

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON SILICIUM-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

XVI*. ANIONISCHE VERSCHIEBUNG EISEN-KOORDINierter DIALKYL-AMINOSILYL-LIGANDEN ZUR η^5 -CYCLOPENTADIENYL-EINHEIT

GERHARD THUM, WOLFGANG RIES, DIETER GREISSINGER und
 WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 26. Mai 1983)

Summary

The reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{Cl}$ (1) with LiNMe_2 provides a ready access to the iron silylamine $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{NMe}_2$ (2). In addition the binuclear complex $[\eta^5\text{-(Me}_2\text{NSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{)}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (3) is obtained, the formation of which involves an anionic shift of the aminosilyl group from the iron atom to the η^5 -coordinated cyclopentadienyl ring. An analogous silyl migration is responsible for the conversion of 2 or $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{H}$ (4), respectively, into $\eta^5\text{-(Me}_2\text{NSiMe}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ (5) via successive treatment with LiNMe_2 and MeI , and of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{Br}$ to $\eta^5\text{-(i-Pr}_2\text{NSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{)}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ (7) with LiN-i-Pr_2 and MeI . The analogous reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_3$ (8) with LiNMe_2 and MeI , MeSiHCl_2 , or LiN-i-Pr_2 and Me_2SbBr , yields the neutral iron complexes $\eta^5\text{-(Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{)}(\text{CO})_2\text{FeX}$ ($\text{X} = \text{Me}$ (9a), $\text{X} = \text{SiMe(H)Cl}$ (9b), $\text{X} = \text{SbMe}_2$ (9c)). 9a couples with 8 under photochemical conditions to the unsymmetrical binuclear complex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$ (10) with elimination of Me_4Si .

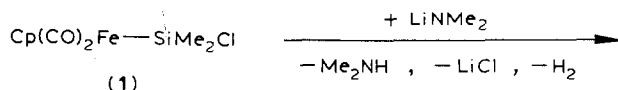
Die bisher bekannten Beispiele Übergangsmetall-substituierter Silylamine des Typs $\text{L}_n\text{MSiX}_2\text{NR}_2$ beschränken sich auf die Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiCl}_2\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) [3a] und *trans*- $\text{ClPt}(\text{PEt}_3)_2\text{SiH}_2\text{NMe}_2$ [3b]. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiCl}(\text{NMe}_2)_2$ ist der einzige Vertreter in dem das Metall-gebundene Siliciumatom zwei Dialkylamino-Gruppen trägt [3a], während eine komplexgebundene Tris(dimethylamino)silyl-Einheit bisher noch nicht realisiert ist [4], wofür sterische Gründe verantwortlich gemacht werden.

*XV. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse entstammen der geplanten Dissertation von G. Thum [2].

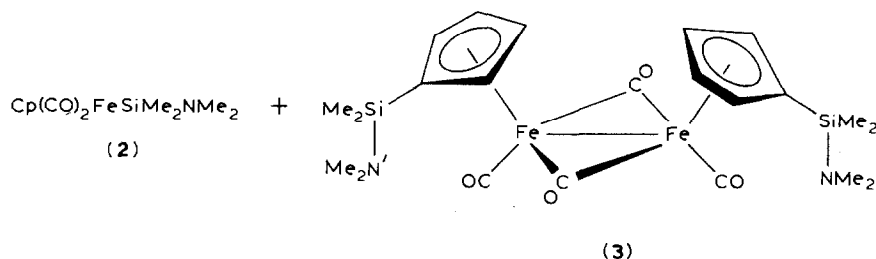
Mono- und Bis(dialkylamino)(metallo)silane, in denen die restlichen Si-Substituenten Alkylreste darstellen, sowie Tris(dialkylamino)(metallo)silane interessieren uns als Ausgangsverbindungen zur Erzeugung existenzfähiger Siliceniumionen [5], zu deren Stabilisierung sowohl die mesomere Donorwirkung der Aminogruppen als auch das induktive und mesomere Donorvermögen der Übergangsmetallgruppierung beitragen sollten.

