

ZUR FRAGE EINER $\text{Fe} \rightarrow \text{Si}$ -WECHSELWIRKUNG IN EISENCARBONYL- DERIVATEN MIT $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ -LIGANDEN

J. GROBE UND U. MÖLLER

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt (Deutschland)

(Eingegangen den 31. August 1971)

SUMMARY

The thermal reactions (up to 160°) of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with the ligands $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I) and $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (III) yield the complexes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3]_2$. The analogous reactions with $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) give a mixture of high molecular substances containing $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$ and $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$ groups similar to the mononuclear compounds. Some proof for a possible participation in principle of the Si atom in the coordination by back-bonding is given by the spectroscopic results only in the case of $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die thermischen Umsetzungen (bis 160°) von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit den Liganden $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I) und $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (III) liefern die Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3]_2$. Die analogen Reaktionen mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) ergeben ein Gemisch aus hochmolekularen Substanzen, die wie die einkernigen Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$ -Gruppierungen enthalten. Eine gewisse Bestätigung für eine prinzipiell mögliche Beteiligung des Si-Atoms an der Koordination durch Rückbindung ergibt sich aus den spektroskopischen Befunden nur im Fall des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$.

EINLEITUNG

Die Metall-Kohlenstoff-Bindung in den Carbonylen der Übergangselemente wird als Kombination einer " $\text{C} \rightarrow \text{M}-\sigma$ -Donor-" mit einer " $\text{C} \leftarrow \text{M}-\pi$ -Akzeptor"-Bindung gedeutet. Dieser synergetische Bindungsmechanismus wird auch für andere Liganden diskutiert, die ein einsames Elektronenpaar für die σ -Donor-Bindung und energetisch und symmetrisch geeignete unbesetzte Atom- oder Molekülorbitale für π -Rückbindungen besitzen. Obwohl bisher kein Beispiel einer Koordination bekannt ist, bei der die Bindung ausschliesslich auf eine Rückbindung zurückzuführen ist

(wenn man von BR_3 -Addukten absieht), erscheint eine solche Verknüpfung nicht grundsätzlich ausgeschlossen.

Ziel der in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Untersuchungen war die Synthese von Komplexen mit reiner Rückbindungscoordination. Als Ligandenatome bieten sich die dem Phosphor und Arsen benachbarten Elemente der IV. Hauptgruppe an, denen in ihren vierbindigen Derivaten zwar die σ -Donorfunktion fehlt, die aber ebenso wie P und As über unbesetzte d -Orbitale für die Ausbildung von Rückbindungen verfügen. Die π -Akzeptorfähigkeit ist für σ -gebundene R_3Si^{-1} , R_3Ge^{-2} und R_3Sn^{-3} Derivate von Übergangsmetallen experimentell belegt.

Da die π -Rückbindung nach den bisherigen Kenntnissen nur zu einer relativ geringen Erhöhung der Bindungsordnung zwischen Metall- und Ligandenatom führt, sollte die Rückbindungscoordination durch Ausnutzung des Chelateffekts erleichtert werden. Es wurden deshalb Verbindungen des Typs $\text{Dn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{A}$ und $\text{Dn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Dn}$ synthetisiert (Dn = Donoratom, A = Akzeptoratom), die für den Fall einer Beteiligung von A an der Koordination zu Fünfring-Chelaten führen würden. Voraussetzung für eine maximale Rückbindung ist auf der Seite des Übergangsmetalles eine möglichst grosse Zahl von d -Elektronen. Dabei sind für eine maximale d_π -Rückbindung sechs, für eine zusätzliche σ -Rückbindung mindestens acht d -Elektronen erforderlich. Die d^6 -Systeme der $\text{M}(\text{CO})_6$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erschienen für die geplanten Untersuchungen aus energetischen Gründen weniger geeignet als das d^8 -System der Eisencarbonyle, weil bei Beteiligung von A an der Koordinationssphäre von M die Koordinationszahl 7 erreicht würde und eine σ -Rückbindung ausgeschlossen ist. Beim $\text{Fe}(\text{CO})_5$ würde der Ersatz einer CO -Gruppe durch Dn und die Beteiligung von A zur oktaedrischen Koordination führen, wobei neben der d_π - auch eine σ -Rückbindung realisierbar wäre.

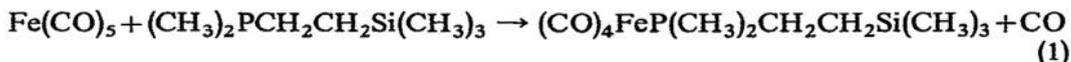
Darstellung und Eigenschaften der als Liganden eingesetzten Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) und $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (III) wurden vor kurzem mitgeteilt^{4,5}.

UMSETZUNGEN DER LIGANDEN $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II) UND $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (III) MIT EISENPENTACARBONYL

Tertiäre Phosphine R_3P lassen sich auf thermischem Weg in geeigneten Lösungsmitteln⁶ oder in direkter Umsetzung⁷ als Liganden in Carbonylkomplexe einführen. Dabei werden je nach Wahl der Bedingungen und des molaren Verhältnisses eine oder mehrere CO -Gruppen durch Phosphin ersetzt. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen erfolgten in Bombenrohren ohne Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 160° .

(1). Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I)

Die Reaktion von äquimolaren Mengen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und (I) führt bei 160° unter Abspaltung von 1.04 Mol CO je Mol (I) zum Monosubstitutionsprodukt $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und ist demnach durch Gl. (1) wiederzugeben:



Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes durch fraktionierte Kondensation und

anschliessende Sublimation des festen Rückstandes wurden neben einer gelborangen Flüssigkeit in geringer Menge gelbe Kristalle isoliert. Die analytische und massenspektrometrische Untersuchung der flüssigen Komponente bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{11}H_{19}FeO_4PSi$. Der Molekelpeak der Masse 330.012 entspricht der Summenformel $C_{11}H_{19}^{56}FeO_4P^{28}Si$ (ber. 330.014; Differenz 5.9 p.p.m.). Die weiteren Bruchstückionen lassen sich durch Abspaltung von CO- und CH_3 -Gruppen zwanglos vom Molekelpeak ableiten.

