

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, VIII¹⁾**Chlor/Fluor- und Wasserstoff/Fluor-Austausch am Siliciumatom**

Wolfgang Malisch

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

Eingegangen am 12. Juni 1974

Fluorsilyl-Übergangsmetallkomplexe des Typs $F_x(\text{CH}_3)_{3-x}\text{Si}-\text{ML}_n$ ($x = 1, 2, 3$; $\text{ML}_n = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$) werden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit AgBF_4 erhalten. Wasserstoff/Fluor-Austauschreaktionen erweisen sich zwar als ein direkterer Zugang, z. B. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}/\text{AgBF}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), liefern bisweilen jedoch nur Produkte weiterführender $\text{Si}-\text{M}$ -Spaltungen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}/\text{AgF}$). Eine Kombination beider Austauschprozesse ermöglicht die Überführung der Silylkomplexe $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{ML}_n$ und $\text{HCH}_3\text{ClSi}-\text{ML}_n$ in die fluorierten Spezies $\text{F}_3\text{Si}-\text{ML}_n$ und $\text{CH}_3\text{F}_2\text{Si}-\text{ML}_n$. Der stufenweise Austausch gestattet grundsätzlich den spektroskopischen Nachweis des Primärprodukts $\text{HF}_2\text{Si}-\text{ML}_n$ bzw. $\text{HCH}_3\text{FSi}-\text{ML}_n$, das in einem Fall isoliert werden konnte. Die neuen Fluorsilan-Metallverbindungen werden spektroskopisch charakterisiert und ihre chemischen Eigenschaften beschrieben.

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, VIII¹⁾**Chlorine/Fluorine and Hydrogen/Fluorine Exchange on Silicon**

Fluorsilyl transition metal complexes of the formula $F_x(\text{CH}_3)_{3-x}\text{Si}-\text{ML}_n$ ($x = 1, 2, 3$; $\text{ML}_n = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$) are obtained by the reaction of the corresponding chloro compounds with AgBF_4 . Hydrogen/fluorine exchange provides a more direct route, e. g. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}/\text{AgBF}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), but sometimes only the products of additional $\text{Si}-\text{M}$ cleavage are observed ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}/\text{AgF}$). By combination of both exchange processes the silyl complexes $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{ML}_n$ and $\text{HCH}_3\text{ClSi}-\text{ML}_n$ can be converted into the fluorinated species $\text{F}_3\text{Si}-\text{ML}_n$ and $\text{CH}_3\text{F}_2\text{Si}-\text{ML}_n$, respectively. The stepwise exchange principally allows spectroscopic evidence of the primary product $\text{HF}_2\text{Si}-\text{ML}_n$ or $\text{HCH}_3\text{FSi}-\text{ML}_n$, which could be isolated in one case. The new fluorine silicon metal compounds are characterized by means of spectroscopy and their chemical properties are described.

Unter den bisher bekannten Silicium-Übergangsmetallkomplexen zeichnen sich die Vertreter der VIA-Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram durch eine hohe Labilität ihrer funktionellen Einheit aus¹⁻⁴⁾. Dieser Umstand dürfte in erster Linie dafür

1) VII. Mitteil.: W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. 64, C5 (1974).

2) W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 979 (1974).

3) W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 84 (1974).

4) W. Malisch, J. Organomet. Chem. 61, C15 (1973).

verantwortlich sein, daß Silicium-Komplexe dieser Übergangsmetalle, sieht man von wenigen Ausnahmen ab^{5,6)}, nicht nach einem sonst durchaus praktikablen Verfahren von *Chalk* und *Harrod*⁷⁾ darstellbar sind. Selbst beim Einbau von Silylgruppierungen, die zu einer beträchtlichen induktiven und mesomeren Stabilisierung der Silicium-Metallbindung befähigt sind (SiF_3)⁸⁾, tritt unter den notwendigen Bedingungen eine weitgehende Zersetzung der gebildeten Metall-Siliciumkomponente ein. Im Gegensatz hierzu gewährleistet die Reaktion von Carbonyl-VIA-Metall-Anionen mit Halogensilanen bei entsprechender Reaktionsführung einen präparativ gangbaren Weg zur Synthese derartiger Komplexe mit den Elementliganden $\text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^{1,2,9,10)}. In Anbetracht der leichten Zugänglichkeit Si-funktionaler Komplexe gewinnt nun die Konzipierung solcher Austauschverfahren besondere Aktualität, deren Produkte auf dem direkten Wege nicht oder nur schwer erhältlich sind¹¹⁾. In diesem Zusammenhang untersuchten wir Möglichkeiten zur Einführung von Fluoratomem am IVB-Element. Während ein analoger Eingriff bei Metall-Kohlenstoffsystemen in einer beträchtlichen Steigerung der thermischen und chemischen Stabilität dieser Spezies resultiert¹²⁻¹⁴⁾, ermöglicht die auf Grund der genannten Beschränkungen geringe Anzahl bisher synthetisierter Fluorsilylkomplexe^{5,6,15-17)} keine umfassende Diskussion des Einflusses dieses Atoms auf Silicium-Übergangsmetallstruktureinheiten. Darüber hinaus beanspruchen derartige Komplexe als Reagentien für weiterführende Reaktionen unser erhöhtes Interesse¹⁸⁾.

