

*Journal of Organometallic Chemistry*, 140 (1977) 325-348  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne -- Printed in The Netherlands

ALTERNATIV-LIGANDEN VII<sup>1</sup>:

CHELATKOMPLEXE DES TYP  $(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiX}_2$  (Me = CH<sub>3</sub>;  
 X = CH<sub>3</sub>, Cl)

J. GROBE und A. WALTER

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt  
 Hochschulstraße 4, 6100 Darmstadt (B. R. D.)

(Eingegangen den 8. August 1977)

SUMMARY

Chelate complexes of the type  $(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiX}_2$  (X = Me, Cl) have been prepared from  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  and  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ , respectively, by two-step reactions with the ligands  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_2\text{R}'$  using alkali salt, amine or HCl elimination.  $(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2$  is also obtained by cleavage of  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  with  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ . In the case of  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  the intermediates  $(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H})\text{L}$  [L =  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)$ ] can be isolated. The new compounds were identified by analytical and spectroscopic (IR, PMR, MS) methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Chelatkomplexe des Typs  $(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiX}_2$  (X = Me, Cl) werden in zweistufigen Umsetzungen aus  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  bzw.  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  mit den Liganden  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_2\text{R}'$  durch Alkalisalz-, Amin- bzw. HCl-Eliminierung erhalten.

$(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2$  ist auch durch Spaltung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  zugänglich. Bei Verwendung von  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  lassen sich die Zwischenstufen  $(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H})\text{L}$

[L = Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>), Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)]  
isolieren. Die neuen Verbindungen wurden durch analytische  
und spektroskopische (IR, PMR, MS) Untersuchungen identifiziert.

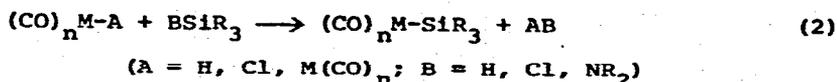
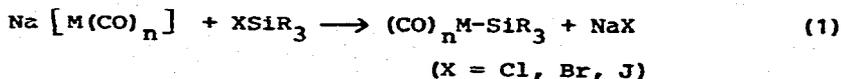
#### EINLEITUNG

Unsere Versuche zur Realisierung von Fe → Si-Rückbindungen in Eisencarbonylderivaten des Typs (CO)<sub>4</sub>FePMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub> und (CO)<sub>3</sub>Fe(PMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = CH<sub>3</sub>, F, Cl) ergaben für X = F<sup>2</sup> und Cl<sup>3</sup> zwar Hinweise auf eine solche Wechselwirkung, aber bisher keine genügend sicheren Beweise. Wir haben daher in jüngster Zeit Modellverbindungen untersucht, die den genannten Komplexen möglichst ähnlich sind. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung neuer Mangankomplexe mit Mn-Si-Bindung.

#### DARSTELLUNG DES CHELATKOMPLEXES (CO)<sub>4</sub>MnPMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

Zur Knüpfung von Übergangsmetall-Silicium-Bindungen haben sich vor allem zwei Verfahren bewährt,

- das in Gl. (1) beschriebene Alkalisalz-Eliminierungsverfahren<sup>4-8</sup>,
- die Abspaltung eines kleinen Moleküls wie HCl, H<sub>2</sub> oder HNMe<sub>2</sub><sup>9-12</sup> aus den Reaktionspartnern nach Gl. (2).



Für die Synthese des Chelatsystems ist im Anschluß an die Knüpfung der Mn-Si-Bindung eine thermische oder photochemische CO-

Substitution nach Gl. (3) erforderlich.

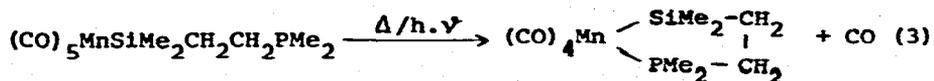


TABELLE 1

Bedingungen und Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Darstellung von  $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$

Versuch Nr.	einges. Menge [mmol]	Rk-Zeit [h]	Temp. [°C]	Lösungsmittel	Produkte
1	8	120	25	ohne	nicht sublimierbares öliges Substanzgemisch
		2	80		
2	6	48	25	n-Pentan	drei Verbindungen*
		1	140		
3	5	120	30	Benzol	(I) : (II) : (III) = 1:1:1
4	5	48	60	n-Pentan	(I) : (II) : (III) = 1:8:1

\* (I)  $(\text{CO})_4\text{Mn(H)PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$

(II)  $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$

(III) wahrscheinlich  $(\text{CO})_4\text{Mn(H)PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$

### 1. Syntheseveruche nach dem Alkalisalz-Verfahren

Bei der Umsetzung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{BrSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  im Molverhältnis 1:1 zeigen Farbänderung der Lösung und Abscheidung

von NaBr einen Reaktionsablauf im erwarteten Sinn an. Nach Abtrennung des Salzes durch Filtration und Abziehen des Lösungsmittels Tetrahydrofuran bleibt als dunkelrote harzige Masse ein Gemisch von mehreren nicht flüchtigen Produkten zurück, aus dem sich ausschließlich  $Mn_2(CO)_{10}$  als flüchtige Komponente abtrennen läßt. Das Versagen der Methode wurde schon von anderen Autoren<sup>4,12</sup> beobachtet und ist nach Malisch<sup>13</sup> auf die hohe Zerfallstendenz der M-Si-Bindung bei der stark exothermen Alkalisalzbildung zurückzuführen. Die von Malisch empfohlene Variante der heterogenen Umsetzung einer Cyclohexanaufschlämmung von  $Na[Mn(CO)_5]$  mit dem Bromsilan führt im vorliegenden Fall allerdings ebenfalls nicht zum Erfolg.