Die Verbindung ist eine gelborange, sauerstoffempfindliche viskose Flüssigkeit, die sich in Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid, Benzol und Cyclohexan gut löst. Die Lösungen werden durch Sauerstoff besonders leicht zersetzt. Mit Chloroform tritt bei 40° schnell, bei Raumtemperatur langsam Zersetzung ein; mit CCl_4 erfolgt bei 20° spontane Reaktion beim Zusammengeben. Über Ablauf und Produkte dieser Reaktion liegen bisher keine Ergebnisse vor, doch ist bekannt, dass hochchlorierte Kohlenwasserstoffe Metallcarbonylverbindungen oxidativ angreifen können⁸⁻¹¹. IR- und PMR-Spektrum der Verbindung stehen mit der gefundenen Zusammensetzung in Einklang.

Das gelbe kristalline Reaktionsprodukt wurde als zweifach substituiertes Eisencarbonylderivat $(CO)_3Fe[P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2$ identifiziert. Auf seine Charakterisierung wird bei der Beschreibung der Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit (I) näher eingegangen.

(2). Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ (II)

Die Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit (II) erschien für die Beantwortung der Frage nach einer Beteiligung des Si-Atoms an der Koordination von besonderer Bedeutung. Es ist nämlich bisher kein Fall bekannt, in dem ein zweizähliger Ligand mit fünf Kettengliedern zwischen den Donoratomen zu einem achtgliedrigen Chelatringssystem führt. Bei dieser Kettenlänge ist wegen der grossen Entfernung der beiden Donoratome die Verknüpfung mit zwei verschiedenen Koordinationszentren bevorzugt. Würde sich im Reaktionsgemisch der Einkernkomplex $(CO)_3Fe[P(CH_3)_2CH_2CH_2]_2-Si(CH_3)_2$ nachweisen lassen, wäre dieser Befund als Hinweis auf eine koordinative Beteiligung des Si-Atom zumindest für einen Übergangszustand zu deuten.

Die Umsetzung erfolgte mit äquimolaren Mengen $Fe(CO)_5$ und (II) ohne Lösungsmittel im Bombenrohr. Eine erste Aussage über den Reaktionsablauf liess sich durch Bestimmung der durch Substitution gebildeten CO-Menge gewinnen. Sie ergab sich zu 1.77 Mol pro Mol $Fe(CO)_5$ und liess sich auch durch längeres Erhitzen auf 160° nicht mehr vergrössern. Demnach wurden 77% des $Fe(CO)_5$ unter Ersatz von zwei CO-, 23% unter Substitution von einem CO-Liganden umgesetzt. Als Produkt wurde eine äusserst viskose, gelborange Flüssigkeit erhalten, aus der sich auch bei 10^{-5} mm und Temperaturen bis 100° keine flüchtigen Komponenten abtrennen liessen. Die Bildung des Einkernkomplexes $(CO)_3Fe[P(CH_3)_2CH_2CH_2]_2-Si(CH_3)_2$ ist damit auszuschliessen und eine Beteiligung des Si an der Koordinationssphäre des Eisens unwahrscheinlich. Somit dürfte das Reaktionsprodukt ein Gemisch aus Oligomeren mit $(CO)_4Fe←P$ -Endgruppen und $P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2-CH_2P(CH_3)_2→Fe(CO)_3$ -Kettengliedern sein.

Für das Vorliegen eines Gemisches aus mindestens zwei Komponenten spricht der Befund, dass sich bei Gegenwart von geringen Mengen Benzol als Lösungsmittel aus dem Reaktionsprodukt gelbe Kristalle ausscheiden. Die Auftrennung des Ge-

misches in die beiden Anteile verschiedenen Aggregatzustandes gelang bisher nicht. Auch der Versuch, die Komponenten geringerer Molekülgrösse durch eine massenspektrometrische Untersuchung nachzuweisen, misslang, weil die zur Verdampfung bei 10^{-6} mm erforderlichen Temperaturen zur Zersetzung der Verbindungen führten. Weitergehende Aussagen über die Zusammensetzung des Reaktionproduktes erlauben die IR- und PMR-Untersuchungen. Sie bestätigen eindeutig das Vorliegen von $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$ -Gruppierungen.

(3). *Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (III)*

Da aus den Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit den Liganden (I) und (II) kein Hinweis auf die Beteiligung des Siliciums an der Koordinationssphäre des Eisens abzuleiten war, wurde versucht, das Si-Atom durch negative Substitution für die Rückbindung attraktiver zu machen. Dazu wurden Si-funktionelle Liganden des Typs $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{X}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) synthetisiert⁵. Dass diese Verbindungen für eine Koordination geeigneter sind als die Methylanalogen, folgt eindeutig aus der beobachteten Polyadduktbildung⁵, z.B. $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und (III) bei Temperaturen bis 150° führt zur Freisetzung von 1.07 Mol CO je Mol (III). Danach ist der Reaktionsablauf durch Gl. (2) zu beschreiben:



Durch fraktionierte Kondensation und Sublimation im Vakuum (10^{-3} mm) wurden aus dem Rohprodukt als Hauptanteil eine gelbe Flüssigkeit und in geringer Menge grünelbe Kristalle erhalten.