Präparative Ergebnisse

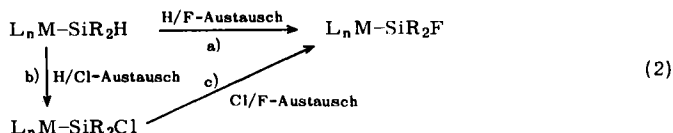
1. Chlor/Fluor-Austausch

Die Darstellung von Fluorsilanen aus ihren Analogen mit schwereren Halogenen gestaltet sich nach einer Reihe von Verfahren völlig unproblematisch¹⁹⁾. Finden sich diese Gruppierungen als Ligandeneinheiten funktioneller Systeme, so sind die gleichen Methoden oftmals unwirksam bzw. nicht übertragbar¹⁹⁻²¹⁾ und erfordern die Aus-

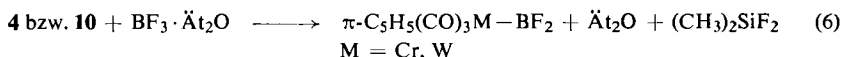
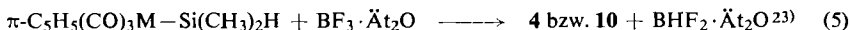
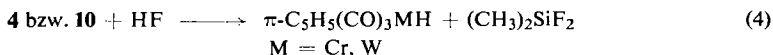
- 5) R. R. Schrieke und B. O. West, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 141 (1969).
- 6) W. Jetz und W. A. G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2773 (1967).
- 7) A. J. Chalk und J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1133 (1965).
- 8) L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **9**, 447 (1970).
- 9) W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **31**, C28 (1972).
- 10) W. Malisch, *Angew. Chem.* **85**, 228 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 235 (1973).
- 11) W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2835 (1974).
- 12) R. B. King und M. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2**, 15 (1964).
- 13) T. A. Manuel, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 249 (1961).
- 14) P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *Advan. Organomet. Chem.* **1**, 143 (1964).
- 15) A. P. Hagen und A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **6**, 686 (1967).
- 16) S. K. Gondal, A. G. MacDiarmid, F. E. Saalfeld und M. V. McDowell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 413 (1969).
- 17) T. J. Marks und A. M. Seyam, *J. Organomet. Chem.* **31**, C62 (1971).
- 18) W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **77**, C15 (1974).
- 19) C. H. Van Dyke, *Organometallic Compounds of Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Herausgeber)*, Marcel Dekker Inc., New York 1972.
- 20) W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **104**, 1830 (1971).
- 21) Diese Problematik findet sich auch beim Versuch der Umwandlung von Chlorsilyl-phosphoryliden, W. Malisch und H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

2. Wasserstoff/Fluor-Austausch

Der extrem hydridische Charakter metallsubstituierter Hydrogensilane prädestiniert diese Verbindungsklasse für einen Austausch des Wasserstoffs gegen andere Elementatome^{11,16}. Vor allem im Falle der außerordentlich hydridaktiven, durch Metallat/Halogensilan-Reaktion erhältlichen Wasserstoff-Alkyl-Si-Komplexe¹¹) erscheint eine direkte Wasserstoff/Fluor-Substitution als besonders attraktive Alternative, reduziert sie doch gegenüber dem Verfahren nach 1. c.²²) (b + c) die Darstellung einiger Fluorsilyl-Komplexe auf einen einzigen Reaktionsschritt (a).



Wie schon unter 1. sind nur wenige der sonst üblichen Reagentien¹⁹) für einen derartigen Vorgang geeignet, die Reaktionen lassen sich zudem oftmals nicht auf der Austauschstufe halten. Dies wird z. B., ungeachtet der M—Si-Bindungsstabilität des Ausgangskomplexes, bei der Einwirkung von AgF nach (3) (4) bzw. BF₃-Ätherat nach (5) (6) beobachtet, die infolge der Empfindlichkeit von Silylkomplexen gegenüber Säuren und entsilylierenden Chemikalien³) im quantitativen Verlust der Silyleinheit resultiert.



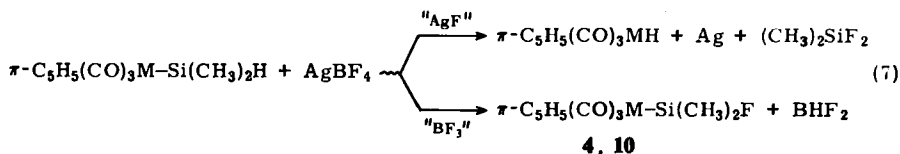
Die Formulierung des BF₂-Metallkomplexes als ein Spaltprodukt in (6) basiert lediglich auf der Identifizierung von (CH₃)₂SiF₂. Versuche zur Isolierung der Metall-Metalloidverbindung sowie gezielte Reaktionen zu deren Synthese z. B. aus π-C₅H₅-(CO)₃M—Si(CH₃)₃ und BF₃-Ätherat lieferten stets Zerfallsprodukte ([π-C₅H₅(CO)₃-M]₂)²⁴).

Eine präparative Gewinnung von **4** und **10** nach dem besprochenen Reaktionsprinzip gewährleistet bisher nur die Umsetzung mit AgBF₄:

²²) Komplexe der Form π-C₅H₅(CO)₃MSi(CH₃)₂Cl (M = Cr, Mo, W) sind nur über die entsprechenden Wasserstoffverbindungen erhältlich¹¹).

²³) Diese Zusammensetzung ist hier und bei den Reaktionen (7) und (9) nicht bewiesen. Wahrscheinlicher dürfte die Bildung der stabilen Disproportionierungsprodukte BF₃ und B₂H₆ sein.

²⁴) Die Reaktion von BF₃ mit komplexen Metallaten liefert ebenfalls keine definierten Bor-Metallverbindungen, M. P. Johnson und D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 301 (1966).



Zwar lassen sich auch hier durch „AgF“ induzierte Spaltungen der funktionellen Bindung nicht völlig ausschalten, als weitere austauschende Komponente fungierendes „BF₃“ reagiert jedoch ohne Komplikationen im gewünschten Sinn. Dieser Prozeß vollzieht sich im Gegensatz zur direkten Einwirkung von BF₃ (25°C), die ohne Konsequenz für die Si-H-Struktureinheit bleibt, unerwartet rasch. Offensichtlich erfährt dieses Reagenz im naszierenden Zustand eine ähnlich starke Reaktivitätssteigerung, wie dies auch für AgF zu beobachten ist.

