

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM-ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XV *. EISEN-SILANE MIT SPERRIGEN ALKYL-LIGANDEN AM SILICIUM

WOLFGANG RIES und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 21. Juli 1982)

Summary

The chlorosilanes RSiHCl_2 react with $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ to give the iron silanes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHRCl}$ (Ia–Ic) ($\text{R} = \text{Et}$ (a), $i\text{-Pr}$ (b), $t\text{-Bu}$ (c)), which are chlorinated by CCl_4 to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiRCl}_2$ (IIa–IIc). AgBF_4 transforms IIb and IIc into the iron fluorosilanes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiRF}_2$ (IIIb, IIIc). The structure of the new silicon iron complexes is determined by means of their IR and NMR spectra (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si). A correlation between the values of $\nu(\text{SiH})$ and $J(\text{SiH})$ of Ia–Ic and the Taft constants σ^* of R is established.

Zusammenfassung

Die Chlorsilane RSiHCl_2 und $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ reagieren zu den Eisen-silanen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHRCl}$ (Ia–Ic) ($\text{R} = \text{Et}$ (a), $i\text{-Pr}$ (b), $t\text{-Bu}$ (c)), die von CCl_4 zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiRCl}_2$ chloriert werden (IIa–IIc). AgBF_4 überführt IIb und IIc in die Eisen-fluorsilane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiRF}_2$ (IIIb, IIIc). Die neuen Silicium-Eisen-Komplexe werden anhand ihrer IR- und NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si) strukturell gesichert. Es wird eine Korrelation der $\nu(\text{SiH})$ - und $J(\text{SiH})$ -Werte von Ia–Ic mit den Taftschen Induktivkonstanten σ^* von R nachgewiesen.

Einleitung

t -Butyl-substituierte Silane werden sowohl unter sterischen als auch elektronischen Gesichtspunkten als geeignete Ausgangssubstanzen zur bisher noch nicht realisierten Erzeugung langlebiger Silylradikale [2,3] oder existenzfähiger Silicium-Ionen angesehen [4,5]. Trotz intensiver Bemühungen steht der experimentelle Nachweis für

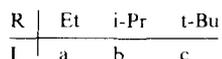
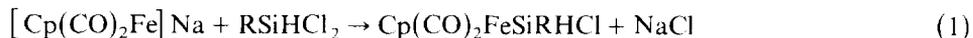
* XIV. Mitteilung s. Ref. 1.

diese Hypothese immer noch aus. Da zahlreiche Beispiele inzwischen belegen, dass σ -gebundene Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Einheiten Alkylgruppen in ihrem Elektronendonorvermögen gegenüber dem Siliciumatom erheblich übertreffen [6–8] (die vorliegende Arbeit liefert hierfür einen weiteren Beweis) erscheint es sinnvoll, die Eignung dieses Ligandtyps, dessen Raumbedarf ausserdem beträchtlich ist, zur Stabilisierung eines Silicenium-Ions zu überprüfen.

Wir beschreiben nun erstmals die gleichzeitige Fixierung einer t-Butylgruppe und der besonders gut donierenden $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit am Silicium sowie den Versuch, die im Sinne der vorgestellten Problematik positive Wirkung dieser Ligand-Einheiten (im ersten Fall vorwiegend sterisch, im zweiten vorwiegend elektronisch) zur Gewinnung eines Silicenium-Ions auszunutzen. Um die Donorfähigkeit von Alkylgruppen gegenüber dem Siliciumatom als Funktion ihrer Grösse festzulegen, wurden auch die homologen Ethyl- und Isopropyl-Verbindungen synthetisiert und spektroskopisch eingehend charakterisiert. Die sterische Wirksamkeit der Alkylgruppen sollte anhand der Reaktivität der Eisen-alkylsilane in Wasserstoff/Chlor- und Wasserstoff/Fluor-Austauschprozessen untersucht werden [9,10].

