

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 4*R*-1-SILACYCLOHEXADIEN-2,4-EISENTRICARBONYLEN

G. MÄRKL *, C. SOPER, P. HOFMEISTER und H. BAIER

Chemisches Institut der Universität Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1979)

Summary

1,1-Dialkyl-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-dienes as well as 1,1-diaryl-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-dienes (R = cyclo-C₆H₁₁, C(CH₃)₃, C₆H₅) react with Fe(CO)₅ at 150–170°C to give Fe(CO)₃ complexes. By the same method also the corresponding complexes of 1-silacyclohexa-2,4-dienes with functional groups at the silicon atom can be prepared. The 1-methyl-1-methoxy(-isopropoxy-, -chloro-)-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dienes react with Fe(CO)₅ at 180°C and form mixtures of diastereotopic *endo/exo*-Fe(CO)₃ complexes.

1-Methyl-1,6-dichloro-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-diene reacts with Fe(CO)₅ by reductive dimerisation at the 6-position to give the 6,6'-linked 1-methyl-1-chloro-1-silacyclohexa-2,4-diene dimer, which forms a mono-Fe(CO)₃ complex. The 90 MHz ¹H NMR, ¹³C NMR, IR and mass spectra are discussed.

Zusammenfassung

1,1-Dialkyl-4*R*-silacyclohexa-2,4-diene wie auch 1,1-Diaryl-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-diene (R = cyclo-C₆H₁₁, C(CH₃)₃, C₆H₅) reagieren mit Fe(CO)₅ bei 150–170°C zu Fe(CO)₃-Komplexen.

Nach der gleichen Methode können auch die entsprechenden Komplexe von 1-Silacyclohexa-2,4-dienen mit funktionellen Gruppen am Silicium dargestellt werden. Die 1-Methyl-1-methoxy(-isopropoxy-, -chlor)-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-diene reagieren mit Fe(CO)₅ bei 180°C zu den Gemischen diastereotoper *endo/exo*-Fe(CO)₃-Komplexe. 1-Methyl-1,6-dichlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien reagiert mit Fe(CO)₅ unter reduktiver Dimerisierung in 6-Stellung zu dem 6,6'-verknüpften dimeren 1-Methyl-1-chlor-1-silacyclohexa-2,4-dien, das einen Mono-Fe(CO)₃-Komplex bildet.

Die 90 MHz ¹H-NMR-, die ¹³C-NMR-, die IR- und Massenspektren werden diskutiert.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Übergangsmetall- π -Komplexe von Silacyclopentadienen dargestellt. Bertrand und Mitarbeiter [1] synthetisierten 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexe durch Umsetzung der Silacyclopentadiene mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 150–170°C, Jutzi [2] beschreibt den photochemischen Zugang zu diesen Komplexen, Fink [3] synthetisiert einige Kobalt- und Eisencarbonylkomplexe des 2,5-Diphenylsilacyclopentadiens und Sakurai [4] gelingt erstmals die Darstellung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe von 2,3,4,6-Tetraphenyl-1-silacyclopentadienen mit funktionellen Gruppen am Silizium durch Substitutionsreaktionen am 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex.

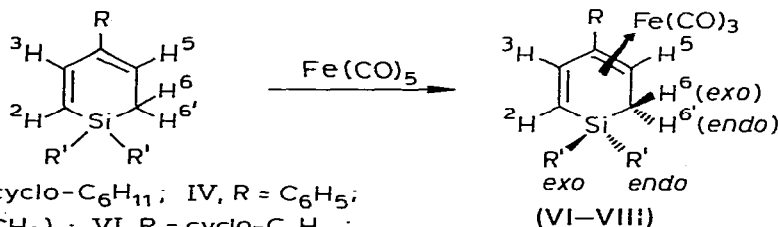
Im Gegensatz hierzu ist bislang von den 1-Silacyclohexa-2,4-dienen nur der von Fink dargestellte Eisentricarbonylkomplex des 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-diens [5] bekannt. Die geringe Kenntnis dieser Klasse von Übergangsmetallkomplexen ist dem bislang relativ schwierigen Zugang zu den 1-Silacyclohexa-2,4-dienen [6] zuzuschreiben.

Ausgehend von den aus den 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3*R*-3-methoxypenta-1,4-dienen (I) durch Umsetzung mit Dichlorsilanen gut zugänglichen 1-Sila-4*R*-4-methoxy-cyclohexa-2,5-dienen (II) sind inzwischen die 4*R*-1-Silacyclohexa-2,4-diene mit dem konjugierten Diensystem gut zugänglich [7].

Wir beschreiben hier die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe der 4*R*-1-Silacyclohexadiene-2,4 III–V mit Alkyl- und Arylsubstituenten sowie mit funktionellen Gruppen am Silizium.

1,1-Dialkyl- und 1,1-Diaryl-4*R*-1-Silacyclohexa-2,4-dien-eisentricarbonyle

Die Eisentricarbonylkomplexe der 1,1-Dialkyl(-Diaryl)-4*R*-silacyclohexa-2,4-diene sind analog denen der Silacyclopentadiene durch Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhältlich.



(III, $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; IV, $R = \text{C}_6\text{H}_5$;
V, $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; VI, $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$;
VII, $R = \text{C}_6\text{H}_5$; VIII, $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
a, $R' = \text{CH}_3$; b, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$).

Die 1,1-Dimethyl-4*R*-1-silacyclohexadiene (IIIa–Va, $R' = \text{CH}_3$) werden in konzentrierter benzolischer Lösung mit überschüssigem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im evakuierten Bombenrohr 15–20 h auf 150–170°C erhitzt. Aus den dunkel gefärbten Reaktionslösungen kann man die Komplexe VIa–VIIIa durch Hochvakuumdestillation im rotierenden Kugelrohr in 35–50%iger Ausbeute als viskose, gelbe Öle isolieren.