3. Kombinerter Chlor/Fluor- und Wasserstoff/Fluor-Austausch²⁵⁾

Die Fähigkeit von AgBF₄, sowohl Wasserstoff- als auch Chloratome am Si-Atom zu substituieren, ermöglicht die Perfluorierung leicht zugänglicher Hydrogenchlorosilyl-Übergangsmetallverbindungen.



L_nM, R vgl. Tab. 1

Tab. 1. Ausgangskomplexe, Zwischen- und Endprodukte der kombinierten Chlor/Fluor- und Wasserstoff/Fluor-Austauschprozesse nach (8) und (9)

Ausgangskomplex		Zwischenprodukt ^{a)}	End- produkt
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCH}_3\text{Cl}$	13	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCH}_3\text{F}$	2
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCl}_2$	14	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiHF}_2$	3
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-SiHCH}_3\text{Cl}$	15	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-SiHCH}_3\text{F}$	5
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-SiHCl}_2$	16	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr-SiHF}_2$	6
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-SiHCH}_3\text{Cl}$	17	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo-SiHCH}_3\text{F}$	8
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-SiHCH}_3\text{Cl}$	18	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-SiHCH}_3\text{F}$	11

^{a)} NMR-spektroskopischer Nachweis im Gemisch mit dem Endprodukt der Fluorierung, ausgenommen 17.

Durch den im Vergleich zum H-Austausch deutlich schnelleren Chlor-Ersatz können die primären Fluorierungsprodukte spektroskopisch nachgewiesen, in günstig gelagerten Fällen und bei entsprechender Reaktionsführung (rasche Entfernung von BF₃) sogar isoliert werden (17).

Erneut erweist sich Benzol als optimales Medium. Dies trifft für den kombinierten Austausch sowie in verstärktem Maße für die Darstellung bzw. Anreicherung der Wasserstoff-Fluor-Zwischenprodukte zu, da die beiden Austauschprozesse in Benzol mit die stärksten Unterschiede in ihren Geschwindigkeiten zeigen (Benzol: Cl/F-Austausch \gg H/F-Austausch; Aceton: Cl/F-Austausch $>$ H/F-Austausch).

²⁵⁾ Ein vergleichbarer, kombinierter Austauschprozeß läßt sich mit dem gleichen Reagenz an Vinylchlorosilylkomplexen verifizieren¹⁾.

Daß dieser Solvenseffekt trotzdem nicht generell zur Gewinnung der Zwischenverbindungen ausreicht, ist einer in der folgenden Reihe $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W} \ll \text{Fe}$ zunehmend beschleunigenden Wirkung des zentralen Metallatoms auf die Wasserstoffsubstitution zuzuschreiben.

Chemische Eigenschaften

Die farblosen bzw. schwach farbigen Komplexe **1–12** und **17** sind in den meisten gängigen organischen Solventien löslich. Mit fortschreitender Fluorsubstitution sind polare Vertreter (CHCl_3) zunehmend wirksamer. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zeigen thermische Stabilität (Zunahme) und Lichtempfindlichkeit (Abnahme). Entsprechend sind die SiF_3 -Derivate unter Inertgas praktisch unbegrenzt haltbar und erleiden, selbst kurzzeitig der Luft ausgesetzt, keine nennenswerten Veränderungen²⁶). Unterschiede im Stabilitätsverhalten als Funktion des Metallatoms zeigen nur die $\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Vertreter $\text{Fe} > \text{W} > \text{Cr} \gg \text{Mo}$ und dokumentieren sich in der hohen Empfindlichkeit von **7** ($25^\circ\text{C}/2$ Tage: quantitativer Zerfall unter Bildung von $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$). Trotzdem bedeutet die formale Substitution einer CH_3 -Gruppe²⁾ durch Fluor eine deutliche Stabilisierung des Si–M-Bindungssystems. Im Falle der $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Derivate ($\text{X} = \text{Halogen}$) wird der stabilisierende Beitrag allerdings eindeutig von Chlor übertroffen¹¹⁾.

Lösungen der Komplexe **4, 5, 7, 8** und **11** in Cyclohexan erfahren bei Belichtung im Wellenlängenbereich $4000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (IR) radikalischen Zerfall unter Metallhydridbildung. Die Beobachtungen wurden von uns bereits früher gemacht¹¹⁾ und scheinen charakteristisch für labile Silicium-Metalleinheiten. Speziell die labilen Fluorsilyl-Komplexe unterliegen der Säurespaltung gemäß (4), während starke Nucleophile wie Phosphor-Ylide prinzipiell eine heterolytische Bindungsspaltung verursachen¹⁸⁾. Phosphine entwickeln demgegenüber ein deutlich differenziertes Verhalten [$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WSiF}_3$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zeigen bei 40°C und 30 Tagen keinerlei Reaktion], worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die *Protonenresonanzspektren* (Tab. 2) zeigen die erwartete Anzahl von Signalen und lassen sich ausnahmslos nach erster Ordnung analysieren und zuordnen. Bezüglich der Größe vicinaler und geminaler Wasserstoff-Fluorkopplungen $J(\text{HCSiF})$ bzw. $J(\text{HSiF})$ und der Elektronegativität der Siliciumliganden gelten ähnliche Zusammenhänge wie bei einfachen Fluorsilanen²⁷⁾.

Auf die Problematik der Diskussion der ^{19}F -Verschiebungen von Elementfluorverbindungen auf der Basis rein induktiver Effekte wurde bereits mehrfach hingewiesen²⁸⁾. Aus diesem Grunde sei hier nur auf die folgenden empirischen Gesetzmäßigkeiten der ^{19}F -Spektren der Silylkomplexe **1–12** hingewiesen:

1. Die Fluorsilylkomplexe absorbieren, vermutlich als Konsequenz des stärker polaren Charakters der Si–F-Einheit²⁹⁾, generell bei höherem Feld als die entsprechenden Kohlenstoff-Metallverbindungen¹²⁾.

²⁶⁾ Daß der Silylkomplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSiF}_3$ instabil ist, vgl. *M. E. Redwood, B. E. Reichert, R. R. Schrieke und B. O. West*, *Aust. J. Chem.* **26**, 247 (1973), können wir nicht bestätigen.

