

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/230464164>

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 201) Untersuchungen zur Reaktivität der anionischen Silyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)_2\text{SiR}_3]^-$

ARTICLE in BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT · JULY 1987

Impact Factor: 2.94 · DOI: 10.1002/cber.19871200703

CITATIONS

26

READS

6

4 AUTHORS, INCLUDING:



Michael Knorr

University of Franche-Comté

193 PUBLICATIONS 2,033 CITATIONS

SEE PROFILE

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 20¹⁾Untersuchungen zur Reaktivität der anionischen Silyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3]^-$

Ulrich Schubert*, Erika Kunz, Michael Knorr und Johannes Müller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 28. Januar 1987

Die phosphansubstituierten anionischen Silyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3]^-$ (1) sind besonders gegenüber Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden deutlich reaktiver als ihre Tetracarbonyl-Analoga. Ihre Struktur in Lösung hängt vom jeweiligen Kation ab, mit dem sie Kontaktionenpaare ausbilden können. Reaktion von 1 mit CH_3I , Me_2SiHCl oder Me_3SnCl ($\text{R}'\text{EX}$) ergibt phosphansubstituierte Alkyl-Silyl-, Bissilyl- oder Silyl-Stannyl-Komplexe $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{ER}')\text{SiR}_3$. Durch Umsetzung von 1 mit $(\text{Ph}_3\text{PAgCl})_4$, Ph_3PAuCl , PhHgBr oder HgBr_2 (L_nMX) können die stabilen Hetero-Zweikernkomplexe $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{SiR}_3)\text{ML}_n$ dargestellt werden, die unverbrückte Fe—Ag-, Fe—Au- oder Fe—Hg-Bindungen enthalten. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiMePh}_2)\text{AuPPh}_3$ (6) (Fe—Au 255.1(1), Fe—Si 235.7(3) pm) zeigt, daß der SiMePh_2 - und der PPh_3 -Ligand cis zur Fe—Au-Bindung angeordnet sind.

Substitutions-Reaktionen mit Carbonylmetallaten haben ihren festen Stellenwert unter den Methoden zur Knüpfung von Übergangsmetall-Element-Bindungen, besonders auch bei der Synthese von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen. Funktionalisierte Carbonylmetallate bieten sich als besonders interessante Synthesebausteine an, da sie eine nachträgliche Modifizierung der Produkte erlauben. Auch Silyl-Liganden sind in diesem Zusammenhang als „funktionelle“ Liganden zu betrachten, da aus der Chemie einkerniger Silylkomplexe viele Methoden bekannt sind, mit denen Metall-Silicium-Bindungen gezielt gespalten werden können. Obwohl anionische Silylkomplexe in manchen Fällen leicht zugänglich sind und *Knox* und *Stone* bereits 1969/70 durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{CO})_4\text{SiMe}_3]^-$ (M = Ru, Os) mit bestimmten Metallkomplex-Halogeniden silylsubstituierte Heterozweikern-Komplexe dargestellt haben²⁾, wurde derartigen Reaktionen seitdem keine Beachtung mehr geschenkt. Erst kürzlich konnten wir zeigen, daß die Anionen $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{SiR}_3]^-$ nicht nur zur Darstellung von Heterozweikern-Komplexen, die das $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{SiR}_3$ -Fragment enthalten, sondern auch als Synthese-Äquivalent für $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{H}]^-$ eingesetzt werden können^{3,4)}.

Wir haben in diesem Zusammenhang jetzt auch das Synthesepotential silylsubstituierter Eisencarbonylate untersucht. Anionen $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SiR}_3]^-$ mit verschiedenen SiR_3 -Resten sind bereits länger bekannt. Sie lassen sich am besten durch Deprotonierung der Hydrido-Silyl-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})\text{SiR}_3$ erhalten^{5–7)}, doch führte in Einzelfällen auch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit LiSiR_3 ($\text{R} = \text{Ph}$)⁸⁾ oder von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit R_3SiBr ($\text{R} = \text{Me}$)⁷⁾ zum Ziel. Diese anionischen Silyl-Komplexe reagieren mit Alkylierungsmitteln bzw. Halogenverbindungen des Siliciums und Zinns unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{R}')\text{SiR}_3$ ($\text{R}' = \text{Alkyl, Vinyl}$)⁹⁾, SiCl_3 ⁵⁾, SiMe_3 ⁷⁾, SnCl_3 ⁵⁾. Bei

Transition-Metal Silyl Complexes, 20¹⁾. — Investigations on the Reactivity of the Anionic Silyl Complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3]^-$

Phosphane-substituted anionic silyl complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3]^-$ (1) are distinctly more reactive than their tetracarbonyl analogs, particularly towards metal or metal-complex halides. Their solution structure depends on the corresponding cation, with which they are able to form contact ion pairs. Reaction of 1 with CH_3I , Me_2SiHCl or Me_3SnCl ($\text{R}'\text{EX}$) yields phosphane-substituted alkyl silyl, bis-silyl or silyl stannyl complexes $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{ER}')\text{SiR}_3$. By reaction of 1 with $(\text{Ph}_3\text{PAgCl})_4$, Ph_3PAuCl , PhHgBr , or HgBr_2 (L_nMX) stable hetero-binuclear complexes $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{SiR}_3)\text{ML}_n$ can be prepared, which contain unsupported Fe—Ag-, Fe—Au-, or Fe—Hg bonds. X-ray structure analysis of $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiMePh}_2)\text{AuPPh}_3$ (6) (Fe—Au 255.1(1), Fe—Si 235.7(3) pm) reveals that the SiMePh_2 and the PPh_3 ligand are *cis* oriented to the Fe—Au bond.

der Umsetzung mit Acylhalogeniden primär gebildete Acyl-Silyl-Komplexe lagern sich unter Silylgruppen-Wanderung in Siloxycarbon-Komplexe um⁹⁾.

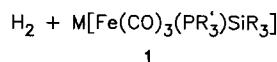
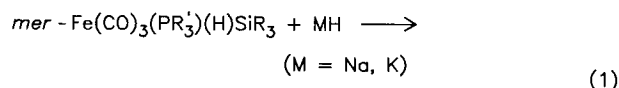
Im Unterschied zu diesen Reaktionen erwies sich $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SiMePh}_2]$ gegenüber ausgewählten Metallkomplex-Halogeniden [z.B. PhHgBr , $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$] als völlig inert. Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob durch Phosphan-Substitution die Basizität des Metallcarbonyls soweit erhöht wird, daß die Derivate $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3]^-$ (1) auch mit Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden erfolgreich umgesetzt werden können.

