

Silaethene

XIII *. Erzeugung von SiC-Doppelbindungen in der Koordinationssphäre von Eisencarbonylkomplexen **

Norbert Auner, Joseph Grobe *, Thomas Schäfer, Bernt Krebs
 und Mechtild Dartmann

*Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Wilhelm-Klemm-Straße 8,
 D-4400 Münster (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. August 1988)

Abstract

The suitability of the vinylsilyliron complexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (1), Ph (2), Bu^t (3), $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (4)] and of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (14) as precursors for the generation of silaethene derivatives has been investigated. The starting compounds 1 to 4 and 14 can be obtained from $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCl}_2$, $\text{Ph}(\text{Vi})\text{SiCl}_2$, HSiCl_3 and MeSiCl_3 , respectively, by judicious combination of published procedures. They have been characterized by analytical and spectroscopic studies as well as by comparison with known data. The generation of the $\text{Si}=\text{C}$ intermediates was attempted by treating the vinylsilyl iron complexes with LiBu^t at low temperatures (-10°C). Only with 1 was a smooth reaction observed with formation of the *Z/Z* dimer 1,3-bis(cyclopentadienyl-dicarbonyliron)-1,3-dimethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutane (16) of the expected silaethene $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$. This intermediate also seems plausible on the basis of trapping experiments, using 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, isoprene or 1,3-cyclohexadiene. However, since 16 is formed as the main product even in the presence of an excess of these dienes, the cyclization of the lithiated precursor $\text{ClSiMe}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{CH}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)\text{SiMe}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2\text{Bu}^t$ must be regarded as an alternative route to 16. The crystal and molecular structure of 16 indicate a *Z/Z* configuration of the bulky ring substituents. The disilacyclobutane skeleton is nonplanar with a dihedral angle of 18.7° . Similar to other 1,3-disilacyclobutane derivatives, 16 shows a fairly short transannular $\text{Si}(1) \cdots \text{Si}(2)$ distance of $2.641(1) \text{ \AA}$. Due to the $-I$ effect of the phenyl substituent reaction of 2 with LiBu^t yields oligomeric coupling

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1; Gleichzeitig V. Mitteilung der Reihe "Silaheterocyclen" (IV. Mitteilung siehe Ref. 2).

** Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

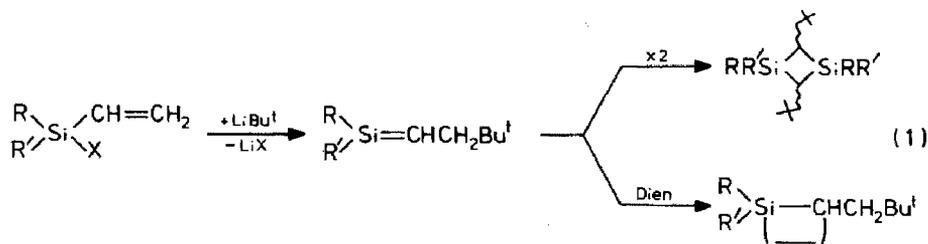
products, whereas in **3**, **4** or **14** for steric reasons LiBu^t clearly attacks the carbonyl ligand instead of the CC double bond to give black, pyrophoric solids of low solubility.

Zusammenfassung

Die Verwendbarkeit der Vinylsilyleisenkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**1**), Ph (**2**) Bu^t (**3**), $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (**4**)] und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (**14**) als Vorstufen für die Erzeugung von Silaethenen wurde untersucht. Die Ausgangsverbindungen **1–4** und **14** sind aus $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCl}_2$, $\text{Ph}(\text{Vi})\text{SiCl}_2$, HSiCl_3 bzw. MeSiCl_3 durch geeignete Kombinationen von Literaturverfahren zugänglich; sie werden durch Vergleich mit bekannten Daten sowie durch analytische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Zur Erzeugung der $\text{Si}=\text{C}$ Zwischenstufen wird die Reaktion der Vinylsilyleisenkomplexe mit LiBu^t genutzt. Nur bei **1** wird in einer glatten Umsetzung die Bildung des *Z/Z*-Dimeren 1,3-Bis(cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen)-1,3-dimethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**16**) des erwarteten Silaethens $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ beobachtet. Diese Zwischenstufe wird auch durch Abfangreaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren bzw. 1,3-Cyclohexadien wahrscheinlich gemacht. Da allerdings selbst in Gegenwart eines Überschusses der Diene **16** als Hauptprodukt entsteht, ist als alternativer Weg zu **16** die Cyclisierung der lithiierten Vorstufe $\text{ClSiMe}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{CH}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)\text{SiMe}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2\text{Bu}^t$ in Betracht zu ziehen. Die Ermittlung der Kristall- und Molekülstruktur von **16** beweist die *Z/Z*-Konfiguration der sperrigen Ringsubstituenten. Das Disilacyclobutangerüst ist nicht eben, sondern weist einen Diederwinkel von 18.7° auf. Wie andere 1,3-Disilacyclobutan-derivate zeigt **16** einen ziemlich kurzen transannularen $\text{Si}(1) \cdots \text{Si}(2)$ -Abstand von $2.641(1) \text{ \AA}$. Unter dem Einfluß des $-I$ -Effekts des Phenylsubstituenten führt die Reaktion von **2** mit LiBu^t zu oligomeren Kopplungsprodukten, während LiBu^t in **3**, **4** oder **14** offensichtlich aus sterischen Gründen anstelle der CC-Doppelbindung den Carbonylliganden angreift und unter Bildung schwarzer, pyrophorer Feststoffe geringer Löslichkeit reagiert.

Einleitung

Vinylhalogensilane $\text{RR}'\text{Si}(\text{Vi})\text{X}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{org. Rest}$) lassen sich durch Umsetzung mit LiBu^t in Neopentylsilaethene überführen, die zu 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen kombinieren oder mit 1,3-Dienen als [2 + 4]- bzw. [2 + 2]-Cycloaddukte abgefangen werden können (Gl. 1) [2–8].



Zur kinetischen Stabilisierung der SiC(*p-p*) π -Bindung reicht nach den bisherigen Ergebnissen selbst der Raumbedarf zweier Bu^t-Gruppen am Si-Atom nicht aus. In Konkurrenz zur Cyclodimerisierung werden vielmehr intra- und intermolekulare Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe beobachtet [9]. Wichtigster Grund für diese Reaktivität ist die große Polarität der SiC-Doppelbindung, die für den Grundkörper H₂Si=CH₂ in einem Dipolmoment von 0.84 D zum Ausdruck kommt [10]. Der -I-Effekt der beiden Chlorsubstituenten im Cl₂Si=CHCH₂Bu^t verstärkt diese Polarität erheblich, so daß die dipolare Grenzform Cl₂Si⁺- $\bar{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Bu}^t$ mit hohem Gewicht am Grundzustand der Verbindung beteiligt ist und das Reaktionsverhalten bestimmt. So setzt sich Cl₂Si=CHCH₂Bu^t mit Butadienen praktisch ausschließlich zu [2 + 2]-Cycloaddukten um [11]. Daraus folgt, daß die kinetische Stabilisierung von Silaethenen durch Si-Substituenten nur möglich sein wird, wenn diese

1. eine ausreichende sterische Abschirmung gewährleisten und

2. durch starke +I-Wechselwirkung die Polarität der SiC-Bindung herabsetzen. Über diese Eigenschaften verfügen Übergangsmetallcarbonylfragmente, insbesondere die Gruppen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₂Fe und (CO)₅Re [12]. Ihr Einsatz als Si-Substituenten in Vinylchlorsilanen läßt bei der Umsetzung mit LiBu^t jedoch folgende Probleme erwarten:

(a) Die Bildung der anionischen Vorstufen zu Fischer-Carben-Komplexen [13] in Konkurrenz zur LiBu^t-Addition an die Vinylgruppe (Gl. 2) und

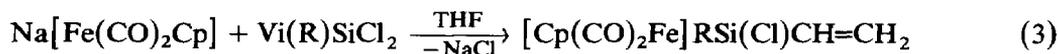
(b) die Abschwächung des -M-Effektes der Silylgruppe, der in der mesomeren Grenzform R₃Si⁺=CH- $\bar{\text{C}}\text{H}_2$ zum Ausdruck kommt, durch die (*d-d*) π -Rückbindung des Metallcarbonylfragmentes [14].