Die 1,1-Diphenyl-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-dien-Komplexe VIb–VIIIb sind wie die Methylkomplexe aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf thermischen Wege zugänglich. Nach der Reinigung der z.T. bereits kristallin anfallenden Rohprodukte durch Chroma-

tographie (unter Reinststickstoff) an Kieselgel/Benzol erhält man sie als zitronengelbe, kristalline, an der Luft relativ beständige Produkte in 44–62%iger Ausbeute.

In Tab. 1 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VI–VIII zusammengestellt, gleichzeitig wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nicht komplexgebundenen 1-Silacyclohexa-2,4-diene (III–V) zum Vergleich mitaufgenommen.

Die Ringprotonen von VI–VIII (H^6 , $\text{H}^{6'}$, H^5 , H^3 , H^2) sind ABMX-Systeme. Die Protonen der enantiotopen CH_2 -Gruppe (H^6 , $\text{H}^{6'}$) sind magnetisch nicht äquivalent und stellen ein AB-System dar. Die Zuordnung des *exo*-ständigen H^6 zu dem bei hohem Feld liegenden Teil des AB-Spektrums wurde in Anlehnung an die chemische Verschiebung von *exo*- und *endo*- SiCH_3 (siehe unten) vorgenommen und bedarf noch der Bestätigung. Durch unterschiedliche Kopplung von H^6 und $\text{H}^{6'}$ mit H^5 (z.B. VIIa, $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 3.30 Hz; $J(\text{H}^5, \text{H}^{6'})$ 5.20 Hz) erfährt jedes Signal des AB-Spektrums eine nochmalige Aufspaltung zu einem Dublett.

Die Signale der terminalen Protonen H^2 , H^5 des Diensystems in VI–VIII erfahren analog den offenkettigen und alicyclischen Dien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen eine starke Hochfeldverschiebung in den Bereich aliphatischer Protonen, die nach Gutowsky [13] auf einen pseudo- sp^3 -Charakter der terminalen C-Atome durch Wechselwirkung des Dien-LUMO's mit dem Eisen- d_{yz} -Orbital zurückzuführen ist.

Während die δ -Werte von H^5 in VI–VIII (δ 3.10–3.72 ppm; $\Delta\delta$ gegenüber III–V 2.30–2.60 ppm, siehe Tab. 1) etwa in dem für alicyclische Dien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe beobachteten Bereich von 2.70–3.40 ppm [8] liegen, werden die Signale von H^2 extrem stark zu hohem Feld verschoben (δ 1.56–1.95 ppm, $\Delta\delta$ gegenüber III–V = 4.10–4.32 ppm, siehe Tab. 1) und liegen im Bereich des Butadien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes ($\delta(\text{H}_{\text{syn}})$ 1.46 ppm [9]).

Die Hochfeldverschiebung von H^3 (δ 5.59–6.21 ppm), dem zentralen Proton des Diensystems, ist gegenüber den Dienen III–V ($\Delta\delta$ 0.69–1.27 ppm) deutlich geringer; die H^3 -Signale liegen umgekehrt bei tieferem Feld als bei den alicyclischen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen (4.60–5.40 ppm), Ursache hierfür sind Substituenteneffekte von R in 4-Stellung.

In Figur 1 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) von IVa und VIa einander gegenübergestellt. Figur 2 zeigt das nach LAOCOON-LAME [10] gerechnete $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIIb und das experimentell beobachtete Spektrum (90 MHz).

In den 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien-Komplexen VIa–VIIIa ist jeweils ein Methylsignal deutlich zu hohem Feld verschoben (δ –0.04 bis –0.69 ppm gegenüber 0.16 bis 0.23 ppm).

Nach $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an Silacyclopentadien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen, die durch eine Röntgenstrukturanalyse am Cyclopentadienyl(1-methyl-1,2,5-triphenyl-1-silacyclopentadien)cobalt(I) [11] erhärtet wurden, ist das bei höherem Feld liegende Signal der zu $\text{Fe}(\text{CO})_3$ *exo*-ständigen CH_3 -Gruppe zuzuordnen. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Protonen von *exo*- und *endo*- CH_3 beträgt 0.20–0.32 ppm (siehe Tab. 1).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenylsilacyclopentadien $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe werden die SiCH_3 -Signale ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3, \textit{exo})$ 0.25 ppm, $\delta(\text{Si}-\text{CH}_3, \textit{endo})$ = 0.70–0.80 ppm) gegenüber denen in VIa–VIIIa um

