

AUSTAUSCHREAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN VON ELEMENTEN DER IV. HAUPTGRUPPE

I. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-ALKOXY-SILYL-EISEN-KOMPLEXEN

MATHIAS HÖFLER und JÜRGEN SCHEUREN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Oktober 1972)

SUMMARY

The reaction of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ with alcohols yields a partial Cl-OR exchange. By completing the reaction with stoichiometric quantities of the corresponding alcoholate the pure compounds $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) can be prepared. Excess of alcoholate splits the Fe-Si bond yielding the $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ ion. The compounds are characterised by IR and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ mit Alkoholen führt zu einem partiellem Cl-OR-Austausch. Mit Hilfe stöchiometrischer Mengen der entsprechenden Alkoholate lassen sich aus den bei den vorstehenden Reaktionen erhaltenen Gemischen die reinen Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) gewinnen. Überschüssiges Alkoholat führt zur Spaltung der Fe-Si-Bindung unter Bildung des $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ -Ions. Die Verbindungen werden anhand von IR- und Massenspektren charakterisiert.

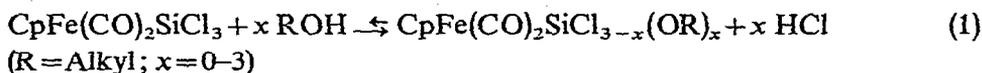
EINLEITUNG UND DISKUSSION

Zu den bisher bekanntesten und am besten untersuchten Reaktionen an Silyl-Übergangsmetallkomplexen gehört die Spaltung der Silicium-Metall-Bindung¹. Dagegen sind nur wenige Reaktionen an Silylliganden dieser Komplexe bekannt geworden, bei denen die Bindung am Übergangsmetall intakt bleibt²⁻⁶. Reaktionen dieser Art sind jedoch interessant sowohl im Hinblick auf ein besseres Verständnis des Reaktionsverhaltens dieser Verbindungen als auch für die Darstellung neuer Komplexe.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über "Peripherie-Reaktionen an Übergangsmetallkomplexen" beschäftigten wir uns deshalb auch mit Austauschreaktionen an Silylliganden. Als Ausgangsverbindung wählten wir das

Cyclopentadienyl-dicarbonyl-trichlorsilyl-eisen, eine Verbindung mit einer starken Übergangsmetall-Silicium-Bindung¹. So wird z.B. bei $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, nicht jedoch bei $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ die Silicium-Metall-Bindung von Methanol bereits bei Raumtemperatur gespalten. Ausserdem führen Reaktionen von SiCl_4 mit primären und sekundären Alkoholen zu einem glatten Cl-OR-Austausch, wenn der entstehende Chlorwasserstoff aus dem Gleichgewicht entfernt wird⁷. Als nucleophile Agenzien verwendeten wir daher zunächst Alkohole und Alkoholate.

$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ wurde unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Alkoholen umgesetzt. Zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs wurde Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet. Die Analyse der aus diesen Lösungen isolierten Komplexe ergab, dass gemäss Gl. 1 stets nur ein teilweiser Austausch stattgefunden hatte.



Das Fe/Cl-Verhältnis zeigt, dass der Austauschgrad x bei allen untersuchten Alkoholen—mit Ausnahme von t-Butanol—zwischen 2.5 und 2.8 liegt. t-Butanol zeigt mit x = 0.4 einen stark abweichenden Wert (vgl. Tabelle 1).