Die Nutzung des Substituenten Cp(CO)₂Fe in Vinylhalogensilanen des Typs [Cp(CO)₂Fe]R'Si(CR''=CH₂)Cl bot also Chancen und Risiken. Die vorliegende Arbeit berichtet über Erfolge und Fehlschläge der Umsetzungen mit LiBu^t.

Synthese der Vinylchlorsilane [Cp(CO)₂Fe]RSi(Cl)CH=CH₂ (R = Me, 1; Ph, 2; Bu^t, 3; Cp(CO)₂Fe, 4)

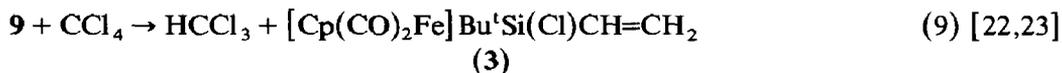
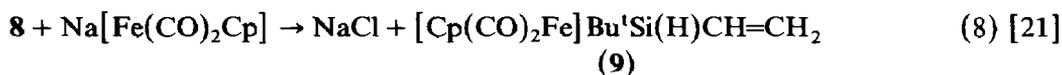
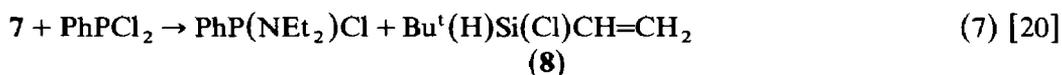
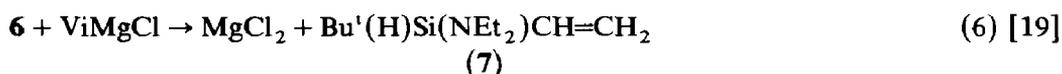
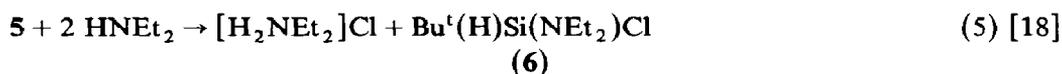
Der Silyleisenkomplex 1 ist in der Literatur beschrieben [15] und ist durch thermische Spaltung von [Cp(CO)₂Fe]₂ mit Me(Vi)SiCl₂ in 20%iger Ausbeute zugänglich. Als günstiger erweist sich die homogene Alkalihalogenid-Methode [16], die das Produkt in 55%iger Ausbeute liefert (Gl. 3). 2 entsteht in analoger Weise mit Vi(Ph)SiCl₂ als Reaktionspartner.



(R = Me (1), Ph (2))

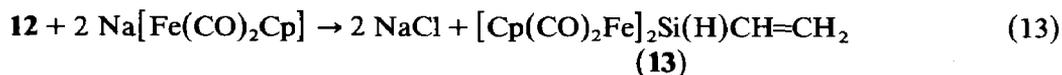
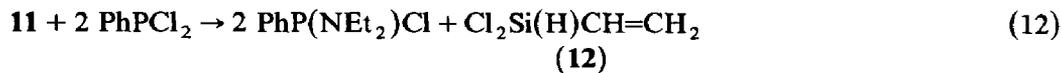
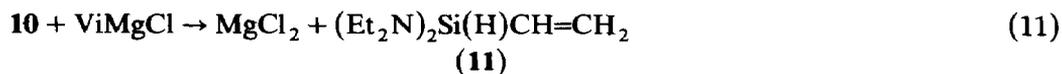
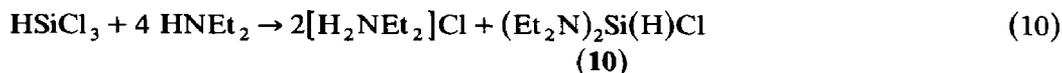
Der entsprechende Komplex 3 mit R=Bu^t ist nur auf einem Umweg zugänglich, weil die Synthese des Vi(Bu^t)SiCl₂ aus ViSiCl₃ und LiBu^t an der Konkurrenzreaktion der Vinylgruppe (Addition von LiBu^t und LiCl-Eliminierung zu Cl₂Si=CHCH₂Bu^t) scheitert [8].

Auch die Vinylierung von Bu^iSiCl_3 mit Vinylgrignard-Reagenz erweist sich wegen der Bildung schwer trennbarer Produktgemische $\text{Bu}^i\text{SiCl}_{3-n}\text{Vi}_n$ als ungeeignet. Der erfolgreiche Syntheseweg für **3** läßt sich an den Gl. 4–9 ohne nähere Erläuterung nachvollziehen.



Die Verbindungen **3** sowie **5–9** fallen als relativ viskose Flüssigkeiten an und werden in der Regel NMR-spektroskopisch identifiziert. **3** und **9** werden durch Kurzwegdestillation bei 10^{-3} Torr als rote Öle gewonnen.

Auf dem in Gl. 4–9 beschriebenen Syntheseweg gelingt auch die Darstellung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**4**). Die Reaktionsfolge ist in den Gl. 10–14 wiedergegeben.



4 und **13** kristallisieren beim Abkühlen der n-Pentanolösungen als gelbe Feststoffe aus und werden analytisch sowie spektroskopisch (MS, NMR, IR) charakterisiert (s. Exp. Teil). Ohne auf Details einzugehen, seien einige Besonderheiten der spektroskopischen Untersuchungen an dieser Stelle kurz erläutert:

– Die IR-Spektren der Komplexe **1**, **2**, **3**, **9** und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSiCMe}=\text{CH}_2$ (**14**) (s. folgender Abschnitt) zeigen im CO-Valenzbereich drei statt der für das trigonal-pyramidale Strukturelement $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ erwarteten zwei Banden $[\nu(\text{CO})_s, \nu(\text{CO})_{as}]$. Grund dafür ist – wie bei den analogen Beispielen der Literatur [24,25] – das Vorliegen diskreter Rotamerer, das zu zwei $\nu(\text{CO})_{as}$ -Absorptionen führt.

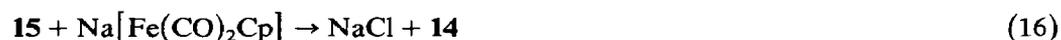
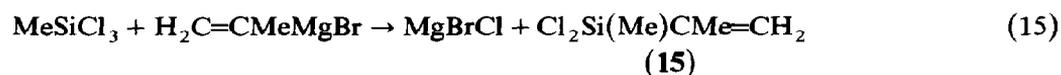
– Wegen der Chiralität des Si-Atoms in den Verbindungen **1**, **2** und **9** sind die beiden Carbonyl-C-Atome diastereotop und geben Anlaß zu jeweils zwei ^{13}C -Signalen.

– Die ^1H - und ^{29}Si -Resonanzen der Komplexe stimmen mit Literaturdaten für verwandte Verbindungen [26,27] gut überein.

– Die Massenspektren der Verbindungen bestätigen durch den Nachweis des Molekülpeaks und die typische Fragmentierung (Abspaltung von CO und Si-gebundenen Resten) Zusammensetzung und Struktur der Derivate.

Synthese des $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (**14**)

Da nach Untersuchungen der Arbeitsgruppen Brook [28] und Wiberg [29] große Substituenten an beiden Bindungspartnern der Si=C-Bindung zur kinetischen Stabilisierung beitragen, wird der Komplex **14** mit in das Programm aufgenommen, um daraus das weitgehend geschützte Silaethen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}=\text{CMeCH}_2\text{Bu}^t$ zu erzeugen. **14** läßt sich, ausgehend von MeSiCl_3 , nach Gl. 15 und 16 aufbauen.