²⁷⁾ *S. G. Frankiss*, *J. Phys. Chem.* **71**, 3419 (1967).

²⁸⁾ *J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York 1959.

²⁹⁾ *R. B. Johnson, F. E. Brinckmann und T. D. Coyle*, *J. Phys. Chem.* **72**, 660 (1968).

Tab. 2. ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Verbindungen I–18

Nr.	Solvens ^{a)}	$\delta_{C_5H_5}$ (s, 5H)	¹ H-NMR ^{b)} δ_{CH_3}	$J(^1HCSi^{19}F)$	¹⁹ F-Resonanz	¹⁹ F-NMR ^{c)} $J(^{29}Si^{19}F)$
1	C ₆ H ₆	-230	-17 (d, 6H)	7.6	105.3	332
2	C ₆ H ₆	-212	-2.5 (t, 3H)	7.1	90.0	365
3	C ₆ H ₆	-210.2			81.6	388
4	CDCl ₃	-334.0	-46.1 (d, 6H)	8.0	126.4	341
5	CDCl ₃	-299.6	-45 (t, 3H)	7.3	90.6	378
6	CDCl ₃	-308			83.7	398
7	CDCl ₃	-321.4	-43.8 (d, 6H)	7.8	137.8	329
8	CDCl ₃	-344	-51 (t, 3H)	7.5	89.7	365
9	CDCl ₃	-339			83.2	383
10	CDCl ₃	-328.2	-44 (d, 6H)	8.1	131.2	326 ^{d)}
11	CDCl ₃	-341.5	-52 (t, 3H)	7.5	93.3	356 ^{d)}
12	CDCl ₃	-350			83.2	368 ^{d)}

¹ H-NMR	$\delta_{C_5H_5}$ (5H)	δ_{CH_3}	$\delta_{SiH}(^1H)$	$J(^1HCSi^{19}F)$	$J(^1HCSi^1H)$	$J(^1HSi^{19}F)$
13	C ₆ D ₆	-222	-18.8 (dd, 3H)	-358 (dq)	8.2	3.2
14	CDCl ₃	-299.5	—	-383 (t)	—	—
15	C ₆ H ₆	-208	-12 (dd, 3H)	-361 (dq)	8.3	3.2
16	CDCl ₃	-302	—	-386 (t)	—	—
17 ^{e)}	C ₆ H ₆ ^{f)}	-256.9	-26.1 (dd, 3H)	-365.1 (dq)	8.8	2.9
18	C ₆ H ₆	-246	-25 (dd, 3H)	-372 (dq)	8.2	3.2

a) Gällig für ¹H- und ¹⁹F-NMR.

b) Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Hz bei 60 MHz und 33°C, negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken, bezogen auf den Standard; TMS ext.; bei 4, 7, 10 TMS int.

c) Bei 94.1 MHz gegen CCl₃F als externen Standard. Positive Werte der chemischen Verschiebung [ppm] für größere Feldstärken, bezogen auf den Standard; *J* in Hz.d) Spektren enthalten $J(^{18}W/Si^{19}F)$ als zusätzliche Kopplung: **10** 13.5 Hz; **11** 16 Hz; **12** 15.7 Hz.e) ¹⁹F-Spektrum: $\delta = 147.4$ ppm; $J(^{29}Si^{19}F) = 309$ Hz.

2. Die Einführung metallischer Reste am Si-Atom von Fluorsilanen induziert eine drastische Tieffeldverschiebung der ^{19}F -Resonanz. Dieser Effekt ist von ähnlicher Größenordnung, wie man ihn bei der Überführung von Fluoralkanen in metallierte Derivate beobachtet³⁰⁾.

3. Größere Verschiebungsdifferenzen innerhalb der „Metallfluorsilane“ haben ihren Ursprung vornehmlich im unterschiedlichen Fluorierungsgrad. Die Resonanzen aller bisher bekannten SiF_3 -Metallkomplexe (Cr, Mo, W, Re, Mn, Fe und Co) erscheinen ebenso innerhalb eines charakteristischen Bereichs (+83–90 ppm; Standard: CFCI_3) wie die der einfach und doppelt fluorierten Spezies.

4. $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ und $\delta^{19}\text{F}$ korrelieren in der Weise, daß bei kleiner werdender Verschiebung eine Zunahme der Kopplungskonstante erfolgt.

Besonders hervorgehoben sei die erstmals bestimmte Größe $J(^{183}\text{W}^{19}\text{F})$.

Die Zahl der beobachteten *Carbonylvalenzschwingungen* (Tab. 3) deutet in allen Fällen auf eine niedrige Symmetrie (C_s) der Komplexe hin. Die schrittweise Einführung von Fluor führt zur sukzessiven Frequenzerhöhung und ähnelt in ihrer Auswirkung der von Chlor^{2,11)}. Zusätzliche Banden im Falle der Komplexe **4**, **5**, **7**, **8** und **11** sind nicht, wie bei den Eisenkomplexen **1** und **2**, auf ein Gleichgewicht verschiedener Konformerer zurückzuführen³¹⁾, sondern auf Produkte leicht ablaufender Zerfallsvorgänge.

Tab. 3. Carbonylvalenzschwingungswerte der Komplexe **1–12** und **17**, gemessen in Cyclohexan, 0.1-mm-CsJ-Flüssigkeitsküvetten (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter), Polystyrol-Eichung (1601.4 cm^{-1})

$\nu\text{CO} [\text{cm}^{-1}]$				$\nu\text{CO} [\text{cm}^{-1}]$		
1	2011 (Sch)	2008 (sst)		8	2027 (sst)	1955 (m) 1928 (sst)
	1964 (st)	1958 (sst)				
2	2033 (st)	2020 (st)		9	2040 (st)	1975 (m) 1952 (sst)
	1974 (sst)	1967 (sst)				
3	2036 (st)	1988 (sst)		10	2004 (sst)	1935 (st) 1910 (st)
4	1999 (sst)	1931 (st)	1905 (sst)	11	2022 (st)	1948 (st) 1924 (sst)
5	2013 (st)	1945 (st)	1915 (sst)	12	2036 (st)	1965 (st) 1946 (sst)
6	2030 (st)	1969 (m)	1945 (sst)	17^{a)}	2027 (sst)	1958 (st) 1937 (st)
7	2015 (st)	1942 (sst)	1929 (st)			

a) νSiH : 2200 cm^{-1} .

