

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

XVII. FERRIO-TRIS(DIMETHYLAMINO)SILANE $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe—Si}(\text{NMe}_2)_3$ (L = CO, Me_3P): SYNTHESE UND ABBAU MIT METHYLIODID

GERHARD THUM und WOLFGANG MALISCH*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. November 1983)

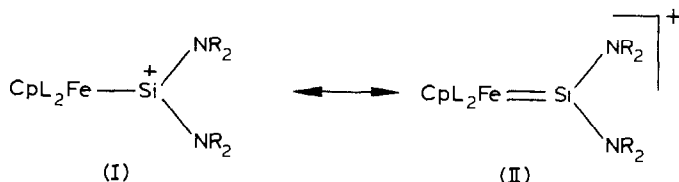
Summary

The reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe—SiCl}(\text{NMe}_2)_2$ (2) with LiNMe_2 yields the ferriotriss(dimethylamino)silane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe—Si}(\text{NMe}_2)_3$ (3) in minor quantities. High yield of 3 is obtained by treatment of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe—SiBr}_3$ (5) with Me_2NH . Irradiation of 3 in the presence of Me_3P gives $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe—Si}(\text{NMe}_2)_3$ (7), which reacts with MeI to give the iron iodide $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe—I}$ (8). A plausible mechanism for the conversion of 7 to 8 is formulated involving the intermediate formation of a cationic complex with trivalent silicon.

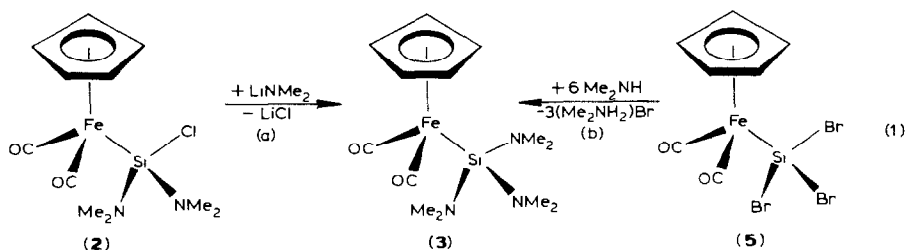
Abgesehen von der kürzlich beschriebenen Umsetzung von $(i\text{-PrS})_3\text{Si—H}$ mit Tritylperchlorat, die das in Lösung spektroskopisch nachgewiesene Teilchen $[(i\text{-PrS})_3\text{Si}]^+$ liefert [2], scheiterten bisher alle Versuche zur Erzeugung und zum Nachweis von Silicium-Ionen SiR_3^+ . Ursache ist die ausserordentlich hohe Affinität des trivalenten Siliciumatoms gegenüber Nucleophilen [3]. Wir beschreiben hier den Versuch die Übergangsmetallgruppierungen $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}$ (L = CO, Me_3P), für die mehrfach ein ungewöhnlich starkes Elektronendonormögen gegenüber Hauptgruppenelementatomen nachgewiesen ist [4], zur Stabilisierung von Silicium-Ionen auszunutzen. In diesem Zusammenhang erscheint vor allem ihre Kombination mit Dialkylaminogruppen am Siliciumatom aussichtsreich, weil sich für Verbindungen des Typs $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe—Si}(\text{NR}_2)_3$ über die Alkylierung einer Aminogruppe und deren nachfolgender Eliminierung als Amin

*XVI. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation G. Thum, Universität Würzburg.

ein erfolversprechender Weg zur Koordinationszahlerniedrigung am Siliciumatom konzipieren lässt. Ausserdem sollten die dann noch verbleibenden Dialkylaminogruppen ebenfalls zur sterischen und elektronischen Stabilisierung eines trivalenten Siliciumatoms im metallierten Silicium-Ion (I) bzw. kationischen Silylenkomplex (II) beitragen.



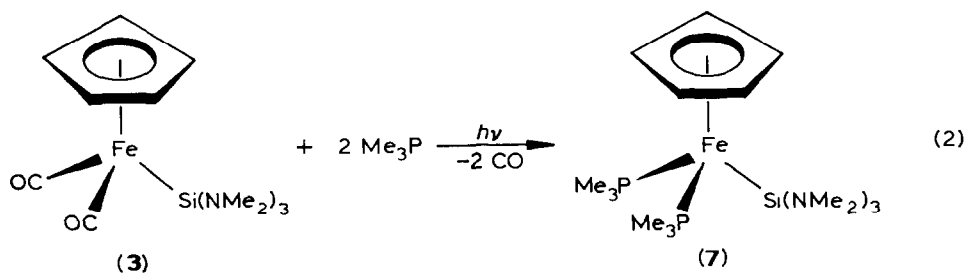
Der Versuch das hierfür benötigte Ferrio-tris(amino)silan **3** aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_3$ (**1**) und Dimethylamin in Benzol bei 25°C zu erzeugen, liefert lediglich unter zweifachem Cl/NMe₂-Austausch das Ferrio-bis(dimethylamino)silan $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_2$ (**2**) [5]. Zusatz der Hilfsbase Et₃N und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C steigern nur die Ausbeute an **2**. **3** ist erst mit Lithiumdimethylamid gemäss Gl. 1a zugänglich. Aufgrund einer simultan Verschiebung der Tris(amino)silylgruppe vom Metallzentrum zum Cyclopentadienylring [6] beträgt allerdings die Ausbeute an braunem, wachsartigem **3** nur 14%. Einen ergiebigeren Zugang zu **3** eröffnet die Einwirkung von überschüssigem Dimethylamin auf das, bezüglich eines Halogenaustauschs am Silicium äusserst reaktive Ferrio-tribromsilan (**5**) [7, 8] (Gl. 1b).



