

# Hydrido-Silyl- und Bissilyl-Komplexe des Eisens mit verbrückenden oder chelatisierenden Diphosphinoethan-Liganden

Michael Knorr, Johannes Müller und Ulrich Schubert\*

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

Eingegangen am 8. Dezember 1986

Komplexe [*mer*-(CO)<sub>3</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(dppe) (**1**) (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>), [*mer*-(CO)<sub>3</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(dppe) (**2**), (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(H)-SiR<sub>3</sub> (**3**) und (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**) können nach mehreren Methoden synthetisiert werden: durch photochemische Umsetzung von dppe-substituierten Eisencarbonylen mit HSiR<sub>3</sub>, durch thermische Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> oder (CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit dppe oder durch Silylgruppenaustausch. Die zweikernigen Komplexe **1** und **2** lassen sich in die einkernigen Komplexe **3** und **6** umwandeln. Die Wahl der jeweils günstigsten Darstellungsweise hängt entscheidend von der Art des Silylrestes ab. Bissilyl-Komplexe (**2** oder **6**) werden nur mit SiR<sub>3</sub> = SiCl<sub>3</sub> oder SiMeCl<sub>2</sub> erhalten. Die Komplexe **3** sind in Lösung fluktuierend. Im kristallinen Zustand ist **3d** (SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>3</sub>) verzerrt oktaedrisch koordiniert, der SiMe<sub>3</sub>-Rest steht *trans* zu einem der Phosphoratome und *cis* zum Hydrid-Liganden, welcher seinerseits *trans* zu einem der Carbonyle angeordnet ist.

**Transition-Metal Silyl Complexes, 18<sup>1)</sup>. – Hydrido-Silyl and Bissilyl Complexes of Iron with Bridging or Chelating Diphosphinoethane Ligands**

Complexes [*mer*-(CO)<sub>3</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(dppe) (**1**) (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>), [*mer*-(CO)<sub>3</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(dppe) (**2**), (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(H)-SiR<sub>3</sub> (**3**), and (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**) are synthesized by several routes: by photochemical reaction of dppe-substituted iron carbonyls with HSiR<sub>3</sub>, by thermal reaction of (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> or (CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with dppe, or by exchange of the silyl groups. The dinuclear complexes **1** and **2** can be converted to the mononuclear complexes **3** and **6**. The choice of the most suitable method of preparation depends essentially on the nature of the silyl ligand. Bissilyl complexes (**2** or **6**) are only obtained if SiR<sub>3</sub> = SiCl<sub>3</sub> or SiMeCl<sub>2</sub>. In solution the complexes **3** are fluxional. In the crystalline state **3d** (SiR<sub>3</sub> = SiMe<sub>3</sub>) shows a distorted octahedral geometry. The silyl group has *trans* orientation to one of the phosphorus atoms and *cis* to the hydride ligand, which in turn is *trans* to one of the carbonyls.

Hydrido-Silyl-Komplexe (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> können durch oxidative Addition von Silanen HSiR<sub>3</sub> an thermisch oder photochemisch erzeugtes (CO)<sub>4</sub>Fe leicht dargestellt werden<sup>2-4)</sup>. Unabhängig von den Resten R, die in einem weiten Bereich variierbar sind, erhält man ausschließlich *cis*-Isomere. Durch photochemische Umsetzung mit einem Überschuß an HSiR<sub>3</sub> entstehen daraus unter H<sub>2</sub>-Eliminierung die Bissilyl-Komplexe *cis*- oder *trans*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, deren Bildung durch elektronegative Reste R begünstigt wird<sup>2,4,5)</sup>.

Die Synthese substituierter Derivate (CO)<sub>4-n</sub>L<sub>n</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> bzw. (CO)<sub>4-n</sub>L<sub>n</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist prinzipiell auf zweierlei Weise möglich: durch CO/L-Austausch ausgehend von den entsprechenden Tetracarbonyl-Derivaten oder durch photochemische Umsetzung von HSiR<sub>3</sub> mit (CO)<sub>5-n</sub>L<sub>n</sub>Fe. Wie schon bei der Darstellung von (η<sup>5</sup>-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)-Mn(H)SiR<sub>3</sub><sup>6)</sup> erweist sich auch für (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(H)SiR<sub>3</sub> bzw. (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> der zweite Weg als der wesentlich günstigere<sup>7)</sup>. Zwar werden bei der thermischen Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> bzw. (CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Phosphanen die gewünschten Phosphan-substituierten Derivate teilweise auch erhalten, doch konkurrieren mit der CO/PR<sub>3</sub>-Substitution eine Reihe anderer Reaktionen, die in sehr sensibler Abhängigkeit von R und R' sowie von den Reaktionsbedingungen meist zu komplexen Produktgemischen führen<sup>8)</sup>. Wir werden darüber an anderer Stelle ausführlich berichten. Dagegen sind die Komplexe (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(H)SiR<sub>3</sub> durch

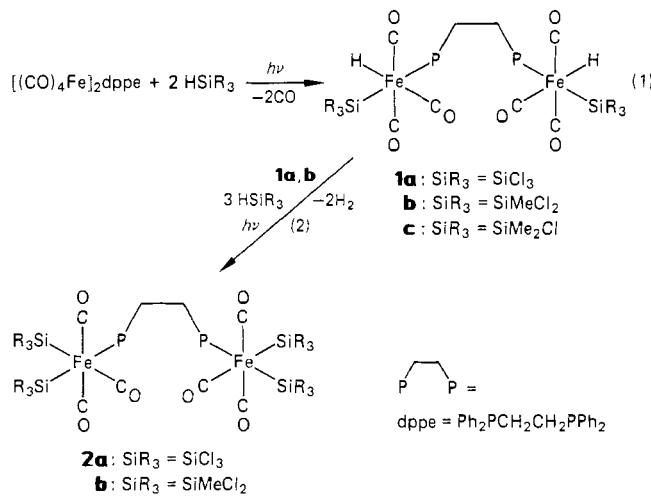
photochemische Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe mit HSiR<sub>3</sub> gut zugänglich. Für eine größere Zahl von Silylresten und Phosphan-Liganden wird dabei bei Raumtemperatur nur das meridionale Isomere gebildet, bei dem SiR<sub>3</sub> und PR<sub>3</sub> *trans*-ständig zueinander sind<sup>7,9)</sup> (bei 100K wird noch ein zweites, instabiles Isomeres beobachtet<sup>9)</sup>). Bei längerer Bestrahlung von (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(H)SiR<sub>3</sub> mit überschüssigem Silan entstehen Phosphan-substituierte Bissilyl-Komplexe (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wenn die Elektronendichte am Metall nicht zu hoch ist, wenn also elektronenziehende Silylreste und/oder wenig basische Phosphan-Liganden an das Metall gebunden sind<sup>7)</sup>. In den meisten Fällen bleibt die Geometrie der Komplexe beim H/SiR<sub>3</sub>-Austausch erhalten, d.h. es werden *mer*-Isomere mit *cis*-ständigen Silylresten gebildet. Nur bei SiCl<sub>3</sub>-substituierten Komplexen mit kleinen Phosphan-Liganden sind zwei Isomere beobacht- und isolierbar, die sich gegenseitig umwandeln lassen: unter photochemischen Bedingungen entsteht das *fac*-Isomere, beim Erhitzen die auch bei den übrigen Komplexen beobachtete *mer*-Form.

In Fortsetzung unserer systematischen Untersuchungen zu Synthese, Stereochemie und Reaktivität von Hydrido-Silyl- und Bissilyl-Komplexen des Eisens berichten wir hier über Komplexe mit verbrückenden oder chelatisierenden Bis(diphenylphosphino)ethan-Liganden (dppe). Bisphosphan-Komplexe (CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub> bzw. (CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit zwei einzähnigen Phosphan-Liganden

lassen sich nur in Ausnahmefällen darstellen<sup>8)</sup>, in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Bistrichlorsilyl-Komplexen der homologen Metalle Ru und Os.  $(CO)_2(PR_3)_2M(SiCl_3)_2$ -Derivate dieser Metalle konnten durch CO/ $PR_3$ -Austausch nur mit kleinen  $PR_3$ -Liganden erhalten werden<sup>5)</sup>. Wir zeigen in dieser Arbeit, daß dagegen durch Verwendung von dppe Bisphosphan-substituierte Komplexe des Eisens gut zugänglich sind, wobei verschiedene Synthese-Methoden zur Verfügung stehen.