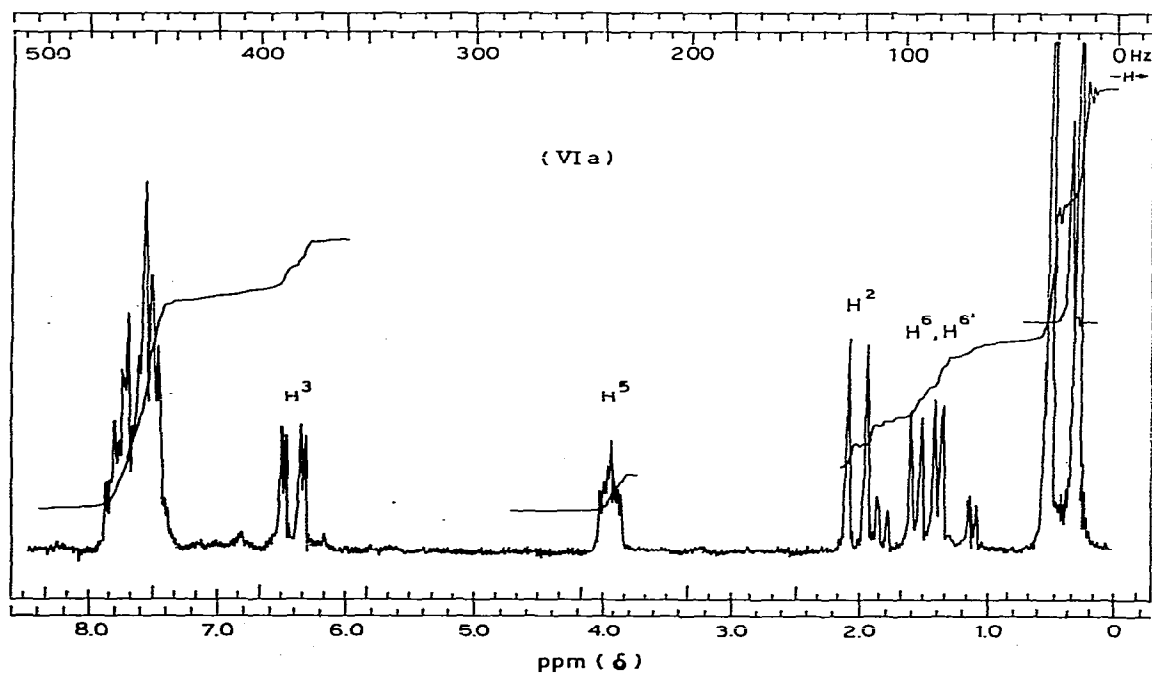
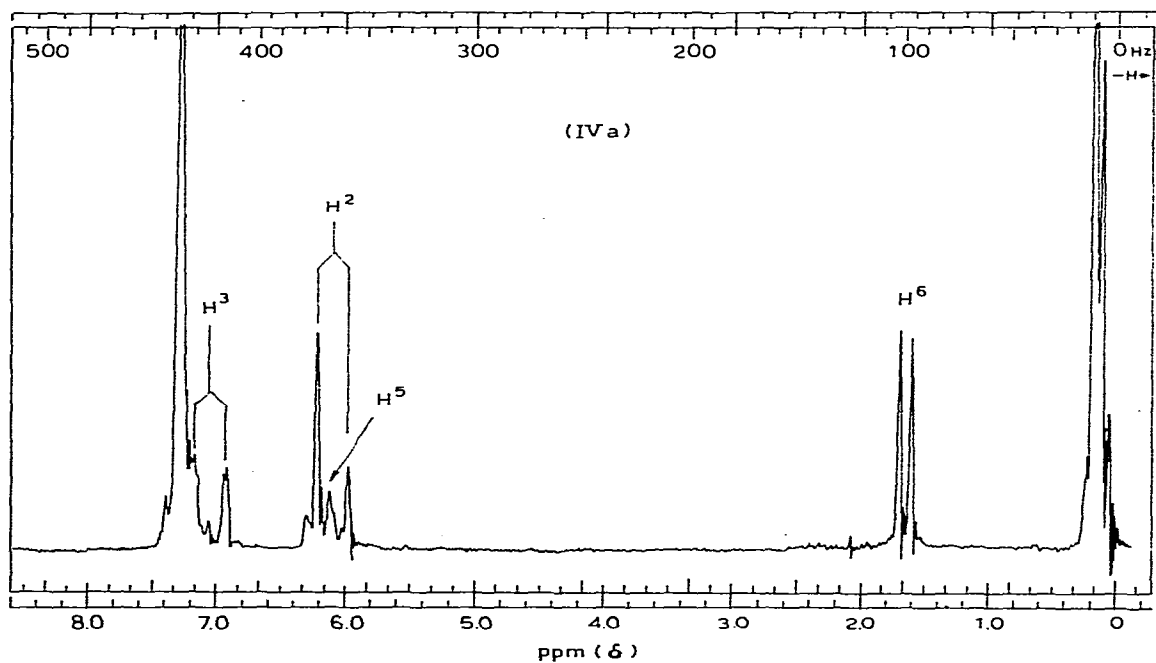
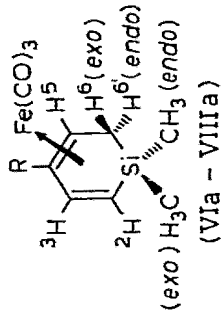
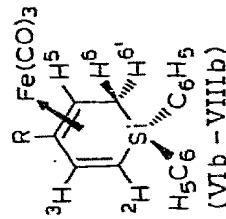


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) von IVa und VIa.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN (Bruker 90 MHz, CCl₄, TMS (int. Standard, δ in ppm)


Verbindung	SiCH ₃	H ⁶ (exo) (dd)	H ^{6'} (endo) (dd)	J(H ⁶ , H ^{6'}) ^d J(H ⁵ , H ^{6'}) J(H ⁵ , H ⁶)	H ⁵ (ddd) ^a	J(H ³ , H ⁵) ^d	H ³ (dd)	J(H ² , H ³) ^d	H ² (d)	R
VI-VIII	exo (s)	endo (s)								
III-V	SiCH ₃ (s)	H ⁶ (d)		J(H ⁵ , H ⁶) ^d	H ⁵ (ddt)	J(H ³ , H ⁵) ^d J(H ² , H ⁵)	H ³ (dd)	J(H ² , H ³) ^d	H ² (dd)	
IIIa	0.07	1.41		5.33	5.66	1.44 0.82 1.64	6.65	14.4	5.87	0.96-1.74 (m)
VIa	-0.05	0.16	1.24	15.75 3.38	3.10	1.50 1.70	5.59	9.03	1.56	
IVa	0.04	1.50	1.41	4.72	Δδ 2.56	1.50	Δδ 1.06		Δδ 4.31	
VIIIa	-0.09	0.23	1.03	16.50 3.30	3.72	1.70	6.21	9.00	1.81	7.40-8.00 (m)
Va	0.06	1.41		5.20 5.54	Δδ 2.30 5.94	1.85 0.82	Δδ 0.69 6.89	14.6	5.92	1.05 (s)
VIIIa	-0.04	0.18	1.23	15.69 3.28	3.35	1.85	5.69	9.03	1.60	
IIIb ^c		1.87		4.92	Δδ 2.59		Δδ 1.20	14.40	Δδ 4.32	
VIb ^b		1.36	1.92	5.40	5.71		6.88	9.03	6.15	7.00-7.46
Vb ^b		1.96	1.81	-16.00 3.28	3.29	1.74	5.81	14.40	1.94	
VIIIb ^b		1.30	1.81	4.92 5.56	Δδ 2.43 5.88	1.71 0.78	Δδ 1.07 7.18	14.57	Δδ 4.21 6.25	1.18-1.98 1.08 (s)
				-15.59 3.14 5.00	3.52	1.87	5.91	9.13	1.95	1.34 (s)
					Δδ 2.36		Δδ 1.27		Δδ 4.30	


^a 7 Linien im Intensitätsverh. 1/1/1/2/1/1/1. ^b Die Kopplungskonstanten J (Hz) wurden berechnet (für VIIIb siehe Fig. 2). ^c 60 MHz-Spektrum. ^d In Hz.