Darstellung und Struktur der anionischen Silyl-Komplexe 1

Die anionischen Silyl-Komplexe 1 sind durch Deprotonierung der phosphansubstituierten Hydrido-Silyl-Komplexe $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{H})\text{SiR}_3$ ¹⁰⁾ mittels NaH oder KH bei Raumtemperatur in rascher und eindeutig verlaufender Reaktion gut zugänglich [Gl. (1)]. Die Komplexe 1 lassen sich zwar isolieren, wir haben sie jedoch ohne Isolierung umgesetzt.

Die Komplex-Anionen von 1 sind isoelektronisch zu $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3$, welche trigonal-bipyramidal gebaut sind, mit PR_3 und SiR_3 in den axialen Positionen (C_{3v} -Symmetrie). In den IR-Spektren der Cobalt-Verbindungen wird in bestimmten Fällen nur die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Rasse E, nicht aber die der Rasse A_1 beobachtet. Dies wurde als

Pseudo- D_{3h} -Symmetrie infolge sterischer und elektronischer Ähnlichkeit von PR'_3 und SiR_3 interpretiert¹¹⁾. Im Unterschied zu den neutralen Cobalt-Komplexen hängen die Strukturen von **1** in Lösung von Art und Ausmaß ihrer Wechselwirkung mit dem jeweiligen Kation ab. Wir haben dies am Beispiel von **1a** ($M = Na$) näher untersucht und uns dabei auf THF-Lösungen beschränkt (die Lösungsmitte-Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Metallcarbonylaten und Kationen wurde an anderen Beispielen untersucht¹²⁾). In der höchstsymmetrischen C_{3v} -Symmetrie



	PR'_3	SiR_3		PR'_3	SiR_3
1a	PPh_3	$SiMePh_2$	1d	PPh_3	$SiMe_2iPr$
1b	PPh_3	$SiPh_3$	1e	PPh_3	$Si(OEt)_3$
1c	PPh_3	$SiMe_3$	1f	$P(OPh)_3$	$SiMePh_2$

liegt **1a** ($M = Na$) nur vor, wenn man der nach Gl. (1) erhaltenen Lösung von **1a** [$\nu(CO)$ -Banden siehe Abb. 1a] eine äquimolare Menge 18-Krone-6 zusetzt. In diesem Fall wird nur eine sehr starke Bande im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums bei 1831 cm^{-1} beobachtet. Die Wechselwirkung des großen Kations $[Na(18\text{-Krone-6})]^+$ mit dem Komplex-Anion ist also zu schwach, um die Koordinationsgeometrie des Metallatoms merklich zu stören. Auch in diesem Fall ist aus dem Fehlen (oder der nur sehr geringen Intensität) der A_1 -Bande auf eine ebene Anordnung der drei CO-Liganden, also auf eine scheinbar höhere Symmetrie als C_{3v} zu schließen. Gibt man statt des Kronenethers eine äquimolare Menge NEt_4Br zur Lösung von **1a**, treten drei $\nu(CO)$ -Banden (bei 1914 , 1835 und 1820 cm^{-1} , Abb. 1b) auf. Durch Wechselwirkung mit dem NEt_4 -Ion wird die Symmetrie des Komplex-Anions auf C_s (bzw. Pseudo- C_{2v} -Symmetrie) erniedrigt, und die E-Bande spaltet in zwei Absorptionen auf. Es liegt eindeutig nur eine Art von Kontaktionenpaar vor. Ob das Kation mit nur einer oder zwei Carbonylgruppen in Wechselwirkung steht, läßt sich nicht entscheiden, letzteres erscheint aber wahrscheinlicher¹²⁾. Der Kontakt ist aber in jedem Fall nur relativ schwach, da die Aufspaltung der ehemaligen E-Bande gering ist. Bei Zugabe von $[Ph_2PNPPh_2]Cl$ zu der nach Gl. (1) erhaltenen Lösung von **1a** liegen beide Spezies, also die bei Zugabe von 18-Krone-6 beobachtbare C_{3v} -symmetrische Spezies und die bei Zugabe von NEt_4Br beobachtbare C_s -symmetrische Spezies, nebeneinander vor. Im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums (Abb. 1c) überlagern sich die drei zwischen 1820 und 1835 cm^{-1} liegenden Banden.

Na^+ als Gegenion bildet zwei Arten von Kontaktionenpaaren: Die Banden von **1a** ($M = Na$) bei 1840 und 1790 cm^{-1} haben je eine Schulter bei niedrigeren Wellenzahlen (1830 bzw. 1755 cm^{-1} ; siehe Abb. 1a). Die Intensität dieser zusätzlichen Absorptionen, also die Konzentration der zwei-

ten Spezies, läßt sich erhöhen, wenn zur Lösung von **1a** $NaBPh_4$ im Überschuß gegeben wird (Abb. 1d). Beide Kontaktionenpaare sind C_s -symmetrisch gebaut, die Wechselwirkung des Anions mit Na^+ ist bei beiden stärker als die mit NEt_4^+ .

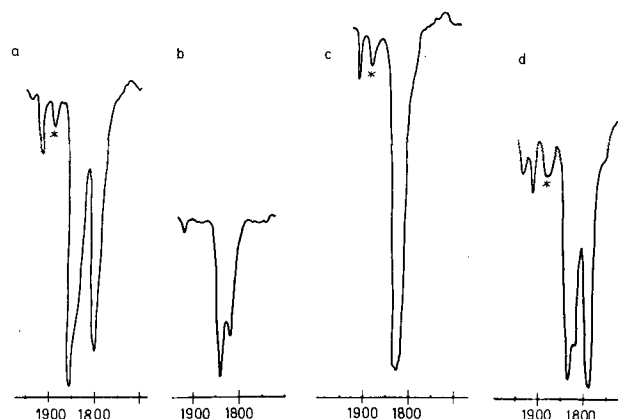
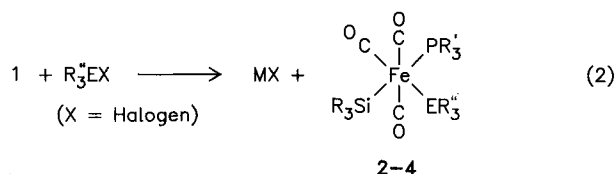


Abb. 1. Infrarot-Spektren von **1a** in THF im Carbonylbereich [s. Text; die mit * gekennzeichnete Bande ist eine Verunreinigung an $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$]; a) ohne Zusätze; b) Zusatz einer äquimolaren Menge NEt_4Br ; c) Zusatz einer äquimolaren Menge 18-Krone-6; d) Zusatz von $NaBPh_4$ im Überschuß

Umsetzung mit Halogenverbindungen der 4. Hauptgruppe

Um die Reaktivität der phosphansubstituierten anionischen Silyl-Komplexe **1** mit der von $[Fe(CO)_4SiR_3]^-$ und um die Stabilität einander entsprechender Produkte zu vergleichen, haben wir zunächst einige Vertreter von **1** mit CH_3I , Me_2SiHCl und Me_3SnCl umgesetzt [Gl. (2)].