### dppe-Verbrückte Zweikernkomplexe [(CO)<sub>3</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub>]<sub>2</sub>dppe und [(CO)<sub>3</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>dppe

Darstellungsmöglichkeiten und Strukturrechemie der dppe-verbrückten Zweikernkomplexe  $[(CO)_3Fe(H)SiR_3]_2dppe$  (**1**) und  $[(CO)_3Fe(SiR_3)_2]_2dppe$  (**2**) und der schon früher<sup>7)</sup> beschriebenen Komplexe mit einzähnigen Phosphan-Liganden, z.B.  $(CO)_3(PMePh_2)Fe(H)SiR_3$  und  $(CO)_3(PMePh_2)_2Fe(SiR_3)_2$ , sind weitgehend analog. So lassen sich die Hydrido-Silyl-Komplexe **1** durch photochemische Umsetzung eines kleinen Überschusses von HSiR<sub>3</sub> mit  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  bei Raumtemperatur darstellen (Gl. 1). Höhere Temperaturen und aromatische Lösungsmittel sind dabei zu vermeiden, weil sonst teilweise  $(CO)_2(dppe)Fe(H)SiR_3$  (**3**, s. unten) bzw. Bissilyl-Komplexe **2** gebildet werden. Als Lösungsmittel hat sich bei dieser Reaktion Methylcyclohexan bewährt, da sich  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  darin ausreichend löst, die gebildeten Hydrido-Silyl-Komplexe aber ausfallen und so einer Weiterreaktion entzogen sind.

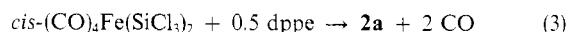


Während bei **1c** auch in Gegenwart eines großen Überschusses des Silans und längeren Bestrahlungszeiten keine Weiterreaktion erfolgt, entstehen unter diesen Bedingungen, am besten in Toluol als Lösungsmittel, ausgehend von **1a** oder **1b** die zweikernigen Tetrasilyl-Komplexe **2a** oder **2b**.

Wie bei den entsprechenden Komplexen mit einzähnigen Phosphan-Liganden<sup>7)</sup> verhindert auch bei **1c** die gegenüber **1a** und **1b** erhöhte Elektronendichte an den Eisenatomen den Austausch der Hydrid- gegen weitere Silyl-Liganden. Unter photochemischen Bedingungen reagiert **2a** rasch weiter zu **5a** bzw. **6a** sowie zu schwerlöslichen, möglicherweise FeCl-Gruppen enthaltenden Verbindungen, so daß **2a** nur spektroskopisch beobachtet werden kann.

Die spektroskopischen Daten von **1** und **2** (Tab. 1), besonders v(CO) und  $^2J(PH)$ , entsprechen denen der analog dargestellten Komplexe  $(CO)_3(PR_3)Fe(H)SiR_3$  bzw.  $(CO)_3(PR_3)_2Fe(SiR_3)_2$  mit  $PR_3 = PPh_3$  oder  $PMePh_2$ <sup>7)</sup>, so daß man von gleichen Geometrien (meridionale Koordination am Eisen,  $R_3P$  *trans* zu  $R_3Si$ , wie in Gl. (1) und (2) angedeutet) ausgehen kann.

**2a,b** entstehen auch bei der thermischen Umsetzung von *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit dppe. Wie bei der Verwendung von einzähnigen Phosphanen<sup>8)</sup> ist jedoch die Bildung der Phosphan-substituierten Komplexe **2a,b** in erheblichem Ausmaß von Nebenreaktionen begleitet. Setzt man *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiMeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit dppe bei 75°C in Benzol um, erhält man neben einem blaßgelben, schwerlöslichen, noch nicht identifizierten Niederschlag ein Gemisch verschiedener löslicher Produkte. Durch Vergleich mit unabhängig dargestellten Verbindungen können alle Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, im Hydrid- und SiMe-Bereich des IR-Spektrums sowie im v(CO)-Bereich des IR-Spektrums dieses Produktgemisches zugeordnet werden. Danach entstehen neben  $(CO)_3(dppe)Fe$  und  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  mäßige Mengen der Silylgruppen-haltigen Verbindungen **2b**,  $(CO)_2(dppe)Fe(SiMeCl_2)_2$  (**6b**, s. unten),  $(CO)_2(dppe)Fe(H)SiMeCl_2$  (!) (**3b**, s. unten) und  $(Cl_2MeSi)_2O$ . Die Produktverteilung, deren mechanistische Aufklärung noch aussteht, ist, mit Ausnahme von **3b**, völlig analog zur thermischen Reaktion von  $(CO)_4Fe(SiMeCl_2)_2$  mit  $PPh_3$ <sup>8)</sup>. Ebenfalls in Analogie zur Umsetzung mit  $PPh_3$  ist die Umsetzung von Tetracarbonylbissilyl-eisen mit dppe stark abhängig von den Silyl-Substituenten: Reaktion von  $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$  mit dppe liefert fast nur **2a**, das auf diese Weise gut zugänglich ist (Gl. 3). Allerdings läßt sich auch bei dieser Darstellungs-Methode, auch bei Einhaltung der genauen Stöchiometrie, eine teilweise Weiterreaktion von **2a** zu **6a** nicht vermeiden.



Reaktion von  $(CO)_4Fe(SiMe_2Cl)_2$  mit dppe liefert dagegen kein  $[(CO)_3Fe(SiMe_2Cl)_2]_2dppe$ , dafür wenig **3c** (s. unten), viel  $[(CO)_4dppe)Fe$  und  $(ClMe_2Si)_2O$ .

### Hydrido-Silyl-Komplexe $(CO)_2(dppe)Fe(H)SiR_3$

Hydrido-Silyl-Komplexe  $(CO)_2(dppe)Fe(H)SiR_3$  (**3**), in denen dppe als Chelat-Ligand gebunden ist, lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Welche Synthesemethode die jeweils günstigste ist, hängt von den Substituenten R am Silicium ab.

	$SiR_3$	$SiR_3$
<b>a</b>	$SiCl_3$	<b>e</b>
<b>b</b>	$SiMeCl_2$	$Si(OEt)_3$
<b>c</b>	$SiMe_2Cl$	$SiMe_2H$
<b>d</b>	$SiMe_3$	$SiMe_2Ph$

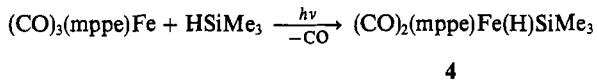
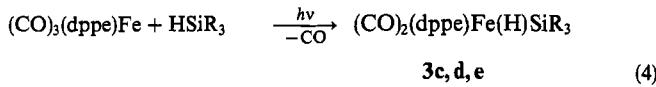
(a) In Analogie zur photochemischen Umsetzung von  $(CO)_5Fe$  oder  $(CO)_4(PR_3)Fe$  mit Silanen entstehen beim Bestrahlten von  $(CO)_3(dppe)Fe$  mit HSiR<sub>3</sub> in Toluol die entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexe **3** (Gl. 4). **3c, d** und **e** wurden nach dieser Methode mit 45–80% Ausbeute er-

Tab. 1. Ausgewählte IR-<sup>a)</sup>, <sup>1</sup>H-NMR-<sup>b)</sup> und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten<sup>c)</sup> der Komplexe 1–6 (ν[cm<sup>-1</sup>], δ[ppm], J[Hz])