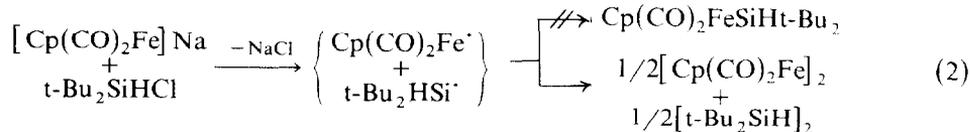
Darstellung und chemische Eigenschaften der Eisen-alkylsilane Ia–Ic

Zur Synthese der Eisen-alkylsilane Ia–Ic wird eine Suspension von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in Cyclohexan bei Raumtemperatur mit dem Halogensilan RSiHCl_2 versetzt. Die Bedingungen dieses, als modifizierte Alkalisalz-Eliminierungsmethode bekannten Verfahrens [7], garantieren eine weitgehendst nebenproduktfreie M–Si-Bindungsknüpfung. Die Grösse des Alkylsubstituenten ist ohne Einfluss auf die Metallierungsgeschwindigkeit (Gl. 1).



Die neuen Silyl-Eisenkomplexe Ia–Ic fallen als orangegelbe Öle an, die eine extrem gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien und eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auszeichnet. In diesen Eigenschaften gleichen sie der bereits bekannten Methylverbindung $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHMeCl}$ [7].

Die Einführung einer weiteren sterisch anspruchsvollen t-Butylgruppe am Silicium durch nucleophile Metallierung von Di(t-butyl)chlorsilan gelingt nicht. Während in Cyclohexan überhaupt kein Umsatz eintritt, isoliert man bei homogener Reaktion in THF nahezu quantitativ das Eisen-Dimere $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und Tetra(t-butyl)disilan, das durch spektroskopischen Vergleich identifiziert wird [11] (Gl. 2).



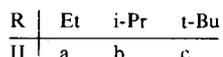
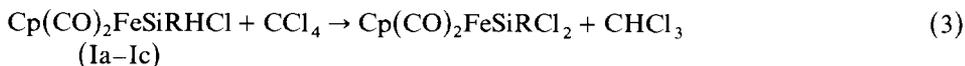
Die Bildung dieser Produkte lässt sich über die in Gl. 2 formulierte Reaktionssequenz verstehen, die primär einen Redoxschritt beinhaltet. Die resultierenden Radikale $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^\cdot$ bzw. $\text{t-Bu}_2\text{HSi}^\cdot$ reagieren nur mit sich selbst. Ein Zusammentreten von Eisen- und Silylradikal zum gewünschten Silyl-Komplex

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHt-Bu}_2$ scheidet vermutlich aus sterischen Gründen. Die als alternative Zugang zu diesem denkbare Umsetzung von Ic mit *t*-Butyllithium, das sich als ein besonders geeignetes Reagenz zur Einführung der *t*-Butylgruppe am Silicium erwiesen hat [12,13], verläuft ebenfalls negativ. Nach 12stündiger Reaktionszeit lässt sich zwar spektroskopisch ein quantitativer Umsatz des Edukts registrieren, eine in organischen Solventien lösliche Silicium-Eisenverbindung ist aber nicht nachweisbar. Offenbar tritt ein Abbau von Ic unter heterolytischer Fe–Si-Bindungsspaltung ein.

Austauschreaktionen am Siliciumatom von Ia–Ic

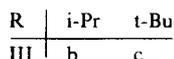
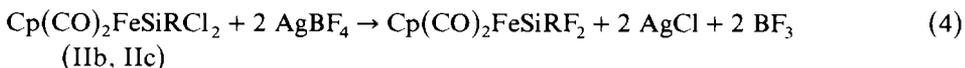
Im Gegensatz zu Gl. 2 verlaufen Austauschreaktionen am Silicium von Ia–Ic ohne Komplikationen und unter vollständigem Erhalt der Fe–Si-Bindung.

Die hohe Donorwirkung der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit dokumentiert sich besonders eindrucksvoll in dem leichten Wasserstoff-Chlor-Austausch mit CCl_4 , der an metallfreien Siliciumverbindungen unter diesen milden Bedingungen nicht gelingt. Die Chlorierung nach Gl. 3, für deren Ablauf ein bereits mehrfach diskutierter radikalischer Mechanismus [9] zutrifft, liefert in hohen Ausbeuten IIa–IIc.



Die blass- bis orangegelben, zumeist niedrig schmelzenden Chlorsilyl-Komplexe IIa–IIc sind in unpolaren organischen Solventien sehr gut löslich. Im Vergleich zu den Hydrogensilyl-Derivaten wird eine reduzierte Hydrolyseempfindlichkeit festgestellt.