Die massenspektrometrische Untersuchung ergab für die gelbe Flüssigkeit die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeO}_4\text{PSi}$ des erwarteten Monosubstitutionsproduktes. Der Molekelpeak der Masse 341.936 entspricht der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3^{56}\text{FeO}_4\text{P}^{28}\text{Si}$ (ber. 341.938, Abweichung 5.2 ppm). Der Abbau der Verbindung im Massenspektrometer erfolgt durch sukzessive Abspaltung von CO. In ihren Eigenschaften gegenüber Sauerstoff und organischen Lösungsmitteln entspricht die Substanz dem $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Für das grünelbe kristalline Produkt, das nur in sehr kleiner Menge isoliert wurde, war eine vollständige Charakterisierung bisher nicht möglich. Nach den vorliegenden Ergebnissen handelt es sich um das Disubstitutionsprodukt $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3]_2$ mit axialer Stellung der Phosphorliganden.

(4). *Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$ (IIIa)*

Diese Umsetzung wurde durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Adduktbildung des Liganden zugunsten einer Komplexbildung aufgehoben werden kann. Die beiden Komponenten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$ wurden in äquimolarem Verhältnis (bezogen auf das Monomere) in einem Bombenrohr bis auf 130° erhitzt. Eine Komplexbildung wurde dabei nicht beobachtet. Der farblose Feststoff färbte sich allmählich dunkel, und an der Glaswand bildete sich ein Eisenspiegel. Die grosse Oberfläche des Polyaddukts erleichtert offensichtlich die thermische Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Das Polyaddukt lässt sich also durch das Angebot eines metallischen Koordinationszentrums nicht abbauen. Daraus ist zu folgern, dass bei

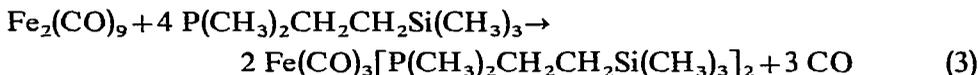
130° das Monomere $F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ im thermischen Gleichgewicht praktisch noch nicht vorhanden ist.

UMSETZUNGEN DER LIGANDEN $(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ (I), $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ (II) UND $[F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2]_n$ (IIIa) MIT $Fe_2(CO)_9$

Zur Darstellung der disubstituierten Derivate des Eisencarbonyls, $Fe(CO)_3L_2$, ist das $Fe_2(CO)_9$ in manchen Fällen besser geeignet als das $Fe(CO)_5$ ¹². Vor allem im Hinblick auf die Synthese des Einkernkomplexes $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2]_2Si(CH_3)_2$ und des kristallinen Disubstitutionsproduktes $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3]_2$ wurden deshalb die Umsetzungen der Liganden (I), (II) und (IIIa) mit $Fe_2(CO)_9$ untersucht.

(1). *Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ (I)*

Die Darstellung des Disubstitutionsproduktes $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3]_2$ erfordert für die Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit (I) das Molverhältnis 1/4. Für die Umsetzung ist folgender Ablauf zu erwarten:



Die entstandene CO-Menge war geringer als nach Gl. (3) zu erwarten, d.h. die Umsetzung war unvollständig. In Einklang damit konnte bei der Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes ein Teil des Liganden (I) zurückgewonnen werden. Die PMR-Untersuchung der flüchtigen Anteile ergab, dass neben (I) geringe Mengen einer Si-Vinylverbindung vorlagen. Das deutet auf eine geringfügige thermische Zersetzung des Liganden hin. Nach Abkondensieren der bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile [(I) und geringe Mengen des Monosubstitutionsproduktes $(CO)_4FeP(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$] erstarrte der Rückstand. Zur Abtrennung von schwarzen Zersetzungsprodukten wurde nach Aufschmelzen bei ca. 50° über eine mit Asbestwolle abgedichtete Fritte filtriert. Das gelbe Filtrat erstarrte nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer hellgelben kristallinen Masse.

Zusammensetzung und Molekülgrösse der Verbindung wurden analytisch und massenspektrometrisch bestimmt. Die Molekelmasse 464.1189 entspricht der Zusammensetzung $C_{17}H_{38}^{56}FeO_3P_2^{28}Si_2$ (ber. 464.1184, Differenz 1.1 ppm). Auch hier erfolgt der Abbau bevorzugt durch Abspaltung von CO.

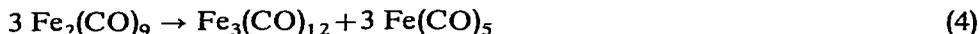
(2). *Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ (II)*

Für die Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit (II) im Molverhältnis 1/2 liess schon die gebildete CO-Menge von 2.3 Mol je Mol $Fe_2(CO)_9$ ein Gemisch von Reaktionsprodukten erwarten. Das Gemisch entspricht bis auf das Verhältnis der Komponenten dem bei der Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit (II) erhaltenen. Die Gruppierungen $Fe(CO)_3P_2$ und $Fe(CO)_4P$ sind im Gemisch im Verhältnis 1/0.54 vertreten. Eine flüchtige Komponente der Zusammensetzung $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2]_2Si(CH_3)_2$ war nicht nachzuweisen. Auch bei dieser Reaktion kommt es somit nicht zur Bildung des Einkernkomplexes unter Beteiligung des Si-Atoms.

(3). *Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $[F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2]_n$ (IIIa).*

Die Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit dem Polyaddukt $[F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2]_n$

wurde in Molverhältnis 1/4 (bezogen auf das Monomere) durchgeführt. Die beiden festen Ausgangsstoffe wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Die beobachtete tiefgrüne Farbe beruht auf einer Reaktion, der $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in organischen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur unterliegt¹³, d.h. der Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nach Gl. (4):



Eine Reaktion unter Abbau des Polyadduktes konnte nicht nachgewiesen werden. Bei längerem Erhitzen trat nur Zersetzung der Eisencarbonyle ein, erkennbar an der Bildung eines Metallspiegels. Der Versuch zeigt wie die entsprechende Umsetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ die überraschende Stabilität der Addukte $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$.