TABELLE 1

UMSETZUNG VON $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ MIT ALKOHOLEN^a

Alkohol	Reaktionsdauer (h)	Mengenverhältnis Komplex/Alkohol	Substitutionsgrad x (vgl. Gl. 1)
CH_3OH	6	1/30	2.5
CH_3OH	3	1/30	2.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6	1/30	2.5
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	6	1/30	2.8
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	6	1/18	2.6
i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	6	1/30	2.7
t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	6	1/30	0.4

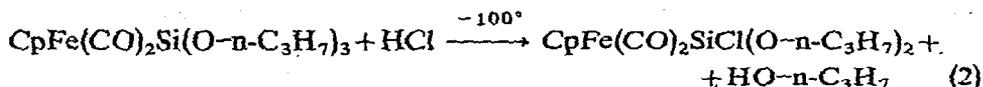
^a Sämtliche Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Alkoholyse von SiCl_4 . Während hier z.B. mit i-Propanol noch eine vollständige Substitution erreicht werden kann, bleibt die Reaktion mit t-Butanol beim $\text{SiCl}_2(\text{O-t-Bu})_2$ stehen⁷.

Die Grösse von x lässt darauf schliessen, dass sich in der Reihe CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ zunehmende sterische Hinderung und zunehmende Nucleophilie in etwa die Waage halten; erst bei t-Butanol beginnt der sterische Effekt stark zu überwiegen.

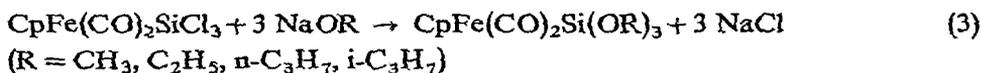
Untersuchungen der Hydrolyse und Methanolyse von optisch aktiven mono-Chlorsilanen ergaben, dass diese Reaktionen nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufen⁸. Es ist anzunehmen, dass auch die Cl-OR-Austauschreaktionen am $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ nach dem gleichen Mechanismus verlaufen; dafür spricht auch das auffällige Substitutionsverhalten des t-Butanols.

Dass es sich bei dem System $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ -Alkohol um eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichte handelt, die bereits bei tiefen Temperaturen leicht nach beiden Seiten verschoben werden können, zeigt die Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ mit überschüssigem Chlorwasserstoff bei -100° . Hierbei bildet sich bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen reines $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ gemäss:



Als Primärschritt dieser Reaktion wird die Protonierung des Sauerstoffatoms einer OR-Gruppe angenommen.

Zu den vollausgetauschten Produkten gelangt man leicht durch Verschiebung des obigen Gleichgewichts (Gl. 1) mittels starker Basen. Da sich das zunächst als Fängerbase zugesetzte Dicyclohexyläthylamin nicht mehr vom Reaktionsprodukt trennen liess, wurden schliesslich direkt die entsprechenden Alkoholate verwendet:



Maximale Ausbeuten wurden dann erzielt, wenn die nach Gl. (1) bereits teilweise substituierten Produkte mit der zum vollständigen Austausch nötigen stöchiometrischen Menge Alkoholat umgesetzt wurden.

Im Falle des *t*-Butylats konnte durch Arbeiten mit einem grossen Überschuss an $\text{NaO}-t\text{-C}_4\text{H}_9$ und durch mehrfaches Abtrennen des gebildeten NaCl die Reaktion bis zur Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ geführt werden. Wird diese Reaktion in *t*-Butanol durchgeführt, so fällt hier neben geringer Zersetzung vor allem die Bildung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ auf. Letzteres bildet sich neben dem $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ -Anion auch bei der Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ mit NaOCH_3 im Molverhältnis 1/2 bei Raumtemperatur. Der überwiegende Teil der Substanz reagiert dabei nach:

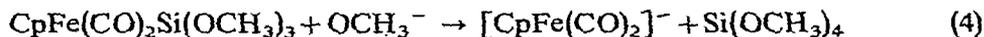


TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE DES TYPUS $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_{3-x}(\text{OR})_x$

Substanz	Fp. (°C)	Farbe	Eigenschaften
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	46-47	hellgelb	verdampft unmittelbar oberhalb d. Schmp., subl. ab 35° , 0.01 mmHg
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	-3	schwach bräunlich	hochvisk. Öl, subl. ab 30° , 0.01 mm-Hg
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	-5	hellbraun	hochvisk. Öl, subl. ab 30° , 0.01 mm-Hg
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	-6	hellbraun	hochvisk. Öl, subl. ab 20° , 0.01 mm-Hg
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	65	schwach bräunlich	nicht sublimierbar
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$		hellbraun	hochvisk. Öl, subl. ab 25° , 0.01 mm-Hg