## 2. Syntheseveruche nach dem Amin-Eliminierungsverfahren

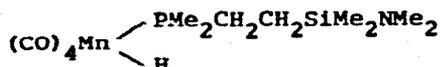
Voraussetzung für dieses Verfahren ist ein Minimum an H-Acidität des Übergangsmetallhydrids, da die Basizität der  $Me_2N$ -Gruppe durch  $(p-d)\pi$ -Wechselwirkung mit dem Bindungspartner Silicium beträchtlich reduziert ist. Zur Umsetzung gelangten (1:1)-Gemische des Liganden  $Me_2NSiMe_2CH_2CH_2PMe_2$  mit  $HMn(CO)_5$ . Wegen der Flüchtigkeit und Sauerstoffempfindlichkeit der Reaktionspartner mußte das von Lappert<sup>12</sup> vorgeschlagene Verfahren modifiziert werden. Die Reaktionen wurden in evakuierten, abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Die Bedingungen und Ergebnisse der ersten vier Syntheseveruche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Mit Ausnahme der Umsetzung 1 entsteht bei allen Reaktionen ein Gemisch aus drei Produkten, die in Abhängigkeit von den Bedingungen in verschiedenen Mengenverhältnissen anfallen. Generell ist die Substitution von CO durch den Phosphordonor als bevorzugter Reaktionsschritt anzusehen, da unabhängig von Temperatur und Reaktionszeit etwa 0,9 mmol CO je mmol Ligand erhalten werden. Demgegenüber schwankt die freigesetzte Dimethylaminmenge als

Funktion der Bedingungen zwischen 0,2 und 0,8 mmol je mmol Ligand.

Eines der drei Produkte läßt sich durch fraktionierte Sublimation in Form blaßgelber Kristalle aus dem zähflüssigen Gemisch abtrennen. Analytische und spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen des Chelatkomplexes  $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ . Er ist unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre über Monate unzersetzt haltbar und zeigt eine überraschend hohe (Zers. Punkt  $> 200^\circ\text{C}$ ) thermische Beständigkeit. Von Luftsauerstoff wird er unter Bildung eines braunroten, paramagnetischen Feststoffs oxidiert.

Auf Grund der experimentellen Befunde bildet sich der Chelatkomplex in zwei Schritten durch Substitution einer CO-Gruppe in cis-Position zum H-Liganden durch den  $\text{PMe}_2$ -Rest und anschließende Knüpfung des Chelatringes durch  $\text{HNMe}_2$ -Abspaltung. Zur Optimierung der Ausbeute wurde geprüft, ob die CO-Substitution schon unter Bedingungen möglich ist, bei denen die thermische Zersetzung des  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  zu  $\text{H}_2$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  noch eine untergeordnete Rolle spielt. Der Reaktionsverlauf wurde in Benzol als Lösungsmittel KMR-spektroskopisch verfolgt. Die CO-Entwicklung setzt bereits beim Auftauen des Reaktionsgemisches unterhalb Raumtemperatur ein und ist bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten beendet. Als Primärprodukt entsteht die cis-Verbindung,



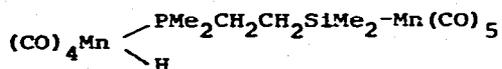
die in einem getrennt durchgeführten Versuch als orangefarbene Flüssigkeit isoliert und charakterisiert wurde. Die cis-Anordnung ergibt sich aus der Zahl und Intensität der CO-Valenzbanden im IR-Spektrum. Die Dimethylamin-Abspaltung und die Bildung zweier Folgeprodukte setzt erst bei Temperaturen oberhalb  $50^\circ\text{C}$  ein.

Hauptprodukt der  $\text{HNMe}_2$ -Eliminierung ist der Chelatkomplex. Allerdings enthält auch die nicht vollständig charakterisierte dritte Verbindung keine  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe mehr. Dadurch wird neben der intra-

auch eine intermolekulare  $\text{HNMe}_2$ -Abspaltung wahrscheinlich gemacht. Wegen der geringen Flüchtigkeit war die Reinisolierung der Verbindung nicht möglich. Die KMR-spektroskopischen Daten

[ $\tau(\text{MnH}) = 18,5$  ppm;  $^2\text{J}(\text{PMnH}) = 40$  Hz;  $\tau(\text{PMe}_2) = 8,76$  ppm;  
 $^2\text{J}(\text{PCH}) = 8,6$  Hz;  $\tau(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 8,44$  ppm;  $\tau(\text{SiMe}_2) = 9,75$  ppm]

sprechen für das Vorliegen des Zweikernsystems



#### DARSTELLUNG DES CHELATKOMPLEXES $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$

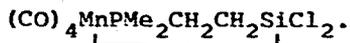
Zur Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf die Mn-Si-Bindung war die Synthese der chlorhaltigen Verbindung

$(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$  von Interesse. Prinzipiell kommen für die Darstellung die in den Gln. (1) und (2) formulierten Wege in Frage.

#### 1. Synthesversuche nach dem Alkalisalz-Verfahren

Die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in Cyclohexan mit dem Liganden  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  führt unter Abscheidung von  $\text{NaCl}$  zu einer gelben Lösung, die zur Vervollständigung der Reaktion thermisch (bis  $80^\circ\text{C}$ ) bzw. photochemisch (UV) nachbehandelt wurde. Die Hauptmenge CO entsteht schon bei Raumtemperatur und erhöht sich bei der Nachbehandlung nur geringfügig. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe, zähflüssige Rohprodukt enthält neben  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mindestens zwei Verbindungen. Die Grobtrennung durch Sublimation liefert als erste Fraktion bei  $50^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr leicht verunreinigtes  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , als zweite Fraktion bei  $140^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr durch geringe Anteile  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  gelb gefärbte Kristalle, die durch fraktionierte Sublimation im Tem-

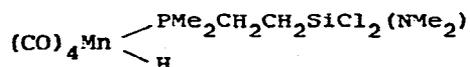
peraturgefälle in einer Ausbeute von ca. 10% rein zugänglich sind. Die analytische und spektroskopische Untersuchung der farblosen Kristallfraktion bestätigen die Bildung von



## 2. Syntheseveruche nach dem Amin-Eliminierungsverfahren

Die Umsetzung von  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  mit dem Liganden  $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  ist nicht nur für die Synthese des Chelatkomplexes von Interesse, sondern läßt gleichzeitig Informationen über die Reaktivität der Si-N-Bindung unter dem Einfluß elektronegativer Substituenten erwarten.

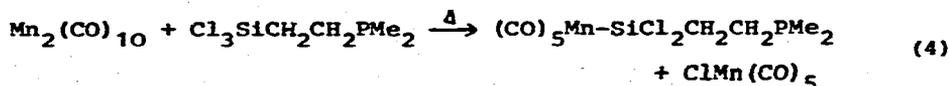
Bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C werden je mmol  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  etwa 0,8 mmol CO, nicht aber Dimethylamin freigesetzt. Als gelbes zähflüssiges Rohprodukt wird der Komplex



erhalten und nach Reinigung durch Kurzwegdestillation analytisch und spektroskopisch ausreichend charakterisiert. Die Amin-Eliminierung wird in diesem Fall durch den -I-Effekt der Chlorsubstituenten verhindert. Der Elektronenzug verstärkt die Si-N-Bindung [(p-d)  $\pi$ -Wechselwirkung] und setzt die Basizität der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe herab.