Verbindung	ν(CO)	δ(P)	δ(FeH)	<sup>2</sup> J <sub>PH</sub>	δ(SiCH <sub>3</sub> )	δ(CH <sub>2</sub> )
1a	2066(w), 2012(s,sh), 2002(vs)	51.0 <sup>d)</sup>	-9.4(d) <sup>e)</sup>	29	-	2.4(s,br)
1b	2056(w), 2001(s,sh), 1991(vs)	52.2 <sup>f)</sup>	-9.3(d) <sup>a)</sup>	28	1.2(s)	2.4(s,br)
1c	2045(w), 1988(s,sh), 1972(vs)	52.9 <sup>d)</sup>	-6.9(d) <sup>e)</sup>	29	0.8(s)	2.2(s,br)
2a	2078(m), 2038(s), 2015(vs)	39.5 <sup>d)</sup>	-	e)	-	2.3(s,br)
2b	2057(m), 2001(s,sh), 1991(vs)	43.2 <sup>f)</sup>	-	e)	1.1(s) 1.0(s)	2.4(s,br)
3a	2010(vs), 1976(vb) <sup>e)</sup>	87.5 <sup>d)</sup>	-9.7(t) <sup>e)</sup>	40	-	2.3(d, 20Hz)
3b	1999(vs), 1960(vb) <sup>e)</sup>	87.6 <sup>d)</sup>	-9.8(t) <sup>e)</sup>	40	0.6(s)	2.3(d, 19Hz)
3c	1987(vs), 1945(vs) <sup>e)</sup>	87.3 <sup>d)</sup>	-9.9(t) <sup>e)</sup>	40	0.4(s)	2.2(d, 19Hz)
3d	1972(vs), 1927(s), 1903(m,sh) <sup>e)</sup>	88.7 <sup>f)</sup>	-10.1(t) <sup>a)</sup>	36	0.5(s)	1.9(d, 19Hz)
3e	1987(vs), 1944(s)	89.0 <sup>f)</sup>	-9.7(t) <sup>a)</sup>	41	-	1.9(d, 19Hz)
3f	1979(vs), 1938(s) <sup>g)</sup>	90.0 <sup>f)</sup>	-9.9(t) <sup>a)</sup>	41	0.8(d) <sup>j)</sup>	2.0(d, 19Hz)
3g <sup>h)</sup>	1977(vs), 1934(s)	88.4 <sup>f)</sup>	-9.7(t) <sup>a)</sup>	38	0.8(s)	1.9(d, 19Hz)
4	1958(vs), 1923(s), 1902(m,sh) <sup>i)</sup>	74.8 <sup>f)</sup> 74.5	-10.6(t) <sup>a)</sup> -10.8(t)	40 40	0.4(s) 0.5(s)	
5a	1974(vs) <sup>e)</sup>	68.5 <sup>d)</sup>	-	e)	-	2.2(d, 22Hz)
5b	1945(vs) <sup>e)</sup>	71.5 <sup>d)</sup>	-	e)	0.6(s)	2.1(d, 22Hz)

<sup>a)</sup> Benzol. — <sup>b)</sup> Raumtemp., rel. int. TMS. — <sup>c)</sup> Raumtemp., rel. ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. — <sup>d)</sup> [D<sub>6</sub>]Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — <sup>e)</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — <sup>f)</sup> [D<sub>6</sub>]Benzol. — <sup>g)</sup> Et<sub>2</sub>O. — <sup>h)</sup> Nur spektroskopisch identifiziert. — <sup>i)</sup> Hexan. — <sup>j)</sup> δ(SiH) = 5.0 (m), J(HSiCH) = 6 Hz.

halten, ebenso Komplex 4, der statt des dppe-Liganden PhMeP – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> – PPhMe (mppe) enthält.

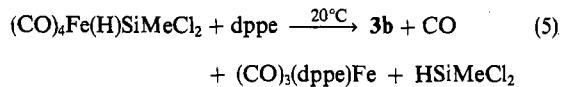


3a und 3b werden unter den genannten Bedingungen zwar auch gebildet, doch läßt sich auch bei stöchiometrischer Umsetzung von (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe mit HSiCl<sub>3</sub> oder HSiMeCl<sub>2</sub> die (teilweise) Weiterreaktion zu den Bissilyl-Komplexen 6a oder 6b nicht verhindern (Gl. 8), was zu Trenn-Problemen bei der Aufarbeitung führt.

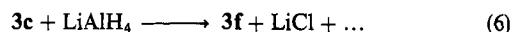
Außerdem entstehen, wie schon bei der photochemischen Umsetzung von 1a mit HSiCl<sub>3</sub> (Gl. 2), schwerlösliche, FeCl<sub>3</sub>-Gruppen enthaltende Niederschläge.

(b) 3a läßt sich am besten durch mehrstündigiges Erhitzen einer Lösung von 1a in Toluol unter Rückfluß darstellen. Der die beiden Eisenatome in 1a verbrückende dppe-Ligand findet sich bei dieser Reaktion als Chelatligand an einem Metallatom wieder. Neben 3a wäre aufgrund stöchiometrischer Überlegungen als zweites Produkt (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiCl<sub>3</sub> zu erwarten, wenn die Produkte durch Liganden-Umverteilung gebildet würden. Wir können aber ausschließen, daß der Tetracarbonyl-Komplex entsteht, auch dessen Zersetzungprodukte [z.B. Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] werden nicht gefunden. Statt dessen entsteht ein gelber, in organischen Solvenzien unlöslicher Niederschlag unbekannter Zusammensetzung.

(c) Durch Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiPh<sub>3</sub> mit dppe in Benzol bei 20°C soll (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(H)SiPh<sub>3</sub> darstellbar sein<sup>10a)</sup>. Wir haben diesen Versuch wiederholt, dabei aber an Metallcarbonyl-Verbindungen nur (CO)<sub>2</sub>(dppe)FeH<sub>2</sub> (mit cis-ständigen CO-Gruppen) erhalten (die Spektren des Dihydrid-Komplexes stimmen weitgehend mit den in Lit.<sup>10a)</sup> für (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiPh<sub>3</sub> gemachten Angaben überein). Wir werden an anderer Stelle ausführlich über die Bildung des Dihydrid-Komplexes berichten<sup>10b)</sup>. Wird dagegen (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiMeCl<sub>2</sub> auf gleicher Weise mit dppe umgesetzt, entsteht eindeutig 3b in guten Ausbeuten (Gl. 5), in einer Nebenreaktion unter HSiR<sub>3</sub>-Eliminierung auch etwas (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe.

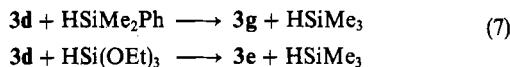


(d) Bei der Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(H)SiR<sub>3</sub><sup>11)</sup> oder (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(H)SiR<sub>3</sub><sup>12)</sup> mit NaH oder anderen Basen werden die anionischen Komplexe (CO)<sub>4</sub>FeSiR<sub>3</sub><sup>-</sup> oder (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)FeSiR<sub>3</sub><sup>-</sup> gebildet. Durch die höhere Elektronendichte am Metallatom ist bei 3 die Acidität des Hydridliganden verringert. So erfolgt bei der Umsetzung von 3c mit NaH keine Reaktion, mit LiAlH<sub>4</sub> statt Deprotonierung des Komplexes Substitution am Siliciumatom unter Bildung von 3f (Gl. 6).



(e) Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von 3d mit HSiMe<sub>2</sub>Ph erfolgt langsam, mit HSi(OEt)<sub>3</sub> schnell Aus-

tausch der Silyl-Liganden unter Bildung von **3g** bzw. **3e** (Gl. 7).



Wir haben diese Reaktion nur an den in Gl. 7 wiedergegebenen Beispielen untersucht<sup>10b)</sup>, sie dürfte jedoch auch zur Synthese anderer Derivate von **3** geeignet sein. Silylgruppen-Austausch bei Hydrido-Silyl-Komplexen ist nicht ungewöhnlich und auf die unterschiedliche Tendenz von Silanen zur reduktiven Eliminierung bzw. oxidativen Addition zurückzuführen. Die Bildung von **3g** und **3e** aus **3d** sollte durch die Flüchtigkeit von  $\text{HSiMe}_3$  noch begünstigt sein.

Die Komplexe **3a–g** sind blaßgelbe bis gelbe Feststoffe, die in fester Form kurze Zeit luftstabil sind, sich aber in Lösung mehr oder weniger schnell zersetzen. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt mit steigendem Halogengehalt der Silylreste ab. So sind **3a** und **3b** in aromatischen Lösungsmitteln nur noch schlecht, in Methylenechlorid mäßig löslich.