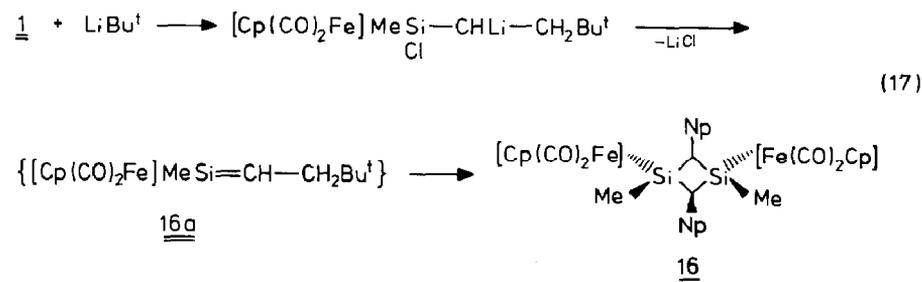
14 wird als gelb-orangefarbenes, wachsartiges Produkt isoliert und spektroskopisch charakterisiert (Daten s. Exp. Teil).

Reaktion der Vinylleisenkomplexe **1–4** und **14** mit LiBu^t

Zur Erzeugung von Neopentylsilaethenen des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ werden die Vinylsilylleisenkomplexe nach Gl. 1 in n-Pentan als Lösungsmittel mit LiBu^t umgesetzt. Dazu wird die Mischung der Komponenten langsam von -78°C auf Raumtemperatur gebracht und nach Abschluß der Reaktion aufgearbeitet.

Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**) mit LiBu^t

Die Reaktion von **1** mit LiBu^t setzt in n-Pentan und/oder Toluol unter Ausfällung von LiCl bei etwa -10°C ein und liefert nach Gl. 17 als einziges Produkt das 1,3-Disilacyclobutan-derivat **16**.



Von den fünf bei der Kombination von zwei Molekülen **16a** (*E/Z*-Gemisch) erwarteten stereoisomeren 1,3-Disilacyclobutanen wird ausschließlich *ein* Isomeres gebildet. Das Produkt läßt sich durch Abkühlung einer gesättigten Pentanlösung in

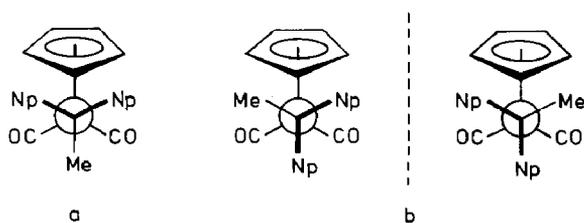


Fig. 1. Newton Projektion der Rotameren von **16**: Konfiguration im Kristall **a**, Alternativen in Lösung **b**.

Form gut ausgebildeter gelber Kristallnadeln isolieren. Die spektroskopische Untersuchung weist zwar auf ein einziges Isomeres hoher Symmetrie hin, läßt aber keine eindeutige Aussage zur Struktur zu. Die Molekülstruktur wird durch Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen ermittelt. Die im Exp. Teil zusammengefaßten spektroskopischen Daten werden hier nur punktuell diskutiert. **16** zeigt in Cyclohexan als Lösungsmittel statt der erwarteten zwei vier CO-Valenzbanden. Daraus ist zu folgern, daß neben dem im Kristall nachgewiesenen Rotameren **a** in Lösung auch das Rotamere **b** (Fig. 1) vorliegt.

Für beide Formen sind zwei CO-Valenzbanden angenähert gleicher Intensität, aber verschiedener Frequenz zu erwarten.

Die Resonanz der CH-Protonen der Ring-C-Atome ist wahrscheinlich infolge Überlagerung mit den intensiveren Signalen der Neopentylgruppen nicht nachzuweisen. Alle übrigen spektroskopischen Daten stimmen mit denen analoger Silylkomplexe bzw. Disilacyclobutane gut überein [3,26,27,30].

Kristall- und Molekülstruktur von **16**

Die an Einkristallen bei 143 K durchgeführte Röntgenbeugungsuntersuchung liefert folgende Informationen:

16 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle mit den Gitterparametern a 8.297(2), b 17.785(5), c 19.827(6) Å, β 93.11(2)° und V 2921.5 Å³ enthält vier Formeleinheiten. Figur 2 zeigt die Molekülstruktur mit *Z*-Konfiguration der sperrigen Substituenten Np am Kohlenstoff- bzw. Fe(CO)₂Cp am Si-Atom. In Tab. 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt. Das Disilacyclobutangerüst ist nicht planar, sondern weist einen Diederwinkel von 18.7° auf; es ist damit etwas stärker gefaltet als das *cis*-2,4-Dichlor-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (17.8°) [30], während sterisch unbelastete Vertreter wie das 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-disilacyclobutan planare Vierringe enthalten [31]. Die Faltung des Vierrings bringt die sperrigen Substituenten (Np und Fe(CO)₂Cp) in äquatoriale, die kleinen (H und Me) in axiale Positionen. Die Winkel im Ring Si(1)–C(2)–Si(2) 87.38(9)° und C(1)–Si(2)–C(2) 89.62(9)° sind kleiner als 90°. Da der Winkel an den Si-Atomen größer ist als der an den C-Atomen, resultiert – wie bei anderen 1,3-Disilacyclobutanen [30,31] – ein relativ kurzer transannularer SiSi-Abstand [Si(1)⋯Si(2) 2.641(1) Å, zum Vergleich C(1)⋯C(2) 2.697(3) Å]. Die mittlere SiC-Bindungslänge liegt mit 1.902(2) Å am oberen Ende des für SiC-Einfachbindungen üblichen Bereichs [32]. Die Si–Fe-Abstände [2.347(1) und 2.356(1) Å] sind deutlich länger als der aus den Werten der kovalenten Radien ermittelte Wert von 2.28 Å, stehen jedoch in Einklang mit Literaturdaten [33,34]. Die lokale Geometrie der [Cp(CO)₂Fe]-Substituenten weist

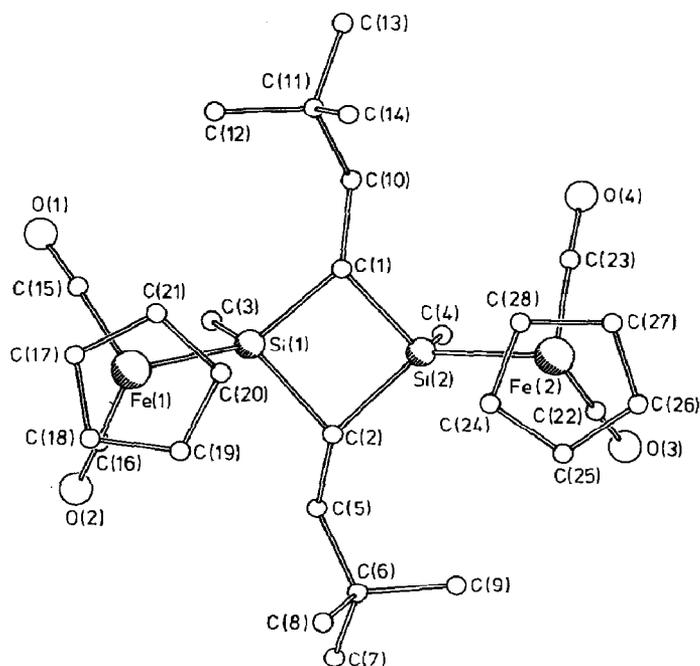


Fig. 2. Molekülstruktur von **16** im Kristall.

keine Besonderheiten auf, die durch intra- oder intermolekulare nichtbindende Wechselwirkungen bedingt sein können [35,36].