Der Angriff von Alkoholen und Alkoholaten am $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ findet folglich jeweils am Siliciumatom statt und führt unter successiver Eliminierung sämtlicher daran gebundener Liganden (in der Reihenfolge ihrer Nucleophilie) schliesslich zum $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Die dargestellten Alkoxyalkylkomplexe sind alle leicht in polaren und etwas schlechter in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Gegenüber trockener Luft sind die festen Verbindungen ziemlich beständig; die Flüssigkeiten zersetzen sich bei 25° innerhalb von einigen Tagen.

Infrarotspektren

Bei den Verbindungen des Typs $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ findet man entsprechend der niedrigen Symmetrie (C_s , Liganden als Punktgruppen; bzw. C_{2v} -lokale Symmetrie) stets 2 CO-Valenzschwingungen. Ihre Lage hängt ab von der Elektronegativität der an das Silicium gebundenen Liganden (vgl. Tabelle 3).

Der Ersatz der Chloratome durch Alkoxygruppen führt dabei zu einer merklichen Verschiebung der CO-Valenzschwingungen nach kleineren Wellenzahlen. Für die Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ist diese Verschiebung innerhalb unserer Messgenauigkeit unabhängig von der Grösse des aliphatischen Alkylrestes der Alkoxygruppe sowie dessen Verzweigungsgrad. Lediglich im Falle $\text{R}=\text{t-C}_4\text{H}_9$ wurde eine Verschiebung zu noch kleineren Wellenzahlen beobachtet. Bei Verbindungen des Typs $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_{3-x}(\text{OR})_x$ mit $x=1$ bzw. 2 wäre analog den Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{3-x}$ mit $x=1$ (Ref. 9), 2 (Ref. 5) grundsätzlich eine Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Banden aufgrund von Konformationsisomeren zu erwarten. Eine solche konnte jedoch von uns—möglicherweise wegen eines zu geringen Auflösungsvermögens des Spektrometers—nicht beobachtet werden.

Die Chlor-Siliciumschwingungen liegen bei $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ bei 538 und 510 cm^{-1} ; bei $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ findet sich die entsprechende Absorption bei 510 cm^{-1} .

TABELLE 3

C-O-VALENZFREQUENZEN DER VERBINDUNGEN $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_{3-x}(\text{OR})_x^a$

Substanz	$\nu(\text{CO})(A')$	$\nu(\text{CO})(A'')$
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$	2043	1999
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{OCH}_3)_2$	2019	1969
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	2011	1952
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2021	1966
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	2012	1952
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	2021	1970
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	2011	1950
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	2018	1969
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	2010	1950
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_2(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$	2031	1982
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	1996	1938

^a Die Spektren wurden mit einem Beckman Infrarot Spektralphotometer IR-10 aufgenommen. Lösungsmittel: Pentan oder Cyclohexan.

Massenspektren

Der massenspektrometrische Abbau der Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ ist gekennzeichnet durch die schrittweise Eliminierung der CO-Liganden. In Konkurrenz dazu wird die $\text{Si}(\text{OR})_3$ -Gruppe abgebaut. Die Abspaltung der CO-Gruppen ist meist von metastabilen Peaks begleitet. Für eine gekoppelte Eliminierung der beiden CO-Liganden, wie sie im Falle der isoelektronischen Verbindungen des Typs $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3$ (Ref. 10) ausschliesslich gefunden wurde, liegen keinerlei Anzeichen vor.