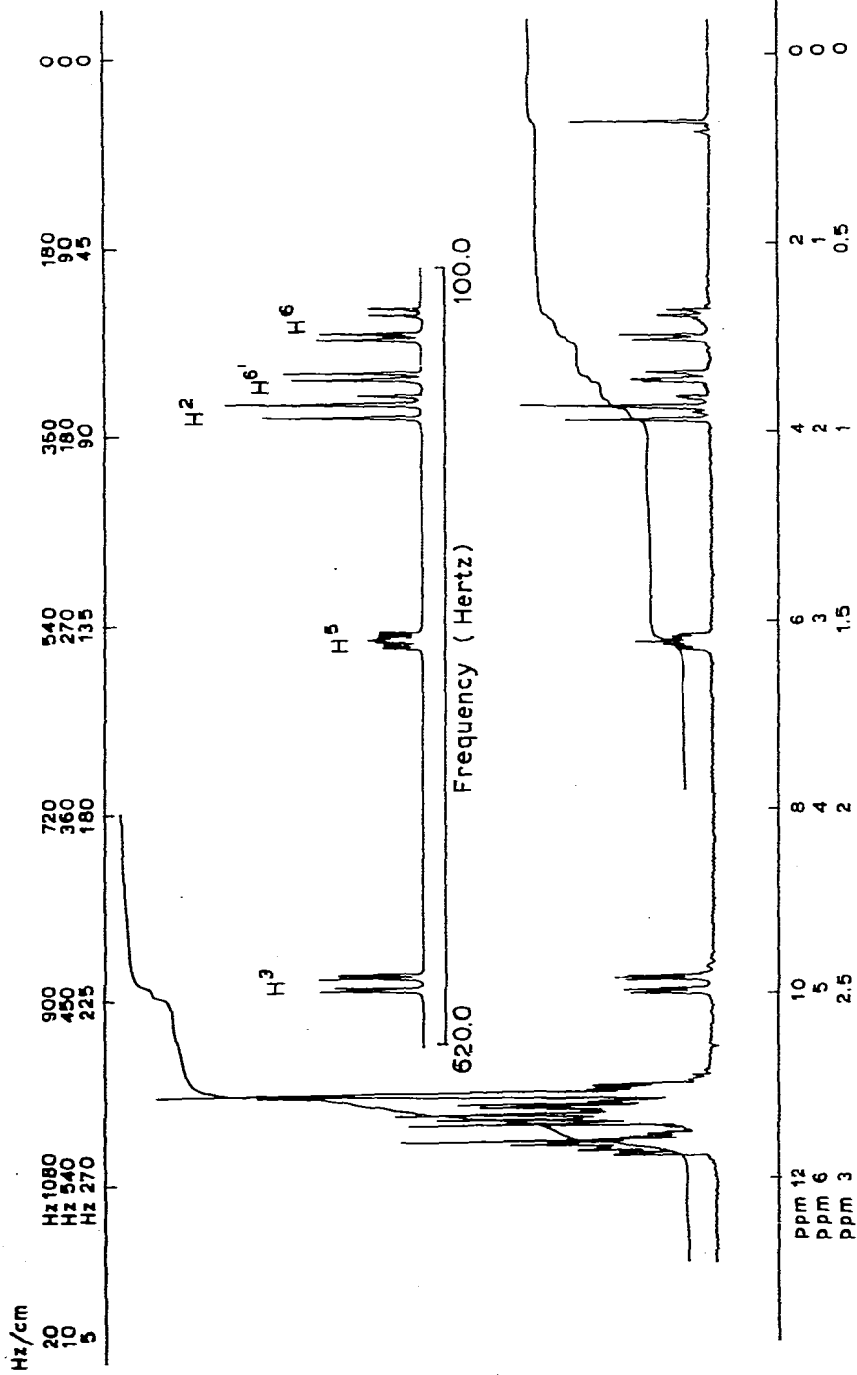
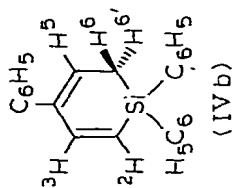


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIIb ($\text{Li}^+\text{AOCOO}^-\text{Li}^+\text{AME}$) und das experimentelle beobachtete Spektrum (90 MHz)

	VIIb		IVb		$\Delta\delta$ (ppm)
	δ (Hz)	δ (ppm)	δ (Hz)	δ (ppm)	
H ⁶ (exo)	138.83	1.54	197.38	2.19	
H ^{6'} (endo)	179.11	1.99	564.42	6.27	2.41
H ⁵	347.09	3.86	656.59	7.29	0.87
H ³	577.88	6.42	577.63	6.42	4.25
H ²	195.57	2.17			
	J (Hz)		J (Hz)		
H ⁶ , H ^{6'}	-15.90				
H ⁵ , H ⁶	3.42				
H ⁵ , H ^{6'}	4.45				5.58
H ³ , H ⁵	1.58				1.64
H ² , H ⁵ 7	0.29				0.81
H ² , H ³	8.92				14.16

TABELLE 2
IR-SPEKTREN (CCl₄-Lösung)