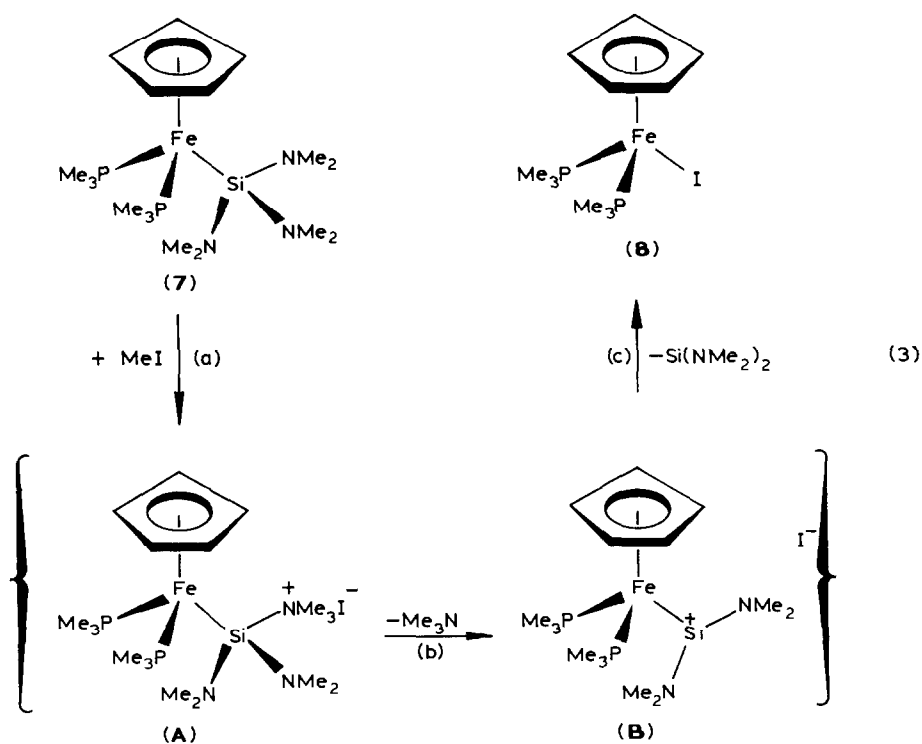
Nach den Ergebnissen von Gl. 1a und 1b setzt ein vollständiger Halogen/Amin-Austausch an Silylkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiHal}_3$ entweder die Verwendung einer besonders nucleophilen Aminkomponente oder einer extrem reaktiven Silicium-Halogenbindung voraus. Für die mit Dimethylamin nicht verifizierbare Substitution des Chloratoms in **2** sind demnach ausschliesslich (!) elektronische Gründe massgebend [5].

Aus der Photoreaktion von **3** in Gegenwart von Me₃P resultiert über das ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Monosubstitutionsprodukt $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ (**6**) das zweifach phosphan-substituierte Eisen-silylamin **7**.

Während **3** weder mit MeI noch mit MeOSO₂F eine Reaktion in der ursprünglich beabsichtigten Weise zeigt, wird **6** von MeI glatt in das Eiseniodid **8** umgewandelt [9]. Ein weiteres Produkt ist Me₃N. Als einleitender Schritt bei der Bildung von **8** ist die Methylierung von **6** zum Ferrio-silylammoniumsalz **A** anzunehmen (Gl. 3a). Daran schliessen sich die Eliminierung von Me₃N und die



Substitution der Silylen-Einheit $\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ in der Zwischenstufe B durch das Iodid-Ion an.



Aufgrund der experimentellen Befunde von Gl. 3 kann eine direkte Spaltung von 6 durch MeI unter Bildung von 8 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiMe}$ eindeutig ausgeschlossen werden. Darüberhinaus sollte aufgrund der bisherigen Kenntnisse über die Reaktivität von Silicium-Eisen-Verbindungen gegenüber elektrophilen Reagentien eine inverse Spaltung unter Übertragung der Methylgruppe auf das Eisen und des Iods auf das Silicium bevorzugt sein [10]. Bei der Umsetzung von 6 mit dem härteren Alkylierungsreagens MeOSO_2F entstehen mehrere, bisher nicht auftrennbare Produkte. Wir versuchen z. Zt. das in Gl. 3 eliminierte Silylen abzufangen und den Silylenkomplex B durch Einführung eines weniger nucleophilen Anions zu stabilisieren.

