

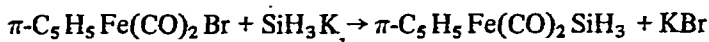
PRELIMINARY COMMUNICATION

REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN VIII*. SYNTHESE VON $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiH}_3$

EBERHARD AMBERGER, ERNST MÜHLHOFER und HELMUTH STERN
Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)
(Eingegangen den 12. März 1969)

Silylkalium SiH_3K bewährte sich bei der Einführung der SiH_3 -Gruppe durch Substitution von Halogen in Halogeniden der Hauptgruppenelemente. Die hier mitgeteilte Reaktion zeigt, dass diese Silylierungsmethode auch für Komplexverbindungen der Übergangselemente geeignet ist.

In glatter, stark exothermer Reaktion bildet Silylkalium mit π -Cyclopentadienylbromodicarbonylisen in Monoglyme das entsprechende π -Cyclopentadienylsilyldicarbonylisen:



π -Cyclopentadienylsilyldicarbonylisen kristallisiert in gelben Kristallen. Es ist bei 20° ziemlich beständig, überraschend wenig luftempfindlich und im Hochvakuum bei -40° sublimierbar. Die Intensitäten der beiden (scharfen) Protonenresonanz-Signale bei 6.48 und 6.57 ppm (in C_6D_6) verhalten sich wie 3:5. Das Infrarotspektrum zeigt die SiH_3 -, CO- und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Banden.

EXPERIMENTELLES

Zu 4.56 g (17.8 mMol) $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 70 ml Monoglyme wurde bei -40° unter magnetischem Rühren innerhalb von 1 Stunde 22 mMol SiH_3K (dargestellt aus 492.8 ml NTP (22 mMol) SiH_4 und K-Na-Legierung) in 50 ml Monoglyme getropft (exotherme Reaktion). Danach wurde weitere 2 Stunden bei 24° gerührt, dann fraktioniert kondensiert.

Fraktionierung A (8 Stunden). Reaktionsgefäß, 20° ; Falle 1, -40° ($\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{SiH}_3$, wenig $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$, wenig Monoglyme); Falle 2, -196° (Monoglyme, sehr wenig SiH_4); Falle 3, -196° , (4.1 mMol SiH_4).

Fraktionierung B (2.5 Stunden). Falle 1 (Inhalt A 1), 20° , (Rückstand: wenig [$\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2$] $_2$); Falle 2, -40° ($\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{SiH}_3$, sehr wenig $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$); Falle 3, -196° (wenig Monoglyme).

*VII. Mitteilung *Chem. Ber.*, (1969) im Druck.

Thermolyse von $\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{H}$: Das infrarotspektroskopisch nachgewiesene $\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{H}$ in B 2 wurde bei 0° innerhalb von 13 Stunden in rotbraunes, infrarotspektroskopisch identifiziertes $[\pi\text{-CpFe(CO)}_2]_2$ und H_2 übergeführt.

Fraktionierung C (2 Stunden). Falle 1 (Inhalt B 2), 20° (Rückstand $[\pi\text{-CpFe(CO)}_2]_2$; Falle 2, -40° ($\pi\text{-CpFe(CO)SiH}_3$); Falle 3, -196° (leer). Ausbeute: 0.486 g tensionsreines $\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{SiH}_3$ (13% bez. auf $\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{Br}$), das nach dem Infrarotspektrum kein $\pi\text{-CpFe(CO)}_2\text{H}$ und $[\pi\text{-CpFe(CO)}_2]_2$ enthielt.

Gef.: Fe, 27.53; Si, 13.32. $\text{C}_7\text{H}_8\text{FeO}_2\text{Si}$ ber.: Fe, 26.85; Si, 13.49.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{SiH}_3$ kristallisiert in gelben, bei 20° ziemlich beständigen Nadeln. In Wasser hydrolysiert der Komplex wegen Nichtbenetzbarkeit nicht, erst beim Ansäuern mit HCl tritt Hydrolyse ein. 2 PMR-Signale bei 6.48 ppm und 6.57 ppm. Infrarotbanden (w, schwach; m, mittel; s, stark): 2921 w, 2103 s (SiH-Valenzschwingung), 2006 s, 1950 s, 1424 w, 1410 w, 1014 w, 1006 w, 941 m, 892 s, 835 m (cm^{-1}).

DANK

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

J. Organometal. Chem., 17 (1969) P5–P6