Die *massenspektroskopischen* Befunde sind in Tab. 4 und 5 enthalten, in die zum Vergleich auch zwei Chlorvertreter des Chroms mitaufgenommen sind. In allen Fällen findet sich das Molekül-Ion. Die Komplexe zeigen weitgehendst das für Verbindungen dieses Typs charakteristische Abbauverhalten, d. h. bevorzugte CO-Eliminierung sowie Fragmentierung unter Verlust der IVB-Elementliganden. Auffallenderweise wird dabei – ganz im Gegensatz zu den Chlorsilylkomplexen – die Möglichkeit zur Silicium-Halogen-Spaltung entweder überhaupt nicht [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ - bzw. SiCH_3F_2 -] oder aber nur in untergeordnetem Maße (SiF_3 -Komplexe) wahrgenommen. Für die Eliminierung dieser Atome lassen sich aufgrund der übrigen Bruchstücke die folgenden Prozesse formulieren:

³⁰⁾ E. Pitcher, A. D. Buckingham und F. G. A. Stone, J. Chem. Phys. **36**, 124 (1962).

³¹⁾ Dieses Phänomen tritt nur bei $\text{XSi}(\text{CH}_3)_2$ - bzw. X_2SiCH_3 -Konfigurationen mit elektro-negativen Substituenten (X = F, Cl) auf^{2,6)}. Vgl. auch R. B. King, K. H. Panell, C. R. Bennett und M. Ishaq, J. Organomet. Chem. **19**, 327 (1969).

Tab. 4. Massenspektren der Komplexe 4, 6, 10, 12 und Cp(CO)₃CrSiCl₃ bei 70 eV^{a)}

Fragment	4 M = Cr (20°C)			10 ^{b)} M = W (20°C)			6 M = Cr (20°C)			12 M = W (20°C)		
	Masse	rel. Int. [%]	Fragment	Masse	rel. Int. [%]	Fragment	Masse	rel. Int. [%]	Fragment	Masse	rel. Int. [%]	Fragment
Cp(CO) ₃ MSi(CH ₃) ₂ F ⁺	278	11	Cp(CO) ₃ MSiX ₃	410	42	Cp(CO) ₃ MSiX ₃	334	4	Cp(CO) ₃ MSiX ₃	286	12	Cp(CO) ₃ MSiX ₃
Cp(CO) ₃ MSiCH ₃ F ⁺	263	5	Cp(CO) ₃ MSiX ₂	395	10	Cp(CO) ₃ MSiX ₂	299	3	Cp(CO) ₃ MSiX ₂	267	2	Cp(CO) ₃ MSiX ₂
Cp(CO) ₂ MSi(CH ₃) ₂ F ⁺	250	16	Cp(CO) ₂ MSiX ₃	382	18	Cp(CO) ₂ MSiX ₃	306	2	Cp(CO) ₂ MSiX ₃	258	8	Cp(CO) ₂ MSiX ₃
Cp(CO) ₂ MSiCH ₃ F ⁺	235	2	Cp(CO) ₂ MSiX ₂	367	11	Cp(CO) ₂ MSiX ₂	271	1	Cp(CO) ₂ MSiX ₂	239	2	Cp(CO) ₂ MSiX ₂
CpCOMSi(CH ₃) ₂ F ⁺	222	16	CpCOMSiX ₃	354	32	CpCOMSiX ₃	278	7	CpCOMSiX ₃	230	17	CpCOMSiX ₃
Cp(CO) ₃ MF ^{++*}			CpCOMSiX ₂	352	13	CpCOMSiX ₂	243	1	CpCOMSiX ₂	211	2	CpCOMSiX ₂
Cp(CO) ₃ M ^{++*}	201	3	CpMSiX ₃	333	10	CpMSiX ₃	250	23	CpMSiX ₃	202	14	CpMSiX ₃
Cp(CO) ₂ MF ^{++*}	192	100	CpMSiX ₂	324	100	CpMSiX ₂	215	1	CpMSiX ₂	173	2	CpMSiX ₂
Cp(CO) ₂ M ^{++*}	173	12	Cp(CO) ₂ M ^{++*}	305	16	Cp(CO) ₂ M ^{++*}	173	3	Cp(CO) ₂ M ^{++*}	173	2	Cp(CO) ₂ M ^{++*}
CpCOMF ^{++*}			CpMX	296	26	CpMX	152	100	CpMX	136	100	CpMX
CpCOM ^{++*}	145	14	CpCOM ^{++*}	277	11	CpCOM ^{++*}	145	5	CpCOM ^{++*}	145	2	CpCOM ^{++*}
CpMF ⁺	136	2	CpM	268	19	CpM	117	26	CpM	117	17	CpM
CpM ⁺	117	97	CpCOMSiX ₃ ²⁺	249	28	CpCOMSiX ₃ ²⁺	117	26	CpM	117	17	CpM
C ₃ H ₃ M ⁺			CpMSiX ₃ ²⁺	223	13	CpMSiX ₃ ²⁺	145	5	CpM	145	2	CpM
Si(CH ₃) ₂ F ⁺	77	19	CpM ²⁺	77	29	CpM ²⁺	117	26	CpM ²⁺	117	17	CpM ²⁺

a) Vgl. Tab. 5.

b) Weitere Fragmente (rel. Int.): Cp(CO)₃WSiCH₃F²⁺ 197.5 (1%), Cp(CO)₂WSiCH₃F²⁺ 183.5 (2), Cp(CO)₂WSiF^{2++*} 162 (1), Cp(CO)₂WF^{2++*} 152.5 (2), CpCOW^{2++*} 138.5 (2), CpW²⁺ 124.5 (4).*) Infolge gleicher Masse von ²⁸Si und ¹²C¹⁶O sind in diesen Fällen auch Fragmente mit Si statt CO denkbar. Die Komplexität der Spektren erlaubt keine zweifelsfreie Zuordnung.