Wir haben nun versucht an den Eisenkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-3$) den Halogen/Dialkylamino-Austausch nicht wie bisher üblich mit Dialkylaminen [3], sondern mit Lithiumdialkylamiden durchzuführen [2,6], weil mit dem stärker nucleophilen Amidion eine mehrfache Aminierung metallgebundener Si-Atome aussichtsreicher erscheint. Dabei wurde ausser dem gewünschten Austausch auch eine Verschiebung der am Metall aufgebauten Aminosilyl-Einheit zum Cyclopentadienylring beobachtet, über die im folgenden berichtet wird.

Die Umsetzung des Eisen-substituierten Chlorsilans 1 mit LiNMe_2 in Benzol nach Gl. 1 liefert als Hauptprodukt das korrespondierende Silylamin 2. Daneben werden noch geringe Mengen einer tiefroten, kristallinen Verbindung erhalten, die spektroskopisch als der zweikernige Eisenkomplex 3 identifiziert wird. Dieser weist Dimethylaminodimethylsilyl-substituierte Cyclopentadienyl-Einheiten auf, erkennbar am $\text{AA}'\text{BB}'$ - $^1\text{H-NMR}$ -Multipllett der Ringprotonen, was für eine intermediäre Wanderung der $\text{Me}_2\text{NSiMe}_2$ -Gruppierung vom Übergangsmetallzentrum zum Komplexgebundenen Cyclopentadienylliganden, nach dessen vorheriger Deprotonierung durch das Lithiumdimethylamid, spricht. Die weitere Reaktion

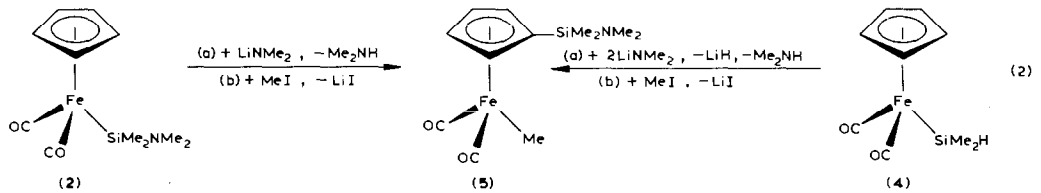


(1)



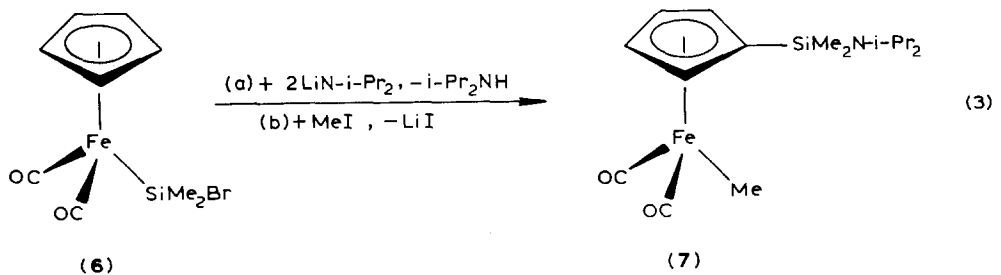
muss die Protonierung des hierbei gebildeten Lithium-Eisensalzes $\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_2-\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{NMe}_2)]$ (A) zum Eisenhydrid $\eta^5-(\text{Me}_2\text{NSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{FeH}$ (B) beinhalten, das in der für $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeH}$ bekannten Weise [7] unter H_2 -Eliminierung 3 bildet. Als Protonenquelle können die Ammoniumsalze $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{NMe}_2\text{H}]\text{Cl}$ und $[\text{H}_2\text{NMe}_2]\text{Cl}$ fungieren, die aus der Reaktion von 1 mit dem bei der Deprotonierung gebildeten Me_2NH resultieren [8]. Weder A, noch B sind unter den Bedingungen von Gl. 1 nachweisbar. Um die Wanderungsfähigkeit der Aminosilylgruppe zu überprüfen, denkbar wäre in Gl. 1 auch eine anionische