In den Massenspektren der Verbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OR})_3$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$ treten mit grösster Intensität jeweils die Ionen $[\text{CpFeSi}(\text{OR})_3]^+$ auf. Von diesen Ionen ausgehend erfolgt zunächst eine Fragmentierung der $\text{Si}(\text{OR})_3$ -Liganden. Mit wachsender Anzahl der C-Atome und wachsendem Verzweigungsgrad besteht sie bevorzugt in der Abspaltung der entsprechenden Alkene. Im Falle von $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ und $i\text{-C}_3\text{H}_7$ kann die Abspaltung von Propylen anhand der zugehörigen metastabilen Peaks verfolgt werden.

Die Olefineliminierung ist schliesslich bei $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ so leicht, dass das in diesem Spektrum mit der höchsten Massenzahl auftretende Ion nicht mehr dem Molekülion, sondern dem Ion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]^+$ zuzuordnen ist. Infolge der leichten Abspaltbarkeit des *i*-Butylens tritt hier das Ion $[\text{CpFeSi}(\text{OH})_3]^+$ mit der grössten Intensität auf. Aufgrund der in den Massenspektren auftretenden Bruchstücke muss auch die Abspaltung von Alkoholen, Alkoxy- und Alkyl-Gruppen angenommen werden.

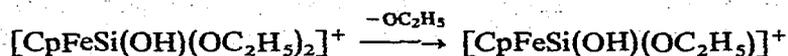
TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM VON $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ BEI 30 eV^a

Massenzahl	Intensität	Bruchstück
382	14	$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3^+$
354	67	$\text{CpFe}(\text{CO})\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3^+$
326	100	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3^+$
323	31	$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2^+$
284	58	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})^+$
283	47	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{O})^+$
267	5.5	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2^+$
242	17	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OH})_2^+$
241	18.5	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{O})(\text{OH})^+$
239	2	keine genaue Zuordnung möglich
225	17	$\text{CpFeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OH})^+$
218	1.9	$\text{FeSi}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{O})^+$
205	52	$\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3^+$
200	14	$\text{CpFeSi}(\text{OH})_3^+$
199	43	$\text{CpFeSi}(\text{O})(\text{OH})_2^+$
183	19	$\text{CpFeSi}(\text{OH})_2^+$
165	5	CpFeSiO^+
163	35	$\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})^+$
121	41	$\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{OH})_2^+ + \text{CpFe}^+$
79	33	$\text{Si}(\text{OH})_3^+$

^a Peaks mit einer geringeren Intensität als 1 sowie metastabile Peaks sind nicht aufgeführt. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope ^{12}C , ^1H , ^{56}Fe , ^{28}Si . Das Spektrum wurde aufgenommen mit einem Atlas CH4-Massenspektrometer.

Ein Beispiel für die Abspaltung einer Alkoxygruppe bildet folgende Eliminierung:



Bei dem Massenspektrum des $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ kommt zusätzlich zu den beschriebenen Abbaumöglichkeiten die der Chlorabspaltung hinzu. Letztere tritt hier in Konkurrenz zur Eliminierung der $\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7$ -Gruppe. Im Spektrum dieser Verbindung ist auch die charakteristische Wanderung des Chloratoms zum Übergangsmetall zu beobachten. Ein Beispiel der sehr linienreichen Spektren gibt die Tabelle 4.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten erfolgten unter Stickstoff bei strengem Feuchtigkeitsausschluss.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tris(alkoxy)silyl-eisen

3.0 g (9.7 mMol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ werden 6 h bei Raumtemperatur mit der 30-fachen molaren Menge (0.3 Mol) Alkohol unter Durchleiten von Stickstoff umgesetzt. Anschließend wird der Alkohol abgezogen und von dem gebildeten Öl das Fe/Cl-Verhältnis bestimmt (vgl. Tabelle 1). Die Substanz wird dann wieder in dem entsprechenden Alkohol gelöst und bei -10° mit einer dem noch vorhandenen Chlor äquivalenten Menge Natriumalkoholat (gelöst in Alkohol) innerhalb 1 h versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Alkohols werden durch Chromatographieren mit einem Benzol-Pentan-Gemisch an Silicagel die erhaltenen Komplexe gereinigt (vgl. Tabelle 5).