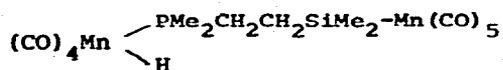
## 3. Thermische Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$

Eine Alternative zur Knüpfung der Mn-Si-Bindung besteht in der thermischen Spaltung der Mn-Mn-Bindung mit  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  nach Gl. (4).



An die Spaltung wird sich unter den erforderlichen Bedingungen

auch eine intermolekulare  $\text{HNMe}_2$ -Abspaltung wahrscheinlich gemacht. Wegen der geringen Flüchtigkeit war die Reinisolierung der Verbindung nicht möglich. Die KMR-spektroskopischen Daten [  $\tau(\text{MnH}) = 18,5$  ppm;  $^2\text{J}(\text{PMnH}) = 40$  Hz;  $\tau(\text{PMe}_2) = 8,76$  ppm;  $^2\text{J}(\text{PCH}) = 8,6$  Hz;  $\tau(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 8,44$  ppm;  $\tau(\text{SiMe}_2) = 9,75$  ppm ] sprechen für das Vorliegen des Zweikernsystems



#### DARSTELLUNG DES CHELATKOMPLEXES $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$

Zur Untersuchung von Substituenteneinflüssen auf die Mn-Si-Bindung war die Synthese der chlorhaltigen Verbindung

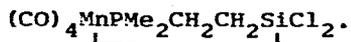
$(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$  von Interesse. Prinzipiell kommen für die Darstellung die in den Gln. (1) und (2) formulierten Wege in Frage.

#### 1. Synthesversuche nach dem Alkalisalz-Verfahren

Die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in Cyclohexan mit dem Liganden  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  führt unter Abscheidung von NaCl zu einer gelben Lösung, die zur Vervollständigung der Reaktion thermisch (bis  $80^\circ\text{C}$ ) bzw. photochemisch (UV) nachbehandelt wurde.

Die Hauptmenge CO entsteht schon bei Raumtemperatur und erhöht sich bei der Nachbehandlung nur geringfügig. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe, zähflüssige Rohprodukt enthält neben  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mindestens zwei Verbindungen. Die Grobtrennung durch Sublimation liefert als erste Fraktion bei  $50^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr leicht verunreinigtes  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , als zweite Fraktion bei  $140^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr durch geringe Anteile  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  gelb gefärbte Kristalle, die durch fraktionierte Sublimation im Tem-

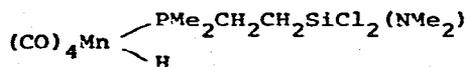
peraturgefälle in einer Ausbeute von ca. 10% rein zugänglich sind. Die analytische und spektroskopische Untersuchung der farblosen Kristallfraktion bestätigen die Bildung von



## 2. Syntheseversuche nach dem Amin-Eliminierungsverfahren

Die Umsetzung von  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  mit dem Liganden  $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)$  ist nicht nur für die Synthese des Chelatkomplexes von Interesse, sondern läßt gleichzeitig Informationen über die Reaktivität der Si-N-Bindung unter dem Einfluß elektronegativer Substituenten erwarten.

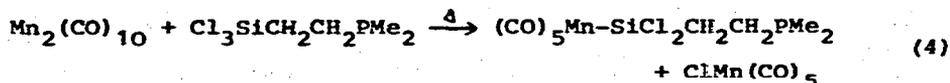
Bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C werden je mmol  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  etwa 0,8 mmol CO, nicht aber Dimethylamin freigesetzt. Als gelbes zähflüssiges Rohprodukt wird der Komplex



erhalten und nach Reinigung durch Kurzwegdestillation analytisch und spektroskopisch ausreichend charakterisiert. Die Amin-Eliminierung wird in diesem Fall durch den -I-Effekt der Chlorsubstituenten verhindert. Der Elektronenzug verstärkt die Si-N-Bindung [(p-d)  $\pi$ -Wechselwirkung] und setzt die Basizität der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe herab.

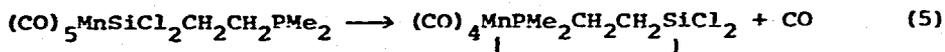
## 3. Thermische Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$

Eine Alternative zur Knüpfung der Mn-Si-Bindung besteht in der thermischen Spaltung der Mn-Mn-Bindung mit  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  nach Gl. (4).



An die Spaltung wird sich unter den erforderlichen Bedingungen

unmittelbar die Substitution einer CO-Gruppe durch den  $\text{PMe}_2$ -Rest anschließen [Gl. (5)]. Allerdings ist nur dann mit der Bildung des Chelatkomplexes zu rechnen, wenn die Reaktionen (4) und (5) aufeinander folgen.



In der Praxis ist mit zwei Reaktionsfolgen zu rechnen, die nicht zum gewünschten Chelatkomplex, sondern zu höhermolekularen Systemen führen:

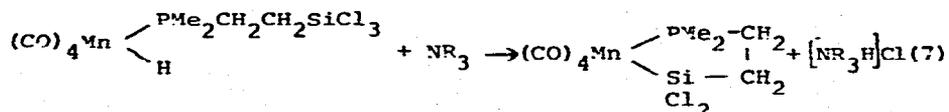
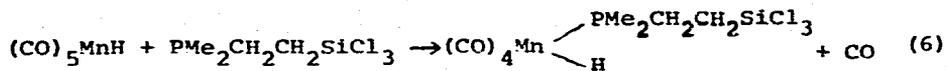
- a) Substitution eines CO durch die  $\text{PMe}_2$ -Gruppe im intakten  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -Komplex und anschließende Spaltung der Mn-Mn-Bindung durch ein zweites Ligandenmolekül
- b) Spaltung nach Gl. (4) und Angriff des  $\text{Me}_2\text{P}$ -Donors an einem anderen Metallzentrum [z. B.  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  oder  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ]

Die bei  $180^\circ\text{C}$  im Bombenrohr durchgeführte Umsetzung liefert 2,1 mmol CO je mmol Ligand, ein Befund, der mit dem in den Gln. (4) und (5) formulierten Ablauf nicht vereinbar ist. Aus dem orangefarbenen Rohprodukt erhält man durch Sublimation bei  $100^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr eine beträchtliche Menge an Kristallen, die sich als Gemisch aus  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und einer schwerer flüchtigen Komponente erweisen. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle. Bei den gewonnenen farblosen Kristallen handelt es sich um den Chelatkomplex

$(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ . Die nach Gl. (4) erwartete Verbindung  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  ist im Produktgemisch nicht nachzuweisen; ebenso fehlt jeder Hinweis auf das mögliche Folgeprodukt  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ . Als Rückstand der Sublimation liegt eine farblose, auch bei Temperaturen oberhalb  $150^\circ\text{C}$  nicht flüchtige oder zersetzliche Substanz vor, bei der es sich nach qualitativen Untersuchungen um  $\text{MnCl}_2$  handelt. Der Chelatkomplex wird nach diesem Verfahren trotz der möglichen Nebenreaktionen in einer Ausbeute von ca. 30% gebildet.

