

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM–ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

XVIII*. TRIHYDROSILYLKOMPLEXE DES EISENS: DARSTELLUNG UND METALLIERUNG MIT DICOBALTOCTACARBONYL

HANS-ULRICH WEKEL und WOLFGANG MALISCH*

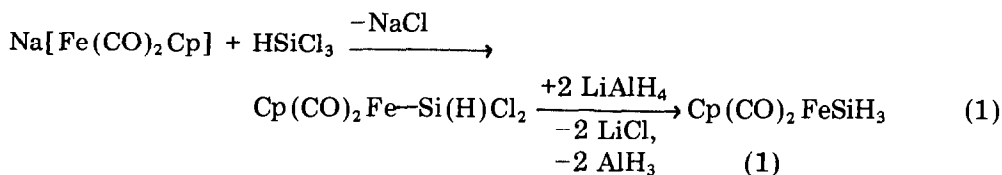
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 12. Dezember 1983)

Summary

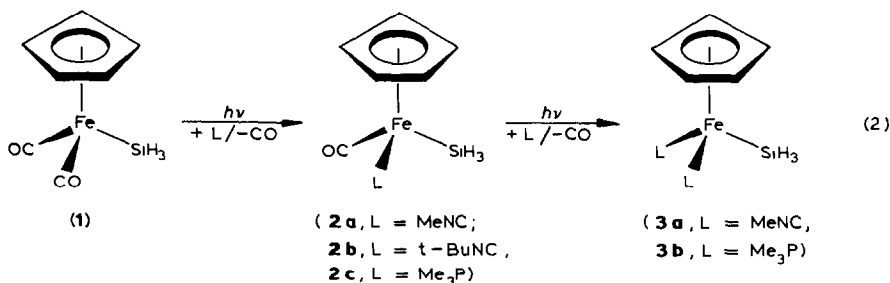
The reaction of the silyl complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiH}_3$ (1) with various donors under photochemical conditions leads to the formation of $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{SiH}_3$ (2a–2c) and $\text{Cp}(\text{L})_2\text{Fe}-\text{SiH}_3$ (3a, 3b) (L = MeNC, t-BuNC, Me₃P) via stepwise CO-substitution. 2a, 2b are transformed by $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to the complexes $\mu_2\text{-}[\text{Cp}(\text{CO})(\text{RNC})\text{Fe}-\text{SiH}][\mu^2\text{-(CO)}]\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (3a, 3b), the first complexes with a hydrogen substituted ferrio-silanediy unit bridging two cobalt atoms.

Trihydrosilylkomplexe $\text{H}_3\text{Si}-\text{ML}_n$ mit den Organometall-Einheiten $(\text{CO})_6\text{V}$, $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ (Mo, W), $(\text{CO})_5\text{Mn}$ und $(\text{CO})_4\text{Co}$ sind nur durch Umsetzung der Halogensilane H_3SiX (X = Cl, Br) mit den entsprechenden Übergangsmetall-Anionen darstellbar [2]. Die damit gegebene schwere Zugänglichkeit verhinderte bislang eine eingehendere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften. Eine Ausnahme bildet das Eisenderivat 1 [3–5], das nach Gl. 1 bequem und in guten Ausbeuten verfügbar ist.

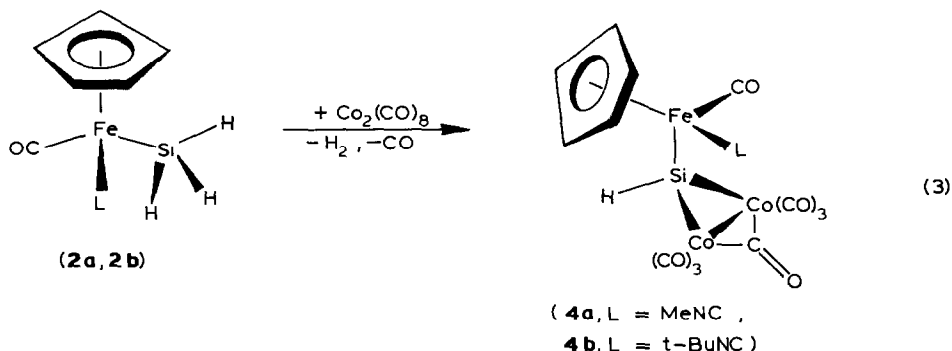


* XVII. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertation von H.-U. Wekel, Universität Würzburg (1984).

Bei Studien zum reaktiven Verhalten des Silyl-Eisenkomplexes **1** haben wir jetzt beobachtet, dass dieser bei Bestrahlung seine CO-Liganden rasch gegen die Isonitrile MeNC, t-BuNC bzw. Trimethylphosphan austauscht.