### Röntgenstrukturanalyse von **3d**

Da die spektroskopischen Daten der Komplexe **3** keine eindeutigen Aussagen zu deren Geometrie erlauben (s. unten), haben wir von einem Vertreter eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **3d** kristallisiert mit 0.5 mol Toluol, welches im Kristallgitter fehlgeordnet ist. In den Tabellen 2 und 3 sind Atomkoordinaten, Abstände und Winkel wiedergegeben. Abb. 1 zeigt eine Ansicht von **3d**.

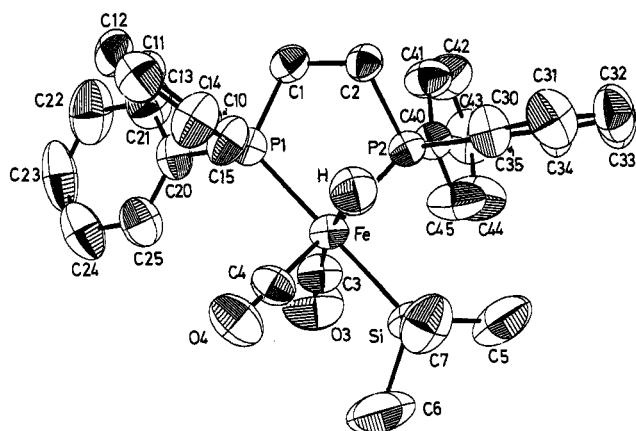


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **3d**. Die Wasserstoffatome (außer dem Hydrid-Liganden) wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In **3d** ist das Eisenatom stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Hydrid-Ligand ist *trans* zu einer der beiden CO-Gruppen und *cis* zu dppe,  $\text{SiMe}_3$  und zweiten CO-Ligan- den. Im Unterschied zum Hydrid-Liganden ist für  $\text{SiMe}_3$  die *trans*-Position zu einem der Phosphoratome günstiger. Da außerdem eine *cis*-Stellung von Hydrid- und Silyl-Ligand bevorzugt ist, resultiert eine meridionale Anordnung von P, H und Si, mit dem kleineren Wasserstoffatom zwischen den sperrigen Liganden  $\text{SiR}_3$  und  $\text{PR}_3$ . Diese Geometrie dürfte auch aus sterischen Gründen begünstigt sein und findet sich nicht nur bei Komplexen des Typs  $(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ <sup>7)</sup>,

sondern z.B. auch bei oktaedrischen Hydrido-Silyl-Komplexen von Ir(III) wieder<sup>13,14)</sup>. Wie bei dem strukturell verwandten Komplex  $(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ <sup>13)</sup> sind bei **3d** die zu C3 *cis*-ständigen Liganden von der Carbonylgruppe weg, auf den kleineren Hydrid-Liganden hin verbogen. Die Winkel C3–Fe–P werden dadurch auf 101.1 bzw. 99.2° aufgeweitet, C3–Fe–C4 auf 98.4°. Daß C3–Fe–Si mit 88.8° nur wenig vom idealen Oktaeder-Winkel abweicht, ist darauf zurückzuführen, daß die sterisch bedingte Aufweitung durch einen elektronischen Effekt kompensiert wird: In oktaedrischen Silyl-Komplexen sind *cis*-ständige CO-Liganden stets zum Silylrest *hin* gebogen<sup>15)</sup>. So finden sich z.B. beim *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sup>16,17)</sup> und (CO)<sub>4</sub>FeSiCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>15)</sup> oder beim *trans*-(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)-MnSiMe<sub>3</sub><sup>18)</sup> Si–M–C(*cis* CO)-Winkel bis zu 79°.

Tab. 2. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **3d**

Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	0.80832(7)	0.09801(6)	0.23167(5)
P1	0.6350(1)	0.1827(1)	0.17355(9)
P2	0.6918(1)	-0.0688(1)	0.20847(9)
Si	1.0098(1)	0.0166(1)	0.2648(1)
C1	0.5011(5)	0.0737(5)	0.1501(3)
C2	0.5606(5)	-0.0393(4)	0.1212(3)
C3	0.7915(5)	0.1178(5)	0.3540(4)
O1	0.7879(4)	0.1339(4)	0.4342(3)
C4	0.9082(6)	0.2193(5)	0.2137(4)
O2	0.9760(4)	0.2998(4)	0.1978(3)
C5	1.0190(6)	-0.1323(7)	0.3107(6)
C6	1.1141(7)	0.1030(8)	0.3545(6)
C7	1.1124(6)	0.0115(6)	0.1590(5)
C10	0.6473(5)	0.2541(4)	0.0591(3)
C11	0.5528(6)	0.3231(5)	0.0240(4)
C12	0.5647(7)	0.3758(5)	-0.0633(5)
C13	0.6706(8)	0.3588(6)	-0.1147(4)
C14	0.7630(7)	0.2902(6)	-0.0814(4)
C15	0.7527(6)	0.2382(5)	0.0039(4)
C20	0.5611(6)	0.2941(5)	0.2443(4)
C21	0.4293(6)	0.3008(6)	0.2492(5)
C22	0.3766(8)	0.3883(7)	0.3020(6)
C23	0.4551(11)	0.4673(6)	0.3505(6)
C24	0.5852(9)	0.4634(6)	0.3480(5)
C25	0.6386(6)	0.3755(5)	0.2951(4)
C30	0.7552(5)	-0.1977(5)	0.1520(4)
C31	0.8139(6)	-0.1854(5)	0.0664(4)
C32	0.8582(7)	-0.2817(7)	0.0195(5)
C33	0.8472(7)	-0.3877(6)	0.0570(6)
C34	0.7898(7)	-0.4006(6)	0.1404(6)
C35	0.7439(6)	-0.3067(5)	0.1876(4)
C40	0.6062(5)	-0.1289(4)	0.3085(3)
C41	0.4757(6)	-0.1579(5)	0.3053(4)
C42	0.4154(6)	-0.1988(6)	0.3840(5)
C43	0.4861(7)	-0.2140(6)	0.4644(5)
C44	0.6138(7)	-0.1874(6)	0.4703(4)
C45	0.6741(6)	-0.1445(6)	0.3930(4)
O80	1.045(2)	0.535(1)	0.405(1)
O81	1.109(2)	0.454(2)	0.463(2)
O82	0.941(2)	0.559(2)	0.425(2)
O83	1.090(2)	0.567(1)	0.318(1)
H	0.817(5)	0.052(4)	0.131(3)

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

Fe-P1	221.9(2)	P1-C20	182.6(5)
Fe-P2	222.2(2)	P2-C2	184.4(5)
Fe-Si	236.0(2)	P2-C30	183.1(5)
Fe-H	152(5)	P2-C40	183.5(5)
Fe-C3	175.8(6)	Si-C5	185.1(8)
Fe-C4	172.4(6)	Si-C6	186.3(8)
P1-C1	183.4(5)	Si-C7	187.6(7)
P1-C10	184.1(5)		
P1-Fe-P2	85.95(5)	C3-Fe-C4	98.4(3)
P1-Fe-Si	168.80(6)	C3-Fe-H	167(2)
P1-Fe-C3	101.3(2)	Fe-P1-C1	110.1(2)
P1-Fe-C4	92.4(2)	Fe-P1-C10	117.8(2)
P1-Fe-H	84(2)	Fe-P1-C20	119.6(2)
P2-Fe-Si	97.16(6)	Fe-P2-C2	106.1(2)
P2-Fe-C3	99.2(2)	Fe-P2-C30	122.8(2)
P2-Fe-C4	162.3(2)	Fe-P2-C40	118.2(2)
P2-Fe-H	69(2)	P1-C1-C2	107.1(3)
Si-Fe-C3	88.8(2)	P2-C2-C1	108.7(3)
Si-Fe-C4	81.4(2)	Fe-Si-C5	121.2(2)
Si-Fe-H	87(2)	Fe-Si-C6	113.3(3)
C4-Fe-H	94(2)	Fe-Si-C7	112.6(2)

Der Fe–Si-Abstand in 3d [236.0(2)pm] ist deutlich kürzer als in *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>16</sup> [245.6(2)pm] und (CO)<sub>4</sub>FeSiPh<sub>2</sub>–C≡Et–C≡Et–SiPh<sub>2</sub><sup>17</sup> [240.5(3), 241.8(2)pm] [(CO)<sub>4</sub>FeSiCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>15</sup> ist in diesem Zusammenhang nicht vergleichbar, da die Chlorsubstituenten den Bindungsradius des Siliciums verkleinern<sup>19</sup>]. Die Verkürzung von Fe–Si in 3d ist hauptsächlich auf den *trans*-ständigen Phosphan-Liganden zurückzuführen. So findet man auch zwischen (CO)<sub>5</sub>MnSiMe<sub>3</sub><sup>20</sup> und *trans*-(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)MnSiMe<sub>3</sub><sup>18</sup> eine Mn–Si-Abstands differenz von 4.4 pm. Während der Phosphan-Ligand die *trans*-ständige Fe–Si-Bindung verkürzt, wird der Fe–P-Abstand durch den *trans*-ständigen Silylrest nicht beeinflusst: Fe–P1 und Fe–P2 sind gleich lang.

