

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 35^[◇]
 Metallo-silanole und Metallo-siloxane, 9^[◇◇]

Synthese des diastereomerenreinen Ferrio-silanols (RS,SR)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)(OH) und Struktur von (RR,SS)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)Cl[☆]

Wolfgang Malisch^{a*}, Michael Neumayer^a, Oliver Fey^a, Waldemar Adam^b und Rosemarie Schuhmann^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
 Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany
 Telefax: (internat.) +49(0)931/888-4605

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^b,
 Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Received May 8, 1995

Key Words: Ligand exchange at silicon / Silicon iron complexes / Oxofunctionalization / Metallo silanols /
 Diastereoselective synthesis

**Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, 35^[◇]. – Metallo Silanols and Metallo Siloxanes, 9^[◇◇]. –
 Synthesis of the Diastereomerically Pure Ferrio Silanol (RS,SR)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)(OH) and Structure of (RR,SS)-
 Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)Cl[☆]**

Irradiation of the ferrio chlorosilane Cp(OC)₂Fe–Si(Me)–(Ph)Cl (**1**) in the presence of Ph₃P leads to Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)Cl (**2**) which is formed as a mixture of diastereomers separated by crystallization. Pure (RR,SS)-**2** is converted highly stereoselectively into (RR,SS)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)H (**3**) with LiAlH₄, and further with dimeth-

yldioxirane into (RS,SR)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)(OH) (**4**). This ferrio silanol diastereomer is alternatively obtained by Cl/OH exchange with KOH from **2**. Diastereomerically pure (RR,SS)-**2** is characterized by a single-crystal structure analysis.

Optisch aktive Organometallverbindungen, insbesondere pseudotetraedrische Komplexe Cp(OC)(Ph₃P)Fe–R mit Eisen als Chiralitätszentrum waren bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen^[1,2]. Allerdings beschränkte sich deren synthetische Nutzung bislang ausschließlich auf Systeme mit einem σ-gebundenen Kohlenstoff-Liganden^[2,3]. Im Vergleich dazu fanden entsprechende Silyl-Eisen-Komplexe so gut wie keine Beachtung. Dies trifft auch für diastereomere Systeme mit stereogenem Silicium-Fragment zu^[4].

Unlängst wurde aufgezeigt, daß durch Reaktion von Ferrio-hydridosilanen mit Dimethyldioxiran in einfacher Weise die korrespondierenden Ferrio-silanole zugänglich sind, was auch für Vertreter mit dem chiralen Eisen-Fragment Cp(OC)(Ph₃P)Fe gilt^[5]. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir nun erstmals eine solche Oxofunktionalisierung an dem diastereomerenreinen Ferrio-silan Cp(OC)(Ph₃P)Fe–Si(Me)(Ph)(H) durchgeführt, um so ein für hoch stereoselektive Kondensationen mit Organochlorsilanen geeignetes Ferrio-silanol zu erhalten. Außerdem interessierte der stereochemische Ablauf der Bildung des Silanols, vor allem auch im Vergleich zu der von Organosilanolen^[6].