	ER'_3	PR'_3	SiR_3		ER'_3	PR'_3	SiR_3
2a	CH_3	PPh_3	$SiPh_3$	3	$SiMe_2H$	PPh_3	$SiMe_2iPr$
2b	CH_3	PPh_3	$SiMePh_2$	4a	$SnMe_3$	PPh_3	$SiMePh_2$
2c	CH_3	PPh_3	$SiMe_3$	4b	$SnMe_3$	PPh_3	$Si(OEt)_3$
2d	CH_3	PPh_3	$Si(OEt)_3$	4c	$SnMe_3$	$P(OPh)_3$	$SiMePh_2$

1 reagiert bei Raumtemperatur mit Me_3SnCl in THF innerhalb weniger Minuten, mit Me_2SiHCl in Cyclohexan oder mit Methyljodid in THF in einigen Stunden vollständig ab. Zur Umsetzung von $K[Fe(CO)_4SiMe_3]$ mit Me_3SiBr in Petrolether sind dagegen 60 h erforderlich⁷⁾. **1** ist also reaktiver als $[Fe(CO)_4SiR_3]^-$.

Auf die Stabilität der Produkte **2** bis **4** wirkt sich die Anwesenheit eines Phosphan-Liganden unterschiedlich aus. Während $cis-(CO)_4Fe(SiMe_3)_2$ unzersetzt sublimierbar ist⁷⁾, zersetzt sich **3** bereits bei Raumtemperatur. Auch bei den

Silyl-Stannyl-Komplexen **4** bewirkt Erhöhung der Elektrodendichte am Metall Destabilisierung der Komplexe: **4a–c** sind zwar sehr instabil, aber noch isolierbar; Umsetzung von $K[Fe(CO)_3(PMePh_2)SiMePh_2]$ mit Me_3SnCl unter gleichen Bedingungen führt dagegen zur vollständigen Zersetzung der Metallkomponente. Obwohl sich die Methylderivate **2** bei Raumtemperatur, besonders in Lösung, ebenfalls langsam zersetzen, sind sie doch deutlich stabiler als **3** und **4**. Ihre thermische Stabilität ist vergleichbar, eher etwas höher, als die der Tetracarbonyl-Derivate $(CO)_4Fe(Me)SiR_3$, wobei **2a** und **2b** etwas stabiler sind als **2c** und **2d**. Analog zum thermischen Zerfall von $(CO)_4Fe(Me)SiMe_3$, bei dem $SiMe_4$ entsteht⁹⁾, fanden wir Ph_3SiMe_2 als Zersetzungsprodukt von **2b**.

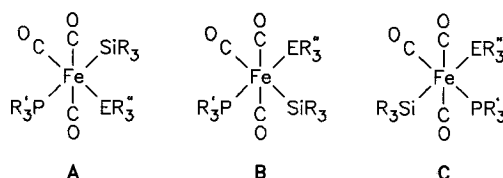
Da wir die Grenzen der Stabilität der Produkte testen wollten, haben wir bei diesen Untersuchungen absichtlich auf stabilisierende Reste ER_3^+ , etwa $SiCl_3$ oder $SnCl_3$, verzichtet. Berücksichtigt man diese Stabilisierungs-Möglichkeit, dann ist Umsetzung nach Gl. (2) eine ausgezeichnete Methode zur Synthese gemischt-substituierter Komplexe des Typs **2–4**. Bis-silyl-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Silylresten, die generell selten und nicht leicht zugänglich sind, lassen sich nur so darstellen, da photochemische Umsetzung von *mer*- $Fe(CO)_3(PR'_3)(H)SiR_3$ mit $HSiR_3^+$ unter Silylgruppen-Austausch zu Komplexen $Fe(CO)_3(PR'_3)(SiR_3^+)_2$ führt¹⁰⁾. Außerdem werden phosphansubstituierte Bis-silyl-Komplexe photochemisch nur dann gebildet, wenn die Elektrodendichte am Eisenatom nicht zu hoch ist; trialkylsilyl- und ähnlich substituierte Derivate sind daher auf diese Weise nicht zugänglich.

Tab. 1. IR-Spektren von **1–8** im $\nu(CO)$ -Bereich [cm^{-1}]

1a (M = Na) ^{a,b)}	1916 (w), 1840 (vs), 1790 (vs)
1b (M = Na) ^{a,b)}	1922 (w), 1848 (vs), 1794 (vs)
1c (M = K) ^{a,b)}	1907 (w), 1833 (vs), 1787 (vs)
1d (M = Na) ^{a,b)}	1909 (w), 1836 (vs), 1782 (vs)
1e (M = K) ^{a,b)}	1929 (m), 1847 (vs), 1814 (s)
1f (M = K) ^{a,b)}	1940 (w), 1862 (vs), 1823 (vs)
2a ^{a)}	2022 (w), 1962 (vs, br)
2b ^{a)}	2022 (w), 1958 (vs, br)
2c ^{a)}	2019 (w), 1953 (vs, br)
2d ^{c)}	2038 (w), 1977 (vs, br)
3 ^{c)}	2004 (w), 1963 (s), 1937 (vs)
4a ^{a)}	1999 (m), 1967 (s), 1928 (vs)
4b ^{a)}	2007 (m), 1959 (s), 1938 (vs)
4c ^{c)}	2017 (m), 1965 (sh), 1951 (vs)
5 ^{a)}	1963 (w), 1900 (sh), 1876 (vs)
6 ^{a)}	1939 (w), 1868 (sh), 1836 (vs)
7 ^{a)}	1985 (w), 1931 (sh), 1913 (vs)
8 ^{d)}	2014 (w), 1965 (sh), 1943 (vs)

a) THF. — b) Ohne Zusätze; die Schultern an der langwelligen Seite der beiden vs-Banden (s. Text) sind nicht angegeben. — c) Petroläther. — d) Nujol.

Meridionale Anordnung der drei Carbonyl-Liganden in **2–4** ergibt sich aus den IR-Spektren im $\nu(CO)$ -Bereich (Tab. 1). Die drei möglichen Isomeren **A–C** lassen sich NMR-spektroskopisch kaum unterscheiden, da weder die chemischen Verschiebungen noch die Kopplungskonstanten eindeutig mit der relativen Stellung der Liganden korrelierbar sind.



