

JOM 23215PC

Preliminary Communication

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XLV *. Erzeugung von Fluorsilyl-Liganden durch selektive Spaltung metallgebundener Si–Ph-Gruppen

Steffen Gilbert und Ulrich Schubert

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

(Eingegangen den 16. September 1992)

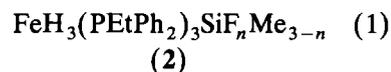
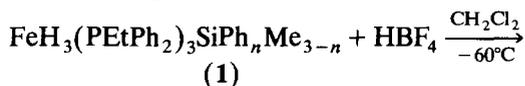
Abstract

The trihydrosilyl complexes $\text{FeH}_3(\text{PEtPh}_2)_3\text{SiPh}_n\text{Me}_{3-n}$ ($n = 1 - 3$) react selectively with HBF_4 in dichloromethane at -60°C to give the fluorinated complexes $\text{FeH}_3(\text{PEtPh}_2)_3\text{SiF}_n\text{Me}_{3-n}$ by cleavage of the Si–Ph bonds.

Die hohe Bindungsenergie von Si–F-Bindungen wird bekanntlich präparativ dazu genutzt, Element-Silicium-Bindungen selektiv zu spalten. Bisherige Untersuchungen zur Umsetzung von Übergangsmetall-Silyl-Komplexen mit Fluorid-Quellen zeigen, daß sowohl Spaltung der Metall–Silicium-Bindung als auch Spaltung der Bindung des Siliciums zu den übrigen Substituenten möglich ist. So führt beispielsweise Umsetzung der Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiX}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ mit HF/BF_3 in Diethylether für $\text{X} = \text{Cl}$ zum Halogen-Austausch und zur Abspaltung der Vinylgruppe, dagegen für $\text{X} = \text{Me}$ zur Abspaltung des Silyl-Liganden vom Metall [2]. Während etliche Beispiele für die Spaltung von M–Si-Bindungen durch Fluor-Verbindungen bekannt sind und sich Halogeno-, Alkoxy- oder Hydrid-Substituenten an metallgebundenen Silicium-Atomen leicht gegen Fluor-Substituenten austauschen lassen [3], sind uns Spaltungen von Si–C-Bindungen in Metall-Silyl-Komplexen nur für Vinylsilyl-Komplexe (s.o.) bekannt.

Wir fanden jetzt ein Beispiel für die selektive Abspaltung von *Phenyl*-Gruppen aus einem Übergangsmetall-Silyl-Komplex. Wird eine Lösung von FeH_3

$(\text{PEtPh}_2)_3\text{SiPhMe}_2$ (**1a**) in THF bei Raumtemperatur mit HBF_4 umgesetzt, finden sich keinerlei Hinweise auf eine Reaktion. Im Unterschied dazu verläuft die Reaktion der Komplexe **1** mit HBF_4 in Dichlormethan bereits bei -60°C sehr schnell. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden nur die am Silyl-Rest gebundenen Phenyl-Gruppen gegen Fluor-Atome ausgetauscht (Gl. (1)). Abspaltung der Methylgruppen oder des Metallkomplex-Fragmentes wird nicht beobachtet. Bei der Umsetzung des Komplexes **1c** entstehen neben dem fluorierten Komplex **2c** noch zwei weitere, nicht identifizierte Phosphor-haltige Produkte, bei denen es sich aber aufgrund der spektroskopischen Daten sicher nicht um Metallkomplexe handelt. Die neuen, ziemlich temperaturstabilen Eisen-Silyl-Komplexe werden nach Aufarbeitung als gelbe Kristallpulver erhalten.



($n = 1(\mathbf{a}), 2(\mathbf{b}), 3(\mathbf{c})$)

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **2** findet man aufgrund der Kopplung zu den ^{19}F -Kernen die zu erwartende Feinaufspaltung in Abhängigkeit von der Anzahl der Fluor-Substituenten am Silicium-Atom. Alle ^{19}F -NMR-Signale sind erwartungsgemäß äußerst kompliziert und schwierig zu interpretieren. Neben den Kopplungen zu den drei Hydrid-Liganden sowie den drei Phosphorkernen wird die ^{19}F -Resonanz im Falle der Verbindungen **2a** und **2b** zusätzlich durch die Methyl-Protonen am Silicium aufgespalten. Im Falle der Verbindung **2a** kann daher nur noch ein sehr breites, nicht aufgelöstes Signal erhalten werden. Alle Spektren zeigen zusätzlich die Kopplungen zum ^{29}Si -Kern. Wegen der Breite der Signale lassen sich die Kopplungskonstanten $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ nicht exakt angeben, sie sind mit 250–280 Hz etwas kleiner als bei den Eisen-Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiF}_n\text{Me}_{3-n}$ (330–390 Hz) [4].