Um die Möglichkeit der Stabilisierung eines Siliceniumions $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiRCl}]^+$ durch einen sterisch anspruchsvollen Alkyliganden und die sehr gut donierende $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppierung zu überprüfen, wurden die beiden Chlorsilyl-Komplexe mit den grössten Alkyliganden, IIb, IIc mit AgBF_4 behandelt. Anstelle der gewünschten Chlorid-Abstraktion tritt aber nur Cl/F-Austausch am Siliciumatom unter Bildung der Eisen-fluorsilane IIIb, IIIc ein (Gl. 4).



IIIb und IIIc stellen gelbe kristalline Feststoffe dar, die in organischen Solventien weniger gut löslich sind als die Chlorsilyl-Komplexe IIa–IIc.

Die zum H/Cl-Austausch in Gl. 3 bzw. Cl/F-Austausch in Gl. 4 notwendigen Reaktionsbedingungen sind identisch mit denen, die zur Chlorierung bzw. Fluorierung der Methyl-analogen Eisen-Siliciumkomplexe angewandt wurden [9,10], so dass die Grösse des Alkyl-Liganden ohne jede Auswirkung auf den Ablauf dieser Prozesse ist.

Spektroskopische Befunde

Die in Cyclohexan aufgenommenen IR-Spektren von I–III weisen im Carbonylvalenzschwingungsbereich zwei bis sechs Absorptionen auf. Lediglich für Ic treten die theoretisch zu erwartenden beiden Banden ($\nu(\text{CO}_s)$ und $\nu(\text{CO}_{as})$) mit dem für eine trigonal-pyramidale Ligandanordnung am Eisen charakteristischen Intensitätsverhältnis auf. Die im Falle der übrigen Komplexe darüber hinausgehende Zahl von Banden muss auf das Vorliegen von diskreten Rotameren bezüglich der Fe–Si-Bindung zurückgeführt werden [7–10,14,15]. Für Ia, Ib sind alle drei denkbaren Rotameren A–C (vgl. Fig. 1) registrierbar, sieht man einmal davon ab, dass bei Ib $\nu(\text{CO}_s)$ nicht völlig aufgelöst ist.

Bei IIa–IIc, IIIb und IIIc sind zwei Rotamere möglich. Ausser für IIa, für das wieder $\nu(\text{CO}_s)$ nicht auflösbar ist, findet sich die maximale Zahl von vier $\nu(\text{CO})$ -Banden. Als Ursache der konformativen Isomerie können der sterisch anspruchsvolle Charakter der Alkylsubstituenten sowie das zu einer M–Si-Bindungsverkürzung führende Elektronenakzeptorvermögen der Halogensubstituenten angesehen werden. Für Ic, das den sperrigsten Alkylgruppen trägt, sollte daher dieses Phänomen am deutlichsten registrierbar sein. Es erscheinen aber in diesem Fall nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, was sich als Indiz für die besondere Begünstigung eines Konformeren, vermutlich **B**, werten lässt. Über das relative Besetzungsverhältnis der einzelnen Konformeren von IIa–IIc, IIIb, IIIc, kann keine Aussage gemacht werden, weil die für eine exakte Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen geeigneten $\nu(^{13}\text{CO})$ -Satellitenbanden, auch bei Vermessung konzentrierter Lösungen in Cyclohexan nicht eindeutig erkennbar sind [15,16].

Wie in Fig. 2a dargestellt, lassen sich die SiH-Valenzschwingungswerte von Ia–Ic (vgl. Tab. 1) in etwa linear mit den Taftschen σ^* -Werten [17,18] korrelieren. Ihre ausserordentlich niederfrequente Lage indiziert einen stark hydridischen Charakter des Wasserstoffsubstituenten, was auch im Einklang mit den präparativen Befunden von Gl. 3 steht. Gleichzeitig zeigt die geringfügige Variation der $\nu(\text{SiH})$ -Werte von Ia–Ic, dass die Donorfähigkeit des Alkylgruppen mit zunehmendem Verzweigungsgrad kaum ansteigt. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$, das sich von Ic durch den Austausch der t-Butylgruppe gegen eine $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit unterscheidet, besitzt mit 2048 cm^{-1} [19] einen um 40 cm^{-1} geringeren $\nu(\text{SiH})$ -Wert. Hieraus leitet sich zweifelsfrei ab, dass der Metall-Ligand gegenüber dem Siliciumatom ein wesentlich grösseres Elektronendonorvermögen entwickelt als die t-Butylgruppe.