Verbindung	$\nu(=CH)$	$\nu(Fe-CO)^a$	$\delta(Si-CH_3)$	$\nu(Si-CH_3)$	$\gamma(cis-CH=CH)$
VIIa	3030w	1966, 1976 2044vs	1245m, 1255m	780m, 830s	680w
VIIa	3020w 3060w 3040w	—, 1979 2047vs	1250m, 1260m	770m, 840s	670w
VIIIa	3010, 3050 3060w	1966, 1976 2043vs	1240m, 1250m	780m, 830s	680w
VIIb	3020, 3050	1969, 1984 2047vs	$\delta(Si-C_6H_5)$: 1425, 1115, 1105s		680w
VIIIb	3070, 3080w	1978, 1987 2051vs	$\delta(Si-C_6H_5)$: 1420, 1110, 1100s		670w
VIIIb	3060, 3080w	1969, 1984 2047vs	$\delta(Si-C_6H_5)$: 1430, 1110, 1105m		
IXa	3040w	1970, 1977 2045vs	1260m ^b	770w 830m	680w
IXb	3040w	1969, 1977 2044vs	1260m ^c	785m, 825m	680w
X	3040w	1976, 1981 2049vs	1255s	770, 790 820s	670m
XII		1976, 1982 2048	1245s	780, 805s	660w

^a Die $\nu(Fe-CO)$ -Banden wurden mit dem PE IR-21 aufgenommen. ^b Si-O-C: 1095s. ^c Si-O-C: 1030s.

TABELLE 3
¹³C-NMR-SPEKTREN (Bruker Spektroskop in 22.63 MHz, CDCl₃, TMS int. Standard, δ in ppm)

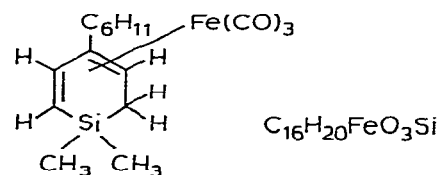
Verbindung	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	CO	CH ₃ (exo)	CH ₃ (endo)	R
IIIa	126.67	144.67	141.81	120.31	13.38	—	—	-1.88	26.37; 26.89; 32.48; 46.19;
VIa	44.75	89.91	113.81	60.93	16.63	211.90	-1.49	1.30	26.50; 27.02; 30.20; 37.42; 45.21;
ber. [14]	23.71	96.49		51.52					
IVa	128.10	144.08	137.78	124.79	14.29			-1.88	
VIIa	45.98	94.63	105.60	58.56	15.74	211.02	-1.363	1.425	127.42; 128.35; 139.87;
ber. [14]	28.22	107.69		62.72					C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃
Vb	122.45	145.25	144.60	118.10	11.89	—			29.30 35.34
VIIIb	40.73	90.56	119.33	54.83	15.20	211.06			30.53 34.69
ber. [14]	30.75	102.27		59.11					
Butadien	40.53	85.49	85.49	40.53	—	212.14			129.47; 134.28; 134.67; 138.43;

ca. 0.30 bzw. 0.70 ppm bei tieferem Feld beobachtet [2].

In den IR-Spektren von VI–VIII (Tab. 2) liegen die Banden der CO-Valenzschwingungen in dem für $\text{Fe}(\text{CO})_3$ · Dien-Komplexe generell zu beobachtenden Bereich. Bei höheren Wellenzahlen tritt eine scharfe Bande bei 2043–2051 cm^{-1} bei niederen Wellenzahlen eine scharfe Bande bei 1976–1987 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1966–1978 cm^{-1} auf (letztere ist bei der Phenylverbindung IVa nicht zu beobachten). Diese Werte weichen nur geringfügig von denen des Butadien · $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes (2053, 1985, 1975 cm^{-1}) [12] ab, sowohl die Silylsubstitution als auch Alkyl- bzw. Aryl-Substituenten in 4-Stellung haben nur einen geringen Einfluss auf die Lage der CO-Valenzschwingungen.

Tabelle 3 enthält die ^{13}C -NMR-Spektren (Bruker-Spektroskopie 22.63 MHz) einiger Komplexe VI–VIII und der entsprechenden, nicht komplexgebundenen Diene (III–V). Parallel zur chemischen Verschiebung der Protonen H^2 , H^5 in den ^1H -NMR-Spektren zeigen die Signale der terminalen Kohlenstoffatome C^2 , C^5 ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung gegenüber den nicht komplexgebundenen Dienen (C^2 : $\Delta\delta \approx 82$ ppm, C^5 : $\Delta\delta \approx 61$ ppm), die Signale der zentralen Kohlenstoffatome C^3 , C^4 werden in den Komplexen ebenfalls zu höherem Feld verschoben (C^3 : $\Delta\delta \approx 55$ ppm; C^4 : $\Delta\delta \approx 27$ ppm), die Hochfeldverschiebung für das quartäre C^4 ist am wenigsten ausgeprägt. Der δ -Wert für C^2 entspricht dem für die terminalen C-Atome im Butadien · $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex

SCHEMA 1



M^{+} , m/e 346 (rel. Int. 6%)

↓ $m^* 292.26$

$[\text{M}-\text{CO}]^{+}$, 318 (30%)

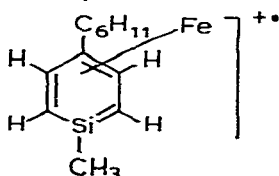
↓ $m^* 264.46$

$[\text{M}-2\text{CO}]^{+}$, 290 (42%)

↓ $m^* 236.70$

$[\text{M}-3\text{CO}]^{+}$, 262 (100%)

↓ $-\text{CH}_4$, $m^* 230.97$



m/e 246 (22%)

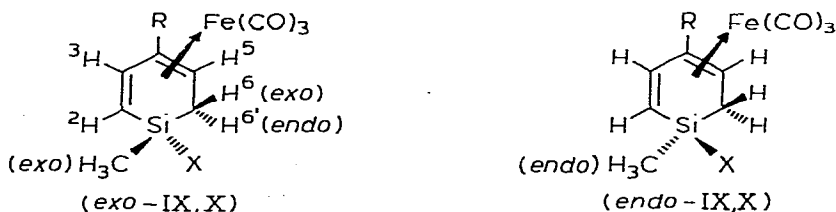
(δ 40.53 ppm) [13], die Hochfeld-Verschiebung der C^5 -Signale ist deutlich geringer.