Die Position des Hydrid-Liganden (H) konnte durch eine Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und verfeinert werden. Auffällig ist seine unsymmetrische Lage: H nähert sich P2 bis auf 219(5) pm, der Winkel P2–Fe–H beträgt nur 69°. Deswegen auf eine beginnende P–H-Wechselwirkung zu schließen, scheint uns voreilig zu sein, da diese Position von H auch aus der sehr stark verzerrten Geometrie des Komplexes resultieren könnte. Wir können aber eine solche Wechselwirkung auch nicht ausschließen. Eine Si–H-Wechselwirkung, wie sie bei Komplexen CpL<sub>2</sub>Mn(H)SiR<sub>3</sub> zu beobachten ist<sup>21</sup>, findet sich aber bei 3d eindeutig nicht.

### NMR-spektroskopische Untersuchungen an 3

In Lösung sind die Komplexe 3 dynamisch und täuschen so eine höhere Symmetrie vor als durch Röntgenstrukturanalyse bei 3d gefunden wurde. Obwohl die beiden Phosphoratome chemisch nicht äquivalent sind, findet man im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nur ein Singulett für die Phosphoratome (im off-resonance-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein

Dublett) und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Triplet für den Hydrid-Liganden (Tab. 1). Für die beiden CO-Liganden wird im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Triplet, mit sehr kleiner P, Fe, C-Kopplungskonstante, beobachtet (Tab. 4).

Tab. 4. Ausgewählte <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Komplexe 3  
(Raumtemp., [D<sub>6</sub>]Benzol, rel. int. TMS)

	δ(CO)	δ(PCH <sub>2</sub> )	δ(SiCH <sub>3</sub> )
3c	215.5 (t, 6 Hz)	31.4 (t, 22 Hz)	14.8 (s)
3d	217.4 <sup>a)</sup>	31.7 (t, 23 Hz)	9.7 (s)
3e <sup>b)</sup>	215.9 (t, 5 Hz)	31.5 (t, 23 Hz)	—
3g	217.2 (t, 4 Hz)	31.6 (t, 23 Hz)	8.1 (s)

<sup>a)</sup> J(PC) nicht mehr aufgelöst (< 4 Hz). — <sup>b)</sup> (OCH<sub>2</sub>) δ = 57.7, CH<sub>3</sub> 18.4 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Die scheinbare Äquivalenz der beiden Phosphoratome führt im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 3e<sup>22</sup> zur Aufspaltung des Si-Signals in ein Triplet [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ = 5.8, <sup>2</sup>J(PFeSi) 7.3 Hz]. Der Hydrid-Ligand koppelt nur sehr schwach mit dem Silicium-Atom, was im <sup>1</sup>H-NMR-gekoppelten <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nur zu einem breiten, nicht mehr aufgelösten Signal führt. <sup>2</sup>J(SiFeH) ist also kleiner als ca. 4 Hz und damit für Hydrido-Silyl-Komplexe ungewöhnlich gering (vgl. Lit.<sup>21</sup>). Beim Abkühlen einer CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von 3e<sup>22</sup> verbreitert sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das mittlere Signal des Hydrid-Triplets ab –20°C zunehmend. Da bei –80°C kein gut aufgelöstes Spektrum mehr erhalten wurde, konnten wir das Tieftemperatur-Spektrum, bei dem das Hydrid-Signal als Doppel-Dublett auftreten sollte, nicht beobachten. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 3e spaltet bei –80°C sowohl das Carbonyl-Signal (intensivste Signale bei 216.2 und 214.6 ppm) als auch das Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppen des dppe-Liganden (33.8 und 27.7 ppm) in jeweils zwei Signalgruppen auf. Obwohl auch dieses Tieftemperatur-Spektrum nicht gut aufgelöst ist, können wir doch davon ausgehen, daß im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei –80°C die Koaleszenztemperatur unterschritten wurde. Dagegen erscheint im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 3e für die beiden Phosphoratome auch bei –80°C nur ein gemitteltes Signal.

Dynamisches Verhalten von sechsfach koordinierten Silyl-Komplexen der Eisengruppe wurde erstmals bei Komplexen des Typs (CO)<sub>4</sub>M(SiMe<sub>3</sub>–<sub>n</sub>Cl<sub>n</sub>)<sub>2</sub> (M = Fe, Ru, Os; n = 0–3), ebenso für analoge Ge-, Sn- und Pb-Derivate beschrieben<sup>23</sup>. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vieler dieser Komplexe findet sich bei Raumtemperatur nur ein Signal für die vier CO-Liganden, die also einem raschen Austausch unterliegen. Es wurde ein nichtdissoziativer Mechanismus vorgeschlagen, bei dem *cis*- und *trans*-Isomere ineinander umgewandelt werden. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß hängt sowohl vom Zentralmetall als auch von der Art der Silyl-Substituenten ab<sup>23</sup>. Aber auch die übrigen Liganden beeinflussen das dynamische Verhalten der Komplexe: während *cis*-(CO)<sub>4</sub>Fe(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei Raumtemperatur dynamisch ist<sup>23</sup>, fanden wir für *mer*-(CO)<sub>3</sub>(Pn-Bu<sub>3</sub>)Fe(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine statische Struktur in Lösung. In Hydrido-Silyl-Kom-

plexen scheint die Aktivierungsenergie deutlich kleiner zu sein: Im Gegensatz zu *mer*-(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(R)SiR<sub>3</sub>, R = SiR<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>, zeigen alle von uns untersuchten Komplexe *mer*-(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe(H)SiR<sub>3</sub> im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum unter gleichen Meßbedingungen nur ein gemitteltes Signal für die Carbonyl-Liganden. Dieser Trend setzt sich bei **3** fort, bei denen auch die Anwesenheit des Chelat-Liganden nicht zum „Einfrieren“ der Struktur führt. Das dynamische Verhalten von Hydrid-Komplexen mit sechsfach koordiniertem Zentralatom ist ausführlich untersucht<sup>24)</sup>. Die Liganden-austausch-Reaktion in derartigen Komplexen verläuft unter Deformation des Koordinations-Polyeders und intramolekularer Wanderung des Hydrid-Liganden. Die stark verzerrte Molekülstruktur von **3d** im festem Zustand ist ein starker Hinweis, daß das dynamische Verhalten von **3** mit einem analogen Mechanismus erklärt werden kann. Bemerkenswert ist, daß die Koaleszenztemperatur für **3** deutlich niedriger ist als für *cis*-(CO)<sub>2</sub>(dppe)FeH<sub>2</sub><sup>8)</sup>, die Kombination eines Hydrid- mit einem Silyl-Liganden also offensichtlich die Liganden-austausch-Reaktion begünstigt. Dies deutet darauf hin, daß Si – H-Wechselwirkungen, die aufgrund der Molekülstruktur von **3d** für den Grundzustand ausgeschlossen werden können, zumindest im Übergangszustand eine wichtige Rolle spielen könnten.

### Bissilyl-Komplexe (CO)<sub>2</sub>(dppe)Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Setzt man (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe photochemisch mit einem Überschuß an HSiMeCl<sub>2</sub> in Benzol um und verfolgt den Reaktionsverlauf <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch, beobachtet man bereits nach kurzer Zeit das Auftreten des Signals für **3b** bei δ(P) = 87.6, zusätzlich aber ein Singulett bei 71.5 ppm und die vier Linien eines AB-Systems mit Schwerpunkt bei 60.9 ppm (Abb. 2).