UMSETZUNG VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ MIT $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (I) UND $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (II)

Setzt man $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit geeigneten Liganden L um, so erhält man bevorzugt Komplexe des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$, d.h. es entstehen Disubstitutionsprodukte von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁶. Zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ erschien deshalb die Umsetzung von (I) und (II) mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ als besonders geeignet.

Die Reaktionen wurden in Bombenrohren ohne Lösungsmittel durchgeführt. Selbst bei Umsetzungstemperaturen bis 175° kam es nicht zur erwarteten Komplexbildung. Stattdessen trat Zersetzung des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter Freisetzung von CO und Bildung eines Metallspiegels ein. Als günstigste Ausgangsverbindungen für die thermische Darstellung der Eisencarbonylderivate erweisen sich damit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

DIE KONSTITUTION DER NEUEN KOMPLEXE

Die wichtigsten Aussagen über die Konstitution und die Bindungsverhältnisse der neuen Komplexe lassen sich aus den spektroskopischen Untersuchungen ableiten. Deshalb seien der Diskussion der Probleme die gewonnenen Ergebnisse vorangestellt.

TABELLE I

PMR-DATEN DER NEUEN KOMPLEXE (Me = CH₃)

Verbindung	τ_{H}^a (ppm)		J(PCH) (Hz)
	MeSi	MeP	
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3^b$	9.93	8.47	10.1
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	9.95	8.50	8.4
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P-Anteil}$ } im Gemisch	9.92	8.47	10.1
$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{-Anteil}$ }	9.98	8.52	8.2
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$		8.38, 8.47	11.0, 11.0
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3)_2$		8.48	10.0

^a Innerer Standard SiMe_4 : $\tau_{\text{H}} = 10.0$ ppm. ^b Ohne Lösungsmittel, alle übrigen Proben in CH_2Cl_2 .

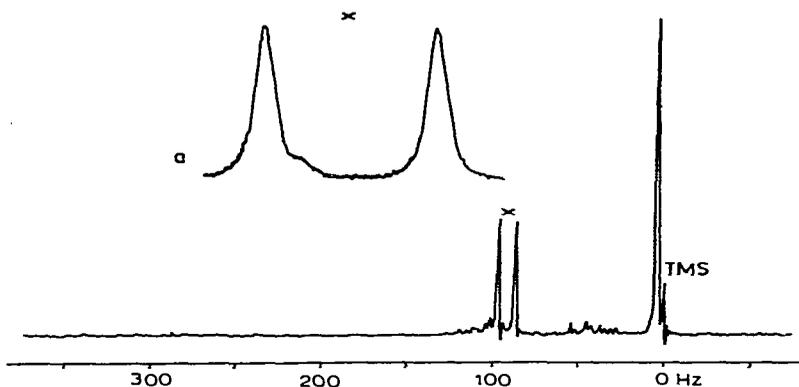


Fig. 1. PMR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. (a) Sweepbreite 50 Hz.

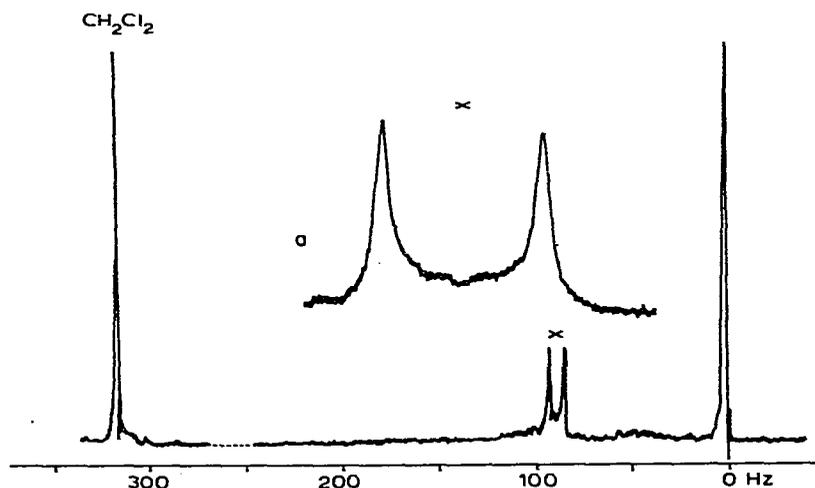


Fig. 2. PMR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. (a) Sweepbreite 50 Hz.

(1) Die Kernresonanzspektren

Die Daten der Protonenresonanzuntersuchung sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die Spektren in Fig. 1–4 wiedergegeben. Sie liefern folgende Informationen:

(a). Sie beweisen das Vorhandensein der von der Bildungsreaktion her geforderten Liganden.

(b). Die grössere $J(\text{PCH})$ -Kopplung in den Komplexen verglichen mit der der Ausgangsverbindungen zeigt die Erhöhung der Bindigkeit am Phosphoratom von drei auf vier an.

(c). Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ enthalten die Gruppierungen $(\text{CO})_4\text{Fe}\leftarrow\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ und $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}]_2$. Ein Vergleich mit den reinen Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ermöglicht die Zuordnung der Resonanzsignale bei τ_{H} 8.47 ppm zur Gruppierung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$, der Signale bei τ_{H} 8.52 ppm zur Gruppierung $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$.

