

**Preliminary communication**

**Synthese und Reaktivität  
 von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen**

**XXI \*. Ferrio-azidosilane and Ferriosilyl-iminophosphorane**

**Udo Wachtler, Wolfgang Malisch \*, Elke Kolba und Jutta Matreux**

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1988)

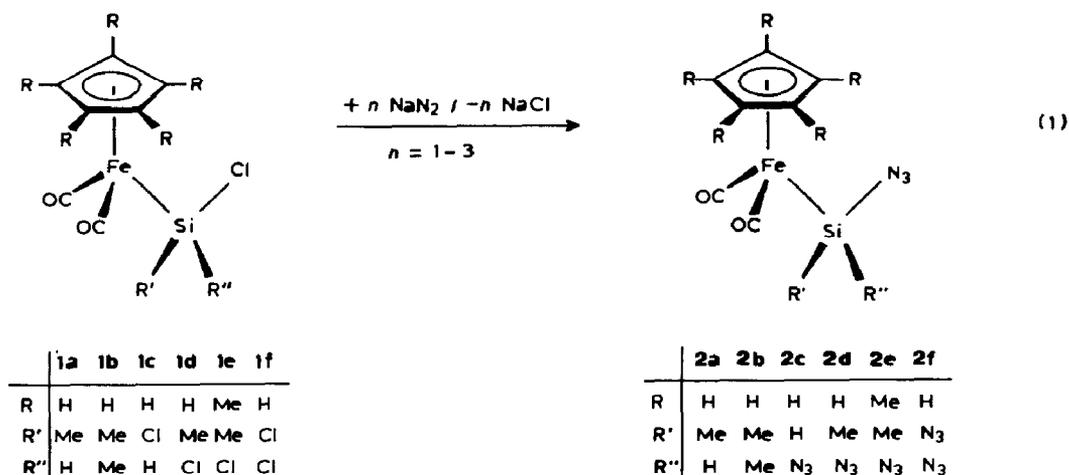
**Abstract**

Reaction of the ferriochlorosilanes  $R_5C_5(CO)_2Fe-SiR'_{3-n}Cl_n$  (**1a–1f**) with sodium azide in tetrahydrofuran yields the ferrio- (mono-, bis-, and tris-azido)silanes  $R_5C_5(CO)_2Fe-SiR'_{3-n}(N_3)_n$  ( $R = H, Me; R' = Me, H; n = 1–3$ ) (**2a–2f**).  $CCl_4$  converts  $Cp(CO)_2Fe-SiMe(H)N_3$  (**2a**) into the ferrioazido(chloro)silane  $Cp(CO)_2Fe-SiMe(Cl)N_3$  (**3**). Treatment of **2d, 2f** with  $Me_3P$  results in the formation of the ferriosilyl-iminophosphoranes  $Cp(CO)_2Fe-Si(N_3)(R)N=PMe_3$  ( $R = Me, N_3$ ) (**4a, 4b**) by  $N_2$  elimination.

Azidosilane stellen präparativ außerordentlich vielseitige Reagentien dar. Sie eignen sich zur Einführung von Azidogruppen an Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallatomen [2] und stellen hervorragende Ausgangsmaterialien zur Erzeugung von Silylenen [3,4] sowie Silicium–Stickstoff-Doppel- und -Dreifachbindungssystemen [3–6] dar. Ihre Funktion als Quelle für Silylnitrene wird darüberhinaus bei der Umsetzung mit Phosphanen genutzt, die in einer "Staudinger Reaktion" [7] Silyl-iminophosphorane liefert [8].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Metall–Silicium-Komplexe interessiert uns, inwieweit die genannten Reaktivitäten auch für Azidosilane, die am Siliciumatom eine elektronenreiche  $Cp(CO)_2Fe$ -Gruppierung tragen, zutreffen. Wir stellen hier zunächst die Synthese von Ferrio-azidosilanen vor, sowie erste Studien zur Reaktivität gegenüber Trimethylphosphan, die den Aufbau von Ferriosilyl-iminophosphoranen zum Ziel haben.

\* XX. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation U. Wachtler (Universität Würzburg).



