

*Journal of Organometallic Chemistry*, 128 (1977) 57–62  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## EINE EINFACHE SYNTHESE UND EINIGE REAKTIONEN VON 1-R-1-R'-2,3,4,5-TETRAPHENYL-1-SILA- UND -1-GERMACYCLOPENTADIEN-EISENTRICARBONYLEN

PETER JUTZI und ALFONS KARL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. August 1976)

### Summary

By photochemical reaction of iron pentacarbonyl with 1-R-1-R'-2,3,4,5-tetraphenyl-1-sila- and -1-germacyclopentadienes, we have prepared the corresponding diene-iron tricarbonyl complexes. The advantage of this synthetic method lies in the high yields and in the very mild reaction conditions. Some substitution reactions at germanium in the germacyclopentadiene complexes are described which demonstrate the enhanced reactivity of the germanium-carbon bonds.

### Zusammenfassung

Durch photochemische Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit 1-R-1-R'-2,3,4,5-Tetraphenyl-1-sila- bzw. -1-germacyclopentadienen haben wir die entsprechenden Dien-eisentricarbonyl-Komplexe dargestellt. Der Vorteil dieses Syntheseverfahrens liegt in den hohen Ausbeuten und in den sehr milden Reaktionsbedingungen. Einige Substitutionsreaktionen am Germanium in den Germacyclopentadienkomplexen werden beschrieben. Sie demonstrieren die gesteigerte Reaktivität der Germanium-Kohlenstoff-Bindungen.

---

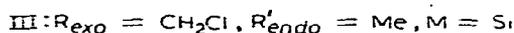
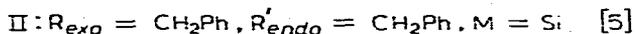
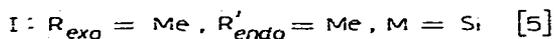
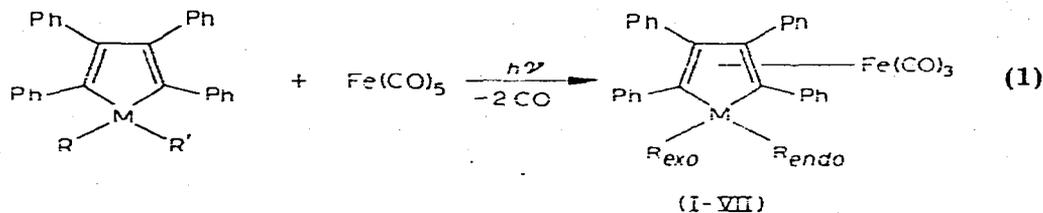
Sila- und Germacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexe sind für uns in zweifacher Hinsicht von Bedeutung: einmal wollen wir die Möglichkeit der Überführung in  $h^5$ -Sila- bzw.  $h^5$ -Germacyclopentadienyl-Species mit komplex- und resonanzstabilisierter Silicium-Kohlenstoff- bzw. Germanium-Kohlenstoff ( $p-p$ ) $\pi$ -Bindung [1] überprüfen, zum anderen interessieren uns diese Verbindungen im Rahmen unserer Untersuchungen von Systemen mit reaktiver Silicium- bzw. Germanium-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung [2,3,4].

Aus der Verbindungsklasse der Silacyclopentadien-Metallkomplexe sind in den letzten Jahren bereits einige Vertreter publiziert worden [5–8]; die Synthesen erfolgten meist unter recht energischen Reaktionsbedingungen. Interessante

Substitutionsreaktionen an Silacyclopentadien-eisentricarbonylen wurden kürzlich von Sakurai [9] beschrieben. Wir berichten hier über eine einfache und ergebigste Synthesemethode für 1-R-1-R'-2,3,4,5-Tetraphenyl-1-sila- bzw. 1-germacyclopentadien-eisentricarbonyle und über einige Reaktionen an den erstmals dargestellten Germaniumverbindungen.