Wanderung der ClSiMe_2 -Einheit und deren Aminierung am Ring, wurde **2** in Benzol mit LiNMe_2 behandelt (Gl. 2). Der dabei anfallende, kristalline, gelbbraune Niederschlag ist zwar aufgrund seiner extremen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, sowie seiner Schwerlöslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nicht charakterisierbar, kann aber nach Trocknen im Vakuum problemlos mit MeI in den neutralen Methyl-Eisenkomplex **5** überführt werden. Dieser trägt eine Aminosilylgruppe am Aromatenliganden, was die nucleophile Spaltbarkeit der Fe-Si -Bindung von **2** durch die deprotonierte Cyclopentadienyl-Einheit belegt.

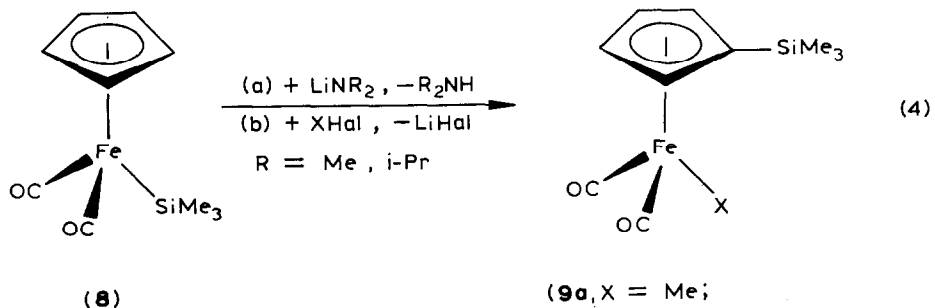


5 entsteht auch aus dem Eisen-silan **4**, das zunächst unter $\text{H}^-/\text{Me}_2\text{N}^-$ -Austausch am Silicium **2** bildet.

Sukzessive Umsetzung des Ferrio-bromsilans **6** mit Lithiumdiisopropylamid und Methyljodid liefert nach Gl. 3 den Diisopropylaminosilylcyclopentadienyl-Komplex **7**. Selbst beim Einsatz sperriger Basen lässt sich die Fe-C (Cyclopentadienyl)-Verschiebung einer halogenfunktionellen Silylgruppe nicht isoliert führen.



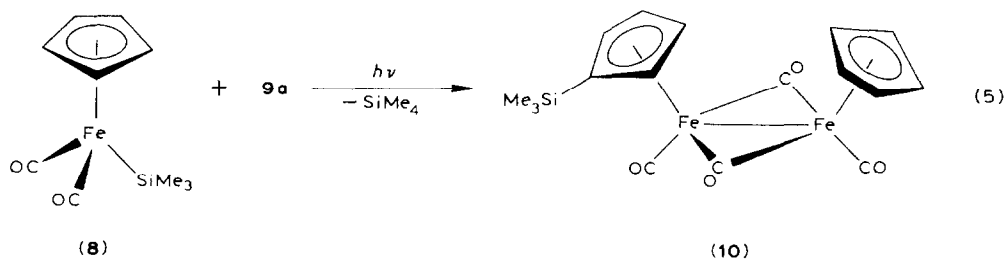
Dies ist nach Berryhill z.B. im Falle einer Fe -gebundenen Trimethylsilylgruppe möglich [9]. Ihre Übertragung wird, wie jetzt gefunden wurde, auch



- (9a, X = Me;
 9b, X = SiMe(H)Cl;
 9c, X = SbMe₂)

durch LiNMe_2 induziert; zudem kann das hierbei resultierende Eisen-Anion, ausser mit MeI zu **9a** [9] auch mit MeSiHCl_2 [10] und Me_2SbBr [11] in die neutralen Trimethylsilylcyclopentadienyl-Komplexe **9b,9c** mit vielseitig abwandelbarer Elementgruppierung überführt werden [12].

Photolyse eines Gemisches äquimolarer Mengen an **9a** und **8** ergibt nach Gl. 5 unter glatter Eliminierung von Tetramethylsilan den zweikernigen Komplex **10** mit verschiedenartigen Cyclopentadienyl-Einheiten.