Dabei werden zunächst die Monosubstitutionsprodukte **2a–2c** erhalten, von denen **2c** selbst bei äquimolarem Umsatz im Gemisch mit dem Disubstitutionsprodukt **3b** anfällt, sich aber in Gegenwart eines Überschusses an Me₃P glatt in **3b** überführen lässt. Entsprechend entsteht aus **2a** der Silylkomplex **3a**. In diesem Fall wird als Nebenprodukt das silylfreie Salz [Cp(MeNC)₃Fe]CN erhalten, das aus der Reaktion von **3a** mit weiterem MeNC unter MeSiH₃-Eliminierung hervorgeht. Beim Einsatz von t-BuNC lässt sich keine, über die Stufe von **2b** hinausgehende Substitution erzielen. **2a, 2b, 3a, 3b** stellen gelb- bis beigefarbene kristalline, unter Stickstoff unbegrenzt lagerfähige Feststoffe dar, deren Löslichkeit in Benzol und Cyclohexan gut ist. **2a, 2b** werden bei Einwirkung von einem Mol Co₂(CO)₈ in Benzol bei 25°C unter doppeltem H/Co(CO)₄-Austausch sowie CO-Eliminierung in die Dreikernkomplexe **4a, 4b** umgewandelt.



Bemerkenswert ist, dass Reaktion 3 auf der Zweifachmetallierungs-Stufe anhält, so dass mit **4a, 4b** erstmals Dicobaltoctacarbonyl-Derivate mit Wasserstoff-substituierter Ferriosilandiyl-Brücke resultieren. Im Gegensatz dazu reagiert Cp(CO)₂Fe—SiH₃ (**1**) unter den Bedingungen von Gl. 3 wie kürzlich nachgewiesen wurde, direkt zum Silylidintricobaltcluster Cp(CO)₂Fe—SiCo₃(CO)₉ [5].

Experimenteller Teil

(1) Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)methylisonitril(silyl)eisen(II) (**2a**). Eine Lösung von 452 mg (2.17 mmol) Cp(CO)₂Fe—SiH₃ (**1**) und 356 mg (8.68 mmol)

MeNC in 20 ml Benzol wird unter ständigem Rühren 24 h mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner, Q 150 Hanau, 150 W). Unlösliches wird abfiltriert und das Solvens sowie überschüssiges MeNC im Vakuum abgedampft. Nach Extraktion des Rückstandes mit 8 ml Pentan (hierbei verbleibt gelbes $[\text{Cp}(\text{MeNC})_3\text{Fe}]\text{-CN}$), Ausfrieren bei -78°C und Sublimation bei 70°C (10^{-2} Torr) wird **2a** erhalten. Ausb. 187 mg (39%). Gelbe Kristalle. Schmp. 47°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.43 (s, 3H, HSi), 4.34 (s, 5H, H_5C_5), 2.27 ppm (s, 3H, H_3C). IR (Benzol): $\nu(\text{CN})$ 2135(s) cm^{-1} ; $\nu(\text{SiH})$ 2069(m) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ 1940(vs) cm^{-1} . Gef.: C, 43.16; H, 4.87; N, 6.23. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{FeNOSi}$ (221.1) ber.: C, 43.46; H, 5.02; N, 6.33%. Molmasse 221 (MS, bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe).

(2) *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl) tert.-butylisonitril(silyl)eisen(II) (2b)*. 395 mg (1.90 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**1**) und 630 mg (7.60 mmol) *t*-BuNC in 10 ml Benzol ergeben analog zu (**1**) nach 34 h Bestrahlung 110 mg (22%) **2b**. Beiges Kristallpulver. Schmp. 48°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.40 (s, 3H, HSi), 4.34 (s, 5H, C_5H_5), 1.20 ppm (s, 9H, H_3CC). IR (Pentan): $\nu(\text{CN})$ 2100(m) cm^{-1} ; $\nu(\text{SiH})$ 2068(m) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ 1950(vs) cm^{-1} . Gef.: C, 49.87; H, 6.42; N, 5.11. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{FeNOSi}$ (263.2) ber.: C, 50.20; H, 6.51; N, 5.32%. Molmasse 263 (MS, bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe).

(3) *η^5 -Cyclopentadienyl-bis(methylisonitril)silyleisen(II) (3a)*. Eine Lösung von 120 mg (0.58 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**1**) in 25 ml Benzol wird mit 118 mg (2.88 mmol) MeNC versetzt und 50 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Aufarbeitung geschieht wie unter (**1**) beschrieben. Ausb. 58 mg (43%). Dunkelgelbes Pulver. Schmp. 52°C .

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.64 (s, 3H, H_3Si), 4.53 (s, 5H, H_5C_5), 2.57 ppm (s, 6H, H_3C). IR (Benzol): $\nu(\text{CN})$ 2112(m, br), 2052(s, br) cm^{-1} . Gef.: C, 45.12; H, 4.80; N, 11.32. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{FeN}_2\text{Si}$ (234.16) ber.: C, 46.17; H, 6.03; N, 11.96%. Molmasse 234 (MS, bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe).