Ergebnisse und Diskussion

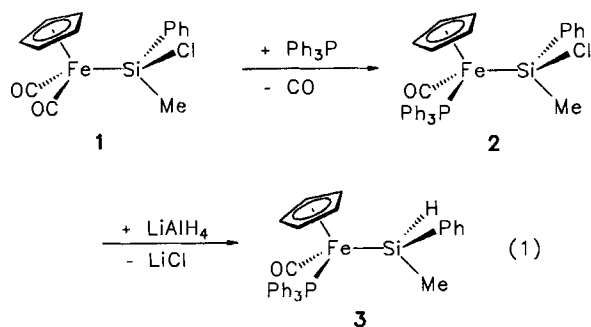
Als Ausgangssystem zur Synthese des Ferrio-hydridosilans **3** diente das Chlor(ferrio)(methyl)(phenyl)silan **1**, das nach dem gängigen Verfahren der heterogenen Metallierung^[7], ausgehend von Me(Ph)SiCl₂ mit Na[Fe(CO)₂Cp] in Toluol, darstellbar ist. **1** liefert nach 61-stündiger Bestrahlung in Gegenwart von Ph₃P in Benzol unter einmaligem CO/Phosphan-Austausch das Ferrio-silan **2** (Schema 1), das über ein stereogenes Eisen- und Silicium-Atom verfügt. **2** fällt als (64:36)-Gemisch der diastereomeren Enantiomerenpaare (RR,SS)/(RS,SR) mit einer Ausbeute von 76% in Form eines gelben, mikrokristallinen Pulvers an. Nach zweimaliger, fraktionierender Kristallisation aus Benzol/Petrolether resultiert mit 16% Ausbeute reines (RR,SS)-**2**^[8], dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist (Abb. 1).

Die weitere Umsetzung von **2** mit LiAlH₄ in Diethylether ergibt innerhalb von 48 h das Ferrio-hydridosilan **3** als gelben Feststoff. Der Wasserstoff/Halogen-Austausch verläuft laut ¹H-NMR-spektroskopischer Kontrolle hochgradig stereoselektiv, was sowohl für (RR,SS)-**2**, als auch für das Diastereomeregemisch von **2** nachgewiesen ist. In Analogie zur Hydrierung metallfreier Organochlorsilane mit LiAlH₄, ist für die Umwandlung von **2** nach **3** Inversion am Silicium-Atom anzunehmen, so daß aus diastereomerenreinem

[◇] 34. Mitteilung: W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1109.

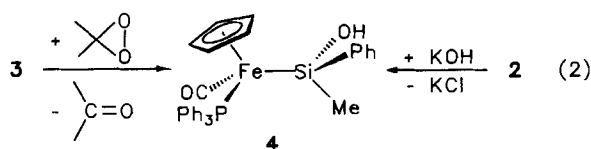
[◇◇] 8. Mitteilung: W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtel, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1251, voranstehend.

Schema 1



2 als Hydrierungs-Produkt ausschließlich (*RR,SS*)-**3**^[8] entsteht. Dieses reagiert mit Dimethyldioxiran in Aceton innerhalb von 5 h stereospezifisch zum Ferrio-silanol (*RS,SR*)-**4** (Schema 2).

