

## ÜBER DIE REAKTION VON DIEISENENNEACARBONYL MIT N-TRIMETHYLSILYL-BENZOPHENONIMIN

GÜNTER SCHMID, JÜRGEN PEBLER und LOTHAR WEBER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 26 März 1973)

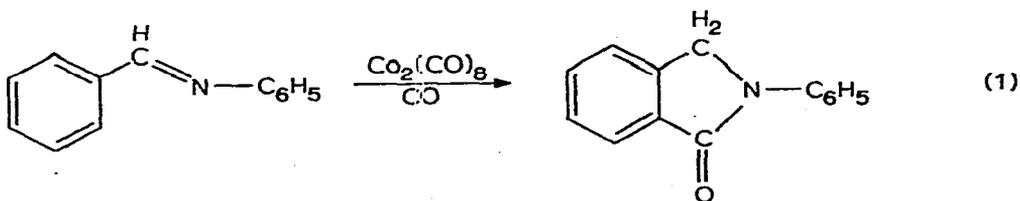
### SUMMARY

The reaction of diironenneacarbonyl and *N*-trimethylsilyl-benzophenonimin leads to a complex of composition  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$ . It was possible to characterise the red, diamagnetic compound, which was readily soluble in organic solvents, by use of mass, IR, Mössbauer and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and from this a structure can be proposed with a bond between an iron atom and a carbon atom of the phenyl rings, this brings about the nonequivalence of the two Fe atoms, as shown by the Mössbauer experiment.

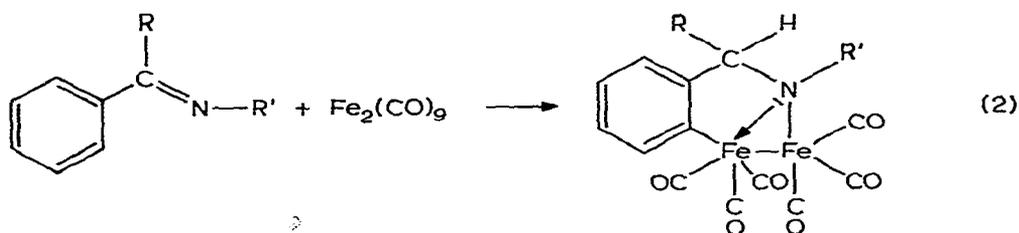
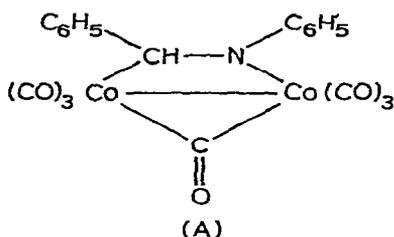
### ZUSAMMENFASSUNG

Aus der Umsetzung von Dieisenenneacarbonyl und *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin resultiert ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$ . Die rote diamagnetische Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln gut löst, konnte massenspektroskopisch, durch IR-, Mössbauer- und  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie so gut charakterisiert werden, dass ein Strukturvorschlag gemacht werden kann, aus dem die Existenz einer Eisen-Kohlenstoff-Bindung zwischen einem Eisenatom und einem der Phenylringe hervorgeht. Dies führt zur Nichtäquivalenz der beiden Fe-Atome, wie sie durch das Mössbauerspektrum belegt werden kann.

Im Rahmen von Untersuchungen über Ligandeneigenschaften von Amino-boranen- und -silanen in Übergangsmetallkomplexen stiessen wir auf das besondere Verhalten von *N*-Trimethylsilylbenzophenonimin gegenüber Dieisenenneacarbonyl. Schiff'sche Basen, die sich von aromatischen Aldehyden oder Ketonen ableiten, lassen sich bei hohen Temperaturen, 100–200 atm CO-Druck mit Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator zu Phthalimidderivaten umsetzen<sup>1,2</sup>:

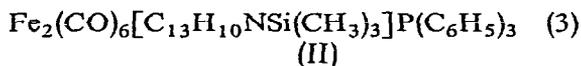
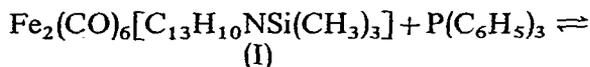


Als Zwischenprodukte sollen dabei Komplexe wie A auftreten. Im Gegensatz hierzu bilden sich bei der Umsetzung mit Dieisenenneacarbonyl isolierbare Komplexe vom Typ  $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{L}^3$ , deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte<sup>4</sup>.