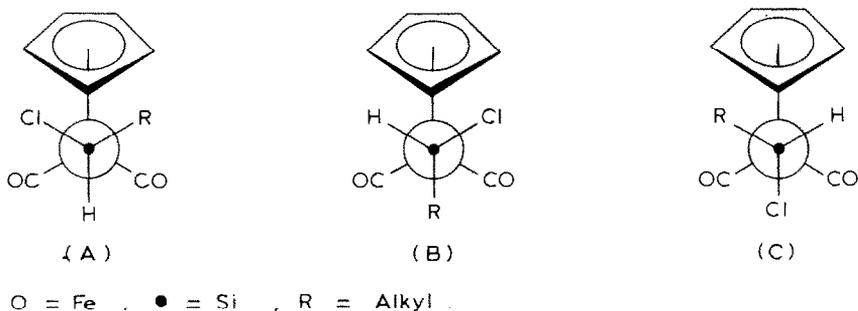


Fig. 1. Newman-Projektionen der bevorzugten Konformeren der Silicium-Metallkomplexe Ia–Ic.

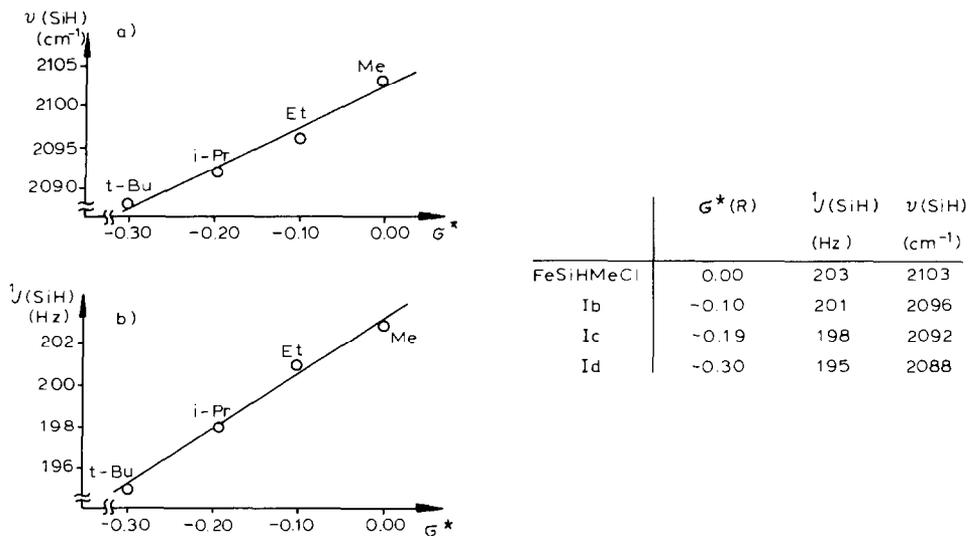


Fig. 2. $\nu(\text{SiH})$ (a) und $^1J(\text{SiH})$ (b) von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHMeCl}$ und Ia–Ic in Abhängigkeit von der polaren Taft-Konstante σ^* der Alkylsubstituenten.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen Ia–Ic, IIa–IIc, IIIa und IIIb zeigen die erwartete Anzahl an Signalen mit den theoretisch berechneten Intensitäten im jeweils charakteristischen Frequenzbereich. Die Absorptionen der magnetisch äquivalenten Cyclopentadienylprotonen besitzen nahezu identische Verschiebungswerte. Sie zeigen damit keine Abhängigkeit von charakteristischen Grössen der nichtmetallischen IVB-Elementsubstituenten. Das gleiche gilt für das Signal der Hydrogensilyl- sowie Methyl-Wasserstoffatome. Die Kopplung $^3J(\text{HCSiH})$ lässt sich für Ia bzw. Ib aus den komplexen Resonanzen vom $A_3B_2(X)$ - und $A_6B(X)$ -Typ für die Ethylgruppe bzw. die Isopropyleinheit nicht direkt entnehmen. Da nach den bisherigen Erfahrungen diese Parameter keine signifikante Aussage über den elektronischen Zustand des IVB-Elementzentrums liefern, wurde auf eine Computersimulation der Spektren verzichtet.