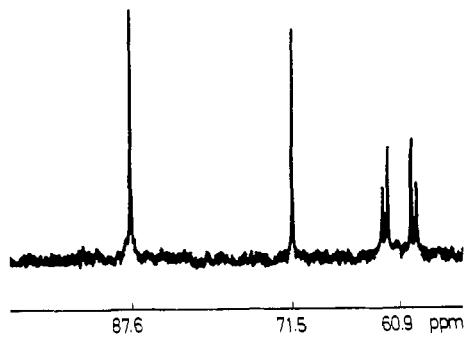
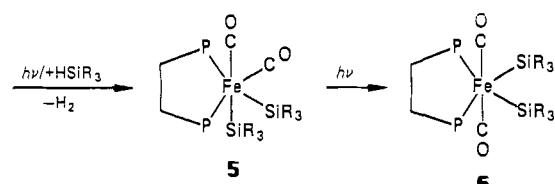
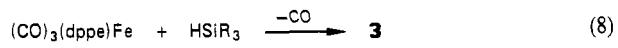


Abb. 2. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der photochemischen Umsetzung von (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe mit HSiMeCl<sub>2</sub> (siehe Text)

Bei längerem Bestrahlen gewinnen zunächst die Signale bei 71.5 und 60.9 ppm solange an Intensität, bis alles **3b** verbraucht ist, dann verschwindet das AB-System, so daß schließlich nur noch das Singulett bei 71.5 ppm zu beobachten ist. Das Auftreten nur einer ν(CO)-Bande im IR-Spektrum der isolierten Verbindung beweist, daß es sich bei dem Endprodukt um **6b** handelt (Tab. 1). Die Reaktion nimmt den gleichen Verlauf, wenn man isoliertes **3b** einsetzt.

Alle Versuche, den zweiten neu entstandenen phosphorhaltigen Komplex (mit AB-System im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum)



von **6b** abzutrennen oder frei von **6b** darzustellen, waren bisher erfolglos. Wegen des AB-Systems im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (nicht-äquivalente Phosphoratome!), wegen der Hochfeldverschiebung des <sup>31</sup>P-Signals relativ zu **3b**, die typisch für den Übergang von Hydrido-Silyl- zu entsprechenden Bissilyl-Komplexen ist<sup>7)</sup>, und wegen des Auftretens mindestens zweier zusätzlicher Banden im ν(CO)-Bereich des IR-Spektrums [teilweise Überlagerung mit ν(CO) von **6b**] sind wir der Ansicht, daß Verbindung **5b** vorliegt. Dieser Komplex, bei dem nur einer der beiden Silyl-Reste *trans* zu P ist, isomerisiert offensichtlich photochemisch zu **6b**. Eine Rückreaktion von **6b** zu **5b** haben wir auch beim Erhitzen von Lösungen von **6b** nicht beobachtet.

Da, wie schon mehrfach erwähnt, bei der photochemischen Umsetzung von Eisencarbonyl-Derivaten mit Chlorosilanen auch FeCl-Gruppen-haltige, schwerlösliche Niederschläge gebildet werden, ist die Ausbeute an **3b** nicht sehr hoch (ca. 30%). Aus diesem Grund wird das SiCl<sub>3</sub>-Derivat **6a** besser nach Gl. 9 dargestellt, wenn auch bei der Bestrahlung von (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe (bzw. von **3a**) mit HSiCl<sub>3</sub> ein Reaktionsverlauf nach Gl. 8 spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Dppe-substituierte Bissilyl-Komplexe **5** oder **6** mit anderen Silyl-Liganden als SiCl<sub>3</sub> oder SiMeCl<sub>2</sub> konnten wir nicht erhalten. Wie schon bei der Darstellung von **2** aus **1** ist nur mit diesen beiden Silylresten die Elektronendichte am Metallatom in **3** niedrig genug, um den Austausch des Hydrid-Liganden gegen einen zweiten Silylrest zu erlauben.

Ein analoger Ru-Komplex, (CO)<sub>2</sub>(dppe)Ru(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, war schon früher durch CO/Phosphan-Austausch, ausgehend von (CO)<sub>4</sub>Ru(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dargestellt worden<sup>25)</sup>. Diese Methode läßt sich auch auf die Eisen-Verbindung **6a** übertragen (Gl. 9), die so in hoher Ausbeute leicht zugänglich ist. Bei der Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit dppe im Verhältnis 1:1 läßt sich intermediär **2a** nachweisen, welches zu **6a** weiterreagiert. Isoliertes **2a** reagiert beim Erhitzen oder bei UV-Bestrahlung auch ohne Zugabe von dppe zu **6a**. Wie bei der Darstellung von **3a** aus **1a** wird dabei aus dem zunächst verbrückenden dppe-Liganden ein Chelat-Ligand an einem der beiden Eisenatome, aus dem zweiten Metallkomplex-Fragment entsteht ein unlöslicher Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Beim Erhitzen von **2a** beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur die Bildung von **6a**, beim Bestrahen von **2a** finden sich sowohl **5a** als auch **6a**.



Wie bereits bei der Darstellung von **2b** aus  $(CO)_4Fe(SiMeCl_2)_2$  und dppe erwähnt, finden bei dieser Umsetzung in erheblichem Ausmaß Nebenreaktionen statt. Obwohl **6b** auch nach Gl. (9) gebildet wird, ist aus diesem Grund für die Synthese von **6b** Reaktion nach Gl. (8) besser geeignet.

Die Bissilyl-Komplexe **6a** und **6b** sind sehr unempfindliche, nahezu farblose Feststoffe. Ihre hohe Stabilität und geringe Reaktivität röhrt vermutlich davon, daß beide Silyl-Liganden *trans*-ständig zu Phosphoratomen sind. Diese Gruppierung scheint besonders vorteilhaft zu sein. Die Geometrie der Komplexe **6** geht eindeutig aus ihren IR-Spektren hervor (Tab. 1): Das Auftreten nur einer  $\nu(CO)$ -Bande beweist die *trans*-Anordnung der beiden Carbonyl-Liganden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden, Frau R. Schedl für die Durchführung der DTA-Messungen, den Herren Dr. H. G. Alt, Bayreuth, und Dr. W. Buchner für NMR-Untersuchungen und Fräulein U. Hoffmann für tatkräftige Mithilfe.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die eingesetzten Halogensilane waren mit Chinolin versetzt und unter Stickstoff destilliert.

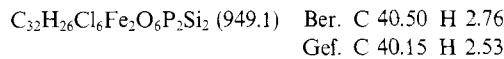
**Photochemische Arbeiten:** Gekühlte Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 der Fa. Heraeus. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, Thermal Analyser der Fa. DuPont. — IR Spektren: Gerät 283 Perkin-Elmer, CaF<sub>2</sub>-Küvetten. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T60. — <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Bruker WH90 bzw. Jeol FX90Q. — <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Geräte Bruker WM200 bzw. Jeol FX90Q.

**Photochemische Umsetzung von  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  mit  $HSiR_3$ :** Eine Suspension von 2.20 g (3.0 mmol)  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  in 250 ml Methylenbenzol wird mit 10–15 mmol Silan versetzt und unter Wasserkühlung in einer Bestrahlungsapparatur mit UV-Licht bestrahlt. Die Komplexe **1** fallen während der Bestrahlung aus.

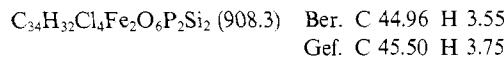
Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt und abgebrochen, wenn die  $\nu(CO)$ -Banden des Edukts fast vollständig verschwunden sind (2–5 h). Nach Abfiltrieren von bereits ausgefallenem **1** wird die Lösung auf etwa die Hälfte eingeeignet. Bei –20°C fällt weiteres **1** aus. Die vereinigten Niederschläge werden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether bei –20°C umkristallisiert. Für die isolierten Verbindungen **1a**–**c** werden keine scharfen Schmelzpunkte beobachtet, da beim Schmelzen bereits Umwandlung zu **3a**–**c** erfolgt.