4. Darstellung des Komplexes  $(\text{CO})_4\text{Mn} \begin{matrix} \text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  durch  
HCl-Eliminierung

Als weiterer Syntheseweg bietet sich die durch die Gln. (6) und (7) beschriebene Methode an:

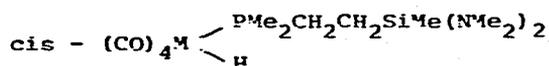


Die erste Stufe läßt sich thermisch unter milden Bedingungen in 90%iger Ausbeute realisieren; dagegen verläuft die HCl-Abspaltung offensichtlich nicht ausschließlich unter Bildung des Chelatkomplexes ab. Aus dem nach Abtrennung des Ammoniumsalzes und Absaugen des Lösungsmittels Benzol erhaltenen zähflüssigen Produktgemisch wird der gewünschte Komplex durch fraktionierte Sublimation in etwa 30%iger Ausbeute isoliert. Zur Optimierung der Ausbeute ist die CO-Substitution bei möglichst niedriger Temperatur und die HCl-Abspaltung unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips durchzuführen.

SYNTHEVERSUCHE MIT DEN LIGANDEN  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiXCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$   
 (X = Cl, CH<sub>3</sub>)

Zur Einführung des Liganden  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  werden das Alkalisalz- und das HCl-Eliminierungsverfahren angewandt. Obwohl die Farbänderung der Lösungen und die Salzbildungsreaktionen in erwartetem Sinn anzeigen, gelingt die Isolierung des gewünschten Komplexes nicht.

Bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiMeCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  mit  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  wird bei  $60 - 70^\circ\text{C}$  ein Gemisch von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  im Verhältnis 1,2:1 erhalten; die Abspaltung von  $\text{HMnMe}_2$  wird nicht beobachtet. Vorherrschende Reaktionen sind also der Ersatz von  $\text{CO}$  durch den Phosphordonor und die  $\text{H}_2$ -Eliminierung unter Bildung von  $\text{Mn-Mn}$ -Bindungen. In Übereinstimmung damit liegt in dem hochviskosen Rohprodukt ein kompliziertes Gemisch von Verbindungen vor, aus dem sich bei höheren Temperaturen beträchtliche Mengen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  abtrennen lassen. Als Primärprodukt der Reaktion wird der Komplex



identifiziert. Aus dem Fehlschlagen der Synthesversuche ist der Schluß zu ziehen, daß die Liganden  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{X})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  sterisch und/oder elektronisch nicht für die Bildung der Chelatsysteme geeignet sind.

#### SPÉKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

##### (1) Infrarotspektren im Carbonylvalenzbereich

Die für die neuen Verbindungen erhaltenen Daten sind zusammen mit Literaturwerten für vergleichbare Komplexe in Tab. 2 wiedergegeben.

##### (2) Protonenresonanzspektren

Die Daten der Kernresonanzuntersuchung sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie bestätigen die in den Verbindungen enthaltenen Grup-

TABELLE 2

IR-Banden\* der Komplexe  $(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiR}_2$  und  $(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H}) \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiR}_2$  sowie einiger Vergleichsverbindungen im CO-Valenzbereich

(Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$A_1(2)$	$A_1(1)$	$B_2$	$B_1$
$(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2$	2044 s	1967 s	1952 s	1946 vs
$(\text{CO})_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2$	2070 m	2002 s	1977 s	1977 vs
$(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H}) \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2 (\text{NMe}_2)$	2062 m	1983 s	1965 s	1954 vs
$(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H}) \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2 (\text{NMe}_2)$	2066 m	1988 s	1966 s	1954 vs
$(\text{CO})_4 \text{Mn}(\text{H}) \text{PMe}_2 \text{SiMe}_3$	2059 m	1990 s	1970 s	1958 vs
$(\text{CO})_4 \text{Cr} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{PMe}_2^{15}$	2009 m	1921 m	1900 s	1894 vs
$(\text{CO})_4 \text{Fe} \text{SiMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2^{16}$	2068 s	2003 s	2000 m	1978 vs

\*Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark

Zuordnung der Banden auf der Grundlage von  $C_{2v}$ -Lokalsymmetrie für die  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit:

$A_1(2)$  und  $B_1$  (zueinander trans-ständige CO),  $A_1(1)$  und  $B_2$  (cis-CO)

pen und ihre Verknüpfung. Die Gegenüberstellung der Werte für freie und koordinierte Liganden liefert Informationen über die Bindungsverhältnisse.

### (3) Massenspektren

Die Massenspektren dienen vor allem zur Charakterisierung der

TABELLE 3

Protonenresonanzdaten der Liganden und Komplexe;  $\tau$ -Werte in ppm, bezogen auf  $\tau(\text{PMS}) = 10,00$  ppm;  $J$ -Werte in Hz.

Verbindung	$\tau(\text{PMe}_2)$	$^2J(\text{PH})$	$\tau(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\tau(\text{SiMe}_n)$	$\tau(\text{NMe}_2)$	$\tau(\text{MnH})$	$^2J(\text{PMnH})$
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$	8,94	2,7	8,90	9,84	7,40		
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)$	8,82	2,8	8,77	-	7,34		
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_2$	8,96	2,8	8,90	-	7,44		
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{NMe}_2)_2$	9,00	2,8	8,84	9,88	7,50		
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiBrMe}_2$	9,06	2,7	8,80	9,55	-		
$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$	8,66	8,6	8,46	9,79	7,44	17,6	39,0
$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)$	8,83	8,4	8,50	-	7,43	17,6	40,0
$(\text{CO})_4\text{Mn}\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$	9,05	9,0	8,90	9,30	-		
$(\text{CO})_4\text{Mn}\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$	9,16	9,2	8,64	-	-		
$(\text{CO})_4\text{Cr}\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2^{15}$	8,52	7,8	8,30				
$(\text{CO})_4\text{Fe}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2^{16}$			9,00	9,44			

neuen Chelatkomplexe. In Tab. 4 sind die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Bruchstückionen der Verbindungen  $(CO)_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2$  und  $(CO)_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2$  einander gegenübergestellt.