Schema 2

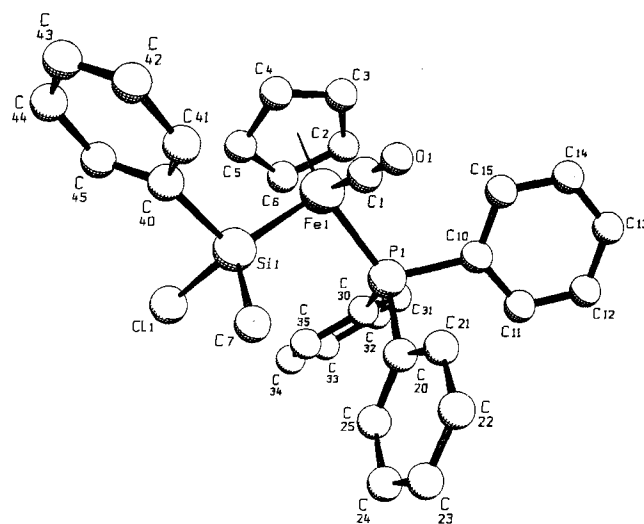


Information bezüglich der Konfiguration am Silicium-Atom von **4** liefert die Umsetzung des Ferrio-chlorsilans **2** mit KOH in H₂O/THF, aus der NMR-spektroskopisch nachweisbar das gleiche Enantiomerenpaar von **4** resultiert wie bei der Dioxiran-Reaktion, nämlich (*RS,SR*). Da davon auszugehen ist, daß die Einführung der Hydroxy-Gruppe am Silicium-Atom mit KOH unter Inversion verläuft^[9], folgt für die Sauerstoff-Insertion in die Si-H-Bindung von **3** ein Ablauf unter Retention, was der Beobachtung am Triorganosilan (+)- α -Naph(Ph)(Me)SiH entspricht^[6]. Das zweite diastereomere Enantiomerenpaar von **4**, (*RR,SS*), läßt sich durch Auftrennung der Diastereomeren von **4** (Verhältnis *RS,SR/RR,SS* = 61:39), erhalten durch Hydrolyse von *rac*-**2** mittels Säulenchromatographie an neutralem Al₂O₃ (Aktivitätsstufe II) bei Verwendung von Toluol/Et₂O (1:1) als Laufmittel, gewinnen. Dabei findet sich das reine Neben-Diastereomer (*RR,SS*)-**4** in der zuerst abgenommenen Fraktion.

Röntgenstrukturanalyse von (*RR,SS*)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**2**)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von diastereomerenreinem Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**2**), das das Ausgangssystem für die hier beschriebenen Austauschprozesse am Silicium-Atom darstellt, ermöglicht die Festlegung der Konfiguration zu (*RR,SS*) [Abb. 1 zeigt das (*S_{Fe}S_{Si}*)-Enantiomer]^[8]. Es belegt außerdem eine verzerrt pseudooktaedrische Koordination am Eisen-Atom, bei der der Winkel P1-Fe1-Si1 zwischen den räumlich anspruchsvollsten Liganden Ph₃P und Si(Me)(Ph)Cl mit 99.20(5)° gegenüber dem Idealwert die stärkste Aufweitung erfährt, während der Winkel Si1-Fe1-Cl1 [86.0(2)°], dem sterischen „Druck“ nachgebend, kleiner ausfällt.

Abb. 1. Molekülstruktur von (*RR,SS*)-Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**2**) im Kristall; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoff-Atome weggelassen^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P1 2.196(1), Fe1-Si1 2.283(1), Fe1-Cl1 1.717(5), Cl1-Si1 2.139(2), Si1-C7 1.852(5), Si1-C40 1.881(5), O1-C1 1.158(6), P1-C10 1.847(3), P1-C20 1.828(5), P1-C30 1.825(5); P1-Fe1-Si1 99.20(5), P1-Fe1-Cl1 93.2(2), Si1-Fe1-Cl1 86.0(2), Fe1-P1-Cl1 114.4(1), Fe1-P1-C20 120.3(2), Fe1-P1-C30 112.8(1), Fe1-Si1-Cl1 112.82(8), Fe1-Si1-C7 122.4(1), Fe1-Si1-C40 111.6(1), Cl1-Si1-C7 101.6(2), Cl1-Si1-C40 102.0(1), C7-Si1-C40 104.1(2), C10-P1-C20 97.8(2), C10-P1-C30 103.0(2), C20-P1-C30 106.2(2); Cp(Z)-Fe1-Si1-C7 177.96, C1-Fe1-P1-C30 -179.02(23), C1-Fe1-Si1-Cl1 168.64(16) [Cp(Z) = Zentroidposition des Cyclopentadienyl-Liganden].