Setzt man die Ferrio-chlorosilane **1a–1f** [9] bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit etwas mehr als der 1–3-fach molaren Menge an Natriumazid um, so erfolgt vollständiger Austausch der Chloratome gegen Azidgruppen. Gemäß Gl. 1 entstehen die Ferrio-(mono-, bis-, tris-azido)silane (**2a–2f**) in nennenswerter Menge, was auch für das bereits bekannte **2f** gilt [10].

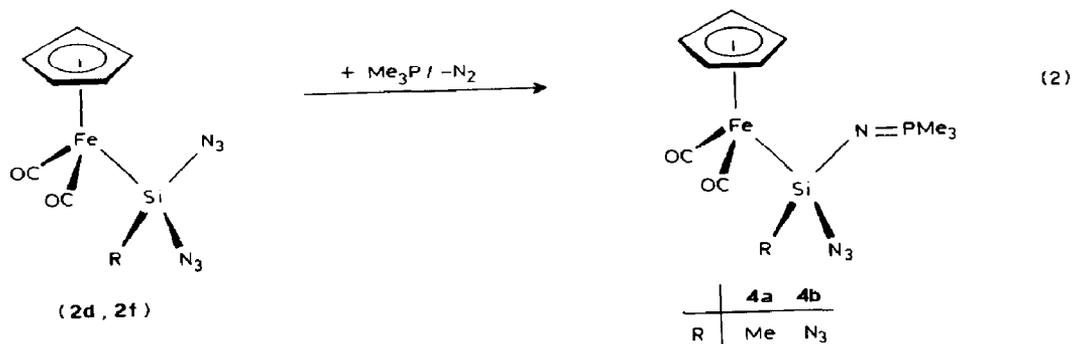
Laut IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ist der Chlor/Azidgruppen-Austausch an den Ferrio-chloro(hydrogen)silanen **1a**, **1c** besonders begünstigt (Reaktionsdauer: 2 Tage), wofür sterische Faktoren verantwortlich sein dürften. Beim C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Vertreter **2e**, der das elektronenreichste Siliciumatom aufweist, vollzieht sich der nucleophile Austausch am langsamsten (Reaktionsdauer: 7 Tage).

Eine partielle Substitution der Chloratome ist, wie für **1d** nachgewiesen, auch bei Verwendung einer äquimolaren Menge an NaN<sub>3</sub> nicht realisierbar. Hierbei erwartetes Ferrio-azido(chloro)methylsilan Cp(CO)<sub>2</sub>Fe–Si(N<sub>3</sub>)(Cl)Me (**3**) wird aber aus **2a** nach 4-stündigem Erhitzen in reinem Tetrachlorkohlenstoff auf 60 °C erhalten.

Die Ferrio-azidosilane **2a–2f**, **3** fallen als gelbe bis orangerote Wachse (**2a**, **2b**, **2d**, **3**), rotes Öl (**2c**) oder gelber Feststoff (**2f**) an. Sie zeichnen sich durch extreme Lichtempfindlichkeit aus. Im Dunkeln sind sie bei 0 °C einige Wochen lagerfähig. Ihre Löslichkeit, die mit zunehmender Zahl der Azidgruppen stark abfällt, ist in polaren aprotischen Lösungsmitteln (THF, Diethylether) deutlich besser als in apolaren (Benzol, Pentan).

**2a–f**, **3** zeigen im IR-Spektrum (Pentanolösung) eine (**2a**, **2b**, **3**) bzw. zwei (**2c**, **2d**, **2e**, **2f**) intensive ν<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>)-Banden im Bereich von 2157 bis 2124 cm<sup>-1</sup> [11]. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanz erscheint zwischen 46 und 78 ppm und ist im Vergleich zu der von **1a–1f** nur geringfügig hochfeldverschoben.