Die durch Röntgenbeugungsanalyse gesicherte Bildung des reinisomeren Disilacyclobutanderivates **16** ist in doppelter Hinsicht überraschend: Zum einen verwundert die glatte und praktisch quantitative Umsetzung, die offensichtlich der Konkurrenzreaktion von LiBu¹ mit den Carbonylliganden keine Chance läßt, zum anderen erstaut die hohe Stereoselektivität der Folgereaktion der Silaethen-

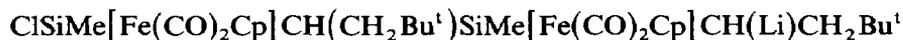
Tabelle 1

Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen

Fe(1)–Si(1)	2.347(1)	Si(1)–C(1)	1.910(2)
Fe(2)–Si(2)	2.356(1)	Si(2)–C(1)	1.921(2)
Fe(1)–C(15)	1.742(2)	Si(1)–C(2)	1.917(2)
Fe(2)–C(22)	1.740(2)	Si(2)–C(2)	1.906(2)
Fe(1)–C(16)	1.750(2)	Si(1)–C(3)	1.873(3)
Fe(2)–C(23)	1.745(3)	Si(2)–C(4)	1.882(3)
Fe(1)–Si(1)–C(1)	123.30(7)	C(1)–Si(1)–C(2)	89.60(9)
Fe(2)–Si(2)–C(1)	113.42(7)	C(1)–Si(2)–C(2)	89.62(9)
Fe(1)–Si(1)–C(2)	113.19(7)	C(1)–Si(1)–C(3)	108.41(10)
Fe(2)–Si(2)–C(2)	123.75(7)	C(1)–Si(2)–C(4)	109.69(10)
Fe(1)–Si(1)–C(3)	110.43(8)	C(2)–Si(1)–C(3)	109.99(10)
Fe(2)–Si(2)–C(4)	109.82(8)	C(2)–Si(2)–C(4)	108.69(10)
Si(1)–C(1)–C(10)	127.4(2)	Si(1)–C(1)–Si(2)	87.15(9)
Si(2)–C(1)–C(10)	119.0(2)	Si(1)–C(2)–Si(2)	87.38(9)
Si(1)–C(2)–C(5)	118.9(2)		
Si(2)–C(2)–C(5)	125.9(2)		

Zwischenstufe. Im Vergleich zum Dimethylvinylchlorsilan, das ab -40°C mit LiBu^t unter Bildung der entsprechenden $\text{Si}=\text{C}$ -Spezies reagiert, erweist sich **1** (Reaktionsbeginn bei -10°C) als etwas reaktionsträger. Grund dafür dürfte einerseits die stärkere Abschirmung der Vinylgruppe durch das große Komplexfragment, andererseits der Elektronendonator-Effekt dieser Gruppe [$+I$ -Effekt und ($d-d$) π -Rückbindung] sein.

Für die Bildung von **16** kommt als Alternative die Cyclisierung der lithiierten Vorstufe



in Betracht, eine Reaktion, die bei der Bildung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Vi})\text{Cl}$ und LiBu^t in THF postuliert wird [5]. Zum Nachweis der Silaethen-Zwischenstufe wird die Umsetzung nach Gl. 17 deshalb in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) als Abfangreagenz durchgeführt. Sie liefert ein Produktgemisch mit **16** als Hauptbestandteil, aus dem durch Säulenchromatographie eine Fraktion abgetrennt werden konnte, die verschiedene isomere Cycloaddukte des Silaethens **16a** an DMB enthält. Obwohl die Reinisolierung und Charakterisierung der Cycloaddukte nicht gelingt, ist ihre Bildung durch massenspektrometrische Untersuchungen gesichert (m/z 386, M^+ ; m/z 209, $M^+ - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$). Bei den entsprechenden Reaktionen nach Gl. 17 mit Isopren bzw. Cyclohexa-1,3-dien als Abfangreagenzien wird als Hauptprodukt ebenfalls **16** gebildet. Daneben fallen oligomere und polymere Substanzen an, die sich einer näheren Charakterisierung entzogen. Nach diesen Ergebnissen kommen für die Bildung von **16** beide diskutierten Wege in Frage.

Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}(\text{Cl})\text{Vi}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **2**; Bu^t , **3**) mit LiBu^t

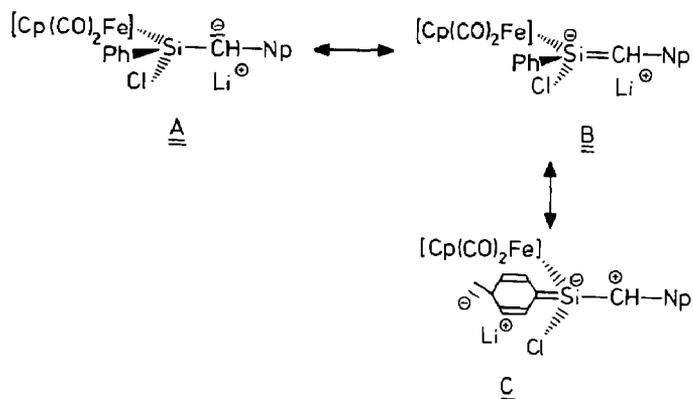
Die glatte und praktisch quantitative Bildung von **16** beweist, daß die Kombination der Substituenten $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ und Me die SiC -Doppelbindung in der Zwischenstufe **16a** sterisch nicht ausreichend abschirmt. Eine Optimierung der Verhältnisse versprechen die größeren Reste $\text{R} = \text{Ph}$ bzw. Bu^t in den Verbindungen **2** bzw. **3**.

Die Umsetzung von **2** mit LiBu^t setzt in Toluol wie die von **1** bei etwa -10°C unter LiCl -Abscheidung ein, führt jedoch nicht zu dem zu **16** analogen Ph -substituierten 1,3-Disilacyclobutan, sondern zu einem Gemisch von Oligomeren, die sich durch Kopplung der α -lithiierten Primärprodukte mit der SiCl -Funktion von **2** deuten lassen. Für die Bildung von Oligomeren des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiPh}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{CHCH}_2\text{Bu}^t)_n\text{SiPh}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]\text{Cl}$ sprechen folgende Befunde:

- Das IR-Spektrum des Produktgemisches zeigt unterschiedliche CO-Valenzschwingungen, aber ausschließlich von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Gruppen, so daß ein Angriff des LiBu^t auf die CO-Liganden auszuschließen ist.

- Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält mehrere breite Signale im Bereich von 4.0–4.5 ppm, die wie die CO-Valenzbanden auf das Vorliegen verschiedener $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Gruppen hinweisen. Dagegen treten Signale für Vinylprotonen zwischen 5.7 und 7.0 ppm nur in sehr geringer Intensität auf; bevorzugter Reaktionspartner für das LiBu^t ist also die Vinylgruppe von **2**.

- Das Massenspektrum des Gemisches weist außer den Fragmentationen der Ausgangsverbindung **2** eine Fülle von Peaks geringer Intensität bis zur Massenzahl



600 auf. Diese Bruchstücke resultieren aus der thermischen Fragmentierung der schwer flüchtigen Oligomeren beim Aufheizen des Probenziegels im Massenspektrometer auf 110°C .

Die Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverlaufs bei **1** und **2** ist in dem Wechsel des Substituenten R von Me nach Ph zu suchen. Während die $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Gruppe wie Alkylsubstituenten einen +I-Effekt ausübt, gehört der Phenylrest zu den -I-Substituenten und ist daher in der Lage, das α -Lithio-Produkt durch Verlagerung der Elektronendichte zum Silicium zu stabilisieren [37]. In die Delocalisation der Anionenladung kann zusätzlich der Phenylrest einbezogen werden. Dieser Stabilisierungseffekt kommt in den mesomeren Grenzformeln A–C zum Ausdruck.

Konsequenz der Stabilisierung der α -Lithio-Verbindung ist die bevorzugte Weiterreaktion als Li-Organyl, so daß die LiCl-Eliminierung zum Silaethen unterbunden wird. Diese Deutung des Reaktionsverlaufs wird durch die Ergebnisse der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Vi}$ mit LiBu^t [11] bestätigt.