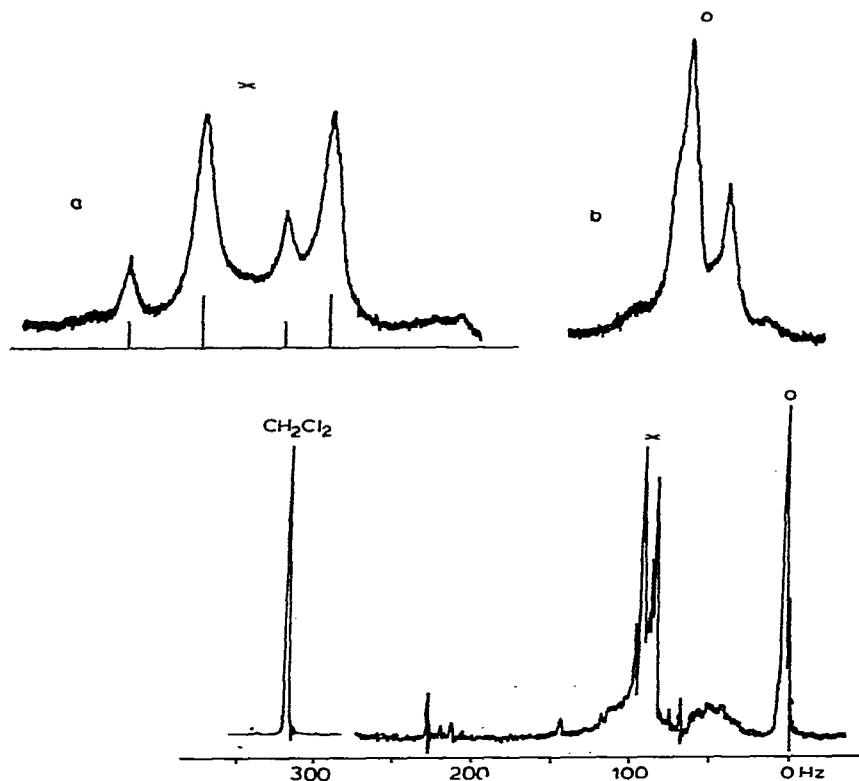


Fig. 3. PMR-Spektrum des Gemisches aus der Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 + (\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$. (a) und (b) Sweepbreite 50 Hz.

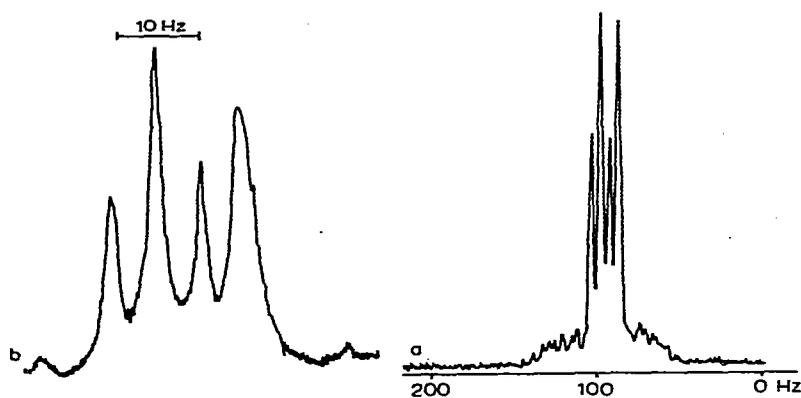


Fig. 4. PMR-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$. (a) Sweepbreite 500 Hz; (b) Sweepbreite 50 Hz.

Die gute Übereinstimmung der τ_{H} - und $J(\text{PCH})$ -Werte spricht für die gleiche Position der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppen in den Mono- bzw. Disubstitutionsprodukten.

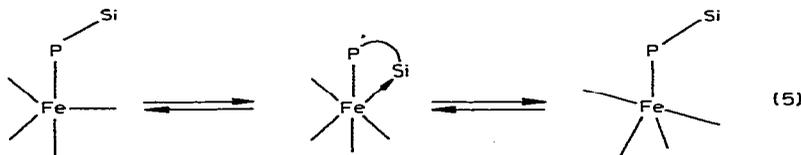
(d). Das Produkt der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ erweist sich als ein Gemisch aus zwei isomeren Monosubstitutionsprodukten, in

denen die gleiche $J(\text{PCH})$ -Kopplung auftritt. Der hohe Wert für $J(\text{PCH})$ (11.0 Hz) spricht für Monosubstitutionsprodukte, die sich nur durch die Koordinationsstelle des Phosphors am Eisen unterscheiden. Das Signal bei τ_{H} 8.47 ppm wird der $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in axialer, das Signal bei τ_{H} 8.38 ppm einer $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe in äquatorialer Position zugeordnet.

Für den Fall einer bindungsmässigen Fixierung des Si-Atoms an das Eisen wird die Koordinationszahl des Siliciums auf 5 erhöht. Dadurch würde die chemische und strukturelle Äquivalenz der Si-Methylprotonen aufgehoben; als Konsequenz wäre mehr als ein Signal in der Si-Methylregion zu erwarten. Die PMR-Untersuchung ergibt jedoch für alle Komplexe jeweils nur eine Si-Methylresonanz. Dieses Resultat schliesst allerdings eine Wechselwirkung zwischen Si und Fe nicht aus, da ein rascher temperaturabhängiger Wechsel zwischen Bindung und Nichtbindung denkbar ist.

Um ein solches Gleichgewicht nachzuweisen, wurden PMR-Messungen bei tiefen Temperaturen (-20° bis -82°) vorgenommen. Es kommt dabei nicht zur Aufspaltung des Si-Methylsignals, und die beobachtete Verbreiterung tritt bei allen Signalen des Spektrums gleichermassen auf. Diese Untersuchung liefert somit keine eindeutigen Hinweise auf die mögliche Fe→Si-Wechselwirkung.