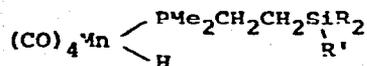
#### DISKUSSION

Für die Darstellung von Chelatkomplexen des Typs

$(CO)_4 \text{Mn} \text{PMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiR}_2$  werden mehrere Reaktionswege näher untersucht. Von den beiden Möglichkeiten

- a) Knüpfung der Mn-Si-Bindung und anschließende Substitution eines CO-Liganden durch den Phosphordonor,
- b) Substitution von CO durch den Phosphordonor und anschließende Knüpfung der Mn-Si-Bindung

erweist sich das Verfahren b) als günstiger. Es kann in der Regel in zwei getrennten Schritten durchgeführt werden. Dabei werden die Zwischenstufen



zugänglich, aus denen durch Eliminierung von  $\text{HR}'$  der Chelatkomplex gebildet wird ( $\text{R}' = \text{NMe}_2, \text{Cl}$ ). Der zweite Reaktionsschritt wird in starkem Maße von den weiteren Substituenten R am Sili- cium bestimmt. So gelingt die  $\text{HNMe}_2$ -Abspaltung nur für  $\text{R} = \text{Me}$ , nicht aber für  $\text{R} = \text{Cl}$ ; die  $\text{HCl}$ -Eliminierung mit Hilfe von Tri- äthylamin läßt sich erfolgreich für  $\text{R} = \text{Cl}$ , mit Sicherheit aber auch für  $\text{R} = \text{Me}$  durchführen. Als ungeeignet für die Knüpfung der Mn-Si-Bindung erweisen sich die R/R'-Kombinationen  $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R}' = \text{Cl}$  bzw.  $\text{Me}$ .

Die beiden neuen Chelatkomplexe zeigen eine überraschend große thermische Stabilität. Unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  ist bei kurzzeitiger

TABELLE 4

Vergleich der relativen Häufigkeiten [%] analoger Bruchstück-  
ionen\* für die Komplexe  $(\text{CO})_4 \text{MnPMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiR}_2$  (R = Me, Cl)

Bruchstück- Ion	$(\text{CO})_4 \text{MnPMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2$ m/e	[%]	$(\text{CO})_4 \text{MnPMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiCl}_2$ m/e	[%]
$\text{M}^+$	314	21	354	10
$(\text{M}-\text{CO})^+$	286	6	326	5
$(\text{M}-2\text{CO})^+$	258	12	298	6
$(\text{M}-3\text{CO})^+$	230	17	270	10
$(\text{M}-4\text{CO})^+$	202	88	242	100
$\text{L}_1^+$	147	100	-	-
$(\text{L}_1-\text{C}_2\text{H}_4)^+$	119	22	-	-
$(\text{L}_2-\text{Cl})^+$	-	-	117	90

\*  $\text{M}^+$  = Molekülion;  $\text{L}_1 = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ ;  $\text{L}_2 = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$

Belastung (1 - 2 Tage) keinerlei Zersetzung zu beobachten. Dieser Befund steht im Widerspruch zu Literaturangaben<sup>14</sup>, nach denen  $\text{R}_3\text{SiM}(\text{CO})_n$ -Verbindungen z. T. nur geringe thermische Stabilität aufweisen, und legt den Schluß nahe, daß das vorliegende System über den Chelateffekt hinaus durch einen Ladungsausgleich zwischen Mn-P- und Mn-Si-Bindung stabilisiert wird.

Diese Annahme wird durch die spektroskopische Untersuchung der Verbindungen gestützt. Abb. 1 gibt die Änderungen im Protonenresonanzspektrum wieder, die sich bei der stufenweisen Bildung des Komplexes  $(\text{CO})_4 \text{MnPMe}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SiMe}_2$  ergeben. Die Differenz  $\Delta\tau$

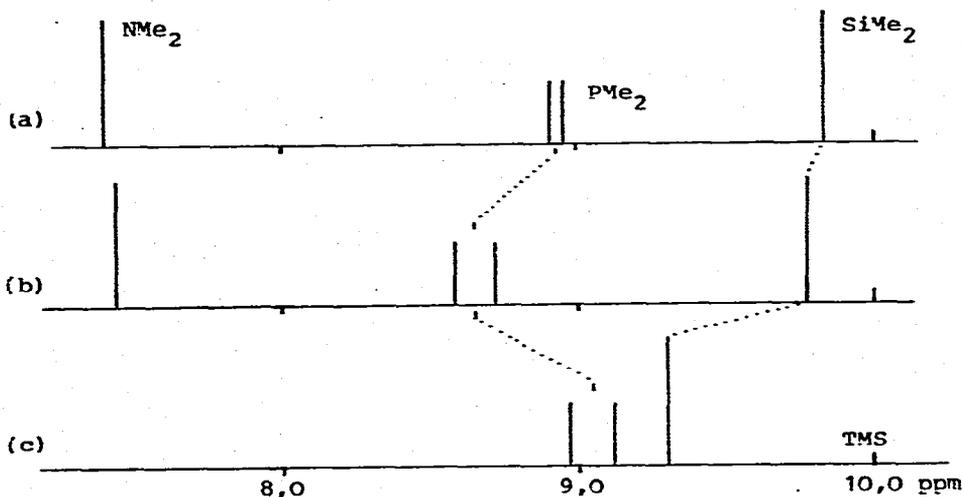


Abb. 1. Verschiebung der Protonenresonanzsignale beim Übergang vom freien Liganden  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$  (a) über das Primärprodukt  $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$  (b) zum Chelatkomplex  $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$  (c).

der chemischen Verschiebungen von  $\text{SiMe}_2$ - und  $\text{PMe}_2$ -Gruppe, die im Liganden  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$  0,9 ppm beträgt, schrumpft im Chelatsystem auf  $\Delta\tau = 0,25$  ppm zusammen. Es kommt also zu einer Angleichung der elektronischen Umgebung in den Gruppen  $\text{PMe}_2$  und  $\text{SiMe}_2$ .