Komplexe des Typs $\text{FeH}_3(\text{PR}_3)_3\text{SiR}'_3$ sind dynamisch [5]. In den Hochtemperatur-NMR-Spektren sind die Phosphor- und Wasserstoff-Atome jeweils äquivalent. Bei sehr tiefen Temperaturen liegen oktaedrische Komplexe mit facialer Geometrie vor, in denen eine Koordinationsstelle durch einen η^2 -koo-

Correspondence to: Prof. Dr. U. Schubert.

* XLIV. Mitteilung s. Ref. 1.

dinierten H-SiR₃-Liganden besetzt ist. In dem dazwischen liegenden Temperaturbereich sind die Hydrid-Liganden bezüglich des SiR₃-Restes, nicht aber bezüglich der Phosphor-Atome äquivalent, und man beobachtet ein AA'A'XX'X"-Muster für das Signal der Hydrid-Liganden. In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **2** sind die Signale der Hydrid-Liganden sämtlich von höherer Ordnung und durch die zusätzlichen Kopplungen ³J(¹HFeSi¹⁹F) zusätzlich aufgespalten (Abb. 1).

Unseres Wissens wurde die Abspaltung von Phenyl-Gruppen vom Silicium-Atom bei Metall-Silyl-Komplexen bisher noch nicht beobachtet. Es könnte aber in bestimmten Fällen eine interessante Variante zur Herstellung von Metallkomplexen mit Fluorsilyl-Liganden, besonders SiF₃-Liganden, aus leicht zugänglichen Vorstufen sein. Eine ähnliche Reaktion fanden wir bei der Umsetzung der zu **1c** isoelektronischen anionischen Komplexe NEt₄[Cp(CO)₂FeEPPh₃] (E = B, Al) mit HBF₄, bei der die fluorierten Komplexe Cp(CO)₂Fe(H)EF₃ entstehen [6].

1. Experimententeil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff- und Wasser-freiem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet, destilliert und mit Schutzgas gesättigt.

Die ¹H-NMR- und ²⁹Si-Spektren wurden an einem Spektrometer Bruker AMX 400 (400 bzw. 376.5 MHz), die ³¹P-NMR-Messungen an einem Jeol FX 90 Q (36.3 MHz) aufgenommen.

1.1. Darstellung von FeH₃(PEtPh₂)₃SiPh_nMe_{3-n} (n = 1-3) (**2**)

Eine Lösung von ca. 1 mmol **1** (dargestellt analog Ref. [5]) in 60 ml CH₂Cl₂ wird bei -60°C mit 85%iger HBF₄ · Et₂O versetzt und 2-3 min magnetisch gerührt.

Die eingesetzte Menge an HBF₄ entspricht dem 1.5-fachen Überschuß bezüglich der Zahl der Phenyl-Gruppen am Silyl-Rest (*n*); im Falle von **1c** wird ein ca. 5-facher Überschuß verwendet. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemp. im Vak. von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und mit wenig sehr kaltem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Im Falle der Umsetzung von **1a** und **1b** fallen gelbe Pulver an, die laut ³¹P-NMR-Spektren als einzige Phosphor-haltige Verbindungen die Komplexe **2a, b** enthalten, bei der Umsetzung von **1c** ein gelbes Öl, das neben **2c** noch zwei weitere Phosphor-haltige Verbindungen (δ = 27.7 und 12.3 ppm in THF/C₆D₆) enthält. Reinigung der Komplexe **2** erfolgt durch Chromatographie über Kieselgel bei 0°C mit Toluol. Die Eluate werden auf wenige ml eingengt und mit etwa der doppelten Menge Pentan versetzt. Bei -30°C fallen die Komplexe **2** als gelbe mikrokristalline Verbindungen an. Bei den Elementaranalysen der Komplexe **2** stört die gleichzeitige Anwesenheit von Fluor und Silicium; daher sind die erhaltenen Werte relativ ungenau.