Ein echter Hinweis auf eine Beteiligung des Siliciums an der Koordinationssphäre des Eisens ergibt sich jedoch aus der Untersuchung der Verbindung $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$. Sie zeigt ein ^{19}F -Resonanzsignal bei ϕ_{F} 138 ppm, das sehr breit ist und keine Aufspaltung erkennen lässt. Der freie Ligand liefert dagegen ein sehr komplexes Spektrum⁵. Da die Koordination des Liganden durch das P-Atom erfolgt, ist keine einschneidende Veränderung für die Resonanz der SiF_3 -Gruppe zu erwarten, wenn sie nicht in irgendeiner Weise an der Komplexbildung beteiligt ist. Als Arbeitshypothese zur Deutung des ^{19}F -Signals nehmen wir eine dynamische, zeitlich variable Fe→Si-Wechselwirkung auf Grund eines Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes nach Gl. (5) an.



Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt auch bei tiefen Temperaturen (-30°) so rasch, dass keine Aufspaltung des Fluorsignals erreicht werden konnte. Da die beiden verschiedenen Positionen der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe am Eisen in der Zeitskala des KMR-Experiments nachweisbar sind, müssen die Assoziations-Dissoziations-Schritte der SiF_3 -Gruppe mit wesentlich höherer Frequenz erfolgen.

(2). Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} registriert. Sie lassen folgende Aussagen über die Komplexe zu:

(a). Die Spektren zeigen über die Banden der Liganden hinaus in zwei Bereichen die für die $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Gruppierungen typischen Absorptionen, und zwar um 2000 cm^{-1} die CO-Valenzschwingungen und zwischen 700 und 500 cm^{-1} die M-C-Valenz- und M-C-O-Deformationsschwingungen.

(b). Das Spektrum des Reaktionsproduktes aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ entspricht in Zahl und Lage der Banden der Superposition der Spektren von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Das bestätigt das Vorliegen der Gruppierungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$ und stützt die übrigen analytischen und spektroskopischen Befunde.

(3) Massenspektren

Zusammensetzung und Struktur der Komplexe wurden durch die exakte Massenbestimmung des Molekelpeaks und einiger Bruchstückionen bestätigt. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Ionen und ihre Zusammensetzung angegeben. Man erkennt, dass der Abbau der Verbindungen durch sukzessive Abspaltung von CO unter Erhalt der Komplexbindung zwischen Ligand und Fe-Atom erfolgt.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER NEUEN KOMPLEXE (Me = CH₃)

Verbindung	Summenformel	gemessene Masse	Differenz zum berechneten Wert (ppm)	Bruchstück	Häufigkeit (%)
$\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{PMe}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{FeO}_4\text{PSi}$	330.011992	5.9	M	25
	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{FeO}_3\text{PSi}$	302.018298	2.5	M-CO	11
	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{FeOPSi}$	246.029186	0.1	M-3 CO	70
$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{PMe}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{Si}_2$	464.118932	1.1	M	12.5
	$\text{C}_{15}\text{H}_{38}^{57}\text{FeOP}_2\text{Si}_2$	409.130563	3.7	M-2 CO	4.5
	$\text{C}_{15}\text{H}_{38}^{56}\text{FeOP}_2\text{Si}_2$	408.127680	2.2	M-2 CO	20
	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{FeP}_2\text{Si}_2$	380.133964	0.8	M-3 CO	100
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3)$	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeO}_4\text{PSi}$	341.936973	5.2	M	8
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeO}_3\text{PSi}$	313.941663	6.9	M-CO	11
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeO}_2\text{PSi}$	285.950000	3.8	M-2 CO	6
	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeOPSi}$	257.954290	1.1	M-3 CO	23
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FePSi}$	229.958695	1.7	M-4 CO	100

(4). Konstitution und Bindungsverhältnisse

Informationen über die Konstitution von Verbindungen können nach eindeutiger Zuordnung aus der Zahl und der Intensität der Banden im Schwingungsspektrum abgeleitet werden. Die Auswertung ist aber nur in den einfachsten Fällen möglich. Eine besonders günstige Situation liegt in den Carbonylkomplexen vor. Bei ihnen gelingt die Auswahl der wahrscheinlichen Konstitution aus mehreren möglichen auf Grund der Beziehungen, die zwischen lokaler Symmetrie und Zahl und Intensität der CO-Valenzbanden bestehen^{14,15}.

Die IR-Spektren (Tabelle 3) der neuen Komplexe im CO-Valenzbereich sind in Fig. 5 wiedergegeben. Als unmittelbare Aussage ergibt sich aus der Bandenlage, dass in keinem der Komplexe CO-Brücken vorliegen.

Durch einfache gruppentheoretische Überlegungen lassen sich für die möglichen Mono- und Disubstitutionsprodukte $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ sowie für die

TABELLE 3

LAGE UND INTENSITÄT DER CO-VALENZBANDEN DER NEUEN KOMPLEXE (Me=CH₃; Et=C₂H₅)

Verbindung	Lage (cm ⁻¹) und Intensität ^a			
Fe(CO) ₄ PMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	2064 (s)	1984 (s)	1946 (ss)	
Fe(CO) ₄ P-Anteil im Gemisch	2058 (s)	1977 (s)	1946 (ss)	
Fe(CO) ₄ PEt ₃ ¹⁶	2048.6 (s)	1974.5 (s)	1935.7 (ss)	
Fe(CO) ₃ (PMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃) ₂				1881 (ss)
Fe(CO) ₃ P ₂ -Anteil im Gemisch				1877 (ss)
Fe(CO) ₃ (PEt ₃) ₂ ¹⁶				1874.6 (ss)
Fe(CO) ₄ PMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiF ₃	2043 (s)	1984 (s)	1949 (ss)	1932 (ss)