Wir wissen z.B. aus unseren Untersuchungen an *mer*- $Fe(CO)_3(PR'_3)(SiR_3)_2$, in denen ein Silylrest *trans* und der andere *cis* zum Phosphan-Liganden ist, daß sich die Kopplungskonstanten $J(PFeSi_{cis})$ und $J(PFeSi_{trans})$ nur um wenige Hz unterscheiden. Aufgrund des nur sehr geringen Unterschieds von $\delta(P)$ in den PPh_3 -substituierten Komplexen **2–4b** (55.6 bis 57.0 ppm) und der Ähnlichkeit zu $Fe(CO)_3(PPh_3)(H)SiMePh_2$ [$\delta(P) = 60.9$ ppm; P *trans* zu Si] glauben wir **B** ausschließen zu können. Wir würden bei diesem Isomeren einen stärkeren Einfluß der unterschiedlichen Reste ER_3^+ auf $\delta(P)$ erwarten. Auch $\delta(Si)$ von **2b** (26.1 ppm) und $Fe(CO)_3(PPh_3)(H)SiMePh_2$ (25.9 ppm) sind fast gleich, dagegen ist $J(PFeSi)$ im Hydrido-Silyl-Komplex (10.3 Hz) nur halb so groß wie in **2b** (19.6 Hz).

Da die spektroskopischen Ähnlichkeiten trotzdem nicht zu übersehen sind, favorisieren wir zumindest für **2** und **4** Isomeres **A**, welches auch bei der anschließend beschriebenen Umsetzung von **1** mit Metall(komplex)-Halogeniden entsteht. Generell scheint nach unseren Erfahrungen eine *trans*-Anordnung von PR'_3 und SiR_3 in oktaedrischen Eisen-Silyl-Komplexen begünstigt zu sein^{10,13)}. Eintritt der Gruppe ER_3^+ bei Reaktion nach Gl. (2) zwischen zwei Carbonyl-Gruppen (unter Erhalt der auch bei **1** anzutreffenden *trans*-Stellung von PR'_3 und SiR_3) erscheint auch aus sterischen Gründen plausibel, so daß **A** zumindest kinetisch bevorzugt sein sollte.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2c** und **4a** treten ebenso wie bei Bis-silyl-Komplexen *mer*- $Fe(CO)_3(PR'_3)(SiR_3)_2$, die von uns schon früher untersucht wurden, jeweils zwei Carbonyl-Resonanzen auf. Diese Komplexe haben demnach in Lösung statische Strukturen, während analoge Hydrido-Silyl-Komplexe, *mer*- $Fe(CO)_3(PR'_3)(H)SiR_3$, fluktuierend sind (gemitteltes CO-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum).

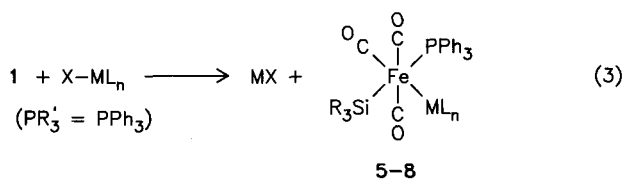
Umsetzung mit Metall(komplex)-Halogeniden

Aufgrund der Ergebnisse mit Halogenverbindungen der 4. Hauptgruppe waren Umsetzungen von **1** mit Metall- bzw. Metallkomplex-Halogeniden erfolgversprechender als bei den Tetracarbonyl-Analoga $[Fe(CO)_4SiR_3]^-$. Es zeigte sich, daß die Reaktivität der phosphansubstituierten anionischen Silyl-Komplexe **1** mit der der Komplexe $[MeCpMn(CO)_2SiR_3]^-$ vergleichbar ist.

Wir haben uns hauptsächlich auf **1a** (M = Na) beschränkt. Basischere Phosphane und Silylreste würden zwar wahrscheinlich die Reaktivität von **1** noch etwas erhöhen, doch sollte das allenfalls in Grenzfällen entscheidende Vorteile haben. Die meisten Umsetzungen von **1a** mit Metall(komplex)-Halogeniden verlaufen teilweise sogar bei tiefen Temperaturen sehr rasch. Von den von uns eingesetzten Metallkomplex-Halogeniden reagieren lediglich $CpFe(CO)_2I$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) und L_2PtCl_2 (L = PPh_3 oder 3-Picolin) nicht mit **1a**; am Beispiel von $CpFe(CO)_2I$ war auch durch Zugabe von 18-Krone-6 keine Umsetzung zu erreichen.

Mit stöchiometrischen Mengen Ph_3PAuCl , $PhHgBr$ oder $HgBr_2$ erfolgt Bildung der selbst in Lösung thermisch sehr

stabilen Heterozweikern-Komplexe **6–8** [Gl. (3)]. Der zu **6** analoge Silber-Komplex **5**, der bei der analogen Umsetzung von **1a** mit $(\text{Ph}_3\text{P}\text{AgCl})_4$ entsteht, ist nur im festen Zustand beständig, zersetzt sich aber in Lösung, besonders unter Lichteinfluß, sehr schnell. **8** reagiert mit überschüssigem **1** zu $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiR}_3]$; wir werden über die sehr interessante Chemie der Quecksilber-haltigen Mehrkern-Komplexe an anderer Stelle ausführlicher berichten¹⁴⁾.



	ML _n	SiR ₃
5	AgPPh ₃	SiMePh ₂
6	AuPPh ₃	SiMePh ₂
7	HgPh	SiMePh ₂
8	HgBr	SiPh ₃

Meridionale Anordnung der drei CO-Liganden ergibt sich auch bei **5–8** durch das Muster der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren. Dies wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von **6** bestätigt, die auch die *trans*-Anordnung von Silyl- und Phosphan-Ligand belegt. Nicht zuletzt wegen der Ähnlichkeit der Spektren von **5–8** erscheint es plausibel, daß **5**, **7** und **8** die gleiche Geometrie wie **6** besitzen. Bemerkenswert ist die sehr unterschiedliche Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden (bei gleichem Banden-Muster). Wie für Heterozweikern-Komplexe $\text{R}_3\text{PAu-ML}_n$ mit carbonylhaltigen Fragmenten ML_n typisch¹⁵⁾ und auch bei $\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)\text{AuPPh}_3$ beobachtet³⁾, sind die Banden der Gold-Verbindung **6** am stärksten zu niedrigen Wellenzahlen verschoben.