Zur Darstellung der zweikernigen Tetrasilyl-Komplexe **2** werden 735 mg (1.0 mmol)  $[(CO)_4Fe]_2dppe$  und ca. 20 mmol Silan in 150 ml Benzol gelöst und wie oben bestrahlt. Nach Filtrieren werden die flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird erst mit heißem Heptan extrahiert, dann aus Toluol umkristallisiert.

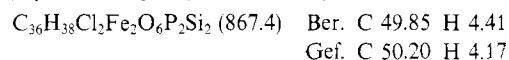
**$\mu$ -[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[tricarbonylhydrido(trichlorsilyl)eisen] (**1a**):** Ausb. 1.28 g (45%).



**$\mu$ -[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[tricarbonyl(dichloromethylsilyl)hydrido-eisen] (**1b**):** Ausb. 1.63 g (60%).

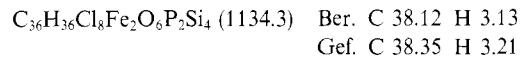


**$\mu$ -[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[tricarbonyl(chlormethylsilyl)hydrido-eisen] (**1c**):** Ausb. 2.21 g (85%).



**$\mu$ -[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[tricarbonylbis(trichlorsilyl)eisen] (**2a**):** Der Rückstand wird IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit unabhängig dargestellten Verbindungen lassen sich **2a**, das nur in geringer Menge enthalten ist, **5a** und **6a** zuordnen.

**$\mu$ -[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[tricarbonylbis(dichloromethylsilyl)eisen] (**2b**):** Ausb. 320 mg (28%). Kein scharfer Schmelzpunkt, da beim Erwärmen Weiterraktion erfolgt.



### Thermische Umsetzung von $(CO)_4Fe(SiR_3)_2$ mit dppe

a) Eine Lösung von 870 mg (2.0 mmol)  $(CO)_4Fe(SiCl_3)_2$ <sup>5)</sup> und 400 mg (1.0 mmol) dppe (genaue Einhaltung der Stöchiometrie ist sehr wichtig) in 20 ml Toluol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleibende Rückstand wird wie oben aufgearbeitet. **2a** kann nur 90–95% angereichert werden, da sich bei der Aufarbeitung und beim Umkristallisieren teilweise **6a** bildet, welches nicht vollständig von **2a** abgetrennt werden kann. Ausb. ca. 1.1 g (90%).

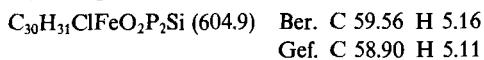
b) Eine Lösung von  $(CO)_4Fe(SiMeCl_2)_2$ <sup>3)</sup> und einem ca. 3fachen Überschuß an dppe in Benzol wird 3 d bei 60°C gerührt und dabei laufend IR-spektroskopisch überwacht. Nach Abfiltrieren eines unlöslichen Niederschlags werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Banden bzw. Signale lassen sich im Vergleich mit unabhängig dargestellten Verbindungen  $(CO)_3(dppe)Fe$ ,  $[(CO)_4Fe]_2dppe$ , **2b**, **3b**, **6b** und  $(Cl_2MeSi)_2O$  zuordnen.

**Tricarbonyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]eisen:** In Abänderung der Darstellungsmethode von Cullen und Harbourne<sup>26)</sup> wurde eine Lösung von 6.0 g (15 mmol) dppe und 2.9 g (15 mmol)  $Fe(CO)_5$  in 200 ml Toluol bei 20°C bis zum Verschwinden der IR-Banden von  $Fe(CO)_5$  mit UV-Licht bestrahlt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 50 ml und Abkühlen auf –20°C fällt  $(CO)_3(dppe)Fe$  in Form hellgelber Kristalle aus, die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet werden. Weiteres Einengen der Mutterlauge und Zugabe von etwas Petrolether bewirkt das Ausfallen von weiterem  $(CO)_3(dppe)Fe$ . Ausb. 7.6 g (90%).

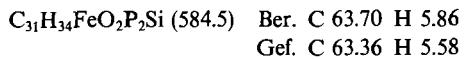
**Tricarbonyl[1,2-bis(methylphenylphosphino)ethan]eisen:** Eine Lösung von 2.3 g (8.3 mmol) 1,2-Bis(methylphenylphosphino)ethan (mppe) und 1.6 g (8.3 mmol)  $Fe(CO)_5$  in Toluol wird bei 20°C mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlung wird solange fortgesetzt (ca. 24 h), bis die Konzentration des intermediär entstehenden  $[(CO)_4Fe]_2mppe$  stark abgenommen hat [ $\nu(CO)$ : 2044s, 1973m, 1936vs]. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das verbleibende braune Öl mit wenig Petrolether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.95 g (85%). — IR:  $\nu(CO)$  1984 cm<sup>–1</sup> vs, 1914 s, 1892 vs. — <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 80.30, 79.90 (ca. gleiche Intensität; mppe wurde als Diastereomer-Gemisch eingesetzt).

**Photochemische Umsetzung von  $(CO)_3(dppe)Fe$  mit  $HSiR_3$ :** Eine Lösung von 3–4 mmol  $(CO)_3(dppe)Fe$  in 200 ml Toluol wird mit einem ca. 5fachen Überschuß an Silan versetzt und bei –5°C in einer Bestrahlungsapparatur mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlung wird abgebrochen (nach 5–10 h), wenn die  $\nu(CO)$ -Banden des Edukts im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches nahezu verschwunden sind. Anschließend wird über Celite filtriert, i. Vak. auf ca. 20 ml eingeeignet und mit ca. 100 ml Petrolether versetzt. Beim Abkühlen auf –20° fallen die Komplexe **3** aus.

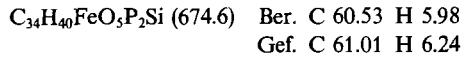
[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonyl(chlormethylsilyl)hydrideisen (**3c**): Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether; Ausb. 45%, Schmp. 146–148°C.



[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylhydrido(trimethylsilyl)eisen (**3d**): Umkristallisieren aus heißem Methylcyclohexan; Ausb. 80%, Schmp. 94–96°C (Zers.)

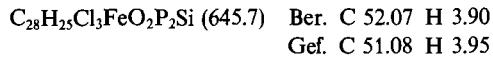


[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylhydrido(triethoxysilyl)eisen (**3e**): Umkristallisieren aus heißem Methylcyclohexan; Ausb. 80%, Schmp. 116–118°C (Zers.)

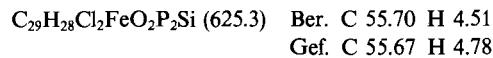


[1,2-Bis(methylphenylphosphino)ethan]dicarbonylhydrido(trimethylsilyl)eisen (**4**): Darstellung analog **3c–e**. Man erhält ein braunes Öl (ca. 90% Ausb.), das IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht wird (s. Tab. 1). **4** fällt als Gemisch etwa gleicher Anteile zweier Isomerer an, welches laut <sup>31</sup>P-Spektrum zu ca. 5% mit anderen Phosphor-haltigen Verbindungen verunreinigt ist (mppe wurde als Diastereomeren-Gemisch eingesetzt). Durch mehrmaliges Ausfällen aus Petrolether bei –20°C lässt sich das Isomere mit δ(FeH)= –10.8 als schwerer löslicher Anteil anreichern.

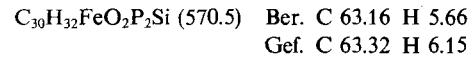
[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylhydrido(trichlorsilyl)eisen (**3a**): Eine Lösung von 950 mg (1.0 mmol) **1a** in 15 ml Toluol wird 17 h auf 115°C erhitzt. Nach Abkühlen wird von einem hellgelben Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Mehrmaliges Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether gibt 387 mg (60%, bez. auf dppe) **3a** als fast farblosen Feststoff. Schmp. 225–229°C (Zers.)



[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonyl(dichlormethylsilyl)hydrideisen (**3b**): Zu einer Lösung von 846 mg (CO)<sub>4</sub>Fe(H)-SiMeCl<sub>2</sub><sup>3)</sup> (3.0 mmol) in 25 ml Benzol werden 1.2 g (3.0 mmol) dppe in mehreren Portionen gegeben. Es wird bei Raumtemp. gerührt und dabei ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach ca. 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der braune Rückstand wird mit 10 ml Petrolether extrahiert, um Reste dppe und (CO)<sub>4</sub>Fe(H)-SiMeCl<sub>2</sub> zu entfernen. Durch zweimaliges Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether wird (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe abgetrennt, welches zu etwa 20% als Nebenprodukt entsteht und leicht löslich ist. Nach Trocknen erhält man 1.03 g **3b** (55%), Schmp. 217–219°C.