Bei der Reaktion von **3** mit LiBu^t wirkt sich der Raumananspruch der t-Butylgruppe am Si-Atom sowohl auf die Reaktionstemperatur (Beginn bei etwa 0°C) als auch auf den Reaktionsverlauf aus. Als Produkt wird ein schwarzer, pyrophorer, unlöslicher Feststoff erhalten, der spektroskopischen Untersuchungen nur eingeschränkt zugänglich ist. Eine Nujolemulsion des Produktes zeigt im IR-Spektrum außer den CO-Valenzbanden unterschiedlicher $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Bausteine eine scharfe Absorption bei 1788 cm^{-1} , die als Hinweis auf die Addition von LiBu^t an CO-Liganden des Komplexfragmentes zu werten ist. Die Kombination der Substituenten $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ und Bu^t am Si-Atom verhindert offenbar den Angriff des LiBu^t auf die Vinylgruppe und öffnet den Weg für die Konkurrenzreaktion der Carbonyle. Die beobachtete CO-Valenzschwingung ist mit anionischen Bausteinen des Typs $\text{R}[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}=\text{C}(\text{Bu}^t)\text{O}]^-$ vereinbar [38,39].

Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**4**) mit LiBu^t

Nach den oben beschriebenen Erfahrungen ist eine positive Prognose für die Umsetzung von **4** mit LiBu^t kaum möglich, da zwei $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Substituenten die Vinylgruppe gegen den Angriff von LiBu^t zu stark abschirmen. Die Umsetzung der Partner setzt etwa bei 0°C ein, führt aber wie bei **3** zu einem schwarzen, pyro-

phoren und unlöslichen Feststoff. Die Reaktion der Vinylgruppe mit LiBu^t wird also sterisch und durch den +I-Effekt der Substituenten zusätzlich elektronisch so stark gehemmt, daß der Angriff des LiBu^t sich auf die Carbonylliganden richtet. Das Produkt läßt sich spektroskopisch nicht vollständig charakterisieren, weist aber ebenfalls eine CO-Valenzbande bei ca. 1790 cm^{-1} auf.

Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (14) mit LiBu^t

Die Umsetzungen der Vinylchlorsilane 1–4 mit LiBu^t demonstrieren, daß solche Derivate nur in speziellen Fällen zur Erzeugung von Silaethenen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ geeignet sind. Der Rest R muß so gewählt werden, daß er die bevorzugte Reaktion der Vinylgruppe nicht hindert und gleichzeitig ausreichend Schutz für die SiC-Doppelbindung bietet.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung steht in der Variation der Substituenten am α -C-Atom zur Verfügung. Um den Einfluß einer α -Methylgruppe auf die Addition von LiBu^t an die SiVi-Funktion zu prüfen wird 14 in die Untersuchungen einbezogen. Die Reaktion führt bei 0°C zu schwarzen, pyrophoren Feststoffen, läuft also nicht in gewünschtem Sinn unter Addition des LiBu^t an die α -Methylvinylgruppe und LiCl-Eliminierung ab. Wie bei 3 und 4 kommt es vielmehr zur Addition an die FeCO-Gruppen. Dies gilt überraschenderweise auch für die Umsetzung von 14 mit LiBu^n , so daß als Deutung eine Umpolung der Vinylgruppe durch den +I-Effekt des Methylrestes in Betracht zu ziehen ist.

Diskussion der Ergebnisse

Die Stabilisierung von SiC-Doppelbindungen ist kinetisch und/oder thermodynamisch möglich. Durch Nutzung des $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Substituenten am Si-Atom von Vinylchlorsilanen des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}(\text{Cl})\text{CR}'=\text{CH}_2$ sollte in dieser Arbeit beiden Anforderungen Rechnung getragen werden. Der Raumbedarf dieser Gruppe läßt eine kinetische, der +I-Effekt eine thermodynamische und kinetische (Herabsetzung der SiC-Bindungspolarität) Stabilisierung erwarten.

In Verbindungen des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{RSi}(\text{Cl})\text{CR}'=\text{CH}_2$ findet LiBu^t als Reaktionspartner drei Gruppen unterschiedlicher Reaktivität vor:

- Die SiCl-Funktion, die bei fehlender Abschirmung einer nucleophilen Substitution zugänglich ist,
- die SiVi-Gruppe, die unter dem Einfluß des Silylsubstituenten (–M-Effekt) schon bei niedrigen Temperaturen gemäß Gl. 17 LiBu^t addiert,
- die CO-Liganden am Eisenatom, die oberhalb 0°C mit Li-Organen die anionischen Vorstufen von Fischer-Carbenkomplexen (Gl. 2) bilden.

Der Reaktionsablauf wird von der Konkurrenz dieser Möglichkeiten bestimmt. Wegen der guten Abschirmung spielt die Substitution von Cl unterhalb Raumtemperatur praktisch keine Rolle. Vergleichbare Zugänglichkeit vorausgesetzt, zeigt die Vinylgruppe in der Regel eine größere Reaktivität als die CO-Liganden. Dieses Verhältnis kehrt sich um, wenn die Abschirmung durch große Reste den Zutritt des LiBu^t erschwert und/oder Substituenten am Si-Atom den –M-Effekt der Silylgruppe auf die C=C-Doppelbindung kompensieren. Es überrascht daher nicht, daß die hier beschriebenen Untersuchungen trotz sehr ähnlicher Ausgangsverbindungen zu so verschiedenen Resultaten führen.

Nur aus dem Vinylsilyleisenkomplex **1** bildet sich das entsprechende Silaethen **16a**, das allerdings selbst in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bevorzugt unter Dimerisierung zu **16** weiterreagiert. Die in kleinerem Anteil entstehenden Cycloaddukte von **16a** fallen als Isomerengemisch an und sind daher bisher nur massenspektrometrisch gesichert.

Die Vinylsilyleisenkomplexe **2–4** und **14** reagieren mit LiBu^t nicht zu den Silaethen- und 1,3-Disilacyclobutan-Derivaten. Im Fall von **2** sorgt der Phenylsubstituent für eine Stabilisierung der α -Lithio-Verbindung, deren Angriff auf die SiCl-Bindung der Ausgangsstufe zur Bildung von Oligomeren führt. Bei den übrigen Vinylsilanen ist die Reaktivität der Vinylgruppe aus sterischen und/oder elektronischen Gründen so stark herabgesetzt, daß LiBu^t bevorzugt an die Carbonylliganden des Komplexfragments addiert wird. Bisher nicht aufgeklärte Folgereaktionen liefern schwarze, pyrophore und unlösliche Feststoffe. Entgegen der ursprünglichen Erwartung erweisen sich die Vinylsilyleisenkomplexe also als außerordentlich sensible Vorstufen in der bisher untersuchten Reihe der Vinylchlorsilane [11].

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Standard-Hochvakuumapparatur oder unter Inertgas durchgeführt. Die experimentellen Techniken sind in einer früheren Arbeit [40] detailliert beschrieben. Die Ausgangsverbindungen HSiCl_3 , $\text{Vi}(\text{Me})\text{SiCl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und LiBu^t (15%ige Lösung in *n*-Pentan) sowie die 1,3-Diene sind im Handel erhältlich.

NMR-Spektren: Bruker Analytische Meßtechnik WP 80 CW und WH 90 (^1H), WM 300 (^{13}C , ^{29}Si); Lösungsmittel: C_6D_6 , Meßtemperatur: 28°C . Die Daten beziehen sich in allen drei Fällen auf TMS als Standard.

IR-Spektren: Perkin–Elmer-Spektrometer 683, KBr-Flüssigkeitszellen; Lösungsmittel: Cyclohexan und Nujol (Emulsion).

Mikroanalyse: C, H, N-Analysator der Fa. Perkin–Elmer.

1. Darstellung der Eisencarbonylverbindungen

Das zur Darstellung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ benötigte $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ wird durch thermische Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Dicyclopentadien gewonnen [41]: 125 g (0.25 mol) Dicyclopentadien und 28 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.185 mol) ergeben 26.2 g (0.074 mol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (80% d. Th.).