Mit $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und $\text{Cp-Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ reagiert **1a** zwar selbst bei tiefen Temperaturen sehr rasch, doch können statt der erwarteten Heterozweikern-Komplexe nur Zersetzungsprodukte beobachtet und isoliert werden. Bei der Umsetzung der Monohalogen-Verbindungen entstehen neben anderen Produkten stets die homodinuclearen Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$. In Analogie zum silylsubstituierten *Mn-Fe*-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}$, bei dessen thermischem Zerfall als Eisen-haltiges Produkt $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ entsteht³⁾, läßt sich die Bildung der homodinuclearen Produkte mit der Annahme erklären, daß intermediär zwar die gewünschten Heterozweikern-Komplexe gebildet werden, diese aber unter Bruch der Metall-Metall-Bindung und anschließender Stabilisierung der beiden Fragmente zerfallen. Die bei der Umsetzung von **1a** mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ erhaltenen Komplexe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiMePh}_2$ deuten darauf hin, daß vor dem Zerfall der Heterozweikern-Komplexe noch Ligandenumverteilungs-Reaktionen zwischen den zwei Metallen stattfinden können (für ein verwandtes Beispiel s. Lit.¹⁶⁾). Zur Erklärung der Zerfallsprodukte muß schließlich auch noch die

Möglichkeit von Elektronenübertragungs-Reaktionen von **1** diskutiert werden.

Es fällt auf, daß die stabilsten Zweikern-Komplexe aus der Kombination mit Metallen der 1. und 2. Nebengruppe resultieren. Die Fragmente Ph_3PAg^+ , Ph_3PAu^+ , PhHg^+ und BrHg^+ besitzen abgeschlossene d-Schalen und sind isolobal mit H^+ . **5–8** sind also elektronisch verwandt mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiR}_3$ und haben folgerichtig den gleichen Bau. Neben einer elektronischen Bevorzugung der genannten Metallkomplex-Fragmente kommen aber auch sterische Ursachen für die Stabilität von **5–8** in Frage. Unter den eingesetzten Metall(komplex)-Halogeniden haben wegen der linear koordinierten Metallatome die Gold-, Silber- und Quecksilber-Fragmente den geringsten Platzbedarf. Die übrigen Metallkomplex-Fragmente enthalten 4- und 6fach koordinierte Metallatome. In Heterozweikern-Komplexen mit diesen Fragmenten dürfte es zu starken Abstoßungen besonders zwischen den zur Metall-Metall-Bindung *cis*-ständigen Liganden kommen, von denen im $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{SiR}_3$ -Fragment Silyl- und Phosphan-Ligand besonders sperrig sind. Die Annahme, daß sterische Faktoren einen großen Einfluß auf die Stabilität der Zweikern-Komplexe haben, wird auch durch den Befund unterstützt, daß **1a** keine Umsetzung mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) eingeht, während das weniger basische, aber sterisch weniger anspruchsvolle $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ mit den THF-Komplexen zu $[\text{H}(\text{CO})_4\text{Fe-M}(\text{CO})_5]^-$ reagiert¹⁷⁾. Wir sind uns bewußt, daß solche sterischen Probleme in der Chemie von Mehrkern-Komplexen nicht ungewöhnlich sind und durch Einführung von Brückenliganden zwischen den beiden Metallatomen zum Teil überwunden werden können. Diese Möglichkeit soll zukünftigen Untersuchungen mit anionischen Silyl-Komplexen vorbehalten bleiben.

Röntgenstrukturanalyse von **6**

Atomkoordinaten von **6** sind in Tab. 2, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 3 wiedergegeben; Abb. 2 zeigt eine Ansicht von **6**.

Das Koordinations-Polyeder des Eisenatoms in **6** weicht von einem idealen Oktaeder stark ab, weil die zum Ph_3PAu -Rest *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden zum Gold-Atom hingebogen sind. Dieses Phänomen wird generell beobachtet, wenn carbonylhaltige Metallkomplex-Fragmente L_nM an Gold gebunden sind (z.B. bei Zweikern-Komplexen $\text{L}_n\text{M-AuPPh}_3$ ^{18–20)}). Dagegen führt die Anordnung der drei sperrigen Reste PPh_3 , AuPPh_3 und SiMePh_2 in einer Ebene zu keinen gravierenden Winkeldeformationen am Eisen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, liegt das Goldatom in einer aus zwei Phosphan-, den zwei CO- und dem Silyl-Liganden gebildeten „Tasche“. Der Au-Fe-Abstand in **6** (255.1(1) pm) ist vergleichbar mit dem Au-Mn-Abstand im isoelektronischen Komplex *cis*- $[(\text{PhO})_3\text{P}](\text{CO})_4\text{Mn-AuPPh}_3$ (257.3 pm)¹⁹⁾ oder mit dem Au-Fe-Abstand im Dreikern-Komplex $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W-Fe}(\text{CO})_4\text{-AuPPh}_3]$ ¹⁷⁾ (252.0(3) pm) bzw. im Zweikern-Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-Fe-AuPPh}_3$ ²⁰⁾ (251.9(1) pm). Wie bereits an $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{H})\text{SiMe}_3$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) festgestellt¹³⁾, führt

die *trans*-Anordnung von Silyl- und Phosphan-Ligand zu einer Verkürzung der Fe—Si-Bindungslänge um ca. 5–10 pm relativ zu Fe—Si-Abständen *trans* zu CO.