Die Strukturparameter des Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Teils ähneln denen vergleichbarer Komplexe dieses Typs^[1,2,10]. Die Dihedralwinkel C1-Fe1-Si1-Cl1 168.64(16)°, Cp(Z)-Fe1-Si1-C7 177.96° und P1-Fe1-Si1-C40 -169.81(14)° belegen eine nahezu ideale *anti*-Stellung der Liganden am Eisen- und am Silicium-Atom in den Paaren Cp/Me, CO/Cl und R₃P/Ph. Der Fe-Si-Abstand liegt mit 2.283(1) Å um 0.05 Å unter dem theoretischen Wert, was in erster Linie auf der Anwesenheit eines Chlor-Atoms am Silicium-Zentrum beruht^[11]. Der Einfluß des Phosphan-Liganden dürfte demgegenüber wie in vergleichbaren Fällen^[11,12] von untergeordneter Bedeutung sein. Die Abstände der Silicium-gebundenen Liganden Cl und C sind normal, die Entfernung des Metallatoms zu P1 bleibt unterhalb des Wertes der Summe der kovalenten Radien (2.265 Å)^[13]. Die Winkel am Silicium-Atom unter Beteiligung des Metall-Fragments sind deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel, wobei der Winkel Fe1-Si1-C7 [122.4(1)°] den größten Wert besitzt. Der hierdurch angezeigte, hohe Raumbedarf des Metall-Fragments reflektiert sich deutlich in den kleineren Winkelwerten der nichtmetallischen Silicium-Liganden mit dem Minimum für Cl1-Si1-C7 [101.6(2)°]. Analoge Verhältnisse finden sich für die Winkel am Phosphor-Atom.

Weitere hoch-diastereoselektive Reaktionen von Ferrio-chloro- und -hydridosilanen sind Gegenstand zur Zeit laufender Untersuchungen. Deren Ergebnisse werden in Kürze ebenso mitgeteilt, wie die zu diastereomerenreinen Ferrio-

siloxanen führenden Kondensationsreaktionen des Ferrio-silanols **4**.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Arbeitsgeräte waren entsprechend vorbehandelt. Alle Lösungsmittel wurden absolut eingesetzt. – ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AMX 400. Als Standard für ^1H und ^{13}C dienten die Restprotonensignale bzw. ^{13}C -Signale der deuterierten Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P - und ^{29}Si -Spektren wurden gegen H_3PO_4 (85%) bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (ext.) ermittelt. – IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 283. – DTA: Du Pont, Thermal Analysis System.

Ausgangsmaterialien: $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[14]}$, $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiCl}_2^{[15]}$ und Dimethyldioxiran $^{[16]}$ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

1. *Chlor[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](methyl)(phenyl)silan (1):* Zu einer Suspension von 1.80 g (9.00 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in 40 ml Toluol gibt man 5.00 g (26.16 mmol) $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiCl}_2$ und rührt das Reaktionsgemisch 3 d bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Nach Abtrennen von Unlöslichem und Abziehen von Flüchtigem i. Vak. wird der ölige Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und **1** bei -78°C ausgefroren, abfiltriert und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 1.08 g (36%). – Schmp. 74°C . – Hellroter Feststoff. – ^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.82\text{--}7.13$ (m, 5 H, H_5C_6), 3.97 (s, 5 H, H_5C_5), 1.08 (s, 3 H, H_3CSi). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 214.21/214.07$ (s, CO), 145.54 (s, C-1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 132.39/129.07/128.14 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 84.94 (s, C_5H_5), 11.15 (s, CH_3). – ^{29}Si -NMR (79.50 MHz, C_6D_6): $\delta = 76.66$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2008\text{ cm}^{-1}$ (s), 1960 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClFeO}_2\text{Si}$ (332.64): ber. C 50.55, H 3.94; gef. C 50.28, H 3.94.