Die extrem gute Löslichkeit von Ia–Ic erlaubt die Bestimmung von $^1J(\text{SiH})$ mit Hilfe der ^{29}Si -Satellitensignale. Da sie hauptsächlich durch den Fermi-Kontaktterm determiniert wird [20], lässt sie sich ähnlich wie $\nu(\text{SiH})$ hinreichend linear mit den Taftschen polaren Substituentenkonstanten korrelieren [17,18] (vgl. Fig. 2b). Anhand dieser Grösse ergibt sich qualitativ ein im Vergleich zu metallfreien Silanen deutlich verringerter *s*-Charakter der SiH-Bindung von Ia–Ic [21]. In Übereinstimmung mit der Bentschen Regel leitet sich aus $^1J(\text{HSi})$ eine hohe σ -Donorfähigkeit [22] der restlichen IVB-Elementsubstituenten ab, von denen den bisherigen Erfahrungen zufolge die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit am wirkungsvollsten ist. $^1J(\text{SiH})$ von Ic ist mit 195 Hz um ca. 30 Hz grösser als im Fall von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{SiHCl}$ (166 Hz), womit, wie schon durch $\nu(\text{SiH})$, wieder eine im Vergleich zur *t*-Butylgruppe ausgesprochen hohe Donorfähigkeit des Metall-Liganden gegenüber dem Silicium angezeigt wird [19]. Dieser erscheint demnach zur elektronischen Stabilisierung von Teilchen mit starkem Elektronendefizit, wie z.B. Silicium-Ionen, ungleich besser geeignet als die *t*-Butylgruppe, die sich vom Methyl-Liganden nur unwesentlich unterscheidet. Für

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ - UND IR-DATEN DER $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -SUBSTITUIERTEN SILANE I-III

| Verbindung | $^1\text{H-NMR}^a$ | | IR b | | | |
|------------|---|------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | $\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ (s, 5H) | $\delta(\text{Alkyl})$ | $\delta(\text{HSi})$ ($^1\text{J}(\text{SiH})$) | $\nu(\text{CO}_{\text{sym}})$ | $\nu(\text{CO}_{\text{asym}})$ | $\nu(\text{SiH})$ |
| Ia | 4.23 | 1.25 (m, 5H) | 5.95 (m, 1H) (201) | 2015sh, 2008s 2001m | 1973m, 1963vs 1956s | 2096w |
| Ib | 4.23 | 1.25 (m, 7H) | 5.73 (m, 1H) (198) | 2011s, 2000m | 1974m, 1967vs 1953m | 2092w |
| Ic | 4.30 | 1.26 (s, 9H) | 5.68 (s, 1H) (195) | 2009s | 1967vs | 2088w |
| IIa | 4.24 | 1.34 (m, 5H) | | 2015s | 1981s, 1972vs | |
| IIb | 4.15 | 1.33 (m, 7H) | | 2027s, 2018s | 1983vs, 1973vs | |
| IIc | 4.23 | 1.29 (s, 9H) | | 2027s, 2018s | 1984vs, 1974vs | |
| IIIb | 4.21 | 1.23 (m, 7H) | | 2018s, 2012s | 1973vs, 1965vs | |
| IIIc | 4.25 | 1.20 (t, 9H) | | 2019s, 2013s | 1974vs, 1962vs | |

^a In C_6H_6 , rel. TMS int. ^b In C_6H_{12} , ausser IIc (Pentan).TABELLE 2. ^{13}C -, ^{29}Si - UND ^{19}F -NMR-DATEN VON $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiHMeCl}$, Ic, IIc, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMeF}_2$, IIIb UND IIIc