Tab. 2. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von 6

Atom	x/a	y/b	z/c
Au	0.04026(3)	0.15876(1)	0.25721(2)
Fe	0.17391(10)	0.07973(4)	0.23710(6)
C1	0.2912(7)	0.0303(3)	0.2433(4)
O1	0.3728(5)	-0.0018(2)	0.2525(3)
C2	0.2590(7)	0.1138(3)	0.3314(4)
O2	0.3220(5)	0.1331(2)	0.3940(3)
C3	0.0533(7)	0.0900(3)	0.1391(4)
O3	-0.0224(5)	0.0971(2)	0.0735(3)
P1	-0.0751(2)	0.2286(8)	0.2810(1)
C10	-0.2023(7)	0.2588(3)	0.1919(4)
C11	-0.3259(8)	0.2663(4)	0.1809(5)
C12	-0.4175(8)	0.2928(5)	0.1140(5)
C13	-0.3881(9)	0.3126(4)	0.0582(5)
C14	-0.2646(9)	0.3075(4)	0.0672(5)
C15	-0.1762(8)	0.2789(4)	0.1339(5)
C20	0.0237(7)	0.2893(3)	0.3328(4)
C21	0.1458(8)	0.2790(3)	0.3928(5)
C22	0.2229(9)	0.3232(4)	0.4376(6)
C23	0.1794(9)	0.3787(4)	0.4232(6)
C24	0.0606(8)	0.3907(3)	0.3653(5)
C25	-0.0182(7)	0.3465(3)	0.3203(5)
C30	-0.1462(7)	0.2052(3)	0.3432(4)
C31	-0.1815(8)	0.2448(3)	0.3847(4)
C32	-0.2291(7)	0.2263(3)	0.4347(4)
C33	-0.2414(7)	0.1682(4)	0.4450(4)
C34	-0.2080(8)	0.1289(3)	0.4037(5)
C35	-0.1611(7)	0.1474(3)	0.3533(4)
P2	0.0738(2)	0.01200(8)	0.2730(1)
C40	-0.0928(7)	0.0204(3)	0.2535(4)
C41	-0.1780(7)	0.0529(3)	0.1883(5)
C42	-0.3060(8)	0.0564(4)	0.1668(5)
C43	-0.3522(8)	0.0283(4)	0.2103(5)
C44	-0.2748(8)	-0.0039(4)	0.2737(5)
C45	-0.1448(8)	-0.0085(3)	0.2961(5)
C50	0.1660(7)	-0.0003(3)	0.3793(4)
C51	0.1435(8)	0.0336(3)	0.4342(4)
C52	0.2295(9)	0.0322(4)	0.5131(5)
C53	0.3362(8)	-0.0014(4)	0.5419(4)
C54	0.3560(8)	-0.0359(4)	0.4898(5)
C55	0.2710(8)	-0.0352(3)	0.4091(4)
C60	0.0574(7)	-0.0598(3)	0.2274(4)
C61	0.0574(8)	-0.0647(3)	0.1553(4)
C62	0.0311(9)	-0.1176(4)	0.1156(5)
C63	0.0066(8)	-0.1650(3)	0.1482(5)
C64	0.0088(8)	-0.1612(3)	0.2201(5)
C65	0.0346(9)	-0.1087(3)	0.2605(5)
Si	0.2826(2)	0.14321(8)	0.1914(1)
C80	0.3045(7)	0.1138(3)	0.1050(4)
C81	0.2544(8)	0.0623(3)	0.0636(4)
C82	0.2769(9)	0.0441(4)	0.0016(5)
C83	0.3497(10)	0.0772(4)	-0.0211(5)
C84	0.4026(8)	0.1279(4)	0.0171(5)
C85	0.3791(8)	0.1450(3)	0.0794(5)
C90	0.4470(8)	0.1594(4)	0.2704(5)
C70	0.1993(7)	0.2157(3)	0.1550(4)
C71	0.2127(8)	0.2608(3)	0.2063(5)
C72	0.1527(9)	0.3140(3)	0.1792(5)
C73	0.0782(9)	0.3226(3)	0.0993(6)
C74	0.0599(8)	0.2795(4)	0.0462(5)
C75	0.1212(8)	0.2270(3)	0.0747(4)

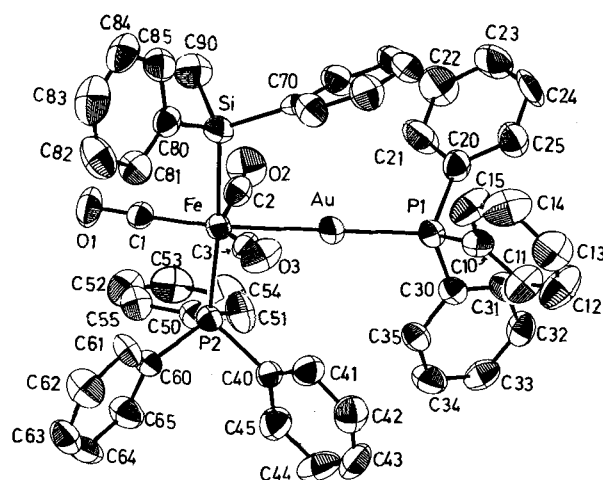


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von 6. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 3. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in °) von 6

Au—Fe	255.1(1)	P1—C10	179.9(8)
Au—P	228.3(2)	P1—C20	179.6(8)
Fe—C1	175.4(8)	P1—C30	181.2(8)
Fe—C2	177.5(7)	P2—C40	183.1(9)
Fe—C3	175.3(7)	P2—C50	181.2(7)
Fe—P2	224.4(2)	P2—C60	183.6(7)
Fe—Si	235.7(3)	Si—C70	190.0(7)
C1—O1	116.0(10)	Si—C80	189.4(8)
C2—O2	115.8(9)	Si—C90	185.6(9)
C3—O3	115.7(8)		
Fe—Au—P1	177.51(6)	Au—P1—C10	113.8(3)
Au—Fe—C1	167.7(3)	Au—P1—C20	111.4(3)
Au—Fe—C2	68.5(3)	Au—P1—C30	114.4(3)
Au—Fe—C3	78.9(3)	Fe—P2—C40	122.0(3)
Au—Fe—P2	90.41(6)	Fe—P2—C50	108.4(3)
Au—Fe—Si	94.96(7)	Fe—P2—C60	116.3(3)
C1—Fe—C2	99.2(4)	Fe—Si—C70	113.8(3)
C1—Fe—C3	112.8(4)	Fe—Si—C80	114.0(3)
C1—Fe—P	92.0(3)	Fe—Si—C90	111.8(3)
C1—Fe—Si	83.4(3)	C3—Fe—P2	97.5(3)
C2—Fe—C3	143.8(4)	C3—Fe—Si	80.8(3)
C2—Fe—P2	97.9(3)	P2—Fe—Si	173.95(9)
C2—Fe—Si	86.7(3)		

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH und der Degussa AG für Chemikalien-Spenden, Herrn Dr. W. Buchner für die Durchführung der NMR-Untersuchungen sowie Fräulein Ursula Hoffmann und Herrn Georg Reinhard für ihre Mithilfe.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden absolutiert. Petrolether: Siedebereich 30–50°C. Die zur Darstellung von 1 benötigten Komplexe *mer*-Fe(CO)₃(PR₃)₃(H)SiR₃ wurden nach der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse be-

stimmt; falls kein Schmelzpunkt angegeben ist, zersetzt sich der betreffende Komplex beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 283; ^1H -NMR: Varian T 60 (60 MHz); ^{31}P -NMR: Bruker FT-WM 90 (90 MHz).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)_2\text{SiR}_3]^-$ (1): Zu einer Suspension eines Überschusses von NaH bzw. KH in 70 ml THF gibt man 1.0 bis 1.5 mmol des entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{H})\text{SiR}_3$ und rührt das Gemisch bei Raumtemp., bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Anschließend wird das überschüssige Metallhydrid abfiltriert. Die Reaktion verläuft quantitativ. Der Ansatz kann vergrößert oder verkleinert werden. Eine Isolierung der anionischen Komplexe **1** ist für die folgenden Umsetzungen nicht notwendig.