Die große thermische Stabilität der beiden Chelatkomplexe wird auch durch die hohe Intensität der Bruchstückionen  $(\text{M}-4\text{CO})^+$  in den Massenspektren (Tab. 4) nachgewiesen. Der chlorhaltige Komplex ist mit  $I(\text{M}-4\text{CO}) = 100\%$  thermisch sogar stabiler als das Methylderivat mit  $I(\text{M}-4\text{CO}) = 88\%$ . Grund dafür ist eine stärkere (d-d)- $\pi$ -Rückbindung zwischen Mn und Si unter dem Einfluß der elektronegativen Chlorsubstituenten.

Die IR-Spektren im CO-Valenzbereich (Tab. 2) bestätigen durch Zahl und Intensitätsverteilung der Banden die cis-Konfiguration

der Komplexe. Für die  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit kann in erster Näherung  $\text{C}_{2v}$ -Lokalsymmetrie angenommen werden. Es werden - bis auf eine Ausnahme zufälliger Entartung - vier CO-Absorptionen der Rassen  $A_1^{(2)}$ ,  $B_1$  (zueinander transständige CO),  $A_1^{(1)}$  und  $B_2$  (cis-CO) beobachtet. Das Strichdiagramm in Abb. 2 zeigt die Bandenfolge und die in Abhängigkeit von R bzw. der Ligandenkombination beobachteten Verschiebungen. Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der CO-Valenzfrequenzen des Systems  $(\text{CO})_4 \overline{\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}$  mit denen der isoelektronischen Verbindungen  $(\text{CO})_4 \overline{\text{CrPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2}^{15}$  und  $(\text{CO})_4 \overline{\text{FeSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2}^{16}$ . Es ergibt sich vom  $\text{CrP}_2$ - über das  $\text{MnPSi}$ - zum  $\text{FeSi}_2$ -System ein stetiger Anstieg der Frequenzen um etwa  $30 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{CO, trans})$  und um etwa  $45 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(\text{CO, cis})$ . Die beobachteten Frequenzverschiebungen entsprechen den Effekten, die bei gleichbleibendem Metallzentrum beim Ersatz von  $\text{PR}_3$ - durch  $\text{PX}_3$ -Liganden (R = alkyl, X = Halogen) gefunden werden<sup>17</sup>. In Einklang damit ergibt sich für den Ersatz der beiden Methylgruppen durch Chlor eine Bandenverschiebung, die dem Übergang vom  $\text{MnPSi}$ - zum  $\text{FeSi}_2$ -

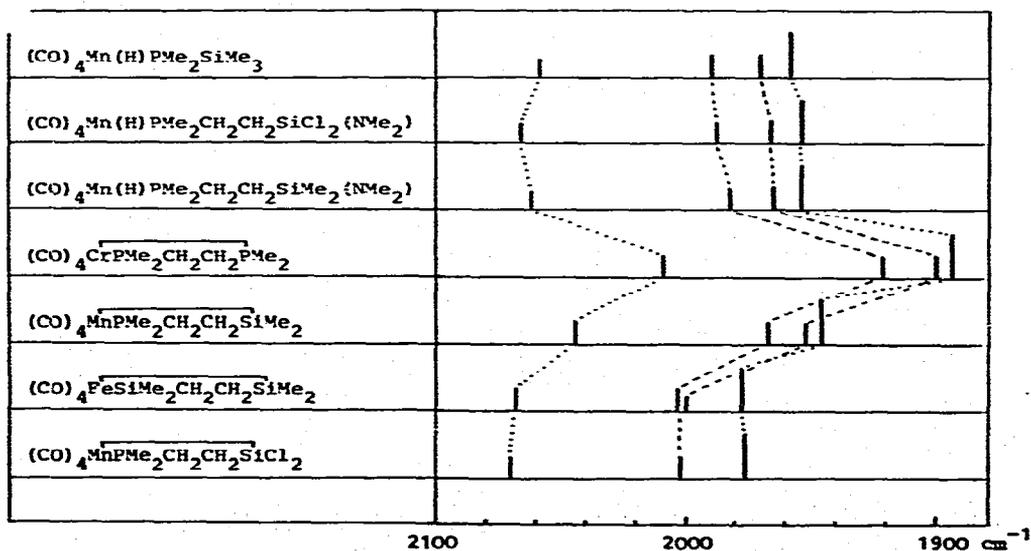


Abb. 2. Strichdiagramm der IR-Spektren im CO-Valenzbereich.

System entspricht. Der Ladungsausgleich zwischen P- und Si-Donor über das Zentralatom hinweg sollte sich auch auf die Bindungsabstände auswirken; eine Untersuchung dieser Effekte ist geplant.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### (1) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit praktisch aller verwendeten Substanzen und der Flüchtigkeit der  $\text{HEM}_2$ -Verbindungen (E = N, P) wurden die Umsetzungen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Vakuum oder trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden unter Vakuum ausgeheizt. Alle Reinigungs-, Dosier- und Umfüllvorgänge erfolgten mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur. Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrometer, Modell 337 der Firma Perkin-Elmer entweder in Nujol-Emulsion oder in Cyclohexanlösung in KBr-Küvetten aufgenommen, die Protonenresonanzspektren mit Hilfe eines T 60-KMR-Spektrometers der Firma Varian und die Massenspektren mit den Geräten CH4B bzw. 311A der Firma Varian-MAT in Kombination mit dem Datensystem SS 100 registriert. Aufnahmebedingungen:

Elektronenstrom	3 mA
Ionenbeschleunigungsspannung	8 kV
Elektronenbeschleunigungsspannung	70 V

Die Einlaßtemperaturen wurden dem jeweiligen Meßproblem angepaßt.

### (2) Ausgangsverbindungen

Mangancarbonyl, Dimethylamin, Vinyltrichlorsilan und Butyllithium sind im Handel erhältlich. Dimethylphosphan ( $\text{HPMe}_2$ ) wurde durch Reduktion von  $\text{Me}_2\text{P(S)-P(S)Me}_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>18,19</sup>,  $(\text{Me}_2\text{N})\text{Cl}_2\text{SiVi}$

durch Aminolyse von  $\text{ViSiCl}_3$  mit  $\text{PNMe}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiVi}$  und  $(\text{Me}_2\text{N})(\text{Me})\text{ClSiVi}$  daraus durch Umsetzung mit  $\text{MeMgCl}$ ,  $\text{Me}_2(\text{Br})\text{SiVi}$  durch Spaltung der Si-N-Bindung im  $(\text{Me}_2\text{N})\text{Me}_2\text{SiVi}$  mit  $\text{HBr}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ClSiVi}$  in einer Zweistufenreaktion aus  $\text{ViSiCl}_3$  mit  $\text{HNMe}_2$  und  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSiVi}$  daraus durch Umsetzung mit  $\text{MeMgCl}$  dargestellt ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{Vi} = \text{CH}=\text{CH}_2$ ).  $\text{NaMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  wurden nach Literaturverfahren<sup>20</sup> gewonnen.