Charakteristisch für diese Reaktion ist die Knüpfung einer Eisen-Kohlenstoff-Bindung und Aufhebung der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung durch Wanderung eines *ortho*-Wasserstoffatoms an das *exo*-cyclische Kohlenstoffatom.

Wir haben Dieisenenneacarbonyl mit *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , im Molverhältnis 3/1 in Pentan bei  $20^\circ$  zur Umsetzung gebracht und einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  erhalten. Die Verbindung, die sich säulenchromatographisch und durch umkristallisieren aus *n*-Pentan in Form roter Kristalle in guter Ausbeute isolieren lässt, schmilzt bei  $89-91.5^\circ\text{C}$  und ist gegen Luftwirkung weitgehend stabil. In organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Methylchlorid u.a. ist sie gut löslich und zeigt in Benzol eine Molekülgrösse die dem Formelgewicht entspricht. In Lösung setzt sich der Komplex mit Triphenylphosphin teilweise um, ohne dass es zur Entwicklung von CO kommt. Die Lage des Gleichgewichts (3) ist von der Phosphinkonzentration abhängig. Es gelingt allerdings nicht, das Gleichgewicht vollständig auf die rechte Seite zu verschieben:



#### Spektroskopische Untersuchungen und Struktur

Das Massenspektrum von I (Tabelle 1), aufgenommen bei  $100^\circ$  und 70 eV, bestätigt das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht durch das Molekülion bei  $m/e$  533. Die weiteren aus Tabelle 1 ersichtlichen Abbauprodukte ergeben sich durch den schrittweisen CO-Abbau bis zum  $\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$  bei  $m/e$  365. Daneben können bei  $m/e$  392, 364, 349, 334 und 319 Fragmente mit einem um

TABELLE 1

MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$ 

<i>m/e</i>	<i>Ion</i>	<i>m/e</i>	<i>Ion</i>
533	$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	365	$\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$
505	$\text{Fe}_2(\text{CO})_5[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	364	$\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$
477	$\text{Fe}_2(\text{CO})_4[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	349	$\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}(\text{CH}_3)_2]^+$
449	$\text{Fe}_2(\text{CO})_3[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	334	$\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}(\text{CH}_3)]^+$
421	$\text{Fe}_2(\text{CO})_2[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	319	$\text{Fe}_2[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}]^+$
393	$\text{Fe}_2(\text{CO})[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	253	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)^+$
392	$\text{Fe}_2(\text{CO})[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	252	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{CNSi}(\text{CH}_3)^+$

1 H-Atom ärmeren Liganden, bei 253 der Ligand der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  und bei 252 ebenfalls der um eine Masseneinheit kleinere Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  beobachtet werden. Die weiteren Abbauprodukte des Liganden sind in der Tabelle nicht aufgeführt, da sie zur Strukturfrage nicht beitragen.

Das Auftreten von Ionen mit einem um 1 H-Atom ärmeren Liganden deutet darauf hin, dass dieses Proton sich von den Si-Methyl- und den Phenyl-Protonen unterscheidet und leichter als diese abgespalten wird. Die Trimethylsilylgruppen werden von *m/e* 364 bis 319 durch den schrittweisen Verlust von  $\text{CH}_3$ -Einheiten abgebaut.

Das IR-Spektrum von I zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich 4 Banden bei 2065 m, 2030 s, 1987 ss und 1959 w  $\text{cm}^{-1}$ . Der restliche Teil des Spektrums wird von Schwingungen des Liganden geprägt, die mit einer Ausnahme denen des freien N-Trimethylsilyl-benzophenonimins ähneln. Dessen sehr starke  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  ist im Komplex nicht mehr zu beobachten.

Die 4  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Phosphinkomplexes II, sind erwartungsgemäss langwellig verschoben und liegen bei 2035 s, 1950 ss, 1936 ss und 1895 s  $\text{cm}^{-1}$ .