(4) *η^5 -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)(silyl)eisen(II) (3b)*. Analog zu (**1**) wird ein Gemisch aus 520 mg (2.48 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**1**) und 76 mg (10.00 mmol) Me_3P in 15 ml Benzol 4 d mit UV-Licht bestrahlt. Nach 15 h Bestrahlung wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, das ein Gemisch von **2c** und **3b** anzeigt. Unlösliches wird abgetrennt, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt und **3b** nach Extraktion mit 8 ml Pentan, Ausfrieren bei -78°C und Sublimation bei 85°C (10^{-2} Torr) analysenrein isoliert. Ausb. 543 mg (72%). Gelbe Kristalle. Schmp. 65°C .

2c: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.27 (d, $^3J(\text{HSiMP})$ 2.1 Hz, 3H, HSi), 4.19 (d, $^3J(\text{HCMP})$ 1.9 Hz, 5H, H_5C_5), 1.07 ppm (d, $^2J(\text{HCP})$ 9.7 Hz, 9H, H_3CP).

3b: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.14 (t, $^3J(\text{HSiMP})$ 4.4 Hz, 3H, HSi), 4.03 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.7 Hz, 5H, H_5C_5), 1.14 ppm (vt, $^2J(\text{HCP}) + ^4J(\text{HCPFeP})$ 8 Hz, 18H, H_3CP). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ +31.82 ppm (s). IR (Benzol): $\nu(\text{SiH})$ 1998 cm^{-1} . Gef.: C, 43.09; H, 7.71; Fe, 17.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{FeP}_2\text{Si}$ (304.23) ber.: C, 43.46; H, 8.63; Fe, 18.36%. Molmasse 304 (MS, bez. auf ^{28}Si , ^{56}Fe).

(5) *μ_2 -Carbonyl $\{\mu_2$ -[carbonyl(methylisonitril)- η^5 -cyclopentadienylferrio]-silandiyli}-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co) (4a)*. 82 mg (0.37 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{MeNC})\text{Fe-SiH}_3$ (**2a**) und 214 mg (0.63 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden zusammen in 50 ml Benzol 4 d kräftig gerührt. Danach wird von Unlöslichem abfiltriert, das Solvens im Vakuum abgedampft, der Rückstand mehrmals mit

30 ml Pentan extrahiert und reines **4a** bei -78°C durch Ausfrieren erhalten. Ausb. 63 mg (32%). Ockerfarbenes Kristallpulver. Schmp. 81°C .

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 5.39 (s, 1H, HSi), 4.37 (s, 5H, H_5C_5), 2.47 ppm (s, 3H, H_3C). IR (Benzol): $\nu(\text{CN})$ 2162(w); $\nu(\text{CO})$ 2075(m), 2037(vs), 2024(s, br), 1999(s), 1985(m), 1966(m); $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1837(w), 1818(w) cm^{-1} . Gef.: C, 32.77; H, 1.64; N, 2.41; Fe, 9.51; Co, 21.67. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Co}_2\text{FeNO}_8\text{Si}$ (533.0) ber.: C, 33.80; H, 1.70; N, 2.63; Fe, 10.48; Co, 22.11%. MS 505 (bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe) $(\text{M} - \text{CO})^+$.

(6) μ_2 -Carbonyl $\{\mu_2$ -[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)tert-butylisonitrilferrio]-silandiyl}-bis(tricarbonylcobalt) (Co—Co) (**4b**). Analog zu (5) geben 93 mg (0.35 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{t-BuNC})\text{Fe-SiH}_3$ (**2b**) mit 181 mg (0.53 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 30 ml Benzol nach 3 d kräftigem Rühren **4b**. Ausb. 77 mg (39%). Ockerfarbenes Kristallpulver. Schmp. 76°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 5.86 (s, 1H, HSi), 4.47 (s, 5H, H_5C_5), 1.07 ppm (s, 9H, H_3CC). IR (Pentan): $\nu(\text{CN})$ 2121; $\nu(\text{CO})$ 2075(m); 2037(vs), 2018(vs), 1997(s), 1982(s), 1966(m); $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1837(w), 1822(m) cm^{-1} . Gef.: C, 37.41; H, 2.32; N, 2.07. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Co}_2\text{FeNO}_8\text{Si}$ (575.1) ber.: C, 37.60; H, 2.62; N, 2.43%. MS 547 $[\text{M} - \text{CO}]$ bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten mit Sachmitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Untersuchungen im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Erzeugung und Stabilisierung reaktiver anorganischer Moleküle". Der Fa. Bayer AG, Leverkusen sei für eine Chemikalienspende gedankt.

Literatur

- 1 G. Thum und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) C5.
- 2 B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, 25 (1982) 1.
- 3 E. Amberger, E. Mühlhofer und H. Stern, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) P5.
- 4 M. Höfler, J. Scheuren und D. Spilker, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 205.
- 5 W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 601.