### Darstellung

Bei der in Benzol bei Raumtemperatur durchgeführten photochemischen Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit entsprechenden Sila- bzw. Germacyclopentadienen entstehen die gewünschten Sila- bzw. Germacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexe in quantitativer Ausbeute. Zur Demonstration der Anwendungsbreite dieses Syntheseverfahrens haben wir bisher die Komplexe I–VII dargestellt (Gl. 1).



Der Reaktionsverlauf lässt sich sehr leicht  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Die Verbindungen I–VII fallen nach Umkristallisation aus n-Hexan/Cyclohexan als orangegelbe ( $R = R'$ ) bzw. gelbe ( $R \neq R'$ ) Kristalle an, die sich mit Ausnahme von IV als luftstabil erweisen. Der Vorteil dieses photochemischen Verfahrens liegt in den hohen Ausbeuten sowie in den sehr schonenden Reaktionsbedingungen, die auch die Synthese von Komplexen mit Silicium- und Germaniumatomen ermöglichen, die funktionelle Gruppen tragen.

Die Komplexe IVa und IVb treten bei der Synthese als Isomerengemisch (~20% IVa) auf und konnten bisher nicht getrennt werden. Die den Komplexen III, IV und V zugrundeliegenden Diensysteme sind bereits in der Literatur beschrieben [10–12], die zur Synthese von VI und VII benötigten Germacyclo-

TABELLE 1  
SCHMELZPUNKTE,  $^1\text{H-NMR}$ -<sup>a</sup> UND IR-DATEN <sup>b</sup> DER KOMPLEXE I–X

Verbindung	Schmp. (°C)	$\delta$ ( <i>exo</i> -H)	$\delta$ ( <i>endo</i> -H)	$\delta$ (aromat.-H)	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{M-Cl})$
I	173	0.27 S	0.80 S	6.47–7.02 M	2030s, 1975s, 1968s	—
II	214	1.81 S	3.07 S	6.29–7.04 M	2030s, 1975s	—
III	179	2.72 S	0.84 S	6.54–7.14 M	2030s, 1975s	—
IVa	183 <sup>c</sup>	0.66 S	—	6.54–7.20 M	2035s, 1990m	450w
IVb		—	1.14 S		2035s, 1980s	465w
V	178	0.45 S	0.96 S	6.46–7.03 M	2030s, 1975s, 1968s	—
VI	201	1.97 S	3.17 S	6.33–7.02 M	2030s, 1970s	—
VII	179	2.97 S	1.04 S	6.52–7.20 M	2030s, 1970s	—
VIII	171	—	1.40 S	6.53–7.14 M	2035s, 1980s	355s
IX	161	—	3.32 S	6.34–7.09 M	2035s, 1980s	349w
X	176	6.6 <sup>d</sup>	1.01 D	6.38–7.01 M	2035s, 1975s, 1967s	—

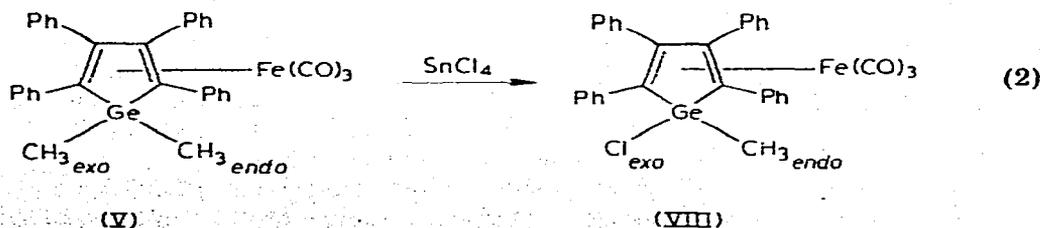
<sup>a</sup> In  $\text{CS}_2$  Verschiebung in ppm von TMS. <sup>b</sup> Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$  gemessen in Cyclohexan;  $\nu(\text{M-Cl})$  gemessen als KBr-Pressling. <sup>c</sup> Mischschmelzpunkt. <sup>d</sup> Indor-Spektrum.

pentadiene XI und XII wurden von uns in Analogie zu bekannten Verfahren dargestellt (siehe Experimentaltteil).