Das Mössbauer-Spektrum von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  ist für die Absorbtemperatur  $T$  78 K in Fig. 1 dargestellt. Wir bestimmten die Resonanzabsorption relativ gegen eine  $^{57}\text{CoPt}$ -Quelle, die auf Raumtemperatur gehalten wurde. An die Messpunkte des Mössbauer-Spektrums passten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vier Lorentzlinien in der sogenannten "dünnen" Absorb-ernäherung an. Die Lagen der Linien  $P(n)$  mit  $n = 1, 2, 3$  und 4, relativ gegen  $\text{CoPt}$ , ergeben sich aus dieser Anpassungsprozedur zu  $P(1)$ ,  $-1.051(5)$ ,  $P(2)$   $-0.836(5)$ ,  $P(3)$   $-0.028(5)$  und  $P(4)$   $+0.409(5)$  mm/sec. Das Auftreten der vier Linien im Mössbauer-Spektrum (vergl. Fig. 1) kann nur mit Hilfe zweier unterschiedlich gebundener Eisenatome im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplex gedeutet werden, die wir im folgenden mit Fe(a) und Fe(b) bezeichnen wollen. Jedem Fe-Atom entspricht ein Liniendublett, dessen Aufspaltungsdifferenz von den Symmetrieverhältnissen und der nächsten Ligandensphäre des Fe-Platzes bestimmt wird. Die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E^Q$  ist proportional dem elektrischen Feldgradienten, der ein Mass für die Abweichung von der kubischen Symmetrie der Elektronenverteilung am Fe-Atom darstellt.

Aus der Flächengleichheit der Lorentzlinien entnehmen wir, dass sich die Besetzungszahlen von Fe(a) zu Fe(b) im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Molekül wie 1/1 verhalten. Nicht

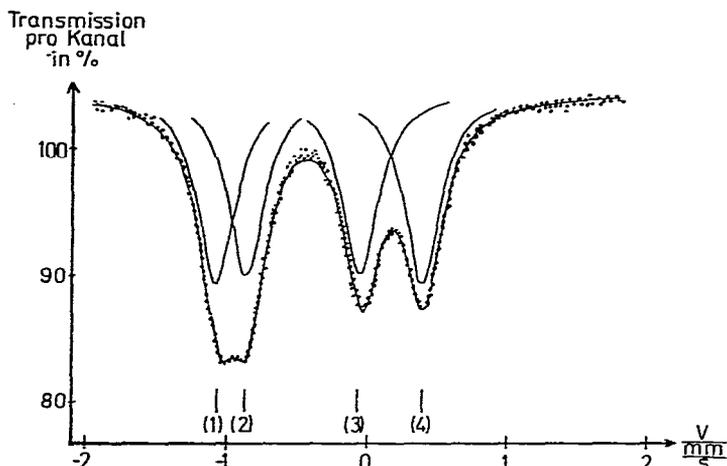


Fig. 1. Mössbauer-Spektrum der Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  bei 78 K relativ gegen  $^{57}\text{CoPt}$ . Die Transmissionsrate pro Kanal wurde als Funktion der Quellengeschwindigkeit aufgetragen. Die Positionen der Linien sind mit  $n=1,2,3$  und 4 durchnummeriert.

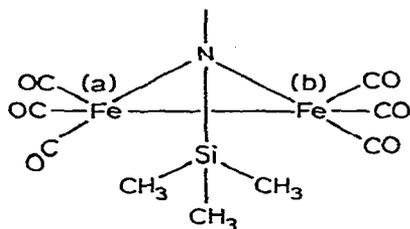
unproblematisch ist die Frage, welche Resonanzlinien zu Quadrupolaufspaltungsdubletts kombiniert werden müssen. Folgende Zuordnungen sind möglich:

- (a) die Linien (3) und (4) zum Fe(a),  
die Linien (1) und (2) zum Fe(b);
- (b) die Linien (2) und (4) zum Fe(a),  
die Linien (1) und (3) zum Fe(b);
- (c) die Linien (1) und (4) zum Fe(a),  
die Linien (2) und (3) zum Fe(b).