Durch Basen-induzierte Wanderung einer am Metall σ -gebundenen Dialkylaminosilylgruppe zum pentahapto-Cyclopentadienylring konnten gemäss den Gln. 1–3 mit **3**, **5** und **7** die ersten Dialkylaminosilylcyclopentadienylkomplexe hergestellt werden. Aufgrund des funktionellen Charakters ihrer Silyl-Einheit, stellen sie attraktive Ausgangsmaterialien für Kopplungsreaktionen dar [14], was zur Zeit überprüft wird.

Experimenteller Teil

1. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(dimethylamino)dimethylsilyl]eisen(II) (**2**) und Bis{dicarboxyl[η^5 -(dimethylaminodimethylsilyl)cyclopentadienyl]eisen}-($\text{Fe}-\text{Fe}$) (**3**). Eine Lösung von 594 mg (2.19 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{Cl}$ (**1**) in 25 ml Benzol wird mit 112 mg (2.19 mmol) Lithiumdimethylamid versetzt und 2 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Unlösliches wird abgerittet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch Extraktion mit Pentan der rote, ölige Rückstand von restlichem LiCl abgetrennt. Durch Sublimation bei 60°C (10^{-4} Torr) werden aus dem zur Trockene gebrachten Extrakt 412 mg (67%) oranges **2** erhalten (Schmp. $33-35^\circ\text{C}$). Zurück bleiben 40 mg (13%) tiefrotes, kristallines **3**, das spektroskopisch charakterisiert wird.

2: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS int.): δ 4.31 (s, 5H, C_5H_5), 2.55 (s, 6H, CH_3N), 0.66 ppm (s, 6H, CH_3Si). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1994s, 1941vs cm^{-1} . Gef.: C, 47.44; H, 6.21; N, 4.18. Molmasse 279 (MS, bez. auf ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe). $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{FeNO}_2\text{Si}$ (279.19); ber.: C, 47.32; H, 6.14; N, 5.02%.

3: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS int.): δ 4.70 (m, 4H, C_5H_4), 4.31 (m, 4H, C_5H_4), 2.48 (s, 12H, CH_3N), 0.52 ppm (s, 12H, CH_3Si). IR ($\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6$): $\nu(\text{CO})$ 1999/1995s, 1957/1940vs, 1788/1780vs cm^{-1} .

2. Dicarboxyl[η^5 -(dimethylamino-dimethylsilyl)cyclopentadienyl]methyl-eisen(II) (**5**). Eine Lösung von 343 mg (1.23 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{NMe}_2$ (**2**)/500 mg (2.12 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2\text{H}$ (**4**) in 7 bzw. 9 ml Benzol wird mit 125 mg (2.46 mmol)/216 mg (4.23 mmol) Lithiumdimethylamid versetzt und das Reaktionsgemisch 4 h gerührt. Danach wird der gebildete braunschwarze Niederschlag abgetrennt, mit 5 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der Niederschlag wird in 15 ml Benzol suspendiert, mit 349 mg (2.46 mmol)/600 mg (4.23 mmol) Methyljodid versetzt und unter Lichtausschluss bei 25°C 16 h/12 h gerührt. Es wird bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand zweimal mit Pentan extrahiert. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende dunkelrote Rückstand wird durch Sublimation bei 90–95°C (10⁻⁴ Torr) gereinigt. Ausb. 110 mg (21%)/40 mg (6%). Gelbes Öl.

5: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.43 (m, 4H, C₅H₄), 2.46 (s, 6H, CH₃N), 0.36 (s, 3H, CH₃Fe), 0.26 ppm (s, 6H, CH₃Si). IR (C₆H₁₂): ν(CO) 2004s, 1954vs cm⁻¹.