Die Zuordnung der *exo*- bzw. *endo*-ständigen Substituenten am Silicium bzw. Germanium erfolgte anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Tabelle 1) und mit Hilfe von Vergleichsdaten ähnlicher Metall–Dien-Komplexe [7,8]. Danach ist das Signal bei höherem Feld jeweils den Protonen aus *exo*-ständigen Liganden zuzuordnen. In den IR-Spektren findet man die für Tricarbonylisen-Komplexe typischen Banden im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 1). In den Massenspektren (70 eV) erscheint bei allen Verbindungen der Molekülpeak; charakteristische Fragmentierungsprozesse sind in der sukzessiven Abspaltung von CO zu sehen; als weitere Fragmente erscheinen bei allen Komplexen  $\text{PhCC}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CPh}$  ( $m/e$  356) und  $\text{PhCCPh}$  ( $m/e$  178).

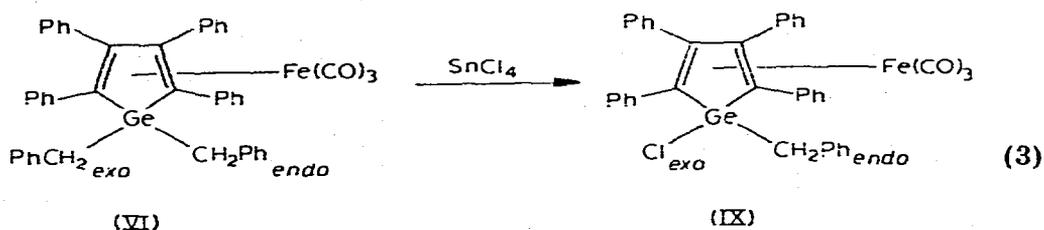
## Reaktionen

In den Komplexen V und VI erweisen sich die  $\sigma$ -Bindungen zwischen dem Germaniumatom und den Liganden als äusserst reaktiv. So lässt sich in V die *exo*-ständige Methylgruppe sehr leicht durch ein Chloratom ersetzen, wenn man V bei Raumtemperatur mit Zinntetrachlorid umsetzt; hierbei entsteht in hoher Ausbeute der Komplex VIII (Gl. 2).



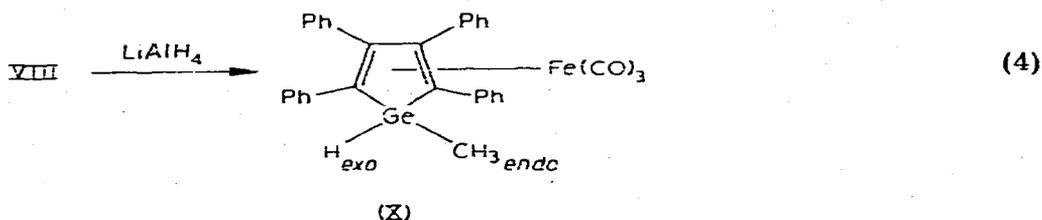
Eine ähnliche Reaktivität beobachteten wir bei VI; hier kann die *exo*-ständige

Benzylgruppe mit Zinntetrachlorid gegen ein Chloratom ausgetauscht werden, wobei der Komplex IX entsteht (Gl. 3).



Bei der Umsetzung von VII mit Zinntetrachlorid beobachteten wir dagegen auch nach mehrstündigem Erwärmen auf 60°C keine Reaktion.

Verbindung VIII kann mit Lithiumaluminiumhydrid in einen Komplex X mit *exo*-ständiger Ge-H-Bindung überführt werden (Gl. 4).



Verbindung X erweist sich als thermisch recht stabil (Zers. P. 180°C, DTA, im Gegensatz zum Kohlenstoff-Analogen, dem Cyclopentadienyleisentricarbonyl, das sich thermisch zu dem Zweikernkomplex  $[h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  zersetzt [13]. Der Komplex X setzt sich wie erwartet mit Tetrachlorkohlenstoff zum Komplex VIII um, was wir  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen haben.