Die von Lauterbur und King beobachtete lineare Beziehung zwischen $\delta(C)$ und $\delta(H)$ des assoziierten Protons in Übergangsmetall-Cyclopentadienverbindungen [14] zeigt bei der Anwendung auf unsere Systeme VI–VIII für C^3 und C^5 eine annähernde Übereinstimmung, die exp. Werte für das terminale C^2 liegen hingegen, wie beim Butadien · $Fe(CO)_3$ -Komplex [15], weit ausserhalb der berechneten $\delta(C)$ -Werte (siehe Tab. 3).

Die Molgewichte der Komplexe VI–VIII wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Molekülionen der 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadienkomplexe VIa–VIIIa sind in den 70 eV- und 12 eV-Spektren von sehr geringer Intensität, die Feldionisationsspektren (FI/CID) bestätigen die Molekülionen $M^{+\bullet}$ (^{56}Fe , ^{28}Si) aber einwandfrei.

Die Fragmentierungsschemata (Schema 1) der Komplexe werden durch die stufenweise Abspaltung von CO (z.T. auch $Fe(CO)_3$) und die Eliminierung von CH_4 zu den [Silabenzol · Fe] $^{+\bullet}$ -Komplexen bestimmt. Die von W. Fink für den 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien · $Fe(CO)_3$ -Komplex beschriebene Dimerenbildung $[((CH_3)_2SiC_3H_5)_2Fe]^+$ wurde in keinem Fall beobachtet.

Die 1-Methyl-1-alkoxy-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-diene lassen sich ebenfalls direkt nach der thermischen Methode in die $Fe(CO)_3$ -Komplexe überführen, hier kommt es zur Bildung von Gemischen von diastereotopen *endo/exo*-Komplexen, in denen der CH_3 -Substituent am Silizium *endo*- bzw. *exo*-ständig zum $Fe(CO)_3$ ist:



(IXa, X = OCH_3 ; IXb, X = $OCH(CH_3)_2$; X, X = Cl)

In allen von uns dargestellten 1-Methyl-1-alkoxy-4*R*-1-silacyclohexadien-Komplexen (IX) überwiegen die *endo*-Verbindungen im Verhältnis von ca. 60/40 (siehe Tab. 4), eine Trennung der Isomeren war bislang nicht möglich.

Für die Darstellung entsprechender Komplexe von 1-Alkoxy-1-silacyclohexadienen wurde bislang nur die indirekte Methode der Spaltung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien · $Fe(CO)_3$ mit $Hg(OAc)_2$ in Dioxan/ $HClO_4$ zu 1-*exo*-Hydroxyl-1-*endo*-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien · $Fe(CO)_3$ und nachfolgende Veresterung mit Diazomethan oder Methanol/ H^+ beschrieben [4].

Während die Signale der $SiCH_3$ -Protonen in *endo*-IXa und *endo*-IXb gegenüber denen der *exo*-Verbindungen zu tiefem Feld verschoben sind, liegen die Protonen von $SiOCH_3$ in *endo*-IXa bzw. $Si-OCH_3$ in *endo*-IXb gegenüber den *exo*-Systemen bei höherem Feld. Hierfür ist sicher ein Anisotropieeffekt des $Fe(CO)_3$ -Restes, möglicherweise auch eine Koordination des Alkoxy-Sauerstoffs am Eisen verantwortlich. Eine Beeinflussung der Lage der CO-Valenzschwin-

TABELLE 4

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ (Bruker 80 MHz, CDCl_3 , TMS int. Standard, δ (ppm), J(Hz))

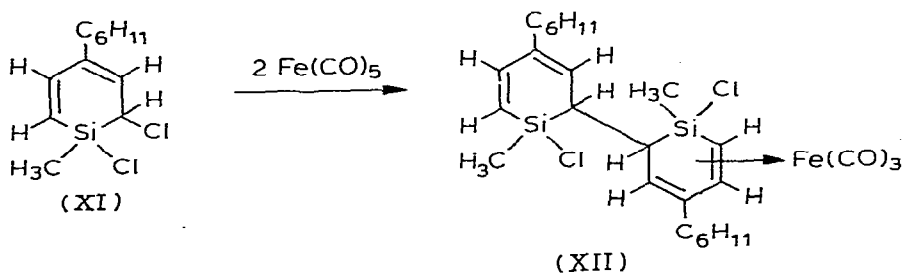
Verbindung	SiCH_3	SIX	$\text{H}^6 \text{exo}^a$ (dd)	$J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$	H^5 (ddd)	$J(\text{H}^3, \text{H}^5)$	H^3 (dd)	$J(\text{H}^2, \text{H}^3)$
<i>endo</i> -IXa	0.29 (61%) ^b	3.28s	0.90	15.4 3.2 4.8	3.01	1.85	5.77	9.0
<i>exo</i> -IXa	0.08 (39%)	3.46s	0.77				5.54	
<i>endo</i> -IXb	0.28 (66%)	3.82 (sept.) 1.14 (d) $J(\text{H}/\text{H})$ 6.15 Hz	0.87	15.4 3.2			5.72	
<i>exo</i> -IXb	0.09 (34%)	4.04 (sept.) 1.14 (d)	0.81	— ^a		1.84	5.52	8.9
<i>endo</i> -X	0.59 (81%)	—	1.10				5.70	
<i>exo</i> -X	0.38 (19%)	—	0.98	16.0 3.1 5.1	3.08	1.44	5.55	8.8

^a Die Signale von H^6 -*endo* und H^2 liegen im C_6H_4 -Bandenkomplex (H^2 in *endo*-X; δ 1.71 ppm (d)); ^b Anteil der Isomeren im *endo*/*exo*-Gemisch aus der Integration der Si-CH_3 -Protonen.

gungen (Tab. 2) gegenüber VIa–VIIIa ist allerdings nicht zu beobachten.