TABELLE 5

CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-TRIS(ALKOXY)SILYL-EISENKOMPLEXE: ANALYTISCHE DATEN²⁾

Substanz	Ausbeute (%)	Analyse: ber. (gef.) (%)		
		C	H	Fe
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	46	40.3 (41.4)	4.7 (4.8)	18.7 (18.7)
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	36	45.9 (46.3)	5.9 (5.8)	16.4 (16.7)
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	33	50.3 (50.5)	6.8 (7.0)	14.6 (15.1)
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	66	50.3 (50.3)	6.8 (6.7)	14.6 (14.7)

Darstellung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tris(t-butoxy)silyl-eisen

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.2 mMol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$ in 20 ml Benzol werden 0.4 g (4.2 mMol) Natrium-t-butylat gegeben. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abziehen des Benzols und Aufnehmen der Substanz in Pentan wird von überschüssigem Natrium-t-butylat und gebildetem

Natriumchlorid abfiltriert. Der gleiche Arbeitsgang wird viermal wiederholt. Das entstandene Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tris(t-butoxy)silyl-eisen wird durch Chromatographie mit einem Benzol-Äther-Gemisch an Silicagel gereinigt. (Ausb. 35%. Gef.: Fe, 13.1; Ber.: Fe, 13.2%.)

Darstellung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-[chlor-bis(n-propoxy)]silyl-eisen

Auf 1 g (3 mMol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ wird bei -190° 20 g (0.55 Mol) Chlorwasserstoff aufkondensiert, dann lässt man auf -100° erwärmen; dabei löst sich der Komplex im Chlorwasserstoff. Nach 15 Min wird die Kühlung entfernt und nicht umgesetzter Chlorwasserstoff sowie der bei der Reaktion gebildete Alkohol an der Ölpumpe abgezogen. Das entstandene Cyclopentadienyl-dicarbonyl-[chlor-bis(n-propoxy)]silyl-eisen wird durch Chromatographie mit einem Pentan-Benzol-Gemisch an Silicagel gereinigt. (Ausb. 34%. Gef.: C, 44.2; H, 4.6; Fe, 16.1. Ber.: C, 43.6; H, 5.3; Fe, 15.6%.)

Umsetzung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-trimethoxysilyl-eisen mit Natrium-methylat

Zu einer Lösung von 60 mg (0.2 mMol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ in 5 ml Pentan werden bei -12° in 1 h 22 mg (0.4 mMol) NaOCH_3 , gelöst in Methanol, zugetropft. Dann wird 1 h bei 25° gerührt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand in THF aufgenommen; er löst sich mit orange-roter Farbe. Das IR-Spektrum zeigt die gleichen CO-Valenzfrequenzen wie das IR-Spektrum des $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ -Anions, das aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit Natriumamalgam dargestellt wurde.

DANK

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für das stete Interesse an dieser Arbeit und die grosszügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter.

LITERATUR

- 1 A. G. MacDiarmid, Y. L. Baay, J. F. Bald, Jr., A. D. Berry, S. K. Gondal, A. P. Hagen, M. A. Nasta, F. E. Saalfeld und M. V. McDowell, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 431.
- 2 B. J. Aylett und J. M. Campbell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 137.
- 3 S. K. Gondal, A. G. MacDiarmid, F. E. Saalfeld und M. V. McDowell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 413.
- 4 R. N. Haszeldine, R. V. Parish und D. J. Parry, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 683.
- 5 R. B. King, K. H. Pannell, C. R. Benett und M. Ishaq, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 327.
- 6 G. Schmid und H.-J. Balk, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2240.
- 7 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960, S. 288-292.
- 8 L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frye und K. W. Michael, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 857.
- 9 W. Jetz und W. A. G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2773.
- 10 J. Müller und K. Fenderl, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 123.