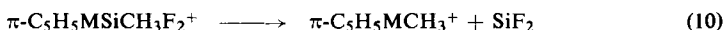
Tab. 5. Massenspektren der Komplexe **2**, **5**, **8**, **11** und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrSiCH}_3\text{Cl}_2$ bei 70 eV^{a)}

Fragment	M = Cr ^{b)} X = Cl (20°C)		M = Cr X = F (20°C)		M = Mo X = F (20°C)		M = W X = F (20°C)		M = Fe X = F (0°C)	
	Masse	rel. Int. [%]	Masse	rel. Int. [%]	Masse	rel. Int. [%]	Masse	rel. Int. [%]	Masse	rel. Int. [%]
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MSiCH}_3\text{X}_2^+$	314	18	282	14	328	35	414	44		
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MSiX}_2^+$	299	1	267	5	313	11	399	11		
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MSiCH}_3\text{X}_2^+$	286	6	254	19	300	31	386	19	258	57
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MSiX}_2^+$	271	1	239	1	285	6	371	10	243	19
$\text{CpCOMSiCH}_3\text{X}_2^+$	258	19	226	17	272	20	358	13	230	48
CpCOMSiX_2^+	243	2	211	1	257	3	343	5	215	8
$\text{CpMSiCH}_3\text{X}_2^+$	230	100	198	40	244	100	330	100	202	63
$\text{C}_5\text{H}_3\text{MSiCH}_3\text{X}_2^+$			196	~24	242	~73	328	~11	200	~61
CpMSiX_2^+	215	2	183	8	229	3	315	4	187	59
$\text{CpCOM}^+(\bullet)$	145	10	145	11	191	9	277	10		
CpMCH_3^+			132	80	178	19	264	22	136	52
$\text{C}_5\text{H}_3\text{MCH}_3^+$					176	~55	262	~46	134	~81
CpM^+	117	30	117	100	163	44	249	25	121	100

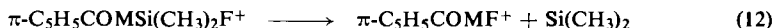
a) Fragmente bezogen auf die folgenden Isotopen: ²⁸Si, ³⁵Cl, ⁵²Cr, ⁵⁸Fe, ⁹⁸Mo, ¹⁸⁴W. Varian MAT SM 1BH; Intensitäten bezogen auf das Signal stärkster Intensität (M⁺ und CO⁺ ausgenommen). Bruchstücke mit Int. < 1 sind nicht berücksichtigt.

b) Als zusätzliche Bruchstücke werden gefunden: $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrSiCH}_3\text{Cl}^+$ 279 (8%), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{CrSiCH}_3\text{Cl}^+$ 251 (2), $\text{CpCOCrSiCH}_3\text{Cl}^+$ 223 (3), $\text{CpCrSiCH}_3\text{Cl}^+$ 195 (3), CpCrCl^+ 152 (86); rel. Int. in Klammern.

• Vgl. Tab. 4.

a) Silylen-Eliminierung^{26,32)}

b) Element→Metall-Übertragung



Peaks mit bivalenten Si-Spezies entsprechenden Massenzahlen treten in den Spektren auf, sind jedoch nur von geringer Intensität (< 1). Die relativ geringe Beteiligung von Fragmenten mit intakter Si—M-Bindung am Gesamtionenstrom im Falle der Cr-Komplexe bestätigt deren bereits auch präparativ abgeleitete hohe Reaktivität.

Den Herren Prof. Dr. *H. Schmidbaur* und Prof. Dr. *M. Schmidt* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Mein Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz* für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn *C. P. Kneis* für die Messung der ^{19}F -NMR-Spektren sowie der Fa. *Bayer AG*, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und Produkte wurden alle Arbeiten unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem und nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Die analytischen Bestimmungen (C,H) wurden von Frau *E. Ullrich* im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. ^1H -(^{19}F)-Spektren: Varian A 60 und T 60 (XL 100); Massenspektren: Varian MAT SM1-BH; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

Die zur Fluorierung eingesetzten Silylkomplexe der Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Eisen wurden von uns bereits früher beschrieben^{2,11)}.

1. *Chlor/Fluor-Austausch mit Silbertetrafluorborat*: Diese Umsetzungen wurden weitgehendst nach dem gleichen Schema durchgeführt. Zusammen mit den Details der Tab. 6 gilt daher die folgende, allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine exakt eingewogene Menge des Halosilyl-Komplexes in ca. 20–50 ml Benzol (Cyclohexan) wird bei erhöhter Temp. und unter intensivem Rühren innerhalb von 1 h portionsweise mit der berechneten Menge an Fluorierungsgas versetzt. Nach einer Inkubationsperiode von etwa 1 min setzt eine lebhafte Entwicklung von BF_3 ein, das zur Vermeidung von Nebenreaktionen in einem raschen Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird. Sofern erforderlich, wird bis zur völligen Umwandlung des Ausgangsmaterials (NMR-spektroskopische Kontrolle) weiteres AgBF_4 zugesetzt. Nach beendetem Austausch wird das gebildete AgCl zusammen mit unlöslichen Zersetzungsprodukten abgefrittet, der Filtrerrückstand zweimal mit wenig Benzol heiß extrahiert und das Lösungsmittel des klaren Filtrats i. Vak. entfernt. Das verbleibende, kristalline bzw. flüssige Material wird durch Destillation (1), Ausfrieren aus Pentan bei -78°C (2), Sublimation (3), Umkristallisation aus Cyclohexan (4) bzw. durch kombinierte Anwendung dieser Verfahren gereinigt.