2. *[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]chlor(methyl)(phenyl)silan (2):* Eine Lösung von 7.20 g (21.7 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ (**1**) und 17.0 g (64.8 mmol) Ph_3P in 200 ml Benzol wird 61 h belichtet (UV-Quarzlampe, 700 W, Hannau). Danach liegen laut ^1H -NMR die Diastereomerenpaare (*RR,SS*) und (*RS,SR*) im Verhältnis 61:39 vor. (Hier und im Folgenden ist das Diastereomerenverhältnis aus der Integration des C_5H_5 -Signals im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt). Unlösliches wird abgetrennt, das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingedampft und zurückbleibendes **2** mit 200 ml Petrolether (50–70) versetzt. Nach 12 h Rühren wird abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Aufarbeitung beträgt das Diastereomerenverhältnis 64:36. – Ausb. 9.31 g (76%). – Gelbes Kristallpulver. – Haupt-Diastereomer: (*RR,SS*)-**2**: ^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63\text{--}7.10$ [m, 20 H, (H_5C_6) $_3\text{P}$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$], 4.07 (s, 5 H, H_5C_5), -0.21 (s, 3 H, H_3C). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 218.17$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 27.9$ Hz, CO], 149.98 [s, C-1, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 137.35 [d, $^1J(\text{CP}) = 43.1$ Hz, C-1, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.56 [d, $^2J(\text{CCP}) = 9.8$ Hz, C-2, C-6, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 131.54 [s, C-4, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 129.60 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 1.8$ Hz, C-3, C-5, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 128.04, 127.94, 127.33, 127.14 [C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 85.11 (s, C_5H_5), 8.78 (s, CH_3). – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.81$. – ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 82.16$ [d, $^2J(\text{SiFeP}) = 38.4$ Hz]. – IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 1921\text{ cm}^{-1}$ [s, $\nu(\text{CO})$]. – Neben-Diastereomer: (*SR,RS*)-**2**: ^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63\text{--}7.10$ [m, 20 H, (H_5C_6) $_3\text{P}$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$], 4.35 (s, 5 H, H_5C_5), -0.31 (s, 3 H, H_3C).

– ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 218.66$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 27.1$ Hz, CO], 147.89 [s, C-1, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 136.92 [d, $^1J(\text{CP}) = 44.5$ Hz, C-1, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.27 [d, $^2J(\text{CCP}) = 10.2$ Hz, C-2, C-6, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 132.54 [s, C-4, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 129.52 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 2.2$ Hz, C-3, C-5, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 127.89, 127.79, 127.72, 127.11 [C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 84.69 (s, C_5H_5), 10.03 (s, CH_3). – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.00$. – ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 83.32$ [d, $^2J(\text{SiFeP}) = 37.4$ Hz]. – IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 1921\text{ cm}^{-1}$ [s, $\nu(\text{CO})$].

3. (*RR,SS*)-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]chlor(methyl)(phenyl)silan (**2**): Die analog **2** aus 13.9 g (41.8 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ (**1**) und 28.5 g (108.5 mmol) Ph_3P in 200 ml Benzol erhaltene Lösung von **2** wird i. Vak. bis auf 50 ml eingengt. Nach Zugabe von 150 ml Petrolether (50–70) fällt **2** aus (Diastereomerenverhältnis 79:21), welches in 100 ml Benzol gelöst, mit 200 ml Petrolether (50–70) versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt wird, wonach (*RR,SS*)-**2** in reiner Form kristallisiert. – Ausb. 3.75 g (16%). – Schmp. 92°C . – Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des nach **2** erhaltenen Hauptdiastereomers von **2**. – $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClFeOPSi}$ (566.92): ber. C 65.68, H 4.98; gef. C 65.72, H 5.17.