| Verbindung | ^{13}C -(^1H)-NMR a | | | ^{29}Si -(^1H)-NMR a | | ^{19}F -(^1H)-NMR b | |
|----------------------|--|-----------------------|-----------------------------------|---|---------------------------|---|---|
| | $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ | $\delta(\text{CH}_3)$ | $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ | $\delta(\text{CO})$ | $^2\text{J}(\text{FSiC})$ | $\delta(^{19}\text{F})$, $^1\text{J}(\text{SiH})$ c | $\delta(^{19}\text{F})$, $^1\text{J}(\text{FSiH})$ |
| FeSiHMeCl | 84.50 | 9.13 | | 213.39/213.43 | | 65.90, 203 | |
| Ic | 84.07 | 27.97 | 27.45 | 213.37/213.66 | | 81.17, 195 | |
| IIc | 84.69 | 27.00 | 33.30 | 212.92 | | 105.35 | |
| FeSiMeF ₂ | 83.39 | 8.80 | | 212.69 | 14.0 | 68.43, 367 $^1\text{J}(\text{SiF})$ | -90.0, 7.1 |
| IIIb d | | | | | | 66.76, 385 $^1\text{J}(\text{SiF})$ | -100.0 (1.6) |
| IIIc | 82.97 | 26.41 | 29.15 | 213.18 | 10.8 | | -99.8 (1.2) |

^a In C_6D_6 , rel. TMS int. ^b In C_6H_6 , CFCl_3 ext. ^c Bestimmt aus den ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren. ^d $^1\text{J}(\text{FSiCH})$ nicht bestimmbar.

ihren Einsatz zur R_3Si^+ -Stabilisierung sprechen ausschliesslich (!) sterische Gründe.

Die Kopplungskonstante $^1J(SiF)$ des Fluorsilans IIIc und von $Cp(CO)_2FeSiMeF_2$ zeigt in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Kopplungssystem $^{13}C-^{19}F$ [23] ebensowenig eine spezifische Abhängigkeit von der Natur des Alkyliganden wie die ^{19}F -Resonanzen, die durch den Übergangsmetall-Liganden [24] ausnahmslos stark paramagnetisch verschoben sind.

Ähnliches gilt für die $\delta(^{29}Si)$ -Werte von Ic, IIc, IIIc, die, wie auch aus der Gegenüberstellung mit den Methylderivaten in Tab. 2 hervorgeht, stark variieren [25]. Ihre extreme Tieffeldlage erklärt sich aus einer stark verringerten mittleren Anregungsenergie und der dadurch verbundenen Vergrößerung des paramagnetischen Verschiebungsterms, für die in erster Linie der Übergangsmetallsubstituent verantwortlich sein dürfte [26].

In den ^{13}C -NMR-Spektren von Ic, IIc, IIIc finden sich die Signale für die Metall-koordinierte Kohlenmonoxid- und Cyclopentadienyleinheit lagekonstant und mit nahezu den gleichen Werten wie beim methylierten Vertreter, d.h. sie sind völlig unabhängig von der Art der Silylgruppierung. In Ic, das ein chirales Siliciumatom aufweist, finden sich zwei ^{13}CO -Absorptionen für die diastereotopen Carbonylgruppen der $Cp(CO)_2Fe$ -Gruppierung [27].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Atmosphäre von getrocknetem und gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 457 bzw. 283. 1H -NMR-Spektren: Varian T 60. ^{19}F -NMR-Spektren: Varian XL 100/15 bei 94.1 MHz. ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker WH 90 bei 26.636 bzw. 17.866 MHz (Fourier-Transform). Massenspektren: Varian MAT-CH 7. Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare). $Na[Fe(CO)_2Cp]$ [28] und die Silane $EtSiHCl_2$ [29], $i-PrSiHCl_2$ [30], $t-BuSiHCl_2$ [5] und $t-Bu_2SiHCl$ [5] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung der Eisen-silane $Cp(CO)_2FeSiRHCl$ Ia–Ic durch nucleophile Metallierung (Tab. 3)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von $Na[Fe(CO)_2Cp]$ in Cyclohexan wird mit der angegebenen Menge an Alkyldichlorsilan versetzt und bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach Abtrennen der festen Reaktionsbestandteile und Abziehen des Solvens im Vakuum werden Ia–Ic durch Extraktion des verbleibenden Rückstands mit Pentan, erneutem Einengen bis zur Trockene und Sublimation bei $75-90^\circ C$ (10^{-4} Torr) als orangefarbene Öle rein erhalten.