2a: Ausb. 54%. Schmp. 123°C. Gef.: C, 67.85; H, 7.21. C₄₄H₅₄FFeP₃Si (778.8) ber.: C, 67.86; H, 6.99%. IR (Toluol): ν(FeH) = 1905 (br). ¹H-NMR (Benzol): δ = -14.63 (m, 3H, FeH), 0.43 (m, br, 9H, CH₂CH₃), 1.34 (d, 6H, SiCH₃, ³J(FSiCH) 6.3 Hz), 2.42 (m, 6H, PCH₂CH₃). ³¹P{¹H}-NMR (Benzol): δ = 65.8 (d, ³J(PFeSiF) 3 Hz). ¹⁹F-NMR (Benzol): δ = -100.1 (¹J(SiF) 271 Hz).

2b: Ausb. 52%. Schmp. 106°C (Zers.). Gef.: C, 67.60; H, 6.98. C₄₃H₅₁F₂FeP₃Si (782.7) ber.: C, 65.98; H, 6.57%. IR (Toluol): ν(FeH) = 1910 (br). ¹H-NMR (Benzol): δ = -14.96 (m, 3H, FeH), 0.32 (m, br, 9H, CH₂CH₃), 1.19 (t, 3H, SiCH₃, ³J(FSiCH) 5.7 Hz), 2.34 (m, 6H, PCH₂CH₃). ³¹P{¹H}-NMR (THF/Benzol): δ = 63.4 (t, ³J(PFeSiF) 11.7 Hz). ¹⁹F-NMR (Benzol): δ = -76.9 (¹J(SiF) 278 Hz).

2c: Ausb. 47%. Schmp. 162°C (Zers.). Gef.: C, 65.45; H, 6.60. C₄₂H₄₈F₃FeP₃Si (786.7) ber.: C, 64.12; H,

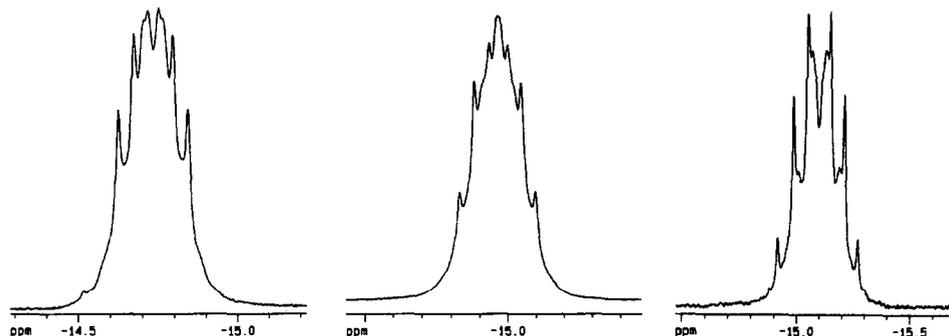


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **2** im Hydrid-Bereich (links: **2a**; Mitte: **2b**; rechts: **2c**)

6.15%. IR (Toluol): $\nu(\text{FeH}) = 1939$ (br). $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = -15.09$ (m, 3H, FeH), 0.33 (m, br, 9H, CH_2CH_3), 2.36 (m, 6H, PCH_2CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/Benzol): $\delta = 61.5$ (q, $^3J(\text{PFeSiF})$ 10.3 Hz). ^{19}F -NMR (Benzol): $\delta = -81.7$ ($^1J(\text{SiF})$ 253 Hz).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die

finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 G. Reinhard, M. Knorr, P. Braunstein, U. Schubert, S. Khan, C. E. Strouse, H. D. Kaesz und A. Zinn, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.*, **64** (1974) C5; W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 2554.
- 3 B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **25** (1982) 1.
- 4 W. Malisch, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3835.
- 5 U. Schubert, S. Gilbert und S. Mock, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 835.
- 6 S. Mock, *Diplomarbeit*, Würzburg, 1989.