### (3) Darstellung der Liganden

Alle Liganden wurden in evakuierten Ampullen mit seitlichem Ansatz und Zerschlagventil nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>21</sup> durch photochemische Addition (Niederdruck-UV-Lampe, Typ Osram HNS12) von  $\text{HPMe}_2$  an die Vinylgruppe der verschiedenen Vinylsilane dargestellt. Dazu wurde die Vinylverbindung in das Reaktionsgefäß einkondensiert oder bei schwerer flüchtigen Substanzen mit einer Pipette unter trockenem Stickstoff eingefüllt. Dimethylphosphan und Gas Lösungsmittel n-Pentan wurden im Vakuum einkondensiert. Nach der Beschickung wurde das Reaktionsgefäß unter Vakuum abgeschmolzen und das Gemisch noch in eingefrorenem Zustand mit UV-Licht bestrahlt. Zur Aufarbeitung des Produktgemisches wurde das Gefäß über ein Zerschlagventil gegen die Vakuumapparatur geöffnet, die flüchtigen Anteile ( $\text{HPMe}_2$ , n-Pentan und Vinylsilan) abkondensiert, der Rückstand in ein Schlenkgefäß überführt und gegebenenfalls mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne destilliert. Bei der Darstellung von Liganden mit elektronegativen Substituenten am Silicium läßt sich die schon früher<sup>21</sup> beobachtete Polyadduktbildung in gewissem Umfang zurückdrängen, wenn man die beiden Reaktanden bei Beginn der Bestrahlung durch eine Lösungsmittelschicht voneinander trennt.

$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ : 8,1 g (50 mmol)  $\text{ViSiCl}_3$  werden in das Reak-

tionsgefäß einpipettiert und nacheinander 50 ml n-Pentan und 50 mmol HPMe<sub>2</sub> einkondensiert. Trotz der Trennung der Reaktanden durch die Lösungsmittelschicht ist die Polyadduktbildung nicht zu vermeiden. Die Aufarbeitung nach 120-stündiger Bestrahlung ergibt eine Ausbeute von 5,8 g (52% d. Th.).

(Me<sub>2</sub>N)Cl<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>: 3,4 (20 mmol) (Me<sub>2</sub>N)Cl<sub>2</sub>SiVi und 20 mmol HPMe<sub>2</sub> werden in 20 ml Pentan 100 h bestrahlt. Nach Abtrennung fester Anteile durch Filtration und flüchtiger Anteile durch Kondensation werden 3,1 g (67% d. Th.) des flüssigen Liganden erhalten.

M = 231 (M<sup>+</sup>), bezogen auf <sup>35</sup>Cl; C 30,9% (31,04), H 7,02% (6,95), Kp. 220°C

(Me<sub>2</sub>N)Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>: 9,65 g (75 mmol) (Me<sub>2</sub>N)Me<sub>2</sub>SiVi und 4,65 g (75 mmol) HPMe<sub>2</sub> werden in 30 ml n-Pentan photochemisch umgesetzt (168 h). Die Aufarbeitung ergibt 12,1 g (80% d. Th.) des flüssigen Produkts.

M = 191 (M<sup>+</sup>); C 50,1% (50,22), H 11,85% (11,59); Kp. 208°C

(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>ClSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>: 5,35 g (30 mmol) (Me<sub>2</sub>N)ClSiVi und 1,86 g (30 mmol) HPMe<sub>2</sub> werden in 30 ml n-Pentan 100 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Bildung von Polyaddukten bleibt hier trotz der negativen Substituenten am Silicium aus, weil die Lewis-Acidität des Si durch (p-d)π-Wechselwirkung mit den Me<sub>2</sub>N-Gruppen reduziert wird. Ausbeute: 6,7 g (93% d. Th.)

M = 240 (M<sup>+</sup>), bezogen auf <sup>35</sup>Cl; C 39,6% (39,91), H 9,35% (9,21); Kp. 221°C

Me<sub>2</sub>BrSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>: 6,6 g (40 mmol) Me<sub>2</sub>BrSiVi und 40 mmol HPMe<sub>2</sub> werden in 25 ml n-Pentan 120 h bestrahlt. Geringe Mengen fester Anteile werden durch Filtration, Lösungsmittel und nicht unge-

setzte Ausgangsverbindungen durch Kondensation abgetrennt.

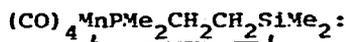
Ausbeute: 7,2 g (79% d. Th.).

M = 227 ( $M^+$ ); C 31,3% (31,72), H 7,31% (7,10); Kp. 210°C

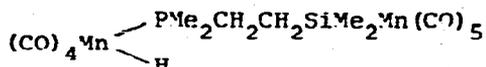
$(Me_2N)_2MeSiCH_2CH_2PMe_2$ : 8,81 g (40 mmol)  $(Me_2N)_2MeSiVi$  werden mit der äquimolaren Menge  $HPMe_2$  in 20 ml Pentan 140 h lang bestrahlt. Ausbeute: 7,5 g (85% d. Th.)

M = 220 ( $M^+$ ); C 48,7% (49,05), H 11,59% (11,43); Kp. 215°C

#### (4) Darstellung der Komplexe

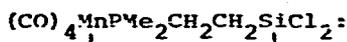


0,96 g (5 mmol) des Liganden  $(Me_2N)Me_2SiCH_2CH_2PMe_2$  werden unter  $N_2$ -Ätmosphäre in eine Glasampulle einpipettiert und an der Vakuumapparatur 5 mmol  $HMn(CO)_5$  und 10 ml Benzol einkondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und 120 Stunden auf 60°C gehalten. Nach dem Öffnen gegen ein bekanntes Volumen der Apparatur wurden 5,5 mmol eines Gasgemisches aus CO und  $H_2$  (mittlere Molmasse: M = 24,3 g/mol) festgestellt. Aus einem Kühlbad von -78°C ließen sich 1,8 mmol Dimethylamin abkondensieren; das entspricht einem Umsatz von 36%. Anschließend wurden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Anteile und das Lösungsmittel abkondensiert. Als Rohprodukt fiel eine orangerote zähflüssige Masse an, die einer Vakuumsublimation unterworfen wurde. Bei 80°C/ $10^{-3}$  Torr wurde eine gelbe, klebrige Kristallfraktion erhalten, die durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle in drei Anteile zerlegt werden konnte. Die erste Fraktion bestand aus  $Mn_2(CO)_{10}$ , die zweite enthielt den Chelatkomplex in Form hellgelber, durchscheinender Kristalle. Als Rückstand verblieb eine orangerote zähflüssige Substanz, wahrscheinlich das Zweikernsystem



Ausbeute an Chelatkomplex: 0,97 g (62% d. Th.)