Umsetzung von Di(t-butyl)chlorsilan mit $Na[Fe(CO)_2Cp]$

0.96 g (4.80 mmol) $Na[Fe(CO)_2Cp]$ werden in 20 ml THF gelöst und mit 1.00 g (5.59 mmol) $t-Bu_2SiHCl$ versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene gebracht und durch Extraktion mit 10 ml Pentan 536 mg (67%) schwach braun gefärbtes hochviskoses $[t-Bu_2HSi]_2$ [12] von 696 mg (82%) $[Cp(CO)_2Fe]_2$ abgetrennt.

(Fortsetzung s.S. 330)

TABELLE 3
ANSÄTZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND PRODUKTAUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER EISEN-SILANE Ia-Ic

| Na[Fe(CO) ₂ Cp] | Halogensilan g (mmol) | C ₆ H ₁₂ (ml) | Reaktions- dauer/ temp. (h) (°C) | Produkt g (%) | Farbe Schmp. (°C) | Summenformel | | Analyse (Gef. (ber.)(%)) | |
|----------------------------|---------------------------------------|--|---|---|-------------------------|---|------------------|--------------------------|---|
| | | | | | | Molmasse ^a | Gef. (ber.) | C | H |
| 1.55 (7.75) | EtSiHCl ₂ 1.49 (11.5) | 50 | 3 25 | Dicarbonylchlor- (ethyl)silyl(cyclo- pentadienyl) Eisen(II) (Ia) 0.71 (34) | orange- gelb - 20 | C ₉ H ₁₁ ClFeO ₂ Si 270 (270.57) | 40.28 (39.95) | 4.04 (4.10) | |
| 2.90 (14.5) | i-PrSiHCl ₂ 2.50 (17.5) | 100 | 16 25 | Dicarbonylchlor- (isopropyl)silyl(cyclo- pentadienyl) Eisen(II) (Ib) 2.04 (50) | orange- gelb - 20 | C ₁₀ H ₁₃ ClFeO ₂ Si 284 (284.60) | 41.99 (42.20) | 4.90 (4.60) | |
| 3.90 (19.5) | t-BuSiHCl ₂ 4.00 (25.4) | 100 | 48 25 | Dicarbonylchlor- (t-butyl)silyl(cyclo- pentadienyl) Eisen(II) (Ic) 1.12 (19) | orange- gelb - 63 | C ₁₁ H ₁₅ ClFeO ₂ Si 298 (298.23) | 46.21 (44.24) | 5.52 (5.06) | |

^a MS bez. auf ²⁹Si, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe.

TABELLE 4
ANSÄTZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND PRODUKTAUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON IIa-IIc

| Nr. mg (mmol) | Cp(CO) ₂ FeSiRHCl | CCl ₄ (ml) | Reaktions- dauer/temp. (h) (°C) | Produkt mg (%) | Farbe Schmp. (°C) | Summenformel Molmasse ^a Gef. (Ber.) | Analyse (Gef. (ber.)(%)) | |
|---------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|---|--------------------------|----------------|
| | | | | | | | C | H |
| Ia 738 (2.73) | | 10 | 55 | Dicarbonyl(cyclo-pentadienyl)dichlor-(ethyl)silylisen(II) (IIa) 502 (60) | orange-gelb 16–18 | C ₉ H ₁₀ Cl ₂ FeO ₂ Si 304 (305.02) | 35.16 (35.44) | 4.09 (3.30) |
| Ib 830 (2.92) | | 20 | 60 | Dicarbonyl(cyclo-pentadienyl)dichlor(isopropyl)silylisen(II) (IIb) 516 (56) | blass-gelb 32–33 | C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ FeO ₂ Si 318 (319.05) | 38.12 (37.64) | 4.08 (3.79) |
| Ic 999 (3.35) | | 10 | 55 | Dicarbonyl(cyclo-pentadienyl)dichlor(t-butyl)silylisen(II) (IIc) 468 (42) | blass-gelb 65–67 | C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ FeO ₂ Si 332 (333.07) | 40.41 (39.67) | 4.31 (4.24) |

^a MS bez. auf ²⁹Si, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe.