Reaktion der Ferrio-azidosilane **2a–2e** mit Trimethylphosphan in Petrolether bzw. Ether führt lediglich im Falle von **2d**, **2f** zur N<sub>2</sub>-Eliminierung im Sinne einer "Staudinger-Reaktion" (Gl. 2). **2a**, **2c** reagieren mit Trimethylphosphan zu Cp(CO)(Me<sub>3</sub>P)FeH, **3** zersetzt sich völlig, **2b** ist unter diesen Bedingungen inaktiv. Ferrio-azidosilane entwickeln demnach gegenüber Phosphanen eine deutlich geringere Reaktivität als Organoazidosilane, vermutlich eine Konsequenz des hohen Elektronendonorvermögens der Organoeisengruppierung.



Die in Gl. 2 resultierenden Ferrio-(azido)silyl-iminophosphorane **4a** (gelboranges Öl) und **4b** (gelbes Kristallpulver) erleiden bereits in hochverdünnter, benzolischer Lösung innerhalb von 5 (**4a**) bzw. 36 Stunden (**4b**) quantitativen Abbau zu noch nicht näher identifizierten Produkten.

Eine Überführung ihrer Azidgruppen in Si-gebundene Iminophosphoran-Einheiten ist auch unter verschärften Bedingungen (siedender Ether bzw. Petrolether/20–30-facher Überschuß an Me<sub>3</sub>P) nicht induzierbar.

Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **4a** tritt die mit *J*(PNSi) 12.8 Hz aufgespaltene Resonanz bei 27.4 ppm auf. δ(<sup>31</sup>P) beträgt –3.5 (**4a**) bzw. 0.9 ppm (**4b**). Gegenüber dem "metallfreien" Silyliminophosphoran Me<sub>3</sub>P=N–SiMe<sub>3</sub> [8] resultiert damit die für eine Übergangsmetallsubstitution von Siliciumatomen übliche Tieffeldverschiebung der <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanz [12] von ca. 50 ppm, das <sup>31</sup>P-NMR-Signal ist nahezu lagekonstant, *J*(PNSi) findet sich um 6 Hz reduziert.

### Experimenteller Teil

Azidomethylsilyl-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisen(II) (**2a**). Zu einer Lösung von 1015 mg (3.96 mmol) **1a** in THF gibt man bei –40 °C 260 mg (3.96 mmol) Natriumazid, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt das Reaktionsgemisch **2d** unter Lichtausschluß. Unlösliches wird abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Pentan aufgenommen und **2a** bei –78 °C aufgefroren. Ausb. 90%. Oranges Wachs. Schmp. 16 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ 5.70 (q, *J*(HSiCH) 4.4 Hz, 1H, HSi), 4.25 (s, 5H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 0.42 ppm (d, *J*(HCSiH) 4.4 Hz, 3H, H<sub>3</sub>CSi). <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 50.7 ppm. IR (Pentan): ν<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>) 2128(s) cm<sup>-1</sup>; ν(Si–H) 2092(sh) cm<sup>-1</sup>; ν(CO) 2008(vs), 1965(vs) cm<sup>-1</sup>. Gef.: Fe, 21.00. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (263.11) ber.: Fe, 21.23%.

Analog werden erhalten: Azidodimethylsilyl-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisen(II) (**2b**). Ausb. 69%. Gelboranges Wachs. Schmp. 18–19 °C. <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 67.7 ppm. Gef.: C, 39.15; H, 4.05; N, 15.00; Fe, 20.70. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (270.33) ber.: C, 39.01; H, 4.00; N, 15.16; Fe, 20.15%.

Diazidosilyl-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisen(II) (**2c**). Ausb. 58%. Rotes Öl Schmp. 17–18 °C. <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 45.8 ppm. Gef.: Fe, 19.59. C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si (290.10) ber.: Fe, 19.25%.

Diazidomethylsilyl-dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisen(II) (**2d**). Ausb. 88%. Rotoranges Wachs. Schmp. 12–14 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ 4.10 (s, 5H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 0.42 ppm (s, 3H, H<sub>3</sub>CSi). <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 62.0 ppm. IR (Pentan): ν<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>) 2140(s),

2124(s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$  2013(vs), 1973(vs)  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 32.02; H, 2.78; N, 27.5; Fe, 18.74.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{FeN}_6\text{O}_2\text{Si}$  (304.16). Molmasse 300 (kryosk. in Benzol). Ber.: C, 31.59; H, 2.65; N, 27.63; Fe, 18.36%.