M = 314 ( $1^+$ ) (314,23); C 37,9% (38,22), H 5,31% (5,13)



a) Darstellung nach dem Alkalisalz-Verfahren

Zu 10 mmol einer Aufschlämmung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  in etwa 30 ml trockenem und  $\text{N}_2$ -gesättigtem Cyclohexan wurden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre) 10 mmol des Liganden  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  langsam zugetropft, über Nacht gerührt und die tiefrote Lösung mit Hilfe einer Schutzgastritte vom ausgeschiedenen NaCl abgetrennt. Ein Teil des Produktgemisches wurde nach Abkondensieren des Lösungsmittels sofort zur Sublimation eingesetzt, der Rest wurde mit dem Lösungsmittel in ein Bombenrohr überführt und 24 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten und dann in gleicher Weise aufgearbeitet. Beide Anteile lieferten bei der Sublimation neben  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  nur eine kleine Fraktion des Chelatkomplexes (Ausbeute < 10%).

b) Darstellung durch HCl-Eliminierung mit Triäthylamin

2 g (8,9 mmol) des Liganden  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  und 1,75 g (8,94 mmol)  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  werden in 30 ml Benzol zunächst bei niedriger Temperatur ( $20 - 50^\circ\text{C}$ , 48 h) im Bombenrohr zu  $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  umgesetzt. Die Ampulle wird gegen ein bekanntes Volumen der Vakuumapparatur geöffnet, die entstandene Gasmenge (8,9 mmol, mittlere Molmasse  $M = 23,7$  g/mol) abgedumpt und 9 mmol Triäthylamin einkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle wird dann 24 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Nach dem Öffnen der Ampulle wird die orangerote Lösung durch Filtration unter Inertgas vom Ammoniumsalz abgetrennt und das

Lösungsmittel abkondensiert. Als Rückstand fällt ein gelber Feststoff an, aus dem der Chelatkomplex durch fraktionierte Sublimation bei  $130^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr in etwa 30%iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle gewonnen werden kann.

c) Darstellung durch thermische Spaltung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .  
 10 mmol  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  werden zusammen mit 10 mmol  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  in benzolischer Lösung 5 Tage im Bombenrohr auf  $180 - 200^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dabei werden etwa 20 mmol CO freigesetzt. Aus der orangefarbenen Lösung scheidet sich beim Abkondensieren des Lösungsmittels eine gelbe kristalline Masse ab. Die fraktionierte Sublimation liefert bei  $70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , bei  $130^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr den Komplex  $(\text{CO})_4\text{MnPMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$  in 30%iger Ausbeute.

$M = 354 (M^+)$ , bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ; C 26,9% (27,06), H 2,90% (2,84)

$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{L}$  [L =  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)$ ,  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ ]

Jeweils 1 mmol  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  und L werden in kleinen Ampullen in Benzol bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird das Gemisch zur Vervollständigung der Umsetzung auf  $40 - 50^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Verbindungen fallen nach Abkondensieren des Lösungsmittels als gelbe bis orangefarbene Öle an, die auf Grund der spektroskopischen Untersuchung nur geringfügig verunreinigt sind.

$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$  :  $M = 359 (M^+)$ ; C 39,7% (40,11), H 6,58% (6,45).

$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)$  :  $M = 399 (M^+)$ , bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ; C 29,6% (30,02), H 4,41% (4,28).

$(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{H})\text{PMe}_2\text{SiMe}_3$  :  $M = 302 (M^+)$ ; C 35,3% (35,77), H 5,47% (5,34).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen; Herrn Dr. D. Habel, Metallgesellschaft AG (Hans Heinrich-Hütte) danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien

## LITERATUR

- 1 Mitteilung VI: J. GROBE, R. MARTIN und U. MÖLLER, Angew. Chem. 89 (1977) 257; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 248
- 2 J. GROBE und U. MÖLLER, J. Organometal. Chem. 36 (1972) 335
- 3 J. GROBE, A. WALTER, Ph. GÜTLICH und J. ENSLING (unveröffentlicht)
- 4 T. S. PIPER, D. LEMAL und G. WILKINSON, Naturwiss. 43 (1956) 129
- 5 M. A. NASTA und A. G. MACDIARMID, J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 2813
- 6 R. B. KING, K. H. PANNELL, C. R. BENNETT und M. ISHAQ, J. Organometal. Chem. 19 (1969) 327
- 7 M. D. CURTIS, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 6011
- 8 B. J. AYLETT, J. M. CAMPBELL und A. WALTON, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4 (1968) 79
- 9 J. CHATT, C. FABORN, S. D. IBEKWE<sup>2</sup> und P. N. KAPOOR, J. Chem. Soc. (A) (1970) 1343
- 10 N. J. ARCHER, R. N. HASZELDINE und P. V. PARISH, Chem. Comm. (1971) 524
- 11 V. L. BAAY und A. G. MACDIARMID, Inorg. Chem. 8 (1967) 986; A. D. BERRY und A. G. MACDIARMID, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5 (1969) 601
- 12 D. J. CARDIN, S. A. KEPPIE und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. (A) (1970) 2594

- 13 W. MALISCH und M. KUHN, Chem. Ber. 107 (1974) 979
- 14 C. S. CUNDY, B. M. KINGSTON und M. F. LAPPERT,  
Adv. Organometal. Chem. 11 (1973) 253
- 15 J. A. CONNOR, J. P. DAY, E. M. JONES und G. K. McEWEN  
J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (1973) 347
- 16 L. VANCEA und W. A. G. GRAHAM, Inorg. Chem. 13 (1974) 511
- 17 F. A. COTTON, Inorg. Chem. 3 (1964) 702
- 18 K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92 (1959) 704
- 19 N. NIEBERGALL und B. LANGENFELD, Chem. Ber. 95 (1962) 64
- 20 W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. 13 b (1958) 339
- 21 J. GROBE und U. MÜLLER, J. Organometal. Chem. 31 (1971) 157