Die Verbindungen VIII, IX und X fallen nach Umkristallisation in Form gelber Kristalle an; VIII und IX erweisen sich als luftstabil, während X vor allem in Lösung durch Luftsauerstoff zersetzt wird. Die physikalischen Daten der Komplexe VIII, IX und X sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zuordnung des *exo*- bzw. *endo*-ständigen Substituenten erfolgte wiederum anhand von  $^1\text{H-NMR}$ -Kriterien. Weitere Untersuchungen zur Reaktivität dieser Germacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexe sind im Gange.

### Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T60 (60 MHz); IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, Massenspektren: Varian MAT, SM 1-BH; Differentialthermoanalysen: Modell 990 Du Pont; C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Mol-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt.

Für die analytische Daten von den Verbindungen: 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien-eisentricarbonyl (I), 1,1-Dibenzyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien-eisentricarbonyl (II), 1-Methyl-1-chlormethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien-eisentricarbonyl (III), 1-Chlor-1-methyl-2,3,4,5-

TABELLE 2

## ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I–VII

Verbindung	Summenformel	Ausbeute (%)	Mol.Gew. (Gef. (ber.))	Analysen (Gef. (ber.)) (%)	
				C	H
I	$C_{33}H_{26}FeO_3Si$	94	554 (554.51)	71.45 (71.48)	5.01 (4.73)
II	$C_{45}H_{34}FeO_3Si$	82	706 (706.70)	76.17 (76.48)	5.06 (4.85)
III	$C_{33}H_{25}ClFeO_3Si$	77	588 (588.95)	67.06 (67.30)	4.43 (4.28)
IV	$C_{32}H_{23}ClFeO_3Si$	85	574 (574.92)	66.70 (66.85)	4.33 (4.03)
V	$C_{33}H_{26}FeGeO_3$	96	600 (599.01)	66.24 (68.17)	4.55 (4.38)
VI	$C_{45}H_{34}FeGeO_3$	78	752 (751.20)	71.33 (71.95)	4.66 (4.56)
VII	$C_{33}H_{25}ClFeGeO_3$	81	634 (633.45)	62.52 (62.57)	4.06 (3.98)

tetraphenyl-1-silacyclopentadien-eisentricarbonyl (IV), 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (V), 1,1-Dibenzyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (VI) und 1-Methyl-1-chlor-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (VII), siehe Tabelle 2.

Allgemeine Vorschrift: 2.00 g der entsprechenden Sila- und Germacyclopentadiene und 2–3 ml Eisenpentacarbonyl werden in 150 ml Benzol in einer Tauchlampenapparatur aus Duran-Glas mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPk 125 W) 72 bis 100 Std. bestrahlt, wobei das Eisenpentacarbonyl während der Bestrahlung in kleinen Mengen zugegeben wird. Der Reaktionsverlauf wird  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Komplexbildung der Diene wird eventuell entstandenes  $Fe_2(CO)_9$  abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan/Cyclohexan umkristallisiert.

*1-Chlor-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (VIII)*

Zu einer Lösung von 2.00 g (3.23 mMol) V in 30 ml Benzol werden unter Rühren 1.50 ml (3.34 g; 12.80 mMol) Zinntetrachlorid in 10 ml Benzol zugegeben. Anschliessend lässt man noch 15 Min. rühren, zieht dann das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan/Cyclohexan um. Verb. VIII: Schmp.  $171^\circ C$ ; Ausbeute: 1.95 g (94%). Gef.: C, 61.55; H, 3.81. Mol. Gew. 620.  $C_{32}H_{23}FeGeO_3$  ber.: C, 62.05; H, 3.74%. Mol. Gew. 619.43.

*1-Benzyl-1-chlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (IX)*

Zu einer Lösung von 0.70 g (0.93 mMol) VI in 20 ml Benzol werden unter Rühren 1.00 ml (2.23 g; 8.56 mMol) Zinntetrachlorid zugegeben. Nach 12 Std. Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Verb. IX: Schmp.  $161^\circ C$ ; Ausbeute: 0.60 g (93%). Gef.: C, 65.12; H, 4.09, Mol. Gew. 696.  $C_{38}H_{27}ClFeGeO_3$  ber.: C, 65.62; H, 3.91%, Mol. Gew. 695.58.

