

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) C23–C26
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9982PC

Preliminary communication

Darstellung einiger neuer Silicium-Übergangsmetallverbindungen

E. Hengge *, M. Eibl und F. Schrank

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Graz (Österreich)

(Eingegangen den 20. März 1989)

Abstract

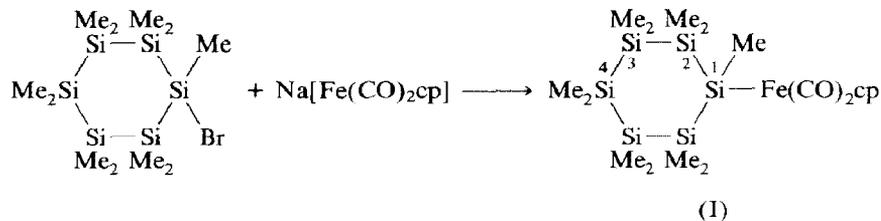
Mono- and dibromomethylcyclohexasilanes react with $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{cp}$ and $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]$ to give the corresponding cyclosilanyl transition metal compounds $\text{Si}_6\text{Me}_{11}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}]$ (I), $(\text{Si}_6\text{Me}_{10})[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}]_2$ (II) and $\text{Si}_6\text{Me}_{11}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]$ (III). I was characterized fully by NMR spectroscopy and the Fe–Si coupling constant has been determined for the first time.

Siliciumverbindungen mit einer direkten Si–Übergangsmetall-Bindung sind seit längerer Zeit mit verschiedenen Übergangsmetallen bekannt. Weniger bekannt sind dagegen Übergangsmetall-Verbindungen mit direkter Bindung zu cyclischen Silanen. Lediglich von West et al. wurden zwei Verbindungen mit einer Fe–Si-Bindung isoliert [1]. In einer gleichzeitig mit unserer Arbeit durchgeführten Untersuchung wurde ein Cyclohexasilanyl-eisencyclopentadienyldicarbonyl photochemisch umgesetzt, allerdings ohne Beschreibung des Syntheseweges [2]. Die Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte nur durch ein ^{29}Si -NMR Spektrum, wobei die Resonanzen empirisch zugeordnet wurden. Wir konnten jetzt die Zuordnung durch Messung der SiSi-Kopplungskonstanten (^{29}Si INADEQUATE-NMR) treffen und haben außerdem die, unseres Wissens erste, Si–Fe Kopplungskonstante dem ^{29}Si INEPT-NMR entnehmen können.

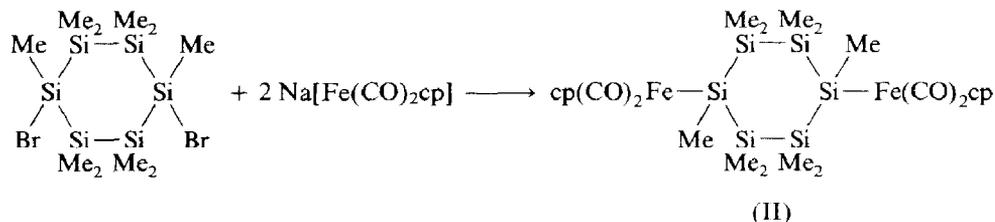
Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Synthese und der Charakterisierung von Cyclosilanylderivaten und konnten dabei sowohl mehrcyclische Silanylverbindungen [3,4], wie auch solche herstellen, in denen Cyclosilane an Nichtmetalle wie Sauerstoff, Schwefel und Phosphor gebunden sind [5].

Folgerichtig beschäftigen wir uns daher auch mit Darstellung von Verbindungen der Übergangsmetalle mit Cyclosilanen. Als erstes Übergangsmetall erschien uns das Eisen am aussichtsreichsten, da über die Darstellung von Si–Fe-Verbindungen bereits eingehende Untersuchungen vorliegen. Ausgangsmaterial von der Eisenseite war Natrium-dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen, das mit Monobromundecamethylcyclohexasilan umgesetzt wurde. Dieses Monobromderivat konnten wir bereits in

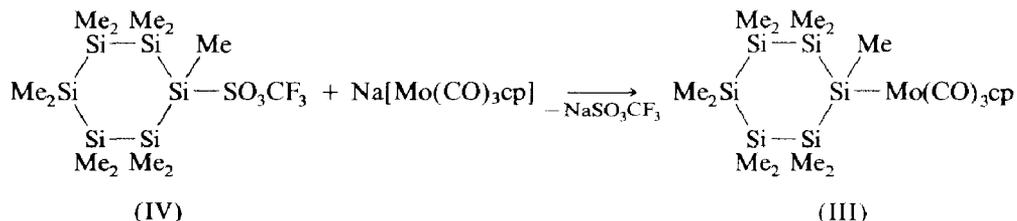
früheren Arbeiten synthetisieren [3].