Entsprechende Umsetzungen in polaren Solventien (Aceton, bzw. Äther) führen bereits bei Raumtemp. zur raschen Fällung von AgCl , gleichzeitig färbt sich die Reaktionslösung intensiv rot (BF_3 -Adduktbildung). Nach 20–30 min Rühren wird, wie vorstehend beschrieben,

³²⁾ *F. E. Saalfeld, M. V. McDowell, A. P. Hagen und A. G. MacDiarmid*, Inorg. Chem. **8**, 1665 (1968).

Tab. 6. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Chlor/Fluor-Austauschreaktionen

Ausgangskomplex mg	mmol	AgBF ₄ mg	mmol	Lösungs- mittel	Reaktions- -temp. [°C]	Reaktions- -dauer [h]	Reini- gungsver- fahren ^{a)}	Nr.	Produkt mg	%
Cp(CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₂ Cl										
204	0.75	168	0.86	Aceton	25	0.25		1	55	28.9
731	2.70	646	3.32	Äther	25	0.6		1	289	42.2
586	2.17	541	2.78	THF	25	0.8	(1)	1	199	36.1
3287	12.15	4434	22.78	Benzol	50	2		1	2885	93.4
442	1.63	384	1.97	Pentan	36	62		1	281	67.7
3155	11.66	4620	23.73	Cyclohexan	80	96		1	2438	82.3
Cp(CO) ₂ FeSiCH ₃ Cl ₂										
536	1.84	465	2.39	Benzol	80	2	(1)	2	372	78.4
Cp(CO) ₂ FeSiCl ₃										
1310	4.21	923	4.74	Benzol	80	2	(2)/(4)	3	982	89.0
Cp(CO) ₃ CrSi(CH ₃) ₂ Cl										
338	1.15	333	1.71	Benzol	50	2	(2)/(4)	4	155	48.6
Cr(CO) ₃ CrSiCH ₃ Cl ₂										
404	1.28	503	2.58	Benzol	80	3	(2)/(3)	5	188	52.1
Cp(CO) ₃ CrSiCl ₃										
200	0.60	384	1.97	Benzol	80	3	(2)/(4)	6	81	47.2
Cp(CO) ₃ MoSi(CH ₃) ₂ Cl										
1660	4.90	1090	5.60	Benzol	50	2	(2)	7	492	31.2
Cp(CO) ₃ MoSiCH ₃ Cl ₂										
951	2.65	1036	5.32	Benzol	80	2	(2)/(3)	8	536	62.0
Cp(CO) ₃ MoSiCl ₃										
703	1.85	1080	5.55	Benzol	80	4	(2)/(4)	9	360	58.9
Cp(CO) ₃ MoSiBr ₃										
948	1.85	1200	6.16	Benzol	80	2	(2)/(4)	9	388	63.5
Cp(CO) ₃ WSi(CH ₃) ₂ Cl										
652	1.53	378	1.95	Benzol	50	2	(2)/(4)	10	329	52.5
Cp(CO) ₃ WSiCH ₃ Cl ₂										
714	1.60	605	3.11	Benzol	80	2.5	(2)/(3)	11	385	58.1
952	2.13	827	4.25	Cyclohexan	80	48		11	406	46.0
Cp(CO) ₃ WSiCl ₃										
740	1.58	924	4.75	Benzol	80	3	(2)/(4)	12	356	53.9

a) Sdp. °C(0.01 Torr): 1 68–70, 2 65–68, 5 42–45, 8 45–47, 11 62–65.

Tab. 7. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der kombinierten Austauschprozesse

Ausgangskomplex mg	mmol	AgBF ₄ mg	mmol	Lösungs- mittel	Reaktions- -temp. [°C]	Reaktions- -dauer [h]	Nr.	Produkt mg	%
Cp(CO) ₂ FeSiHCH ₃ Cl									
857	3.34	670	2.44	Aceton	25	0.25	2	276	32.0
315	1.23	256	1.32	Äther	25	1	2	117	36.8
485	1.89	396	2.03	Cyclohexan	80	72	2	351	72.0
837	3.26	678	3.48	Benzol	80	3	2	740	87.9
Cp(CO) ₂ FeSiHCl ₂									
862	3.11	907	4.66	Benzol	80	3	3	628	77.1
Cp(CO) ₃ CrSiHCH ₃ Cl									
638	2.27	445	2.29	Benzol	80	1.5	5	308	48.1
442	1.57	310	1.59	Cyclohexan	80	15	5	183	41.3
Cp(CO) ₃ CrSiHCl ₂									
385	1.28	473	2.43	Benzol	80	5	6	139	37.9
Cp(CO) ₃ MoSiHCH ₃ Cl									
592	1.82	393	2.02	Aceton	25	0.5	8	129	21.7
1380	4.25	885	4.55	Benzol	60	4	8	1039	74.5
732	2.25	580	2.98				17	449	64.8
Cp(CO) ₃ WSiHCH ₃ Cl									
840	2.04	524	2.69	Benzol	80	3	11	357	42.3

Tab. 8. Summenformeln, Mol.-Massen und analytische Daten der Komplexe 1–12 und 17