1-Methyl-1*H*-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter den oben aufgeführten Bedingungen in undefinierter Weise, mit dem 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien hingegen bildet sich in 78-proz. Ausbeute der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex als gelbes, viskoses Öl. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 3) entsteht von dem zu erwartenden diastereotopen *endo/exo*-Gemisch *endo-X* ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 0.594 ppm) gegenüber *exo-X* ($\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 0.389 ppm) zu 82%. Das 1-Methyl-1-chlorsilacyclohexa-2,4-dien zeigt also eine starke Präferenz, die Komplexbildung mit dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest auf der "Halogenseite" einzugehen.

Die Umsetzung von 1-Methyl-1,6-dichlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (XI) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verläuft, wie erwartet, anomal. Neben FeCl_2 und undefinierten Nebenprodukten wird der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex XII eines Dimeren erhalten, das durch reduktive C–C-Kopplung von 2 Mol XI in 6-Stellung unter der Einwirkung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gebildet wird.



Das Massenspektrum (FI/CID) bestätigt das Molgewicht von XII, die Stereochemie von XII im Hinblick auf das diastereotope C^6 ist nicht bekannt.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit den IR-Geräten PE-IR 33, PE-IR 21 und dem Beckman Aculab 1, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian T60 und dem Bruker-Spektrospin (90 MHz) erhalten, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Bruker-Spektrospin (22.63 MHz) aufgenommen. Die 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Programm "LAOCOON with magnetic equivalence" (LAME) [10] am TR 440 der Universität Regensburg gerechnet. Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH5 und dem Varian MAT 311 A erhalten. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Herrn G. Wandinger durchgeführt.

Ausgangsmaterialien

Die 1,1-Dialkyl- bzw. 1,1-Diphenyl-4*R*-silacyclohexa-2,4-diene IIIa, IVb, Vb, 1-Methyl-1-methoxy(-isopropoxy)-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien, 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien sowie XI wurden nach [7] dargestellt.

1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (IVa)

3.45 g (15 mmol) 1,1-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien [7] werden in 80 ml abs. n-Pentan gelöst. Nach Zugabe von 1.05 g (50 mmol) Natriumpulver erhitzt man 10–15 h unter Reinststickstoff und kräftigen Rühren (Magnetrührer) zum Sieden. Zur erhaltenen gelben Suspension des gebildeten Na-Salzes gibt man unter Eiskühlung 100 ml 0.5 N Schwefelsäure und trennt nach der Umsetzung des überschüssigen Natriums die organische Phase ab. Nach dem Trocknen und Abziehen des Solvens werden 2.85 g Rohprodukt erhalten, die Destillation liefert bei 82–85°C/0.01 Torr IVa als schwach gelbes Öl, Ausb. 1.95 g (65%). Gef.: C, 77.85; H, 7.85. C₁₃H₁₆Si (200.3) ber.: C, 77.93; H, 8.05%.

1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (Va)

3.16 g (15 mmol) 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien [7] werden wie bei IVa beschrieben 20 h mit 1.05 g Natriumpulver umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert 2.86 g Rohprodukt, die anschließende Destillation bei 35°C/0.05 Torr 2.00 g (74.1%) Va als farbloses Öl. Gef.: C, 73.79; H, 10.71. C₁₁H₂₀Si (180.4) ber.: C, 73.25; H, 11.18%.

1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (IIIb)

1.80 g (5 mmol) 1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (Schmp. 85°C) [7] werden wie bei IVa in 60 ml abs. n-Pentan 15–20 h mit 345 mg (15 mmol) Natriumpulver umgesetzt. Das gelbe Rohprodukt (1.40 g) liefert bei 185–190°C/0.01 Torr 1.10 g IIIb als viskoses, schwach gelbliches Öl. Gef.: C, 83.93; H, 8.14. C₂₃H₂₆Si (330.5) ber.: C, 83.57; H, 7.93%.

1,1-Dimethyl-4R-silacyclohexa-2,4-dien · Fe(CO)₅ (VIa–VIIa)

5.00 mmol Silacyclohexa-2,4-dien (IIIa–Va) werden unter Reinststickstoff in einem Bombenrohr in 2 ml sauerstofffreiem Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen in flüssiger Luft wird mehrmals evakuiert und mit Reinststickstoff gespült, hierauf gibt man mit der Spritze 3 ml Fe(CO)₅ zu und schmilzt das evakuierte Reaktionsrohr zu. Nach 15 h Erhitzen auf 155–165°C öffnet man das Bombenrohr vorsichtig (Überdruck!).

Man überführt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff in eine Mikrodestillationsapparatur, zieht das Solvens und überschüssiges Eisencarbonyl bei 20°C i. Vak. ab und destilliert.

Verbindung	Ausbeute (g (%))	Siedepunkt (°C/Torr)	Summenformel (mol. gew.)	Analysen (gef. (ber.) (%))	
				C	H
VIa	0.60	140–145/0.01	C ₁₆ H ₂₂ FeO ₃ Si	55.23	6.66
R = C ₆ H ₁₁	(34.8)		(348.3)	(55.17)	(6.95)
VIIa	0.77	125–130/0.01	C ₁₆ H ₁₆ FeO ₃ Si	56.38	4.75
R = C ₆ H ₅	(45.3)		(340.2)	(56.48)	(4.70)
VIIIa	0.74	70–75/0.01	C ₁₄ H ₂₀ FeO ₃ Si	52.54	6.07
R = C(CH ₃) ₃	(46.2)		(320.2)	(52.50)	(6.29)

Massenspektrum (FI/CID): VIIa: M^+ (Fe^{56} , Si^{28}), m/e 340; VIIIa: M^+ , m/e 320; (70 eV), VIIIa: M^+ , m/e 320 (2%); $[M - \text{CO}]^+$, 292 (22%); $[M - 2 \text{CO}]^+$, 264 (24%); $[M - 3 \text{CO}]^+$, 236 (65%); $[M - \text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, 180 (10%); $[236 - \text{CH}_4]^+$, 220 (100%); $m^* 205.08$.