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ wird mit Natriumamalgam (1 g Na auf 100 Hg) in THF in das Natriumsalz $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ überführt [16]. Die Lösung dieser Verbindung wird mit den Chlorsilanen umgesetzt.

2. Darstellung der Vinylchlorsilane

$\text{Vi}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$ wird in Anlehnung an eine Vorschrift von Corriu [42] aus ViSiCl_3 und PhMgBr dargestellt: 62.2 g (0.8 mol) ViSiCl_3 und 0.4 mol PhMgBr liefern 44.2 g (0.216 mol; 54% d. Th.) $\text{Vi}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$.

$\text{Me}(\text{H}_2\text{C}=\text{CMe})\text{SiCl}_2$ (**15**): MeSiCl_3 wird in Ether im Überschuß vorgelegt und das Grignardreagenz $\text{H}_2\text{C}=\text{CMeMgBr}$ zugetropft. **15** wird durch Destillation (Kp. $92^\circ\text{C}/760$ Torr) aus dem Produktgemisch isoliert und enthält ca. 10% des zweifach substituierten Produktes $(\text{H}_2\text{C}=\text{CMe})_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}$. Aus 21.7 g (0.15 mol) MeSiCl_3 und 0.042 mol Grignardreagenz werden 9.5 mmol **15** (ca. 23% d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: δ 2.09 (m, CMe); 1.00 (s, SiMe); 5.80–6.00 (AB-Spektrum, CH_2).

$ViSi(H)Cl_2$ (**12**): Die Darstellung von **12** kann durch Hydrosilylierung von Acetylen mit Dichlorsilan H_2SiCl_2 erfolgen [43]. Die gezielte Synthese gelingt besser mit Hilfe der Schutzgruppentechnik über folgende Stufen:

(a) $HSi(NEt_2)_2Cl$ (**10**): Durch Aminolyse von $HSiCl_3$ mit $HNEt_2$ wird in Anlehnung an ein Literaturverfahren [18] **10** gewonnen. Dazu werden 33.9 g (0.25 mol) $HSiCl_3$ mit 73 g (1 mol) $HNEt_2$ in Pentan zu $HSi(NEt_2)_2Cl$ umgesetzt. Nach Abtrennung des Diethylammoniumchlorids erhält man durch Destillation 28.6 g **10** (0.137 mol; 55% d. Th.). Kp. $155^\circ C/760$ Torr.

1H -NMR: δ 5.13 (s, SiH), 3.13 (q, NCH_2 , 3J 7.0 Hz), 1.26 (t, NCH_2CH_3 , 3J 7.0 Hz).

(b) $HSi(NEt_2)_2Vi$ (**11**) wird durch Umsetzung von 20 g (0.1 mol) **10** mit 0.25 mol $ViMgCl$ in THF [19] dargestellt. Zur Vervollständigung der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion rührt man die Mischung noch 4 h und erhitzt weitere 2 h unter Rückfluß. Aus den bei 10^{-2} Torr flüchtigen Anteilen des Reaktionsgemisches wird **11** durch Destillation (Kp. $142^\circ C/760$ Torr) isoliert. Ausbeute: 7.8 g (39 mmol, 39% d. Th.)

1H -NMR: δ 6.34–5.72 (m, SiVi), 4.62 (d, SiH), 2.99 (qd, NCH_2 , $^3J(H_2CCH_3)$ 8.0, $^3J(HSiCH_2)$ 2.0 Hz), 1.13 (t, NCH_2CH_3 , 3J 8.0 Hz).

(c) $ViSi(H)Cl_2$ (**12**) wird aus **11** durch Spaltung der SiN-Bindungen mit $PhPCl_2$ gewonnen [20]. Dazu wird **11** in Tetralin vorgelegt und bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1/2 mit $PhPCl_2$ versetzt. Das leichtflüchtige Produkt läßt sich nach 4-stündigem Rühren der Mischung im Vakuum abkondensieren. So erhält man aus 7 g (35 mmol) **11** und 17.9 g (100 mmol) $PhPCl_2$ 3.81 g (30 mmol, 86% d. Th.) **12**.

1H -NMR: δ 6.04–5.92 (m, SiVi), 5.51 (d, 3J 2.0 Hz, SiH).

$Bu'(H)Si(Vi)Cl$ (**8**) wird ebenfalls mit Hilfe von Amino-Schutzgruppen über mehrere Stufen synthetisiert:

(a) $Bu'(H)SiCl_2$ (**5**) entsteht nach Literatur [17] durch Umsetzung von $HSiCl_3$ mit $LiBu'$. 37.9 g (0.28 mol) $HSiCl_3$ und 200 ml einer Pentanlösung von $LiBu'$ (0.28 mol) liefern nach fraktionierter Kondensation im Vakuum 18.8 g (0.12 mol; 42.5% d. Th.) **5**.

(b) $Bu'(H)Si(Cl)NEt_2$ (**6**) wird durch Aminolyse von **5** mit $HNEt_2$ analog zu **10** gewonnen. Die Reaktionslösung wird nach Abtrennung des Salzes $[H_2NEt_2]Cl$ durch Kondensation im Vakuum (10^{-2} Torr) fraktioniert. 18.1 g (0.115 mol) **5** und 16.8 g (0.23 mol) $HNEt_2$ ergeben 16.0 g (0.083 mol; 72% d. Th.) **6**.

1H -NMR: δ 4.78 (s, SiH); 1.19 (s, Bu'); 2.92 (q, NCH_2 , 3J 7.0 Hz), 1.06 (t, NCH_2CH_3 , 3J 7.0 Hz).

(c) $Bu'(H)Si(NEt_2)Vi$ (**7**) wird in einer Ausbeute von 10.7 g (0.058 mol; 70% d. Th.) durch Umsetzung von 16.0 g (0.083 mol) **6** mit 0.17 mol $ViMgCl$ dargestellt und durch fraktionierte Kondensation isoliert.

1H -NMR: δ 6.16–6.07 (m, SiVi), 4.44 (d, SiH, $^3J(HSiCH)$ 3.0 Hz), 3.13–2.83 (m, NCH_2), 1.22–1.01 (m, NCH_2CH_3), 1.12 (s, Bu').

(d) $Bu'(H)Si(Cl)Vi$ (**8**) entsteht durch Spaltung der SiN-Bindung von **7** mit $PhPCl_2$ in n-Pentan als Lösungsmittel. Aus 10.4 g (0.056 mol) **7** und 13.4 g (0.075 mol) $PhPCl_2$ werden nach Isolierung durch fraktionierte Kondensation bei 10^{-2} Torr 6.28 g (0.042 mol; 74.5% d. Th.) **8** erhalten.

1H -NMR: δ 5.86–5.80 (m, SiVi), 4.51 (d, SiH, $^3J(HSiCH)$ 2.0 Hz), 0.81 (s, Bu'); ^{13}C -NMR: δ 137.7 (=CH₂), 130.7 (=CH), 25.4 (SiC(CH₃)₃), 2.9 (CMe₃); ^{29}Si -NMR: δ 9.5 (d, $J(SiH)$ 180 Hz).

3. Darstellung der Vinylsilylisenkomplexe

(a) *In THF als Lösungsmittel.* Zu einer aus 10 mmol $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und Na/Hg bereiteten Lösung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ werden jeweils 60 mmol des betreffenden Vinylchlorsilans (8.5 g MeViSiCl_2 , 12.2 g PhViSiCl_2 , 7.2 g Me_2ViSiCl) gegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das ausgefallene NaCl mit einer Schutzgasfritte abgetrennt und das Filtrat durch Kondensation bei 10^{-2} Torr von allen flüchtigen Komponenten befreit. Die Isolierung der Komplexe erfolgt durch Sublimation (**1** bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) bzw. Kurzwegdestillation (**2** bei $105^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{SiMe}_2\text{Vi}$ bei 50°C (10^{-3} Torr)).

Ausbeuten: **1** 3.62 g, 12.8 mmol, 64% d. Th.; **2** 3.58 g, 10.4 mmol, 52% d. Th.