In ähnlicher Weise ergibt sich aus einem 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan eine Verbindung, in der zwei Fe-Reste an einen Si₆-Ring gebunden sind. Auch dieses 1,4-Dibromdecamethylcyclohexasilan konnten wir in früheren Arbeiten synthetisieren [4]:



Neben diesen zwei Eisenverbindungen konnte erstmalig auch eine Molybdän-cyclosilanverbindung synthetisiert werden. Erste Versuche auch hier das Bromcyclosilan einzusetzen, scheiterten an den eintretenden Ummetallierungsreaktionen in dem als Lösungsmittel notwendigen THF. In unpolaren Lösungsmitteln ist jedoch die Bromverbindung nicht reaktiv genug. Wir benutzten daher den bisher unbekanntes Undecamethylcyclohexasilanyl-trifluormethansulfonsäureester, der sich gut mit Na[Mo(CO)₃cp] in Hexan umsetzen ließ, da die Trifluormethansulfonsäuregruppe kaum zu Ummetallierungen neigt. Der Ester entsteht aus Undecamethyl-phenylcyclohexasilan mit Trifluormethansulfonsäure in Hexan:



Experimenteller Teil

NMR-Experimente. Die NMR Untersuchungen erfolgten mit einem Bruker MSL 300. ²⁹Si INADEQUATE: Probe: 1.2 g in 2 ml C₆D₆, SW 2200Hz bei 16K Datenpunkten. Zur Messung der SiSi-Kopplungen über eine Bindung wurde die Standardpulsfolge angewandt, wobei allerdings der Breitbandentkoppler kurz vor der Aufzeichnung des FID eingeschaltet wurde [6]. Dazu wurden 640 FID's bei einem Relaxationsdelay von 60 s akkumuliert (Meßzeit 11 h).

Die Kopplungen über zwei Bindungen wurden mit einer modifizierten INEPT-INADEQUATE Pulsfolge gemessen [7], Anwendung für ²⁹Si siehe [8,9], wobei das Entwicklungsdelay für die Doppelquanten-Kohärenz auf eine Kopplungskonstante von 10 Hz optimiert wurde. Es wurden 320 FID's mit einem Relaxationsdelay von 6 s akkumuliert (Meßzeit 40 min).

^{29}Si -INEPT zur Messung der Si-Fe Kopplung: 15000 FID's mit einem Delay von 6 s; die Si-Fe Kopplungssatelliten haben die erwartete Intensität von 1%.

Dicarbonylcyclopentadienyleisenundecamethylcyclohexasilan (I) $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}$. $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{cp}$ wird nach Piper und Wilkinson [10] durch Spaltung von $[\text{cpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit Na/Hg in THF hergestellt. Eine Lösung von 0.97 g $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{cp}$ in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 2 g $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Br}$ in 30 ml Petrolether zutropft. Danach wird noch ca. 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 100 ml Methylcyclohexan ersetzt. Nach dem Abfiltrieren der Salze wird auf ca. 20 ml eingengt und das Produkt bei -20°C auskristallisiert.

Gelbe Kristalle; Ausbeute: 1.65 g (67% der Theorie) Zersetzung 135°C . MS: 510 (M^+); 334; 177. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{CO})$: 2002, 1951. Die übrigen Frequenzen (Si-Me, C-H, cp) liegen im Erwartungsbereich. Analyse: Gef.: C, 42.67; H, 7.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{C}_2\text{O}_2\text{Si}_6$ ber.: C, 42.32; H, 7.50%. ^{13}C -NMR (ppm/TMS): $\text{CH}_3(1)$: -0.13 ; $\text{CH}_3(2-4)$: -0.99 ; -3.84 ; -4.05 ; cp: 82.75; CO: 216.05. ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): Si(1) -14.772 ; Si(2) -29.340 ; Si(3) -39.482 ; Si(4) -42.826 . Kopplungskonstanten (Hz): $^1J(\text{Si}(1)-\text{Fe})$ 12.1; $^1J(\text{Si}(1)-\text{C}(1))$ 30.8; $^1J(\text{Si}(1)-\text{Si}(2))$ 50.5; $^1J(\text{Si}(2)-\text{Si}(3))$ 56.2; $^1J(\text{Si}(3)-\text{Si}(4))$ 61.0; $^2J\text{Si}(1)-\text{Si}(3)$ 7.0 $^2J\text{Si}(2)-\text{Si}(4)$ 9.9.