Im Falle dieser Zuordnungen betragen die Isomerieverschiebungen  $\delta$  relativ gegen  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und die entsprechenden Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E^Q$  für die beiden Eisenatome

- (a) Fe(a):  $\delta_{3,4} + 0.794(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 0.437(8)$  mm/sec  
Fe(b):  $\delta_{1,2} - 0.340(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 0.214(8)$  mm/sec
- (b) Fe(a):  $\delta_{2,4} + 0.390(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 1.245(8)$  mm/sec  
Fe(b):  $\delta_{1,3} + 0.060(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 1.023(8)$  mm/sec
- (c) Fe(a):  $\delta_{1,4} + 0.280(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 1.460(8)$  mm/sec  
Fe(b):  $\delta_{2,3} + 0.172(5)$  mm/sec;  $\Delta E^Q 0.808(8)$  mm/sec

Nun weiss man, dass die Isomerieverschiebung  $\delta$ , die eine lineare Funktion der effektiven s-Elektronendichte am Kernort ist, für Eisencarbonyl-Derivate (wegen des gegenläufigen Eisenflusses der  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Liganden) in den engen Wertebereich  $0 = \delta = 0.5$  mm/sec<sup>5</sup> entfallen. Dieses Kriterium wird von den Zuordnungen (b) und (c) formal erfüllt, nicht aber von (a). Für die Linienkombinationen (b) ist die Differenz zwischen den Isomerieverschiebungen der Fe(a)- und Fe(b)-Atomen bemerkenswert hoch. Die entsprechenden Quadrupolaufspaltungen liegen in der gleichen Grössenordnung und lassen auf übereinstimmende Koordinationszahlen der beiden Fe-„Sorten“ schliessen. Da aber nur das N-Atom im  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplex als Brücke zwischen Fe(a) und Fe(b) in Betracht kommt, müssten die Eisenatome im Molekül ununterscheidbar und fünffach koordiniert



sein. Dies widerspricht jedoch (1) dem Aufspaltungsbild des Mössbauerspektrums (der Unterscheidbarkeit der Eisenatome), (2) dem Betrag der Quadrupolaufspaltungen für Fünffach-Koordination und (3) dem Unterschied der effektiven *s*-Elektronendichten am Kernort. Wir entnehmen hieraus, dass nur die Linienkombination (c) die einzig sinnvolle Zuordnung darstellt.

Die charakteristischen Parameter des Mössbauer-Spektrums, wie Isomerieverschiebung  $\delta$ , Quadrupolaufspaltung  $\Delta E^Q$ , Halbwertsbreite  $\Gamma$  für Fe(a) und Fe(b), so wie das Verhältnis der Flächen unter den Liniendoublets sind in Tab. 2 aufgeführt.

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER WERTE VON ISOMERIEVERSCHIEBUNGEN  $\delta$  (relativ gegen  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), DER QUADRUPOLAUFSPALTUNGEN  $\Delta E^Q$ , DER HALBWERTS-BREITEN  $\Gamma$  UND DEM FLÄCHENVERHÄLTNIS DER LINIENDUBLETS  $F(a)/F(b)$

	Isomeriever- schiebung $\delta$ (mm/sec)	Quadrupol- aufspaltung $\Delta E^Q$ (mm/sec)	Halbwerts- breite $\Gamma$ (mm/sec)	Flächenverhältnis der Doublets $F(a)/F(b)$
Fe(a)	0.283 (8)	1.460 (8)	0.319 (10)	1.07
Fe(b)	0.172 (8)	0.808 (8)	0.329 (10)	

Den Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E^Q$  in Tabelle 2 entnehmen wir, dass die Symmetrieverhältnisse um das Fe(a) offensichtlich geringer sind als um das Fe(b). Untersuchungen<sup>6</sup> an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -, bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexen mit trigonal-bipyramidaler Molekülstruktur ergeben für eine Vielzahl von Verbindungen Quadrupolaufspaltungen im Wertebereich  $\Delta E^Q$  1.4 mm/sec bis  $\Delta E^Q$  2.0 mm/sec. Untersuchungen an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplexen mit oktaedrischer Molekülstruktur<sup>7</sup> ergeben Quadrupolaufspaltungen unterhalb von  $\Delta E^Q$  1 mm/sec, sofern nicht endständige Carbonyl-Gruppen durch  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Reste ersetzt sind. Die Streuung der  $\Delta E^Q$ -Werte innerhalb dieser Gruppierungen, die durch die Koordinationszahl bestimmt werden, kann der Verzerrung der Molekülstruktur zugeschrieben werden. Der Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Quadrupolaufspaltung ist meist von zweiter Ordnung. Hieraus schliessen wir, dass in dem von uns betrachteten  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}$ -Komplex das Fe(a) fünffach, das Fe(b) hingegen sechsfach koordiniert ist. Ausgehend von dieser Annahme, dass nämlich fünf- und sechsfach koordinierte Eisenatome im Molekül gebunden sind, kann nur versuchsweise eine Deutung des komplexen Protonenspektrums gemacht werden. Die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  in Methylenchlorid bei  $+20^\circ$  und  $-70^\circ$  sind in Fig. 2 wiedergegeben.