Systemat. Name	Summenformel	Mol.-Masse ^{a)}	Analyse			
			C	H	F	F
Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (fluordimethylsilyl) Eisen(II) (1)	$C_9H_{11}FFeO_2Si$	Ber. 254.12 Gef. 254	42.53 43.27	4.36 4.24	7.48 7.02	
Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluormethylsilyl) Eisen(II) (2)	$C_8H_8F_2FeO_2Si$	Ber. 258.08 Gef. 258	37.23 37.15	3.12 3.62	14.72 14.03	
Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl) Eisen(II) (3)	$C_7H_5F_3FeO_2Si$	Ber. 262.04 Gef. 262	32.09 32.51	1.92 1.53	21.74 21.04	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (fluordimethylsilyl) Chrom(II) (4)	$C_{10}H_{11}CrFO_3Si$	Ber. 278.27 Gef. 278	43.16 43.52	3.98 3.53	6.83 7.21	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluormethylsilyl) Chrom(II) (5)	$C_9H_8CrF_2O_3Si$	Ber. 282.14 Gef. 282	38.31 38.76	2.86 2.77	13.47 13.01	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl) Chrom(II) (6)	$C_8H_5CrF_3O_3Si$	Ber. 286.20 Gef. 286	33.57 34.49	1.76 2.71	19.91 20.53	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (fluordimethylsilyl) Molybdän(II) (7)	$C_{10}H_{11}FMoO_3Si$	Ber. 322.22 Gef. 324	37.28 36.88	3.44 3.25	5.90 5.29	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluormethylsilyl) Molybdän(II) (8)	$C_9H_8F_2MoO_3Si$	Ber. 326.18 Gef. 328	33.14 33.53	2.47 2.11	11.65 12.22	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl) Molybdän(II) (9)	$C_8H_5F_3MoO_3Si$	Ber. 330.14 Gef. 332	29.10 29.20	1.53 1.94	17.26 17.54	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (fluordimethylsilyl) Wolfram(II) (10)	$C_{10}H_{11}FO_3SiW$	Ber. 410.13 Gef. 410	29.29 29.11	2.70 2.91	4.63 4.40	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (difluormethylsilyl) Wolfram(II) (11)	$C_9H_8F_2O_3SiW$	Ber. 414.09 Gef. 414	26.11 26.95	1.95 2.08	9.18 8.17	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (trifluorsilyl) Wolfram(II) (12)	$C_8H_5F_3O_3SiW$	Ber. 418.05 Gef. 418	22.98 22.90	1.21 1.44	13.63 13.11	
Tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)- (fluormethylsilyl) Molybdän(II) (17)	$C_9H_9F MoO_3Si$	Ber. 308.19 Gef. 310	35.08 35.27	2.94 2.86	6.16 7.05	

a) Massenspektroskopische Bestimmung.

aufgearbeitet. Der hierbei erhaltene, klebrige Rückstand wird zur Abtrennung der Si-Komplexe von den BF_3 -Addukten mehrmals heiß mit n-Pentan bzw. n-Hexan extrahiert und das gewünschte Produkt aus den so erhaltenen Lösungen gewonnen.

2. Wasserstoff|Fluor-Austausch

a) *Mit Silberfluorid:* Zu einer Lösung des Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ in 10 ml Benzol [Cr: 152 mg (0.58 mmol); W: 332 mg (0.85 mmol)] wird unter Rühren bei Raumtemp. langsam eine überschüss. Menge AgF gegeben [167 mg (1.32 mmol) bzw. 241 mg (1.90 mmol)]. Unter Gasen [$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ -Bildung/NMR-spektroskopischer Nachweis] erfolgt zunehmende Eintrübung der Lösung, während sich gleichzeitig elementares Silber in Form eines Spiegels an der Glaswand niederschlägt. Nach vollständiger Umsetzung wird noch 1–2 d im verschlossenen Kolben gerührt, die Lösung filtriert, das Solvens zusammen mit der flüchtigen Si-Komponente entfernt und aus dem Rückstand die reinen Metallhydride $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MH}$ durch Sublimation gewonnen. Ausb. an W: 97 mg (82.7%); Cr: 253 mg (89.2%).

b) *Mit Silbertetrafluoroborat:* Es wird wie vorstehend verfahren. Aus dem Pentanextrakt des Rückstandes wird das H/F-Austauschprodukt durch Tieftemperaturkristallisation (-78°C /Pentan) oder durch fraktionierte Sublimation von gleichzeitig gebildetem Hydrid abgetrennt und in Reinsubstanz gewonnen.

160 mg $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (0.61 mmol) ergeben hierbei mit 320 mg AgBF_4 (1.64 mmol) in 5 d bei 25°C 75 mg (44%) an **4** (Subl.-P. $52-54^\circ\text{C}/0.01$ Torr). 214 mg (52%) **10** (Subl.-P. $58-61^\circ\text{C}/0.01$ Torr) entstehen aus 394 mg $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (1.00 mmol) mit 256 mg AgBF_4 (1.32 mmol) unter gleichen Bedingungen.

c) *Mit Bortrifluorid-Ätherat:* Eine Lösung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ in Benzol [Cr: 222 mg (0.85 mmol); W: 327 mg (0.83 mmol)] wird mit der äquimolaren Menge BF_3 -Ätherat (121 bzw. 118 mg) versetzt und das homogene Reaktionsgemisch 4 d bei Raumtemp. belassen sowie kurzzeitig auch auf 60°C erhitzt, wobei zunehmende Dunkelfärbung zu beobachten ist (grün bzw. rot). Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ nachgewiesen (NMR-spektroskopisch) und der schwerlösliche Rückstand zunächst mit Pentan (Rückgewinnung von 102 bzw. 143 mg Ausgangskomplex) und anschließend mit Benzol (Isolierung von 68 bzw. 116 mg an Zweikernkomplex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$; 79.6% bzw. 81.7%, bezogen auf halben Verbrauch an Silylkomplex) extrahiert.

3. *Gemeinsamer Chlor|Fluor- und Wasserstoff|Fluor-Austausch* (Tab. 7): Die Fluorierung von Wasserstoff-Chlor-Si-Komplexen erfolgt gemäß 1., ebenso die Aufarbeitung. Zur Gewinnung von **17** wird die Reaktion in extremer Verdünnung durchgeführt. Hierzu werden ca. 100 mg Ausgangskomplex in 20 ml Benzol gelöst. Das Fluorierungsgagens wird in Anteilen von 10 mg eingetragen. Eine erneute Zugabe von AgBF_4 erfolgt jeweils erst nach vollständigem Umsatz. Während des Austauschvorgangs wird zur raschen Entfernung von gebildetem BF_3 -Gas ein kräftiger N_2 -Strom direkt in die Reaktionslösung geleitet.