1,1-Diphenyl-4R-1-silacyclohexa-2,4-dien · Fe(CO)₃ (VIb–VIIIb)

5.0 mmol IIIb–Vb in 5 ml abs. O₂-freiem Benzol werden wie oben beschrieben mit 4 ml Fe(CO)₅ umgesetzt. Nach dem Abziehen von Solvens und überschüssiges Eisencarbonyl erhält man die kristallinen Rohprodukte. Man nimmt in wenig Diethylether auf und chromatographiert zur Abtrennung von anhaftendem Eisen unter Stickstoff an Kieselgel, die Eisenkomplexe laufen als schwachgelbe Zonen. Nach dem Abziehen des Solvens wird unter Stickstoff aus Acetonitril umkristallisiert; schwach gelbe, feine Nadeln.

Verbindung	Ausbeute (g (%))	Schmelzpunkt (°C)	Summenformel (Mol. gew.)	Analysen (gef. (ber.) (%))	
				C	H
VIb R = C ₆ H ₁₁	1.45 (62)	138–139	C ₂₆ H ₂₆ FeO ₃ Si (470.4)	65.92 (66.38)	5.47 (5.57)
VIIb R = C ₆ H ₅	1.20 (52)	148–149	C ₂₆ H ₁₉ FeO ₃ Si (463.4)	67.28 (67.39)	4.15 (4.13)
VIIIb R = C(CH ₃) ₃	0.98 (44)	138–140	C ₂₄ H ₂₄ FeO ₃ Si (444.4)	64.50 (64.86)	5.39 (5.44)

Massenspektrum (70 eV); VIIb: M^+ (Fe^{56} , Si^{28}), m/e 464 (4%); $[M - \text{CO}]^+$, 436 (8%); $[M - 2 \text{CO}]^+$, 408 (26%); $[M - 3 \text{CO}]^+$, 408 (100%); $[M - \text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, 324 (62%); VIIIb: M^+ (Fe^{56} , Si^{28}), m/e 444 (2%), $[M - \text{CO}]^+$, 416 (11%), $[M - 2 \text{CO}]^+$, 388 (16%); $[M - 3 \text{CO}]^+$, 360 (100%); $[360 - \text{CH}_4]^+$, 344 (18%), $m^* 328.71$; $[360 - \text{Fe}]^+$, 304 (12%), $m^* 256.71$.

1-Methyl-1X-1-silacyclohexa-2,4-dien · Fe(CO)₃ (IX, X)

5.0 mmol 1-Methyl-1-methoxy(1-isopropoxy)-4-cyclohexyl-1-silacyclohexadien bzw. 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-1-silacyclohexadien in 3 ml abs. Benzol werden mit 4 ml Fe(CO)₅ wie bei VIa–VIIIa beschrieben 30 h bei 180°C umgesetzt. Die Hochvakuumdestillation in einer Mikrodestillationsapparatur liefert die Komplexe IXa, IXb, X als gelbe, hochviskose Öle.

Verbindung	Ausbeute (g (%))	Siedepunkt (°C/Torr)	Summenformel (Mol. gew.)	Analysen (gef.) (ber.) (%)	
				C	H
IXa X = OCH ₃	0.58 (32)	125–130/0.01	C ₁₆ H ₂₂ FeO ₄ Si (362.3)	52.95 (53.04)	6.18 (6.12)
IXb X = OCH(CH ₃) ₂	1.12 (57)	135–140/0.01	C ₁₈ H ₂₆ FeO ₄ Si (390.3)	55.82 (55.38)	6.82 (6.71)
X X = Cl	1.43 (78)	130–135/0.01	C ₁₅ H ₁₉ ClFeO ₃ Si (366.7)	49.53 (49.13)	5.40 (5.22)

Massenspektrum (FI/CID), ⁵⁶Fe, ²⁸Si, ³⁵Cl; IXa: M^+ , m/e 362; IXb: M^+ , m/e 390; X: M^+ , m/e 366.

Dimerisierung von XI mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu XII

1.30 g (5.00 mmol) XI werden in 2 ml abs. Benzol mit 5 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wie oben beschrieben 15 h bei 100°C, anschliessend 4 h bei 150°C umgesetzt. Zum öligen Rohprodukt (1.60 g) gibt man 10 ml abs. Petrolether (50–70°C) und filtriert vom abgeschiedenen, kristallinen FeCl_2 ab. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt, die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol liefert XII als gelbes, viskoses Öl, das nicht unzersetzt destilliert werden kann.

Massenspektrum: (70 eV) M^{+} ($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{FeO}_3\text{Si}$; ^{35}Cl , ^{56}Fe), m/e 590 (3%); $[M - \text{CO}]^{+}$, 562 (6%); $[M - 2 \text{CO}]^{+}$, 534 (12%); $[M - 3 \text{CO}]^{+}$, 506 (51%); $[506 - \text{Fe}]^{+}$, 450 (100%).

Literatur

- 1 J.C. Brunet, B. Resibois und J. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 3424.
- 2 P. Jutzi und A. Karl, *J. Organometal. Chem.*, 138 (1977) 57.
- 3 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 167.
- 4 H. Sakurai, J. Hayashi und T. Kobayashi, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 303.
- 5 W. Fink, *Helv. Chem. Acta*, 58 (1975) 1205; 59 (1976) 276.
- 6 R.A. Benkeser, und R.F. Cunico, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 284; W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1205; R.J. Hwang, R.T. Conlin und P.P. Gaspar, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C38.
- 7 G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 125.
- 8 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753; A. Davison, W. McFarlane und G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 820; *J. Chem. Soc.*, (1962) 4821.
- 9 K. Bachmann und W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 648.
- 10 C.W. Haigh, *Ann. Report on NMR-Spektroskopie*, Vol. 4, 311, Academic Press, London 1971; "Lame": C.W. Haigh, University College, Swansea.
- 11 J.J. Daly und F. Sanz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 siehe R. Pettit und G.F. Emerson, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 10.
- 13 H.L. Retcofsky, E.N. Frankel und H.S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2710; K. Bachmann und W. v. Philipsborn, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 648; C.G. Kreiter, S. Stübner und L. Wackerle, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) C49.
- 14 P.C. Lauterbur und R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3266; siehe auch H.L. Retcofsky [13].
- 15 M.L. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.