4. [Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]chlor(methyl)(phenyl)silan (**3**): Zu einer Lösung von 2.06 mg (3.64 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{FeSi}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ (**2**) [Diastereomerenverhältnis (*RR,SS*):(*RS,SR*) = 79:21] in 150 ml Et_2O gibt man 607 mg (15.99 mmol) LiAlH_4 und rührt die Reaktionsmischung 48 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Unlösliches wird abgetrennt und das Solvens i. Vak. abdestilliert. Der gelbgrüne Rückstand wird zunächst mit 200 ml Benzol, dann vorsichtig mit 6 ml H_2O versetzt, und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Abdestillieren des Solvens i. Vak. wird der gelbe Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (Säule 1.5 cm \times 15 cm, Al_2O_3 Aktivitätsstufe III, Toluol). Nach Eindampfen der breiten, gelben Phase i. Vak. verbleibt **3**, das mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird (Diastereomerenverhältnis 79:21). – Ausb. 1.72 g (89%). – Gelbe Kristalle. – Haupt-Diastereomer: (*RR,SS*)-**3**: ^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47\text{--}6.97$ [m, 20 H, (H_5C_6) $_3\text{P}$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$], 4.25 [dq, $^3J(\text{HSiFeP}) = 5.9$ Hz, $^3J(\text{HSiCH}) = 3.8$ Hz, 1 H, HSi], 4.09 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.3$ Hz, 5 H, H_5C_5], 0.35 [d, $^3J(\text{HCSiH}) = 3.8$ Hz, 3 H, H_3C]. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 219.43$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 28.4$ Hz, CO], 147.94 [s, C-1, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 137.14 [d, $^1J(\text{CP}) = 44.6$ Hz, C-1, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.87 [s, C-4, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.29 [d, $^2J(\text{CCP}) = 11.2$ Hz, C-2, C-6, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 129.41 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 1.7$ Hz, C-3, C-5, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 127.86, 127.22, 127.19, 126.93 [s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 83.06 (s, C_5H_5), 1.48 (s, CH_3). – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 79.31$. – ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.14$ [d, $^2J(\text{SiFeP}) = 35.1$ Hz]. – IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 2084\text{ cm}^{-1}$ [vw, br, $\nu(\text{SiH})$], 1921 [s, $\nu(\text{CO})$]. – Neben-Diastereomer: (*RS,SR*)-**3**: ^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47\text{--}6.97$ [m, 20 H, (H_5C_6) $_3\text{P}$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$], 4.36 [dq, $^3J(\text{HSiFeP}) = 5.4$ Hz, $^3J(\text{HSiCH}) = 3.9$ Hz, 1 H, HSi], 4.14 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.3$ Hz, 5 H, H_5C_5], 0.27 [d, $^3J(\text{HCSiH}) = 3.9$ Hz, 3 H, H_3C]. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 219.08$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 27.8$ Hz, CO], 147.94 [s, C-1, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 137.13 [d, $^1J(\text{CP}) = 42.2$ Hz, C-1, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.56 [s, C-4, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 133.39 [d, $^2J(\text{CCP}) = 10.3$ Hz, C-2, C-6, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 129.33 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 1.7$ Hz, C-3, C-5, (C_6H_5) $_3\text{P}$], 128.11, 127.82, 127.41, 127.27 [s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, (C_6H_5) $_3\text{Si}$], 83.00 (s, C_5H_5), 2.62 (s, CH_3). – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 78.39$. – ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.34$ [d, $^2J(\text{SiFeP}) = 34.8$ Hz]. – IR (Petrolether): $\tilde{\nu} = 2084\text{ cm}^{-1}$ [vw, br, $\nu(\text{SiH})$], 1921 [s, $\nu(\text{CO})$].

5. (*RR,SS*)-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](methyl)(phenyl)silan (**3**): Analog 4. aus 752 mg (1.33 mmol) (*RR,SS*)-Cp(OC)(Ph₃P)FeSi(Me)(Ph)(Cl) (**2**), 80 ml Et₂O und 432 mg (11.4 mmol) LiAlH₄ nach 48 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. – Ausb. 628 mg (89%). – Gelbes Kristallpulver. – Schmp. 168 °C. – Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des nach 4. erhaltenen Hauptdiastereomers von **3**. – C₃₁H₂₉FeOPSi (532.48): ber. C 69.93, H 5.49; gef. C 70.21, H 5.57.