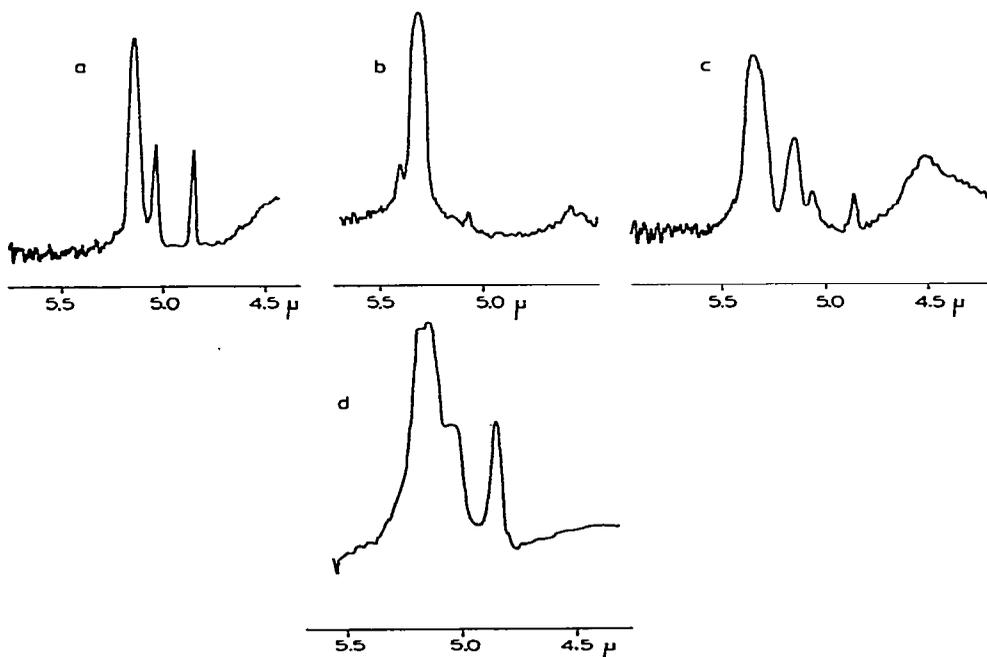
^a s = stark, ss = sehr stark.

Fig. 5. IR-Spektren der neuen Komplexe. Carbonylbereich: (a) Fe(CO)₄P(CH₃)₂CH₂CH₂Si(CH₃)₃; (b) Fe(CO)₃[P(CH₃)₂CH₂CH₂Si(CH₃)₃]₂; (c) Gemisch aus der Reaktion Fe(CO)₅ + (CH₃)₂Si[CH₂CH₂-P(CH₃)₂]₂; (d) Fe(CO)₄P(CH₃)₂CH₂CH₂SiF₃.

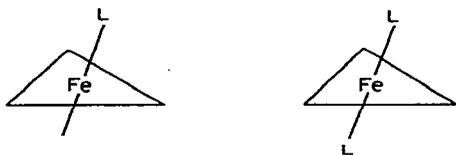


Fig. 6. Konstitution der mono- und disubstituierten Komplexe Fe(CO)₄L und Fe(CO)₃L₂ [L=(CH₃)₂-PCH₂CH₂Si(CH₃)₃].

bei einer Beteiligung des Si-Atoms an der Koordinationssphäre zu erwartenden oktaedrischen Strukturen Angaben über Zahl und Intensität der CO-Valenzbanden machen^{14,15}. Durch Vergleich mit den gemessenen Spektren ergeben sich für die Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ die Konstitutionen in Fig. 6 mit axialer Stellung der P-Liganden. Eine strukturbestimmende, in einer Bindung fixierte Beteiligung des Si-Atoms an der Koordinationssphäre ist für beide Verbindungen auszuschliessen.

Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ im CO-Valenzbereich lässt sich als Überlagerung der Absorptionen zweier Komponenten deuten. Die Aussagen des Spektrums sind eindeutig hinsichtlich der Art der vorliegenden Koordinationspolyeder. Das Reaktionsgemisch enthält die Einheiten $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}_2$ mit axialer Position der P-Liganden. Die Einbeziehung des Si in das Koordinationspolyeder ist hier ebenfalls nicht nachzuweisen.

Die Situation wird bei den pentakoordinierten Derivaten des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ noch dadurch kompliziert, dass nach Untersuchungen von Bigorgne *et al.*¹⁷ durch Austausch zwischen axialer und äquatorialer Position der trigonalen Bipyramide mit Isomerengemischen zu rechnen ist. Für das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ bestätigt das PMR-Spektrum ein solches Gemisch. Das IR-Spektrum im CO-Valenzbereich stützt diesen Befund, da statt drei vier Banden registriert werden. Weitergehende Aussagen lassen sich aus dem IR-Spektrum nicht ableiten. Es ist jedoch vereinbar mit dem als Arbeitshypothese zur Deutung der KMR-Spektren in Gl. (5) formulierten Gleichgewicht unter Beteiligung einer 6-fach koordinierten Zwischenstufe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1). Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Liganden und der Komplexe wurden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumapparatur oder unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren der flüssigen Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ wurden ohne Lösungsmittel, die Spektren der übrigen Komplexe in Nujol-Emulsion jeweils in kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 337 der Fa. Perkin-Elmer registriert. Die KMR-Spektren wurden mit einem Varian Associates A 56/60 Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Gerät SM 1 der Firma Varian MAT GmbH (Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigung 70 V, Elektronenstrom 300 μA).

(2). Ausgangsverbindungen

Die Eisencarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sind im Handel erhältlich. Die Darstellung der Liganden $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ wurde kürzlich mitgeteilt^{4,5}.