1,4-Bis(dicarbonylcyclopentadienyleisen)undecamethylcyclohexasilan (II) $\text{cp}(\text{CO})_2\text{-FeSi}_6\text{Me}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{cp}$. 3.6 g $\text{Si}_6\text{Me}_{10}\text{Br}_2$ (7.52 mMol) werden in 20 ml Petrolether gelöst und zu 2.84 g $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{cp}$ (14.2 mMol) in 40 ml THF getropft. Anschließend wird ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Dunkelgelbe Kristalle; Ausbeute: 2.83 g (65% der Theorie), Zersetzung 120°C . ^{29}Si -NMR (ppm/TMS): Si(1) -12.96 (2Si); Si(2) -30.82 (4Si). ^1H -NMR (ppm/TMS): 4.50 s (10 H); 0.61–0.91 m (30 H). Analyse. Gef.: C, 42.56; H, 6.12; Si, 24.84. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}_6$ ber.: C, 42.84; H, 5.99; Si, 24.56%. IR (cm^{-1}) $\nu(\text{CO})$: 1990; 1958. MS: 673 (M^+); 334, 177.

Undecamethylcyclohexasilanyl-trifluormethansulfonsäureester (IV), $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{O}_3\text{-SCF}_3$. 1.32 g $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Ph}$ (3.2 mMol) werden in 50 ml n-Hexan gelöst und bei -30°C mit 0.281 ml $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (3.2 mMol) versetzt. Nach ca. einer Stunde ist gaschromatographisch kein $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Ph}$ mehr nachzuweisen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 1.44 g (93% d.Th.). ^{29}Si -NMR (ppm): 53.575; -39.095 ; -40.648 ; -42.589 . MS: M^+ : 482.

Tricarbonylcyclopentadienylmolybdänundecamethylcyclohexasilan (III), $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]\text{Si}_6\text{Me}_{11}$. $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]$ wird aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Nacp in THF hergestellt. 700 mg $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]$ (2.61 mMol) werden langsam zu 1.3 g $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (2.69 mMol) in 50 ml n-Hexan bei -78°C gegeben. Die Reaktion wird anschliessend im Ultraschallbad durchgeführt. Nach ca. 2 Stunden ist aus dem IR-Spektrum das Ende der Reaktion zu erkennen. Nach Abfiltrieren der Salze und des in einer Nebenreaktion gebildeten $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{cp}]_2$ über Celite wird auf ca. 20 ml eingengt und das Produkt kristallisiert langsam bei -30°C aus. Gelbe große Kristalle. Ausbeute: 0.5 g (32% d.Th.). Sowohl in der Lösung wie auch bei Raumtemperatur tritt rasche Zersetzung ein. ^{29}Si -NMR (ppm): -28.76 ; -40.63 ; -41.88 ; -42.10 . ^1H -NMR (ppm): 4.95 (5H); 1.07–0.55 (33H). IR (cm^{-1}) $\nu(\text{CO})$: 2002, 1930, 1908 in n-Hexan. MS: M^+ : 579. Analyse: Gef.: C, 39.11; H, 6.48. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{MoO}_3\text{Si}_6$ ber.: C, 39.42; H, 6.62%.

Dank. Die Autoren danken dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Genehmigung des Forschungsprojektes Nr. 6257C, in dessen

Rahmen die Arbeit durchgeführt werden könnte und der Fa. Wacker Chemie GmbH für die Überlassung von Silanen.

Literatur

- 1 T.S. Drahnak, R. West und S.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 55.
- 2 K.H. Panell, Li-Si Wang, *Organometallics*, 8 (1989) 550.
- 3 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 4 F.K. Mitter und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 47.
- 5 E. Hengge und M. Eibl, *J. Organomet. Chem.*, in press.
- 6 E. Hengge und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 11.
- 7 O.W. Sorensen, R. Freeman, T. Frenkiel, T.H. Mareci und R. Schuck, *J. Magn. Reson.*, 46 (1982) 180.
- 8 M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1795.
- 9 H.B. Yokelson, A.J. Millevolte, B.R. Adams und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4116.
- 10 T.S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwiss.*, 43 (1987) 129.