6. [Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](hydroxy)(methyl)(phenyl)silan (**4**): Eine Mischung aus 2.71 g (4.78 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)FeSi(Me)(Ph)(Cl) (**2**) (Diastereomerenverhältnis = 61:39), 10.22 g (182.07 mmol) KOH, 60 ml H₂O und 40 ml THF wird unter kräftigem Rühren 20 h auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die organische Phase abgetrennt, i.Vak. bis zur Trockne eingedampft und verbleibendes **4** viermal mit je 20 ml MeOH gewaschen und 1 h i.Vak. getrocknet. – Ausb.: 1.44 g (55%). – Hellgelbes Kristallpulver. – Diastereomerenverhältnis 61:39. – Haupt-Diastereomer: (*RS,SR*)-**4**: ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.55–7.05 [m, 20H, (H₅C₆)₃P, H₅C₆Si], 4.04 (s, 5H, H₅C₅), 1.96 (s, 1H, OH), 0.51 (s, 3H, H₃C). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 219.44 [d, ²J(CFeP) = 28.2 Hz, CO], 150.12 [s, C-1, (C₆H₅)₃Si], 137.94 [d, ¹J(CP) = 41.8 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.19 [d, ²J(CCP) = 9.8 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 132.25 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 129.64 [d, ³J(CCCP) = 1.6 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.25, 128.15, 127.19 [s, C-2, C-3, C-4, C-6, (C₆H₅)₃Si], 82.40 (s, C₅H₅), 9.45 (s, CH₃). – ³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 79.25. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3643 cm⁻¹ [w, br, ν (OH)], 1904 (s), 1898 (s) [ν (CO)]. – Neben-Diastereomer: (*RR,SS*)-**4**: ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.45–7.10 [m, 20H, (H₅C₆)₃P, H₅C₆Si], 4.09 (s, 5H, H₅C₅), 0.08 (s, 3H, H₃C). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 133.29 [d, ²J(CCP) = 10.2 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 131.99 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 129.51 [s, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.08, 127.96, 127.27 [s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, (C₆H₅)₃Si], 83.24 (s, C₅H₅), 9.02 (s, CH₃). – ³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 78.66.

7. (*RR,SS*)-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](hydroxy)(methyl)(phenyl)silan (**4**): 196 mg (0.36 mmol) eines nach 6. dargestellten Gemisches von **4** (Diastereomerenverhältnis 61:39) werden säulenchromatographisch aufgetrennt (Al₂O₃, Aktivitätsstufe II, Toluol/Et₂O = 1:1). Die beiden eng benachbarten, gelben Zonen werden i.Vak. vom Solvens befreit. Die erste Fraktion liefert reines (*RR,SS*)-**4**, die zweite Fraktion das Diastereomerenmisch (Verhältnis 80:20). – Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des nach 6. erhaltenen Neben-Diastereomers von **4**.

8. (*RS,SR*)-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](hydroxy)(methyl)(phenyl)silan (**4**) aus (**3**) und Dimethyldioxiran: Eine Lösung von 51 mg (0.092 mmol) (*RR,SS*)-Cp(OC)(Ph₃P)FeSi(Me)(Ph)H (**3**) in 15 ml Aceton wird bei –78 °C mit 1.9 ml einer 0.08 M Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton (12 mg, 0.155 mmol) vereinigt und das Reaktionsgemisch 5 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wird der gelbe Rückstand in Petrolether (30–50)/Diethylether (1:1) aufgenommen und über Florisil filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats i.Vak. verbleibt (*RS,SR*)-**4**, das 2 h i.Vak. getrocknet wird. – Ausb. 42 mg (80%). – Hellgelber Feststoff. – Schmp. 76 °C. – Die spektroskopischen Daten sind identisch mit denen des nach 6. erhaltenen Hauptdiastereomers von **4**. – C₃₁H₂₉FeO₂PSi (548.48): ber. C 67.89, H 5.33; gef. C 65.33, H 5.31.

9. Röntgenstrukturanalyse von (*RR,SS*)-**2**: Ein geeigneter Einkristall wurde durch Übersichten einer gesättigten Benzol-Lösung mit Petrolether (Siedebereich 50–70 °C) bei Raumtemp. erhalten.