3. *Dicarbonyl-{\eta}^5-[di(isopropyl)amino]dimethylsilylcyclopentadienyl}methyl-eisen(II) (7)*. Zu einer Lösung von 900 mg (2.86 mmol) Cp(CO)₂FeSiMe₂Br (6) in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 1225 mg (11.43 mmol) LiN-i-Pr₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt und anschliessend mit 1622 mg (11.43 mmol) MeI versetzt. Nach 24 h wird der gebildete Niederschlag abgefrittet, mit 5 ml Benzol gewaschen und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der rote ölige Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen, Unlösliches abgetrennt und nach Entfernen des Pentans im Vakuum 7 durch Destillation bei 70–80°C (10⁻⁴ Torr) gereinigt. Ausb. 420 mg (42%). Rotgelbes Öl.

7: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.36 (m, 4H, C₅H₄), 3.15 (sept, ³J(HCCH) 6.7 Hz, 2H, NCH), 1.00 (d, 12H, NCHCH₃), 0.40 (s, 6H, CH₃Si), 0.35 ppm (s, 3H, CH₃Fe). IR (C₆H₁₂): ν(CO) 2003, 1955vs cm⁻¹. Gef.: C, 55.26; H, 7.87; N, 4.14. Molmasse 349 (MS bez. auf ¹⁴N, ²⁸Si, ⁵⁶Fe). C₁₆H₂₇FeNO₂Si (349.38) ber.: C, 55.00; H, 7.81; N, 4.01%.

4. *Dicarbonyl(methyl)[\eta}^5-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl}eisen(II) (9a) und Dicarbonyl(chlor-methylsilyl)[\eta}^5-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl}eisen(II) (9b)*. Die Lösung von 1022 mg (4.09 mmol)/844 mg (3.38 mmol) Cp(CO)₂FeSiMe₃ (8) in 25 ml/10 ml Benzol wird mit 417 mg (8.18 mmol)/344 mg (6.75 mmol) Lithiumdimethylamid versetzt und bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz (¹H-NMR-Kontrolle) gerührt (12 h/4 h). Der gebildete gelbbraune, kristalline Niederschlag wird von der Reaktionslösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Danach wird er in 20 ml Benzol suspendiert und mit 1160 mg (8.18 mmol) MeI/389 mg (3.36 mmol) MeSiHCl₂ versetzt und weitere 12 h/3 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Das Solvens und flüchtige Produkte werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach erneutem Einengen der Extrakte bis zur Trockene wird durch Sublimation bei 75°C (10⁻⁴ Torr) unumgesetztes Cp(CO)₂FeSiMe₃ abgetrennt. Anschliessende Sublimation bei 95°C (10⁻⁴ Torr) liefert 324 mg (30%)/233 mg (21%) gelbes, öliges 9a/9b.

9a: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.34 (m, 4H, C₅H₄), 0.38 (s, 3H, CH₃Fe), 0.15 ppm (s, 9H, CH₃Si). IR (C₆H₁₂): ν(CO) 2009s, 1959vs cm⁻¹. Gef. C, 50.97; H, 6.39%. Molmasse 264 (MS, bez. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe). C₁₁H₁₆FeO₂Si (264.18); ber. C, 50.01; H, 6.10%.

9b: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.36 (m, 4H, C₅H₄), 6.21 (q, ³J(HCSiH) 3.2 Hz, 1H, HSi), 1.00 (d, 3H, CH₃Si), 0.13 ppm (s, 9H, (CH₃)₃Si). IR (C₆H₁₂): ν(CO) 2006s, 1998s, 1959vs, 1946vs, ν(SiH) 2098w cm⁻¹. Gef.: C, 41.65; H, 5.60. Molmasse 328 (MS, bez. auf ¹⁴N, ²⁸Si, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe). C₁₁H₁₇ClFeO₂Si₂ (328.73); ber.: C, 40.19; H, 5.21%.