Analytische und spektroskopische Daten:

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**1**): $^1\text{H-NMR}$: δ 6.80–5.86(m, SiVi), 4.23(s, Cp), 0.99(s, SiMe); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 213.9/213.7(CO), 144.4(SiCH=CH₂), 128.7(SiCH=CH₂), 84.7(C₅H₅), 10.1(SiMe). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 70.9. IR: $\nu(\text{CO})_s$ 2015vs, $\nu(\text{CO})_{as}$ 1975sh, 1963vs cm^{-1} ; MS: m/z 282(M^+ , 48%), 254($M^+ - \text{CO}$, 41%), 226($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 198($\text{CpFeSi}(\text{Cl})\text{CH}_2^+$, 60%), 121(FeCp^+ , 21%).

Gef.: C, 55.4; H, 6.8; C₁₀H₁₁ClFeO₂Si ber.: C, 55.3; H, 6.6%.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{PhSi}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**2**): $^1\text{H-NMR}$: δ 8.11–7.13(m, Ph), 6.99–5.81 (m, SiVi), 4.16(s, Cp); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 213.9/213.8(CO), 128.1(SiCH=CH₂), 131.1(SiCH=CH₂), 85.0(C₅H₅), 142.1(Ph-C(1)), 129.3(Ph-C(2)), 142.8 (Ph-C(3)), 133.3(Ph-C(4)). IR: $\nu(\text{CO})_s$ 2010vs, $\nu(\text{CO})_{as}$ 1978sh, 1970vs cm^{-1} ; MS: m/z 344(M^+ , 9%), 316($M^+ - \text{CO}$, 92%), 288($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 167($\text{PhSi}(\text{Cl})\text{Vi}^+$, 63%).

Gef.: C, 52.3; H, 3.9; C₁₅H₁₃ClFeO₂Si ber.: C, 52.2; H, 3.8%.

(b) *Synthesevariante nach Malisch [21].* $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ wird in Methylcyclohexan aufgeschlämmt und mit den entsprechenden Vinylchlorsilanen [1.47 g $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CMe})\text{SiCl}_2$ (**15**), 3.65 g $\text{Vi}(\text{H})\text{SiCl}_2$ (**12**), 2.97 g $\text{Bu}^t(\text{H})\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**8**)] umgesetzt. Nach 72 h intensivem Rühren filtriert man das Reaktionsgemisch und kondensiert aus dem Filtrat alle leichtflüchtigen Anteile bei 10^{-2} Torr ab. Die Isolierung erfolgt durch Sublimation (**14** bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr), durch Kurzwegdestillation (**9** bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) oder durch Tieftemperaturkristallisation aus n-Pentan (**13**).

Ausbeuten: **9** 1.25 g, 4.3 mmol, 22% d. Th.; **13** 1.35 g, 3.3 mmol, 12% d. Th.; **14** 2.03 g, 6.84 mmol, 72% d. Th.

Analytische und spektroskopische Daten:

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Bu}^t\text{Si}(\text{H})\text{Vi}$ (**9**): $^1\text{H-NMR}$: δ 6.76–5.70 (m, SiVi), 4.78 (d, SiH, $^3J(\text{HSiCH})$ 6.0 Hz), 4.30 (s, Cp), 1.34 (s, Bu^t); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 215.3/215.2 (CO), 141.6 (SiCH=CH₂), 129.3 (SiCH=CH₂), 83.2 (C₅H₅), 29.9 (SiC(CH₃)₃), 23.3 (SiCMe₃). IR: $\nu(\text{CO})_s$ 2000s, $\nu(\text{CO})_{as}$ 1953vs, 1948sh cm^{-1} . MS: m/z 262 ($M^+ - \text{CO}$, 51%), 234 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 121 (FeCp^+ , 49%).

Gef.: C, 52.4; H, 6.3; C₁₃H₁₈FeO₂Si ber.: C, 53.8; H, 6.2%.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{H})\text{Vi}$ (**13**): $^1\text{H-NMR}$: δ 7.18–5.63 (m, SiVi) 5.54 (d, SiH, $^3J(\text{HSiCH})$ 6.0 Hz), 4.43 (s, Cp). IR: $\nu(\text{CO})_s$ 1989vs, $\nu(\text{CO})_{as}$ 1952vs, 1942vs, 1934m cm^{-1} . MS: m/z 410 (M^+ , < 1%), 382 ($M^+ - \text{CO}$, 28%), 354 ($M^+ - 2\text{CO}$, 7%).

Gef.: C, 45.7; H, 3.6; C₁₆H₁₄Fe₂O₄Si ber.: C, 46.8; H, 3.4%.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi}(\text{Cl})\text{CMe}=\text{CH}_2$ (**14**): $^1\text{H-NMR}$: δ 5.65 (br., =CH₂), 4.25 (s, Cp), 2.11 (s, CMe), 1.03 (s, SiMe); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 214.1 (CO), 152.2 (=CMe), 124.2 (SiCMe=CH₂), 84.8 (C₅H₅), 22.2 (=CCH₃), 10.0 (SiMe). IR: $\nu(\text{CO})_s$ 2015vs,

$\nu(\text{CO})_{as}$ 1975sh, 1965vs cm^{-1} , MS: m/z 296 (M^+ , 4%), 268 ($M^+ - \text{CO}$, 41%), 240 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%).

Gef.: C, 43.4; H, 4.5; $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClFeO}_2\text{Si}$ ber.: C, 44.6; H, 4.4%.

4. Umwandlung der Hydridosilyl- in die Chlorsilylkomplexe

Die Umwandlung von **9** in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Bu}^t\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**3**) und **13** in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**4**) gelingt mit CCl_4 als Oxidationsmittel [22,23]:

(a) 1.16 g (4.0 mmol) **9** werden in CCl_4 aufgeschlämmt und 48 h intensiv gerührt. Danach kondensiert man CCl_4 und das bei der Reaktion gebildete HCCl_3 ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert über eine Schutzgasfritte. Durch Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man 0.71 g (2.2 mmol, 55% d. Th.) **3** in Form eines Öls.

(b) 1.27 g (3.1 mmol) **13** werden wie unter (a) mit CCl_4 zu **4** umgesetzt. Aus der Pentanlösung scheiden sich beim Abkühlen 0.98 g (2.2 mmol; 71% d. Th.) **4** in kristalliner Form ab.

Spektroskopische und analytische Daten:

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Bu}^t\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**3**): $^1\text{H-NMR}$: δ 6.79–5.85 (m, SiVi), 4.28 (s, Cp), 1.36 (s, Bu^t); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 214.5 (CO), 141.8 (SiCH=CH₂), 130.0 (SiCH=CH₂), 84.3 (C₅H₅), 28.2 (SiC(CH₃)₃), 16.2 (SiCMe₃). IR: $\nu(\text{CO})_s$ 2015s, $\nu(\text{CO})_{as}$ 1970m, 1958vs cm^{-1} . MS: m/z 324 (M^+ , 1%), 296 ($M^+ - \text{CO}$, 17%), 268 ($M^+ - 2\text{CO}$, 59%), 267 ($M^+ - \text{Bu}^t$, 73%), 212 (FeCpSi(H)ViCl⁺, 100%), 121 (FeCp⁺, 100%).

Gef.: C, 46.8; H, 5.4; $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClFeO}_2\text{Si}$ ber.: C, 48.1; H, 5.2%.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}$ (**4**): $^1\text{H-NMR}$: δ 7.25–5.70 (m, SiVi), 4.39 (s, Cp). MS: m/z 444 (M^+ , <1%), 416 ($M^+ - \text{CO}$, 35%), 388 ($M^+ - 2\text{CO}$, 9%), 360 ($M^+ - 3\text{CO}$, 9%), 332 ($M^+ - 4\text{CO}$, 75%), 267 ($M^+ - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, 100%). IR: Die IR-Daten stehen in guter Übereinstimmung mit den Parametern von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}$ [22].