*1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-eisentricarbonyl (X)*

3.00 g (4.84 mMol) VIII und 0.70 g (18 mMol)  $LiAlH_4$  werden in 200 ml Diäthyläther bei  $-78^\circ C$  5 Stunden gerührt. Danach wird das überschüssige  $LiAlH_4$

mit 10 ml H<sub>2</sub>O zerstört, etwas wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und die Ätherphase abgetrennt. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Verb. X: Schmp. 176° C; Ausbeute: 2.70 g (95%). Gef.: C, 65.27; H, 4.36. Mol. Gew. 558 (M<sup>+</sup>-CO). C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>FeGeO<sub>3</sub>, ber.: C, 65.70; H, 4.14%, Mol. Masse 584.98.

#### *1,1-Dibenzyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (XI)*

Zu einer Lösung von 15.0 g (30 mMol) 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien [11] in 100 ml Diäthyläther werden langsam 66 mMol Benzylmagnesiumchlorid in 100 ml Diäthyläther zugetropft. Man rührt 3 Tage, setzt den überschüssigen Grignard mit Eiswasser und 1 N HCl, nimmt die organische Phase in Diäthyläther auf und trocknet diese über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Verb. XI: gelbgrün, Schmp. 153° C; Ausbeute: 14.5 g (79%). Gef.: C, 82.93; H, 5.89. Mol. Gew. 612. C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>Ge ber.: C, 82.52; H, 5.61%, Mol. Gew. 611.33. <sup>1</sup>H-NMR (in CCl<sub>4</sub>, TMS) δ(CH<sub>2</sub>) 2.74 ppm; δ(aromat.-H) 6.24–6.53 und 6.57–7.00 ppm.

#### *1-Methyl-1-chlormethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (XII)*

Zu einer Lösung von 25.0 g (120 mMol) Chlormethylmethyldichlorgerman in 800 ml Diäthyläther tropft man unter Rühren eine Suspension von 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien in 500 ml Diäthyläther. Anschliessend rührt man noch zwei Stunden, zieht dann das Lösungsmittel vollständig ab und extrahiert den Rückstand mit Pentan. Das aus Pentan ausfallende XII wird abfiltriert und durch Umkristallisation aus Petroläther 50/70 unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt. Verb. XII: gelb, Schmp. 160° C; Ausbeute: 37.7 g (64%). Gef.: C, 73.30; H, 5.38; Cl, 6.8 (nach Volhard); Mol. Gew. 485 (kryoskop. in Benzol. C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>ClGe ber.: C, 73.01; H, 5.11; Cl, 7.18%, Mol. Gew. 493.58. <sup>1</sup>H-NMR (in CCl<sub>4</sub>, TMS): δ(CH<sub>3</sub>) 0.80 ppm; δ(CH<sub>2</sub>Cl) 3.23 ppm; δ(aromat.-H) 6.40–7.10 ppm.

#### Dank

Wir danken Herrn Dr. N. Pelz für die Anfertigung der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- 1 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 269.
- 2 P. Jutzi und O. Lorey, *J. Organometal. Chem.*, **104** (1976) 153, dort weitere Zitate.
- 3 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1228.
- 4 P. Jutzi und A. Seufert, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 333.
- 5 J.C. Brunet, B. Resibols und J. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 3424.
- 6 J.C. Brunet, J. Bertrand und C. Lesenne, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) C8.
- 7 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 167.
- 8 H. Sakurai und J. Hayashi, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) C10.
- 9 H. Sakurai, J. Hayashi und T. Kobayashi, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 303.
- 10 K. Rühlmann und V. Hagen, *Z. Chem.*, **9** (1969) 309.
- 11 M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6011.
- 12 N.K. Hota und C.J. Willis, *J. Organometal. Chem.*, **15** (1968) 89; siehe auch: J.G. Zavistoski und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6612.
- 13 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1** (1955) 165.