[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonyl(dimethylsilyl)hydrideisen (**3f**): Eine Lösung von 1.2 g (2.0 mmol) **3c** in 50 ml Et<sub>2</sub>O wird auf –15°C gekühlt und mit 76 mg (2.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Nach 20 min lässt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt noch 2 h weiter. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat auf 10 ml eingeeengt und auf –20°C gekühlt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird aus heißem Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.74 g (65%), Schmp. 115–117°C (Zers.)



[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylhydrido(triethoxysilyl)eisen (**3e**): Eine Lösung von 1.17 g (2.0 mmol) **3d** in 20 ml

Benzol wird mit 1.64 g (10 mmol) HSi(OEt)<sub>3</sub> versetzt und 13 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem verbleibenden hellbraunen Feststoff werden Reste von HSi(OEt)<sub>3</sub> durch Extraktion mit wenig Petrolether entfernt. Durch Umkristallisieren aus heißem Methylcyclohexan erhält man 1.01 g **3e** (75%).

Das Dimethylphenylsilyl-Derivat **3g** wurde auf gleiche Weise dargestellt, aber nur spektroskopisch identifiziert.

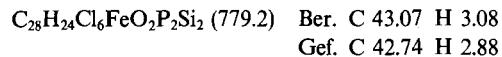
#### Röntgenstrukturanalyse von **3d**<sup>27)</sup>

Zellparameter: Triklin, *a* = 1034.4(3), *b* = 1149.6(4), *c* = 1415.7(6) pm,  $\alpha$  = 91.42(3),  $\beta$  = 92.56(3),  $\gamma$  = 92.91(3); *V* = 1679 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*ī (Z = 2), *d*<sub>ber.</sub> = 1.16 g/cm<sup>3</sup>, *F*(000) = 612.

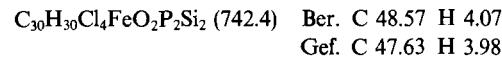
Datensammlung: Die Zellkonstanten werden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkel aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Kristallgröße ca. 0.3 × 0.3 × 0.3 mm. Messung der Reflexintensitäten im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 48° erfolgte auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω-scan-Methode ( $\Delta\omega$  = 0.9°). Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptions-Korrektur ( $\mu$  = 6.2 cm<sup>–1</sup>) wurden 5132 unabhängige Strukturfaktoren erhalten.

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode. Wasserstoffatome wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert (darunter auch der Hydrid-Ligand), teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Die Atomparameter (anisotrope Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome; Hydrid-Ligand H isotrop; übrige Wasserstoffatome nicht verfeinert) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. *R* = 0.075, *R*<sub>w</sub> = 0.067 unter Einschluß aller Strukturfaktoren [1/w = σ(*F*<sub>o</sub>) + 0.000004 *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>]. Tab. 2 enthält die abschließenden Atomkoordinaten, Tab. 3 ausgewählte Abstände und Winkel. C80–C83 sind die Atomlagen eines fehlgeordneten Toluol-Moleküls (krist. *i*-Symmetrie).

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylbis(trichlorsilyl)eisen (**6a**): Eine Lösung von 0.87 g (2.0 mmol) (CO)<sub>4</sub>Fe(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3)</sup> und 0.84 g (2.1 mmol) dppe in 20 ml Toluol wird im geschlossenen Schlenkrohr 16 h auf 110–120°C erhitzt. Nach Filtrieren der warmen Lösung und Einengen auf 15 ml fällt **6a** teilweise aus. Durch weiteres Einengen und Abkühlen der Lösung kann die Ausb. an **6a** erhöht werden. Ausgefallenes **6a** wird mit Petrolether gewaschen, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Farbloses Pulver, Ausb. 1.33 g (85%), Schmp. 257°C.



[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]dicarbonylbis(dichlormethylsilyl)eisen (**6b**): Eine Lösung von 515 mg (1.0 mmol) (CO)<sub>3</sub>(dppe)Fe und 2.30 g (20 mmol) HSiMeCl<sub>2</sub> in 150 ml Benzol wird unter kräftigem Rühren 20 h (bis zum Ende der Gasentwicklung) mit UV-Licht bestrahlt. Nach Filtrieren werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das verbleibende blaßgelbe Pulver wird erst aus Toluol, dann aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert und anschließend getrocknet. Ausb. 250 mg (34%), Schmp. 143°C.



#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 106905-99-1 / **1b:** 106906-00-7 / **1c:** 106906-01-8 / **2a:** 106928-97-6 / **2b:** 106906-02-9 / **3a:** 106906-03-0 / **3b:** 106906-04-1 / **3c:** 106906-05-2 / **3d:** 106906-06-3 / **3e:** 106906-07-4 / **3f:** 106906-08-5 / **3g:** 106906-09-6 / **4:** 106906-10-9 / **6a:** 106906-11-0 / **6b:** 106906-12-1 / [(CO)<sub>4</sub>Fe]<sub>2</sub>dppe: 14977-13-0 / (CO)(dppe)Fe: 14881-58-4 / (CO)<sub>3</sub>(mppe)Fe: 106906-13-2 / (CO)<sub>3</sub>Fe(H)SiMeCl<sub>2</sub>: 97374-34-0

- <sup>1)</sup> 17. Mitteilung: E. Kunz, J. Müller, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) C11.
- <sup>2)</sup> W. Jetz, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 4.
- <sup>3)</sup> G. Schmid, E. Welz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 929.
- <sup>4)</sup> R. Krentz, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2976.
- <sup>5)</sup> R. K. Pomeroy, K. S. Wijesekera, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3729.
- <sup>6)</sup> U. Schubert, G. Kraft, C. Kalbas, *Transition Met. Chem.* **9** (1984) 161.
- <sup>7)</sup> M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **11** (1986) 268.
- <sup>8)</sup> U. Schubert, M. Knorr, unveröffentlicht.
- <sup>9)</sup> D. K. Liu, G. G. Brinkley, M. S. Wrigthon, *Organometallics* **3** (1984) 1449.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> G. Bellachioma, G. Cardaci, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3232. —  
<sup>10b)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (3.4.1987): Die wirkliche Verbindung  $(CO)_2(dppe)Fe(H)SiPh_3$  konnte von uns inzwischen nach Gl. (7) durch Reaktion von **3d** mit  $HSiPh_3$  dargestellt werden.
- <sup>11)</sup> W. Jetz, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1647.
- <sup>12)</sup> U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.*, im Druck.
- <sup>13)</sup> M. D. Curtis, J. Greene, W. M. Butler, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 371.
- <sup>14)</sup> C. E. Johnson, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6531.
- <sup>15)</sup> U. Schubert, A. Rengstl, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 323, und die dort zitierte Literatur.
- <sup>16)</sup> L. Vancea, M. J. Bennett, C. E. Jones, R. A. Smith, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 897.
- <sup>17)</sup> F. H. Carré, J. J. E. Moreau, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3099.
- <sup>18)</sup> M. C. Couldwell, J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 714.
- <sup>19)</sup> U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519** (1984) 96.
- <sup>20)</sup> M. C. Couldwell, J. Simpson, W. T. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 323.
- <sup>21)</sup> U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 303.
- <sup>22)</sup> Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **3e** wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. G. Alt, Univ. Bayreuth, durchgeführt (Jeol FX90Q).
- <sup>23)</sup> L. Vancea, R. K. Pomeroy, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1407.
- <sup>24)</sup> P. Meakin, E. Muettterties, F. N. Tebbe, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4701; P. Meakin, E. L. Muettterties, J. P. Jesson, *ibid.* **95** (1973) 75.
- <sup>25)</sup> R. K. Pomeroy, K. S. Wijesekera, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 206.
- <sup>26)</sup> W. R. Cullen, D. A. Harbourne, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3371.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52211, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[319/86]