(3). Darstellung der Eisencarbonylderivate

Alle Umsetzungen dieser Art erfolgten in Bombenrohren von bekanntem Volumen (~ 120 ml) durch Erhitzen der Komponenten auf Temperaturen bis 160° . Zur Bestimmung des bei der Reaktion freigesetzten CO wird die Ampulle unter

Kühlung auf -196° gegen ein bekanntes Volumen der Vakuumapparatur geöffnet. Durch Kühlen des Ampullenendes auf -78° wird dafür gesorgt, dass die Dampfdrucke der Ausgangsverbindungen vernachlässigbar klein sind. Die CO-Menge wird aus den Werten für Druck, Volumen und Temperatur mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes bestimmt. Nach Abpumpen des CO bei erneuter Kühlung des Bombenrohres auf -196° werden die bei Raumtemperatur flüchtigen Komponenten abkondensiert. Die Reaktionsprodukte werden anschliessend bei höherer Temperatur durch Kondensation oder Sublimation gereinigt. Alle Operationen müssen im Vakuum oder unter trockenem Stickstoff durchgeführt werden.

Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit $(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ (I). $Fe(CO)_5$ (1.9 g, 9.85 mMol) und 1.5 g (9.25 mMol) (I) werden 24 Stunden auf 130° und 40 Stunden auf 160° erhitzt. Die CO-Bestimmung ergab 1.04 Mol CO je Mol Ligand. $Fe(CO)_4P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ wird bei 70° (Badtemperatur) durch Kondensation aus dem Rohprodukt isoliert (Ausbeute: $\sim 90\%$). Aus dem festen Rückstand wird durch Sublimation bei 10^{-3} mm eine kleine Menge $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3]_2$ erhalten.

Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ (II). $Fe(CO)_5$ (1.96 g, 10.0 mMol) und 2.24 g (9.5 mMol) (II) werden 24 Stunden auf 70° , 40 Stunden auf 140° und 26 Stunden auf 160° erhitzt. Es entsteht eine orangegelbe, viskose Flüssigkeit. CO-Menge: 1.86 Mol je Mol (II). Nach Absaugen der flüchtigen Anteile wird zur Abtrennung geringer Mengen fester Anteile (Zersetzungsprodukte) durch eine auf $50-60^{\circ}$ geheizte Fritte (D3) in ein Schlenkgefäss filtriert. Eine Trennung des vorliegenden Gemisches gelang bisher nicht.

Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit $(CH_3)_2PCH_2CH_2SiF_3$ (III). $Fe(CO)_5$ (2.05 g, 10.5 mMol) und 2.02 g (11.5 mMol) (III) werden 200 Stunden auf 50° , 70 Stunden auf 70° , 24 Stunden auf 100° , 24 Stunden auf 130° und 4 Stunden auf 150° erhitzt. Es entsteht eine durch partielle Zersetzung dunkelgefärbte viskose Flüssigkeit. CO-Menge: 1.07 Mol CO je Mol (III). $Fe(CO)_4P(CH_3)_2CH_2CH_2SiF_3$ wird bei 10^{-3} mm und 70° Badtemperatur durch Kondensation isoliert. Als Nebenprodukt fällt in geringer Menge das Disubstitutionsprodukt $Fe(CO)_3[P(CH_3)_2CH_2CH_2SiF_3]_2$ in gelbgrünen Kristallen an.

Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ (I). $Fe_2(CO)_9$ (2.53 g, 7.0 mMol) und 4.88 g (31 mMol) (I) werden 98 Stunden auf 160° erhitzt. Es entsteht eine viskose Flüssigkeit, die durch teilweise Zersetzung des Carbonyls schwarz gefärbt ist. CO-Menge: 2.3 Mol je Mol $Fe_2(CO)_9$. Nach Abkondensieren der flüchtigen Anteile erstarrt die Masse. Zur Abtrennung der Zersetzungsprodukte wird durch eine auf 50° geheizte Fritte (D3) in ein Schlenkgefäss filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einer gelben Kristallmasse.

Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit $(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ (II). $Fe_2(CO)_9$ (1.84 g, 5 mMol) und 2.52 g (10.6 mMol) (II) werden 116 Stunden auf 160° erhitzt. Es entsteht eine gelborange, äusserst viskose Flüssigkeit. CO-Menge: 2.3 Mol je Mol $Fe_2(CO)_9$. Geringe Mengen an Zersetzungsprodukt wurden durch Filtration abgetrennt.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz danken wir für die Unterstützung der Arbeiten,

Herrn Dr. H. Scheer für die massenspektrometrische Untersuchung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Hilfe. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG sind wir für die Überlassung des Eisenpentacarbonyls zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 J. CHATT, C. EABORN UND S. IBEKWE, *Chem. Commun.*, (1966) 700.
 - 2 O. KAHN UND M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 137.
 - 3 R. UGO, F. CARIATI, F. BONATI, S. CENINI UND D. MÖRELLI, *Ric. Sci.*, 36 (1966) 253.
 - 4 J. GROBE UND U. MÖLLER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 263.
 - 5 J. GROBE UND U. MÖLLER, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 157.
 - 6 A. F. CLIFFORD UND A. K. MUKHERJEE, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 151.
 - 7 F. A. COTTON UND R. V. PARISH, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440.
 - 8 F. CALDERAZZO, R. ERCOLI UND G. NATTA, in I. WENDER UND P. PINO (Herausgeber). *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Interscience, New York, 1968.
 - 9 F. L'EPLATTENIER UND F. CALDERAZZO, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2092.
 - 10 W. T. DENT, L. A. DUNCANSON, R. G. GUY, H. W. B. REED UND B. L. SHAW, *Proc. Chem. Soc., London*, (1961) 169.
 - 11 R. G. HAYTER, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P1.
 - 12 E. WEISS UND W. HÜBEL, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
 - 13 H. G. CUTFORTH UND P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 2414.
 - 14 L. E. ORGEL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
 - 15 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
 - 16 A. RECKZIEGEL UND M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
 - 17 J. B. P. TRIPATHI UND M. BIGORGNE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 307.
- J. Organometal. Chem.*, 36 (1972)