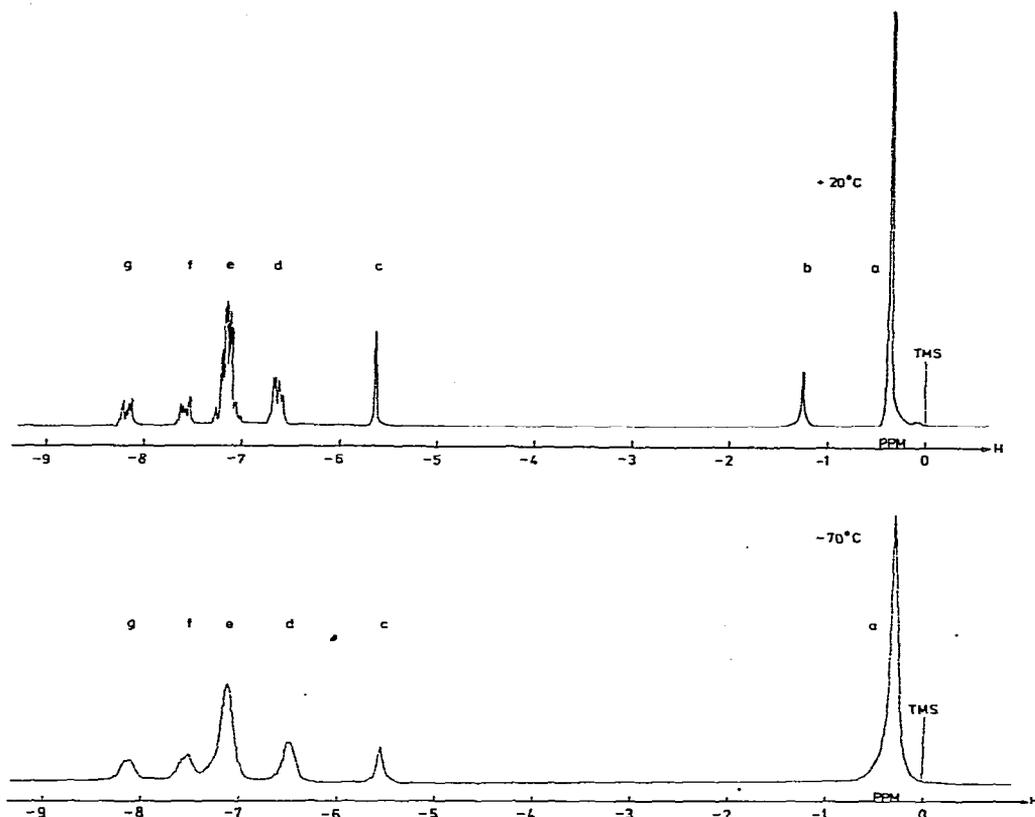


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$ . (a) bei  $20^\circ\text{C}$  und (b) bei  $-70^\circ\text{C}$ .

Figur 2a zeigt neben dem Singulett für die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe bei  $-0.37$  ppm 6 weitere Signale, die den übrigen Protonen zuzuordnen sind. Diese stehen in einem relativen Intensitätsverhältnis von  $b/c/d/e/f/g = 1/1/2/4/1/1$ , wobei es sich nicht um Kopplungserscheinungen handelt, wie Entkopplungsversuche gezeigt haben. Diese aussergewöhnlich grosse Aufspaltung von Phenylprotonen bedeutet, dass im Komplex sehr unterschiedlich gebundene Protonen vorliegen müssen.