Umsetzung von 1 mit Methyljodid: Die THF-Lösung von 2.0 mmol **1** wird in ein Schlenkrohr mit 20 mmol Methyljodid gegossen. Bei Verwendung der Kalium-Salze von **1** empfiehlt sich Zugabe von 2.0 mmol 18-Krone-6 vor der Filtration von **1**, um die Löslichkeit des Salzes zu erhöhen. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. und unter Lichtausschluß 3–4 h gerührt (Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch IR-Spektroskopie). Anschließend werden i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der hellbraune, feste Rückstand mit Toluol (bei **2a**), Ether (bei **2b**) oder Petrolether (bei **2c, d**) extrahiert [Verwendung von Petrolether ist bei **2c, d** deswegen zu empfehlen, weil der als Nebenprodukt gebildete Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ darin ungelöst bleibt]. Durch starkes Einengen der Extraktionslösung und Abkühlen auf -25°C können die Komplexe **2** als nahezu farblose Feststoffe ausgefällt werden.

Tricarbonylmethyl(triphenylphosphan)(triphenylsilyl)eisen (2a): Ausb. 70%. Schmp. 114°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = -0.05$ [d, 3H, FeCH_3 , $J(\text{PFeCH}) = 9.5$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.5$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (676.6) Ber. C 71.00 H 4.91
Gef. C 70.76 H 5.00

Tricarbonylmethyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (2b): Ausb. 70%. Schmp. $87-90^\circ\text{C}$ (Zers.). – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = -0.05$ [d, 3H, FeCH_3 , $J(\text{PFeCH}) = 9.2$ Hz], 1.2 (s, 3H, SiCH_3). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.1$. – ^{29}Si (C_6D_6): $\delta = 26.1$ [d, $J(\text{PFeSi}) = 19.6$ Hz].

$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (614.5) Ber. C 68.40 H 5.08
Gef. C 68.23 H 5.35

Tricarbonylmethyl(trimethylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (2c): Ausb. 55%. – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = -0.05$ [d, 3H, FeCH_3 , $J(\text{PFeCH}) = 9.4$ Hz], 0.6 [d, 9H, SiCH_3 , $J(\text{PFeSiCH}) = 1.0$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 55.9$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 216.1$ [d, CO_{ax} , $J(\text{PFeC}) = 9$ Hz], 212.3 [d, CO_{eq} , $J(\text{PFeC}) = 13$ Hz], 6.4 (s, SiCH_3), -5.1 [d, FeCH_3 , $J(\text{PFeC}) = 9$ Hz].

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (490.4) Ber. C 61.23 H 5.55
Gef. C 60.63 H 5.57

Tricarbonylmethyl(triethoxysilyl)(triphenylphosphan)eisen (2d): Ausb. 35%. – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.05$ [d, 3H, FeCH_3 , $J(\text{PFeCH}) = 8.5$ Hz], 1.1 (t, CCH_3), 3.8 [q, CH_2 , $J(\text{HCCH}) = 7.6$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 55.6$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{FeO}_6\text{PSi}$ (580.5) Ber. C 57.94 H 5.73
Gef. C 58.60 H 5.63

Tricarbonyl(dimethylsilyl)(isopropyl(dimethylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (3): Die THF-Lösung von 1.0 mmol **1d** wird zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 20 ml Cyclohexan aufgenommen und mit 280 mg (3.0 mmol) Me_2SiHCl , das von HCl befreit wurde, versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird von entstandenen Niederschlägen abfiltriert, die klare Lösung zur Trock-

kene eingengt und mit wenig Pentan wieder aufgenommen. Beim Abkühlen auf -25°C fällt **3** aus; das als Nebenprodukt gebildete $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiMe}_2\text{iPr}$ bleibt in Lösung. Ausb. 225 mg (40%). – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.4$ [d, 6H, SiHCH_3 , $J(\text{PFeSiCH}) = 4.0$ Hz], 0.65 (s, 6H; SiPrCH_3), 1.3 (s, 6H, CCH_3), 4.6 (m, 1H, SiH). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.0$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{FeO}_3\text{PSi}_2$ (562.6) Ber. C 59.70 H 6.27
Gef. C 59.72 H 6.06

Umsetzung von 1 mit Me_3SnCl : Die THF-Lösung von **1** wird in ein Schlenkrohr filtriert, in dem ein leichter Überschuß an Me_3SnCl vorgelegt ist. Die anfangs gelbliche Lösung wird 5 min bei Raumtemp. gerührt und verfärbt sich dabei nach Hellgrün. Anschließend werden bei $5-10^\circ\text{C}$ alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Die Petrolether-Lösung wird i. Vak. solange eingengt, bis die Ausfällung von **4** einsetzt. Zur vollständigen Ausfällung wird die Lösung bei -25°C aufbewahrt. Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen i. Vak. gibt **4** als farblose bis bräunliche, feinkristalline Feststoffe.

Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphan)eisen (4a): Ausb. 70%. – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 1.2$ (s, 3H, SiCH_3), 0.2 [9H, $J(\text{SnCH}) = 47.2$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 0°C): $\delta = 57.0$ [$J(\text{PFeSn}) = 96.8$ Hz]. – ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -6°C): $\delta = 213.1$ [d, CO_{ax} , $J(\text{PFeC}) = 12$ Hz], 212.0 [d, CO_{eq} , $J(\text{PFeC}) = 12$ Hz], 5.5 (s, SiCH_3), -2.1 (s, SnCH_3).

$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{FeO}_3\text{PSiSn}$ (763.3) Ber. C 58.22 H 4.89
Gef. C 58.05 H 5.02

Tricarbonyl(triethoxysilyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphan)eisen (4b): Ausb. 40%. – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.5$ [9H, $J(\text{SnCH}) = 48.5$ Hz], 1.2 (t, 9H, CCH_3), 4.05 [q, 6H, CH_2 , $J(\text{HCCH}) = 7.2$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 0°C): $\delta = 56.5$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{FeO}_6\text{PSiSn}$ (729.2) Ber. C 49.41 H 5.39
Gef. C 49.69 H 5.68

Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphit)eisen (4c): Ausb. 40%. – ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.95$ [d, 3H, SiCH_3 , $J(\text{PFeSiCH}) = 1.8$ Hz], 0.4 [9H, $J(\text{SnCH}) = 48.8$ Hz]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 164.2$.

$\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{FeO}_6\text{PSiSn}$ (811.3) Ber. C 54.78 H 4.60
Gef. C 54.54 H 4.61

Umsetzung von 1 mit Metallkomplex- oder Metallhalogeniden: Zu einer Lösung von 0.5 bis 1.0 mmol **1** in 50 bis 100 ml THF gibt man eine äquimolare Menge des entsprechenden Metallkomplex- oder Metallhalogenids. Nach 5–15 min. Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Der Rückstand wird mit 50 bis 100 ml Toluol extrahiert. Nach Einengen der Toluol-Lösung fallen die Heterozweikern-Komplexe **5–8** beim Versetzen mit Pentan aus.

Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)[(triphenylphosphan)silber]eisen (5): Fünfmaliges Waschen des Niederschlags mit je 10 ml Pentan und Trocknen i. Hochvak. gibt **5** als farblosen Feststoff. Ausb. 50%. Schmp. 92°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.47$ (s, 3H, CH_3), 6.5–8.0 (m, 40H, Ph).

$\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{AgFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (969.7) Ber. C 64.41 H 4.47
Gef. C 64.94 H 4.37

Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)[(triphenylphosphan)gold]eisen (6): Fünfmaliges Waschen des Niederschlags mit je 10 ml Pentan und Trocknen i. Hochvak. gibt **6** als farblosen Feststoff. Ausb. 85%. Schmp. 142°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.50$ (s, 3H, CH_3), 6.7–8.6 (m, 40H, Ph).

$\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{AuFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (1058.8) Ber. C 58.99 H 4.09
Gef. C 59.15 H 4.03

Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(phenylquecksilber)(triphenylphosphan)eisen (7): Umkristallisation aus Ether/Pentan. Oranger Feststoff. Ausb. 75%. Schmp. 71 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 1.10 (s, 3H, CH₃), 7.0–8.05 (m, 30H, Ph).

C₄₀H₃₃FeHgO₃PSi (877.2) Ber. C 54.77 H 3.79 Fe 6.4
Gef. C 53.50 H 3.76 Fe 6.9

Die relativ ungenaue Elementaranalyse ergibt sich aus Verunreinigung von **7** mit Fe(CO)₅(PPh₃)(HgPh)₂¹⁴⁾, welches nur sehr schwer abzutrennen ist.

(Bromquecksilber)tricarbonyl(triphenylphosphan)(triphenylsilyl)eisen (8): Ausfällen bei –78 °C. Gelber Feststoff. Ausb. 80%. Schmp. 139 °C (Zers.).

C₃₉H₃₀BrFeHgO₃PSi (942.1) Ber. C 49.72 H 3.21
Gef. C 49.70 H 3.21

Röntgenstrukturanalyse von **6**

Zellparameter: Monoklin, *a* = 1177.2(3), *b* = 2309.4(5), *c* = 1890.2(5) pm, β = 117.51(2)°, *V* = 4560 · 10⁶ pm³; Raumgruppe P2₁/n (*Z* = 4), *d*_{ber.} = 1.54 g/cm³, *F*(000) = 2112.

Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Kristallgröße ca. 0.2 × 0.25 × 0.3 mm. Messung der Reflexintensitäten im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 46° erfolgte auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω-scan-Methode (Δω = 0.9°). Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptions-Korrektur (μ = 37.6 cm⁻¹) wurden 6185 unabhängige Strukturfaktoren erhalten.

Lösung der Struktur: Patterson-Methode. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Atomparameter (anisotrope Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome; Wasserstoff-Parameter nicht verfeinert) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. *R* = 0.054, *R*_w = 0.035 für 5036 beobachtete Reflexe (*F*_o ≥ 2σ(*F*_o)); (1/*w* = σ(*F*_o)² + 0.000064 *F*_o²). Tab. 2 enthält die abschließenden Atomkoordinaten, Tab. 3 wichtige Abstände und Winkel²¹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 107514-04-5 / **1b**: 107514-05-6 / **1c**: 107539-27-5 / **1d**: 107514-11-4 / **1e**: 107514-06-7 / **1f**: 107514-12-5 / **2a**: 107514-07-8 / **2b**: 107514-08-9 / **2c**: 107514-09-0 / **2d**: 107539-03-7 / **3**: 107514-10-3 / **4a**: 107514-13-6 / **4b**: 107514-14-7 / **4c**: 107539-26-4 / **5**: 107514-15-8 / **6**: 107514-16-9 / **7**: 107514-17-0 / **8**: 107514-18-1 / Fe(CO)₅-

(PPh₃)(H)SiMePh₂: 105011-54-9 / Fe(CO)₅(PPh₃)(H)SiPh₃: 90458-37-0 / Fe(CO)₅(PPh₃)(H)SiMe₃: 107514-01-2 / Fe(CO)₅(PPh₃)(H)SiMe₂iPr: 107514-02-3 / Fe(CO)₅(PPh₃)(H)Si(OEt)₃: 90414-15-6 / Fe(CO)₅[P(OPh)₃](H)SiMePh₂: 107514-03-4 / Me₂SiHCl: 1066-35-9 / Me₃SnCl: 1066-45-1 / Ph₃PAuCl: 14243-64-2 / (Ph₃PAgCl)₄: 54937-08-5 / PhHgBr: 1192-89-8 / HgBr₂: 7789-47-1

- ¹⁾ 19. Mitteilung: U. Schubert, K. Bahr, J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2559; **1970**, 3147.
- ³⁾ U. Schubert, E. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) C1.
- ⁴⁾ E. Kunz, J. Müller, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) C11.
- ⁵⁾ W. Jetz, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1647.
- ⁶⁾ G. Schmid, E. Welz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 929.
- ⁷⁾ A. J. Blakeney, D. L. Johnson, P. W. Donovan, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4415.
- ⁸⁾ T. Kruck, E. Job, E. Klose, *Angew. Chem.* **80** (1968) 360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 374.
- ⁹⁾ K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **3** (1984) 1325.
- ¹⁰⁾ M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **11** (1986) 268.
- ¹¹⁾ O. Kahn, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 137; R. N. Haszeldine, A. P. Mather, R. V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 923.
- ¹²⁾ M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221, und die dort zit. Lit.
- ¹³⁾ M. Knorr, J. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 879.
- ¹⁴⁾ E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ¹⁵⁾ E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1741; A. S. Kasenally, J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *ibid.* **1965**, 3407; R. J. Haines, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 46.
- ¹⁶⁾ P. Braunstein, J. Dehand, B. Munchenbach, *J. Organomet. Chem.* **124** (1977) 71.
- ¹⁷⁾ L. W. Arndt, T. Delord, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 456; L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, J. P. Fackler, R. J. Lusk, D. O. Marler, K. A. Youngdahl, *ibid.* **107** (1985) 7218.
- ¹⁸⁾ T. L. Blundell, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1685; J. Bashkin, C. E. Briant, D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *Transition Met. Chem.* **10** (1985) 113; M. G. B. Drew, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 254; J. B. Wilford, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 8.
- ¹⁹⁾ K. A. I. F. Mannan, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 649.
- ²⁰⁾ F. E. Simon, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2338.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52290, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[19/87]