Gef.: C, 42.8; H, 3.2; $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClFe}_2\text{O}_4\text{Si}$ ber.: C, 43.2; H, 2.9%.

5. Reaktionen der Vinylsilyl-eisenkomplexe mit LiBu^t

Die Umsetzungen der Komplexe **1–4** und **14** mit LiBu^t werden generell in geschlossenen zwischenkligen Glasampullen [44] durchgeführt. Die Verfahrensweise wird hier am Beispiel der Reaktion von **1** beschrieben:

1.41 g (5 mmol) **1**, gelöst in 10 ml Toluol, und 5 ml einer LiBu^t-Lösung in n-Pentan werden getrennt in den beiden Schenkeln des Reaktionsgefäßes vorgelegt und bei -78°C miteinander vermischt. Erwärmt man die Mischung langsam, so setzt ab etwa -10°C die Reaktion unter Ausfällung von LiCl ein. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Gefäß mit trockenem Stickstoff belüftet und das Reaktionsgemisch durch eine Schutzgasfritte filtriert. Aus dem Filtrat werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Als Rückstand verbleibt das 1,3-Disilacyclobutan-derivat **16** in praktisch reiner Form und quantitativer Ausbeute. **16** läßt sich durch langsames Abkühlen einer gesättigten n-Pentanlösung in gut ausgebildeten Kristallen gewinnen.

$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{MeSi-C}(\text{H})\text{Np-SiMe}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]-\text{C}(\text{H})\text{Np}$ (**16**): $^1\text{H-NMR}$: δ 4.48 (s, C₅H₅); 2.00 (d, CH₂), 1.20 (s, Bu^t), 0.90 (s, SiMe); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 216.2 (CO), 83.9 (C₅H₅), 42.5 (CHCH₂Bu^t), 32.5 (CHCH₂Bu^t), 32.1 (CMe₃), 30.3 (C(CH₃)₃), 3.1 (SiMe); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 50.8. IR: $\nu(\text{CO})_s$ 1985vs, 1975sh; $\nu(\text{CO})_{as}$ 1940vs, 1933sh

cm^{-1} . MS: m/z 608 (M^+ , 100%), 524 ($M^+ - 3\text{CO}$, 44%), 431 ($M^+ - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, 33%) Gef.: C, 55.4; H, 6.8; $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ ber.: C, 55.3; H, 6.6%.

6. Abfangreaktionen mit 1,3-Dienen

In einer zweiseitenkligen Ampulle werden 1.41 g (5 mmol) **1** in 10 ml Toluol zusammen mit je 25 mmol eines 1,3-Diens [a) 1.65 g Cyclopentadien, b) 2.05 g 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB), c) 1.70 g Isopren, d) 2.0 g Cyclohexadien-1,3(CHD)] in einem Schenkel vorgelegt; in den zweiten Schenkel werden 5 mmol LiBu^t in Pentan eingebracht. Die Umsetzung erfolgt wie oben beschrieben.

Ergebnisse:

- (a) Ausschließliche Reaktion ist die Umsetzung von LiBu^t mit CpH zu LiCp und Bu^tH; **1** wird vollständig zurückgewonnen.
- (b) Das Filtrat der Reaktionslösung wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Durch Abkühlen der Lösung wird **16** abgetrennt. Die Mutterlauge wird mit Hilfe einer Kieselgelsäule ($h = 15$ cm, Durchmesser 1.5 cm) und n-Pentan als Eluens fraktioniert. Dabei wird eine Fraktion erhalten, die aus einem Gemisch von isomeren Abfangprodukten von **16a** mit DMB besteht.

Tabelle 2

Kristalldaten, Details zur Datensammlung und Strukturlösung

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Fe}_2$
Molekulargewicht	608.44
Raumgruppe	$P2_1/c$
a	8.297(2) Å
b	17.785(5) Å
c	19.827(6) Å
β	93.11(2)°
V	2921.5 Å ³
Z	4
d_x	1.38 g cm ⁻³
Meßtemperatur	143 K
Kristalldimensionen	0.23 × 0.23 × 0.5 mm
Meßinstrument	Syntex P2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer
Strahlung	Mo-K _α (λ 0.71069 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler)
Meßgeschwindigkeit	5–29° min ⁻¹ , (intensitätsabhängig)
Meßmethode/Meßbereich	$\theta - 2\theta$ -Scan; 4° < 2θ < 54°
Zahl der unabhängigen gemessenen Reflexe	5865
Zahl der Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$	4707
Zahl der Variablen	485
Strukturlösung	Fe-Atome aus Patterson-Synthese, C-, O-, Si- und H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix) (SHELXTL-System); Fe, C, O, Si anisotrop; H isotrop
$R_1 = \sum(F_0 - F_c) / \sum F_c $	3.1
$R_2 = [\sum w(F_0 + F_c)^2 / \sum w F_0 ^2]^{1/2}$	3.3
Wichtungsschema	$w^{-1} = [\sigma(F_0)]^2 + (0.015 \cdot F_0)^2$ mit $\sigma(F_0) = \sigma(I) / (2 \cdot F_c \cdot Lp)$

- (c, d) In beiden Fällen werden große Mengen unlöslicher Polymerer erhalten. Die löslichen Anteile erweisen sich im Falle der Reaktion mit Isopren als ein komplexes Produktgemisch, während bei dem Abfangversuch mit CHD 16 als lösliches Hauptprodukt anfällt.

Strukturbestimmung von 16

Die Röntgenbeugungsdaten des Disilacyclobutans **16** wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer an einem auf 143 K gekühlten Kristall gemessen. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tabelle 2 gibt die Kristalldaten sowie Details zur Datensammlung und Strukturlösung wieder. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53404, angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Silaethene XII: N. Auner, M. Binnewies und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 311.
- 2 Silaheterocyclen IV: N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 275.
- 3 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2013.
- 4 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8447.
- 5 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970.
- 6 P.R. Jones, A.H. Cheng und T.E. Albanesi, *Organometallics*, 3 (1984) 78.
- 7 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 83.
- 8 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 55.
- 9 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 87.
- 10 G. Trinquier und J.-P. Malrieu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6313.
- 11 N. Auner, *Habilitationsschrift*, Münster, 1987.
- 12 B.J. Aylett, *J. Organomet. Library*, 9 (1980) 327.
- 13 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 14 J. Chatt, C. Eaborn und S. Ibekwe, *Chem. Comm.*, (1966) 700.
- 15 I.A. Shikhiev, Sh.V. Garaeva und Sh.O. Guseinov, *J. Gen. Chem. USSR*, 48 (1978) 1070.
- 16 T.S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwiss.*, 43 (1956) 129.
- 17 M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 670.
- 18 S.S. Washburne und W.R. Peterson Jun., *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 59.
- 19 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1980) 151.
- 20 E.W. Abel, D.A. Armitage und G.R. Willey, *J. Chem. Soc.*, (1965) 57.
- 21 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979.
- 22 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- 23 W. Ries und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 321.
- 24 J. Dalton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1822.
- 25 J. Dalton, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 915.
- 26 R. Krentz und R.K. Pomeroy, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2976.
- 27 W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C5.
- 28 A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst und R.K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 191.
- 29 N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 229.
- 30 G. Fritz und J. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 61.
- 31 N. Auner, G. Henkel und E.-U. Würthwein, in Vorbereitung.

- 32 V. Bazant, V. Chvalovsky und J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965, S. 179.
- 33 L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 447.
- 34 L. Vancea, M.J. Bennett, C.E. Jones, R.A. Smith und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 897.
- 35 M.J. Bennett jun., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371.
- 36 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie/Weinheim a. d. Bergstraße, 1970, S. 97.
- 37 H. Kaufmann, *Grundlagen der Organischen Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel und Stuttgart 1977, S. 86.
- 38 K.G. Caulton und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1273.
- 39 N.A. Beach und H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713.
- 40 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 59.
- 41 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 110.
- 42 R. Corriu und G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 291.
- 43 R.A. Pike, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2186.
- 44 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 485 (1982) 53.