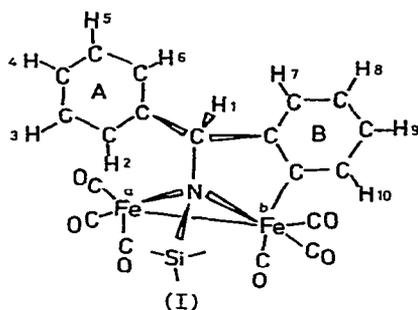
Die in Tabelle 3 getroffene Zuordnung dieser Signale führte zusammen mit den Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen und den übrigen Daten zu dem in Fig. 3 wiedergegebenen Strukturvorschlag.

Danach kommt es bei der Bildung von I in Analogie zu dem einleitend zitierten Komplex (I. c. 3, 4) zur Wanderung eines *o*-Phenylprotons an das Kohlenstoffatom der  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe und Knüpfung einer  $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindung. Das Proton (1) erscheint deshalb bei  $-5.65$  ppm (Signal c) und sollte mit dem im Massenspektrum bevorzugt abgespaltenen Wasserstoffatom identisch sein. Im Triphenylmethan findet sich das Signal des Alkylprotons bei  $-5.54$  ppm. Die hohe Lage von Signal b führen wir auf H(2) zurück, das in unmittelbarer Nähe des Fe-Atoms (a) von diesem stark abgeschirmt wird. Die chem. Umgebung für H(3), H(4), H(5) und H(6) sollte im wesentlichen gleich sein und zu dem Multiplett bei  $-7.17$  (e) führen. Den Protonen H(10)

TABELLE 3

ZUORDNUNG DER SIGNALE IM  $^1\text{H}$ -KERNRESONANZSPEKTRUM VON  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  IN  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  GEGEN TMS ALS EXT. STANDARD IN ppm BEI  $+20^\circ$  UND  $-70^\circ\text{C}$ 

Signal	Lage		Rel. Intensität		Zuordnung	
	$+20^\circ$	$-70^\circ$	$+20^\circ$	$-70^\circ$	$+20^\circ$	$-70^\circ$
a	-0.37	-0.31	9	9	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
b	-1.26		1		H(2)	
c	-5.65	-5.55	1	1	H(1)	H(1)
d	-6.65	-6.49	2	2	H(8,9)	H(8,9)
e	-7.17	-7.13	4	5	H(3,4,5,6)	H(2,3,4,5,6)
f	-7.59	-7.51	1	1	H(7)	H(7)
g	-8.19	-8.11	1	1	H(10)	H(10)

Fig. 3. Strukturvorschlag für die Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$ , (I).

und H(7) ordnen wir die Signale f und g zu. H(8) und H(9) sind chemisch wiederum als nahezu äquivalent anzusehen und bilden das Signal d bei  $-6.65$  ppm.

Die Zuordnung der Signale b und e für die Protonen 2 bzw. 3, 4, 5 und 6 zum Phenylring A folgt des weiteren aus dem Tieftemperaturprotonenspektrum. Bei  $-70^\circ\text{C}$  fehlt im Spektrum (s. Fig. 2b) Signal b, dafür zeigt Signal e die relative Intensität 5, d.h. die Signale b und e fallen bei dieser Temperatur zusammen. Der Grund hierfür muss in der Aufhebung der Abschirmung von H(2) durch das Eisenatom liegen. Es ist möglich, dass es bei der tiefen Temperatur zu einer anderen Einstellung von Ring A kommt, die die unmittelbare Nachbarschaft von H(2) und Fe(a) nicht mehr ermöglicht.