Diazidomethylsilyl-dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (**2e**). Ausb. 97%. Gelbes Wachs. Schmp. 15–17°C.  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  65.1 ppm. Gef.: Fe, 14.33.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{FeN}_6\text{O}_2\text{Si}$  (374.26) ber.: Fe, 14.92%.

Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(triazidosilyl)eisen(II) (**2f**). Ausb. 88%. Gelber Feststoff. Schmp. 55–56°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  4.07 ppm (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ). IR (Pentan):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2157(s), 2133(vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$  2027(vs), 1988(vs)  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: Fe, 16.48.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{FeN}_6\text{O}_2\text{Si}$  (331.11) ber.: Fe, 16.87%.

Azido(chloro)methylsilyl-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II) (**3**). Hellgelbes Wachs. Schmp. 17–18°C.  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  77.9 ppm. Gef.: Fe, 18.77.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClFeN}_3\text{O}_2\text{Si}$  (297.56) ber.: Fe, 18.47%.

[Azido(iminotrimethylphosphoranyl)(methyl)silyl]dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II) (**4a**). Eine Lösung von 656 mg (2.15 mmol) **2c** in 20 ml Petrolether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 816 mg (6.47 mmol) Trimethylphosphan versetzt und das Reaktionsgemisch 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abrennen von Unlöslichem wird das Filtrat im Vakuum eingedampft und der rot-orange, ölige Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, **4a** bei  $-78^\circ\text{C}$  ausgefroren, bei  $-40^\circ\text{C}$  abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausb. 304 mg (40%). Gelboranges Öl.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  4.42 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 0.92 (d,  $J(\text{HCP})$  12 Hz, 9H,  $\text{CH}_3\text{P}$ , 0.62 ppm (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  27.5 ppm (d,  $J(\text{PNSi})$  12.8 Hz)  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-3.5$  ppm. IR (Cyclohexan):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2113(s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$  1999(vs), 1943(vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

[Bisazido-(iminotrimethylphosphoranyl)silyl]dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II) (**4b**): Analog **4a** aus 602 mg (1.82 mmol) **2f** und 420 mg (5.46 mmol) Trimethylphosphan in 15 ml Ether nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Extrahieren des Rückstands mit Pentan und Eindampfen des Filtrats im Vakuum. Ausb. 427 mg (62%). Gelbe Kristalle, Zers.  $50^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.43 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 0.86 ppm (d,  $J(\text{HCP})$  14 Hz, 9 H,  $\text{CH}_3\text{P}$   $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.9 ppm. IR (Pentan):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2131(s), 2121(s)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO})$  2009(vs), 1961(vs)  $\text{cm}^{-1}$ . IR( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\nu(\text{P=N})$  1372(vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_s(\text{N}_3)$  1313(s), 1297(s)  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: Fe, 14.94.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{FeN}_7\text{O}_2\text{PSi}$  (379.18) ber.: Fe, 14.73%.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Bayer AG, Leverkusen, und der Hoechst AG, Werk Knapsack, für Chemikalienspenden, sowie Herrn Dr. W. Wolfsberger für anregende Diskussionen.

## Literatur

- 1 W. Malisch, G. Thum, D. Wilson, P. Lorz, U. Wachtler und W. Seelbach, Silicon Chemistry, Proc. 8th Intern. Symp. Organosilicon Chemistry, St. Louis, Missouri USA, June 7–12, 1987; p. 327–337. Ellis Horwood Publisher, 1988.
- 2 K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem., 93 (1981) 451; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 413.
- 3 K.M. Welsh, J. Michl und R. West, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 6689.
- 4 G. Rabe und J. Michl, Chem. Rev., (1985) 419.

- 5 N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 419 und N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 591.
- 6 H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 2128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 111.
- 7 H. Staudinger und H. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 2 (1919) 635.
- 8 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000; W. Buchner und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 967; W. Wolfsberger, *ibid.*, 43 (1988) 295.
- 9 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979, 2835.
- 10 M. Höfler, J. Scheuren und D. Spilker, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 205.
- 11 N. Wiberg und B. Neruda, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.
- 12 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.