Summenformel: C₃₁H₂₈ClFeOPSi, Molmasse: 566.93, Kristallgröße: 0.5 × 0.3 × 0.5 mm, Kristallklasse: triklin, Raumgruppe: *P* $\bar{1}$ (Nr. 2), *Z* = 2, *a* = 9.651(4) Å, *b* = 10.395(1) Å, *c* = 15.841(4) Å, α = 88.173(3)°, β = 76.944(5)°, γ = 65.907(4)°, *V* = 1409.9(6) Å³, *d*_{ber.} = 1.335 g cm⁻³, μ = 7.418 cm⁻¹, Meßbereich von 2 < Θ < 24°, Transmissionsfaktoren, 0.89405–0.99824, Meßbereich *h*, $\pm k$, $\pm l$, beobachtete Reflexe: 4405, unabhängige Reflexe: 4108, Wellenlänge: λ = 0.70930 Å, Meßtemperatur: 293 K, CAD4-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius), Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator), Strukturlösung mit SHELXS-86 mit Direkten Methoden^[17] und Verfeinerung im SDP^[18] (325 Parameter) liefert *R*₁ = 0.0358 und *R*₀ = 0.040. Die Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt^[19].

☆ Herrn Professor Max Schmidt zum 70. Geburtstag gewidmet.

- [1] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151. – H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* **1975**, *56*, 67.
- [2] S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, J. C. Walker, D. H. Birtwistle, J. M. Brown, R. H. Herbert, R. B. James, K.-L. Lee, R. J. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3787. – L. S. Liebeskind, M. E. Walker, R. W. Fengl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6328. – S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 31.
- [3] M. E. Welker, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 97. – M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *330*, 191.
- [4] E. Colomer, R. Corriu, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 695. – G. Cerveau, E. Colomer, R. Corriu, W. E. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 373.
- [5] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409.
- [6] W. Adam, R. Curci, R. Mello, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 890.
- [7] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979. – W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304.
- [8] Die Konfiguration des Eisens ist zuerst genannt. Die Festlegung erfolgt nach der Baird-Sloan-Modifizierung der Cahn-Ingold-Prelog-Regeln. – K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598. – T. E. Sloan, *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1. – Die identische Konfiguration am Silicium von (*RR,SS*)-**2** und (*RR,SS*)-**3** resultiert aus der veränderten Prioritätenabfolge der Substituenten.
- [9] L. H. Sommer, *Stereochemistry. Mechanism at Silicon*, McGraw Hill: New York, **1965**. – R. J. P. Curriu, Ch. Guerin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1984**, *15*, 43.
- [10] K. E. du Plooy, Ch. F. Marais, L. Carlton, R. Hunter, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3855. – J. du Toit, D. C. Levendis, J. C. A. Boeyens, M. S. Loonat, L. Carlton, W. Pickl, N. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 339.
- [11] W. Malisch, G. Thum, D. Wilson, P. Lorz, U. Wachtler, W. Seelbach, in *Silicon Chemistry* (J. Y. Corey, P. P. Gaspar, Eds.), p. 327, Ellis Horwood limited, Chichester **1988**.
- [12] K. H. Pannell, S.-H. Lin, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, M. Pinon, L. Parkanyi, *Organometallics* **1990**, *9*, 2454.
- [13] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1964**. – L. Sutton (Hrsg.), *Tables of the Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. 11, 18. The Chemical Society, London **1965**. – N. N. Greenwood, A. E. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford **1984**. – W. S. Sheldrick, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Eds.), John Wiley & Sons Ltd., New York, **1989**.
- [14] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15.
- [15] R. Tacke, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*(4), 1005.
- [16] W. Adam, J. Bialas, L. Hadajiarapolou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**.
- [18] Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, Enraf Nonius, Delft, The Netherlands, **1984**.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59024 angefordert werden.

[95070]