Im Mössbauerspektrum liegt die Isomerieverschiebung am Fe(a) höher als die am Fe(b) (vergl. Tab. 2). Höhere Isomerieverschiebung bedeutet geringere effektive *s*-Elektronendichte am Fe-Kernort und umgekehrt. Die Liganden der beiden Eisenatome liefern insgesamt 16 Elektronen. Die Fe-Atome erreichen mittels einer Fe-Fe-Bindung (Überlappung des  $dsp^3$ - und  $d^2sp^3$ -Orbitals) formal die Elektronenkonfiguration der Kr-Schale. Jedoch stellt man am Fe(a) eine etwas niedrigere *s*-Elektronendichte als an bekannten, fünffach-koordinierten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Derivaten<sup>6</sup> fest, in denen das Fe-Atom die Edelgaskonfiguration besitzt. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass in der Elektronenbilanz des zweikernigen Komplexes aufgrund der Fe-Fe-Bindung etwa vier Elektronen zu den vollständigen Kr-Schalen fehlen, wodurch sich die *s*-Elektronendichte anteilmässig stärker verringern mag.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das Massenspektrum wurde mit einem doppelfokussierenden Gerät der Firma Varian Typ 711, die IR-Spektren mit einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Für die Kernresonanzuntersuchungen stand ein Gerät der Firma Varian XL 100 zur Verfügung. Die Beschreibung des zur Aufnahme des Mössbauer-Spektrums notwendigen experimentellen Aufbaus erfolgte bereits an anderer Stelle<sup>8</sup>.  $(C_6H_5)_2C=NSi(CH_3)_3$ <sup>9</sup> und  $Fe_2(CO)_9$ <sup>10</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt,  $P(C_6H_5)_3$  käuflich erworben. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch sorgfältig getrocknet und frisch destilliert sowie stickstoffgesättigt eingesetzt.

Die Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg und bei der Firma A. Bernhardt, Elbach ausgeführt.

*Darstellung von  $Fe_2(CO)_6[C_{13}H_{10}NSi(CH_3)_3](I)$* 

11.50 g  $Fe_2(CO)_9$  (31.65 mMol) und 2.67 g  $(C_6H_5)_2CNSi(CH_3)_3$  (10.55 mMol) wurden in 150 ml n-Pentan 5 Tage bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde von Ungelöstem abgefrittet und die flüchtigen Anteile des Filtrats, im wesentlichen Pentan und  $Fe(CO)_5$  i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde erneut in n-Pentan aufgenommen, die Lösung nochmals von wenig Ungelöstem abgetrennt und anschliessend auf eine mit Kieselgel (0.5–0.2 mm, Fa. Merck) gefüllte 1 m-Säule gegeben. Die schnell laufende rote Zone wurde mit Pentan/Äther (7/3) eluiert und das Eluat eingengt, wobei sich dunkelrote Kristalle abschieden.

Umkristallisieren dieser Kristalle aus Pentan bei  $-78^\circ$  lieferte 2.6 g  $Fe_2(CO)_6[C_{13}H_{10}NSi(CH_3)_3]$ , 50% bezogen auf eingesetztes  $(C_6H_5)_2CNSi(CH_3)_3$ . (Gef.: C, 50.05; H, 3.70; N, 2.60; Fe, 20.40.  $C_{22}H_{19}Fe_2NO_6Si$  ber.: C, 49.55; H, 3.60; N, 2.63; Fe, 20.95%). Molekulargewicht, kryoskopisch in Benzol gef.: 568; massenspektroskopisch gef.: 533; ber.: 533.20.

*Darstellung von  $Fe_2(CO)_6P(C_6H_5)_3[C_{13}H_{10}NSi(CH_3)_3](II)$* 

0.22 g I (0.40 mMol) wurden zusammen mit 0.50 g  $P(C_6H_5)_3$  (1.9 mMol) in 50 ml n-Pentan zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hatten sich 0.15 g eines weinroten Niederschlages gebildet, der abgefrittet, 10 mal mit je 50 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausbeute 0.11 g, 34%, bezogen auf eingesetztes I. (Gef.: C, 60.96; H, 4.47; N, 1.74.  $C_{40}H_{34}Fe_2NO_6PSi$  ber.: C, 60.39; H, 4.32; N, 1.76%).

## LITERATUR

- 1 S. Murahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6403.
- 2 S. Horiie und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 247.
- 3 M. M. Bagga, P. L. Pauson, F. J. Preston und R. I. Reed, *Chem. Commun.*, (1965) 543.
- 4 P. E. Baikie und O. S. Mills, *Chem. Commun.*, (1966) 707.
- 5 N. N. Greenwood und T. C. Gibb, *Mössbauer-Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, 1971.
- 6 R. L. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2332.
- 7 T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1663.
- 8 J. Pebler und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, 26 (1971) 747.
- 9 L. H. Chan und E. G. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 231.
- 10 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Auflage, F. Enke-Verlag Stuttgart, 1962, S. 1510.