5. *Dicarbonyl(dimethylantimonido)[\eta}^5-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl}eisen(II) (9c)*. Eine Lösung von 1067 mg (4.26 mmol) Cp(CO)₂FeSiMe₃ (8) in 25 ml

Benzol wird mit 870 mg (8.12 mmol) LiN-i-Pr₂ versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend werden 1865 mg (8.12 mmol) Me₂SbBr in 4 ml Benzol zugetropft. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Pentan extrahiert und erneut bis zur Trockene eingengt. Hochsiedende Verunreinigungen werden bei 40°C (10⁻⁶ Torr) entfernt. Es verbleiben 1660 mg (97%) braunes öliges 9c.

9c: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.38 (m, 4H, C₅H₄), 1.34 (s, 6H, CH₃Sb), 0.27 ppm (s, 9H, CH₃Si). IR (C₆H₁₂): ν(CO) 1986s, 1936s cm⁻¹. Gef.: C, 35.70; H, 4.72. Molmasse 400 (MS, bez. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe, ¹²¹Sb). C₁₂H₁₉FeO₂SbSi (400.97); ber.: C, 36.03; H, 4.79%.

6. μ₂-Dicarbonyl[carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)eisen] carbonyl[η⁵-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]eisen(Fe—Fe) (10). Die Lösung von 119 mg (0.47 mmol) Cp(CO)₂FeSiMe₃ (8) und 125 mg (0.47 mmol) 9a in 3 ml Benzol wird unter Rühren und Eiskühlung 20 h mit UV-Licht (Quarzlampe Hanau Q 150) bestrahlt. Nach Entfernen des Solvens und des gebildeten Tetramethylsilans (¹H-NMR-spektroskopische Identifizierung) im Vakuum werden aus dem öligen, tiefroten Rückstand 26 mg (13%) reines 10 durch Sublimation bei 85°C (10⁻⁴ Torr) erhalten. Schmp. 220°C (Zers.).

10: ¹H-NMR (C₆H₆, TMS int.): δ 4.62 (m, 2H, C₅H₄), 4.27 (m, 2H, C₅H₄), 4.33 (s, 5H, C₅H₅), 0.36 ppm (s, 9H, CH₃Si). IR (C₆H₁₂/C₆H₆): ν(CO) 2000/1996s, 1960/1949vs, 1791/1781vs cm⁻¹. Gef.: C, 47.86, H, 4.78. Molmasse 426 (MS, bez. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe). C₁₇H₁₈Fe₂O₄Si (426.11); ber.: C, 47.92; H, 4.26.

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

Literatur

- 1 W. Ries und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, **241** (1983) 321.
- 2 Diese Ergebnisse entstammen der geplanten Dissertation G. Thum, Universität Würzburg und der Dissertation W. Ries, Universität Würzburg, 1981.
- 3 (a) M. Höfler, J. Scheuren und G. Weber, *J. Organomet. Chem.*, **78** (1974) 347; (b) J.E. Bentham, S. Craddock und E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 587.
- 4 B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, **25** (1982) 1.
- 5 J.B. Lambert und W.J. Schulz Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1671.
- 6 G. Thum und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 7 M.L.H. Green, C.N. Street und G. Wilkinson, *Z. Naturforsch. B*, **14** (1959) 738.
- 8 Hierbei entsteht ebenfalls 2, wie in getrennter Reaktion nachgewiesen wurde. Dabei ergaben 913 mg 1 und 1020 mg Me₂NH in Benzol 608 mg (64%) 2.
- 9 S.R. Berryhill und B. Sharenow, *J. Organomet. Chem.*, **221** (1981) 143.
- 10 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 979.
- 11 P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 692.
- 12 Als Nebenprodukt wird bei der Synthese von 9a,9b der zweikernige Eisen-Komplex [η⁵-(Me₃SiC₅H₄)-(CO)₂Fe]₂ [13] erhalten, der sich analog 3 über die Protonierung des umgelagerten Anions [η⁵-(Me₃SiC₅H₄)(CO)₂Fe]Li durch im Deprotonierungsschritt freigesetztes Me₂NH und Aggregation unter H₂-Abspaltung des hierbei resultierenden Eisen-Hydrids aufbaut.
- 13 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.*, **28** (1971) 211.
- 14 D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, *Adv. Organometallic Chem.*, **21** (1982) 1.