Experimenteller Teil**1. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[tris(dimethylamino)silyl]eisen(II) (3).**

(a) Aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_2$ (2) und Lithiumdimethylamid: Eine Lösung von 400 mg (1.22 mmol) 2 in 20 ml Benzol wird nach Versetzen mit 160 mg (3.14 mmol) LiNMe_2 12 h bei Raumtemperatur und anschliessend 8 h bei 80°C gerührt. Unlösliches wird abgetrennt und das Solvens im Vakuum abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte im Vakuum eingedampft und zurückbleibendes 3 durch Sublimation bei 95°C (10^{-3} Torr) gereinigt. Ausb. 58 mg (14%). Braunes Wachs. Schmp. $130-132^\circ\text{C}$ (Zers.).

(b) Aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiBr}_3$ (5) und Dimethylamin: 900 mg (2.02 mmol) 5 in 25 ml Benzol werden mit 1.37 g (30.35 mmol) Me_2NH tropfenweise versetzt und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes $[\text{Me}_2\text{NH}]^+\text{Br}^-$ wird abgefrittet und 3 wie unter (a) beschrieben aus dem klaren Filtrat gewonnen. Ausb. 570 mg (84%).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol: δ 4.41 (s, 5H, C_5H_5); 2.63 (s, 18H, CH_3) ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 1994(vs), 1941(vs) cm^{-1} . $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 216.88 (s, CO); 83.30 (s, C_5H_5); 38.95 (s, CH_3) ppm. $^{29}\text{Si}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 26.05 ppm. Gef.: C, 46.31; H, 6.97; N, 12.21. Molmasse: MS 337. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{FeN}_3\text{O}_2\text{Si}$ (337.33) ber.: C, 46.28; H, 6.89; N, 12.46%.

2. η^5 -Cyclopentadienyl[tris(dimethylamino)silyl]bis(trimethylphosphan)eisen(II) (7). 890 mg (2.64 mmol) 3 und 1.20 g (15.83 mmol) Me_3P in 20 ml Benzol werden 51 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Anschliessend wird Unlösliches abgetrennt und das klare Filtrat im Vakuum vom Solvens und überschüssigem Phosphan befreit. Der trockene, hellrote Rückstand wird dreimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und nach Aufnehmen in 15 ml Methylcyclohexan orangefarbenes 7 bei -78°C ausgefroren. Ausb. 800 mg (70%). Schmp. $158-159^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.05 (t, $^3J(\text{PFeCH})$ 1.85 Hz, 5H, C_5H_5); 2.70 (s, 18H, CH_3); 1.19 ppm (vt, $|^2J(\text{PCH}) + ^4J(\text{PFePCH})| = 7.4$ Hz, 18H, CH_3P). $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): δ 25.78 ppm. Gef.: C, 47.25; H, 9.65; N, 9.13. Molmasse: MS 433. $\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{FeN}_3\text{P}_2\text{Si}$ (433.49) ber.: C, 47.01; H, 9.55; N, 9.70%.

3. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ (7) mit MeI. Eine Lösung von 200 mg (0.46 mmol) 7 in 10 ml Benzol wird bei 10°C tropfenweise mit 66 mg (0.46 mmol) MeI in 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich die klare Reaktionslösung eintrübt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der schwarze Rückstand dreimal mit je 10 ml Petroläther 50–70 extrahiert. Es verbleiben 85 mg eines braunen, unlöslichen Rückstands. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf 8 ml eingengt und durch Abkühlen auf -78°C schwarzes $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{I}$ (8) auskristallisiert. Ausb. 140 mg (76%). Schwarze Kristalle. Schmp. $124-126^\circ\text{C}$ (Zers.).

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Untersuchungen im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms "Erzeugung und Stabilisierung reaktiver anorganischer Moleküle".

Literatur

- 1 G. Thum, W. Ries, D. Greissing and W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C67.
- 2 J.B. Lambert und W.J. Schulz Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 738.
- 3 R.J.P. Corriu und M. Henner, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 4 (a) W. Ries und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 321; (b) W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 82 (1974) 185; (c) W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2554; (d) W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979.
- 5 M. Höfler, J. Scheuren und G. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) 347.
- 6 G. Thum und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 7 Aus 1.21 g (5.82 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}_3$ [8] und 5.75 g (17.46 mmol) CBr_4 werden in Benzol 2.30 g (89%) **5** erhalten. Schmp. 91°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.08 (s, 5H, C_5H_5) ppm. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2036 (s), 1997 (vs) cm^{-1} . Gef.: C, 18.93; H, 1.29; Br, 54.10. Molmasse: MS 442. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{FeO}_2\text{Si}$ (444.79); ber.: C, 18.90; H, 1.14; Br, 53.90%. Zur Darstellung von **5** vgl. auch M. Höfler, J. Scheuren und D. Spilker, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 205.
- 8 W. Malisch, H.U. Wekel, I. Grob und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 601.
- 9 P.M. Treichel und D.A. Komar, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 77.
- 10 (a) B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 25 (1982) 1; (b) W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C5.