Darstellung der Eisen-dichlorsilane Cp(CO)₂FeSiRCl₂ IIa–IIc durch Wasserstoff/Chlor-Austausch (Tab. 4)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Cp(CO)₂Fe-substituierte Siliciumwasserstoffverbindung wird in CCl₄ gelöst und das Reaktionsgemisch unter ¹H-NMR-spektroskopischer Kontrolle solange erhitzt, bis vollständiger H/Cl-Austausch stattgefunden hat. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile, Abziehen des Solvens sowie gebildeten Chloroforms im Vakuum wird der blassgelbe bis orangerote Rückstand mehrfach mit 5 ml Pentan extrahiert. IIa–IIc werden durch Ausfrieren bei –78°C rein erhalten.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[difluor(isopropyl)silyl]- bzw. [(t-butyl)difluorsilyl]-eisen(II) IIIb bzw. IIIc

Eine Lösung von 369 mg (1.16 mmol) IIb (184 mg (0.55 mmol) IIc) in 20 ml Benzol wird zum Sieden erhitzt und portionsweise mit 450 mg (2.31 mmol) (215 mg (1.10 mmol)) AgBF₄ versetzt. Freigesetztes BF₃ wird dabei durch einen raschen, über die Lösung geleiteten Stickstoffstrom aus dem Reaktionsraum entfernt. Nach vollständigem Umsatz (¹H-NMR-Kontrolle) wird das ausgefallene AgCl abgefrittet und das Solvens im Vakuum entfernt. Hellgelbes IIIb, IIIc wird nach mehrmaligem Extrahieren des Rückstands mit 10 ml Pentan und anschließendem Ausfrieren bei –78°C kristallin erhalten. Weitere Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 105°C (10^{–4} Torr). Ausbeute 269 mg (81%) (123 mg (75%)). Schmp. 17–18°C (IIIb) (46–47°C (IIIc)). IIIb/IIIc: Gef.: C, 43.91/43.84; H, 4.75/4.73%. Molmasse: 286/300 (MS) bez. auf ²⁹Si, ⁵⁶Fe). C₁₀H₁₂F₂FeO₂Si (286.14)/C₁₁H₁₄F₂FeO₂Si (300.15) ber.: C, 41.98/44.02; H, 4.23/4.70%.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Bayer AG, Leverkusen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte das Projekt im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms "Erzeugung und Stabilisierung reaktiver anorganischer Moleküle".

Literatur

- 1 W. Malisch, H.U. Wekel, I. Grob und H.F. Köhler, Z. Naturforsch., B, 37 (1982) 601.
- 2 G.D. Mendenhall, D. Griller und R.U. Ingold, Chem. Ber., 10 (1974) 248.
- 3 M.F. Lappert und P.W. Lednor, Adv. Organomet. Chem., 15 (1979) 273.
- 4 R.J.P. Corriu und M. Henner, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 1.
- 5 M. Weidenbruch und W. Peter, Angew. Chem., 87 (1975) 670; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 642.
- 6 W. Malisch, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 185.
- 7 W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 979.
- 8 W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber., 108 (1975) 2554.
- 9 W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 2835.
- 10 W. Malisch, Chem. Ber., 107 (1974) 3835.
- 11 K. Triplett und M.D. Curtis, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 23.
- 12 L.J. Tyler, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 981.
- 13 L.J. Tyler, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2876.
- 14 J. Dalton, Inorg. Chem., 10 (1971) 1822.
- 15 J. Dalton, Inorg. Chem., 11 (1972) 915.
- 16 W. Malisch und P. Panster, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1405.

- 17 R.W. Taft jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2729.
- 18 R.W. Taft jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4231.
- 19 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- 20 J. Schraml und J.M. Bellama, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 6, S. 203, Academic Press Inc. New York, New York 1976.
- 21 C. Juan und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2198.
- 22 H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275.
- 23 A.C. Blizzard und D.P. Santry, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 950.
- 24 L.J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 770.
- 25 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375.
- 26 W. Ries und W. Malisch unveröffentlicht. Vgl. auch H. Marsmann in P. Diehl, H. Fluck und R. Kosfeld (Ed.) *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 17, S. 206, 226. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
- 27 W.B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1974) 307.
- 28 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 29 C.A. MacKenzie, A.P. Mills und J.M. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2032.
- 30 R.A. Miller, *Diss. Abstr.*, 17 (1957) 2847.