückt sich zwar in den spektroskopischen Daten aus ($\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}=\text{C})$) ist danach allerdings nur gering.

Zur Klärung der Frage eines allylanalogen Verhaltens der Einheit M-SiR₂-CH=CH₂ wurden die dargestellten Komplexe mit verschiedenen Protonensäuren zur Umsetzung gebracht.

Im Gegensatz zu anderen Autoren [3], konnten wir sowohl in reiner Säure als auch verdünnteren Medien Reaktion unter Lösen der funktionellen Bindung beobachten. Sie resultiert jedoch für I entgegen der für M-Si-Komplexe und die methylierten Vertreter üblichen Produktbildung [11] in einer Übertragung des Säureanions auf das metallische Zentrum.



(X = F, Cl, Br, I, CF₃COO, CCl₃COO)

Die "Umpolung" der Säureaddition beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine olefinische Einheit gilt für alle bisher untersuchten Säuren und erweist sich in einigen Fällen als synthetisch brauchbar.

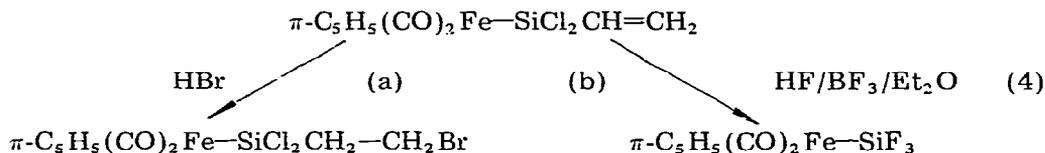
* Als Zerfallsprodukte lassen sich für M = Mo wie bei den Alkylsilyl- [1] und Alkyldisilylkomplexen [7] [Cp(CO)₃Mo]₂ und das der Silvinheit korrespondierende Siloxan [CH₂=CH(CH₃)₂Si]O isolieren.

** Daneben finden sich Silane, die sich von dieser Spezies durch H/Cl-Austausch- und CH₂=CH-Eliminierungsprozesse ableiten.

Komplex	Fp [°C]	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (Hz)	$^{19}\text{F-NMR}$ (ppm)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeF}$	ab 98 Zers.	2047,2000 (Aceton)	-345 (DMSO- d_6)	+148.24 (Aceton)
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeOCCCl}_3$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	92-94	2055,2012 (CHCl_3)	-308.5 (CDCl_3)	

Dieses erste Beispiel einer inversen Säurespaltung von d^1 - d^6 Metall-Silyl-komplexen der 1. und 2. Reihe lässt sich in seinem Ablauf am besten über eine Vierzentrenreaktion verstehen. Hierbei fungiert das IVB Element infolge des Einflusses der Vinylgruppe (M_D) offenbar als Ort der Protonierung. Eine Spaltung in gewohnter Weise mit nachfolgendem H/X-Austausch am Metallatom kann den experimentellen Befunden zufolge ebenso eindeutig ausgeschlossen werden, wie Mechanismen, die eine Aufhebung des π -Systems beinhalten.

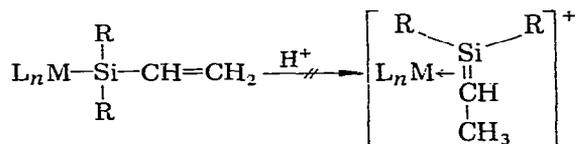
Voraussetzung für eine Reaktion nach (a) ist allerdings eine genügende Labilität der Metall-Siliciumbindung. Dementsprechend werden bei den stabileren Komplexen für Vinylsilane charakteristische Vorgänge wie Addition (Anti-Markownikow) (a) und Substitution (b) vorrangig.



Mit Nucleophilen hoher Aktivität lässt sich eine Spaltung der Metall-Metalloid-Einheit entweder direkt (Ylide) oder nach primärer Addition an der Vinylgruppierung (LiCH_3) erzielen.

Auch bei diesen Reaktionen finden sich für den Verbindungstyp $\text{M-Si-C}_{\text{vinyl}}$ neben einem für M-Si -Komplexe und Vinylsilane typischen Verhalten keinerlei Anhaltspunkte einer den C-Allyl -Komplexen vergleichbaren Reaktivität.

Die Einbeziehung des Si-Atoms in ein Mehrfachbindungssystem, z.B. ist



demnach bei den hier betrachteten Struktureinheiten ebensowenig verifizierbar wie in zahlreichen anderen Fällen.

Über photochemische Prozesse dieser Komplexe werden wir in Kürze berichten.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

References

- 1 W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, Advan. Organometal. Chem., 2 (1964) 325.
- 3 R.J.P. Corriu und W.E. Douglas, J. Organometal. Chem., 51 (1973) C3.
- 4 M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 6011.
- 5 W. Malisch, H. Schmidbaur und M. Kuhn, Angew. Chem., 84 (1972) 538; Angew. Chem. Intern. Edit., 11 (1972) 516.
- 6 W. Malisch, Angew. Chem., 85 (1973) 228; Angew. Chem. Intern. Edit., 12 (1973) 235.
- 7 W. Malisch, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C28.
- 8 T.J. Marks und A.M. Seyam, J. Organometal. Chem., 31 (1971) C62.
- 9 W. Malisch, VI. Intern. Conf. Organometal. Chem., Amherst, 1973, Abstr. Papers, S. 20.
- 10 M.E. Redwood, B.E. Reichert, R.R. Schrieke und B.O. West, Aust. J. Chem., 26 (1973) 247.
- 11 M.A. Nasta und A.G. MacDiarmid, J. Organometal. Chem., 18 (1969) P11 und eigene Untersuchungen.
- 12 R.T. Hobgood, J.H. Goldstein und G.S. Reddy, J. Chem. Phys., 34 (1961) 238.