

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 20<sup>1)</sup>Untersuchungen zur Reaktivität der anionischen Silyl-Komplexe  
[Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

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

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

Eingegangen am 28. Januar 1987

Die phosphansubstituierten anionischen Silyl-Komplexe [Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (1) sind besonders gegenüber Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden deutlich reaktiver als ihre Tetracarbonyl-Analoga. Ihre Struktur in Lösung hängt vom jeweiligen Kation ab, mit dem sie Kontaktionenpaare ausbilden können. Reaktion von 1 mit CH<sub>3</sub>I, Me<sub>2</sub>SiHCl oder Me<sub>3</sub>SnCl (R<sub>3</sub>EX) ergibt phosphansubstituierte Alkyl-Silyl-, Bissilyl- oder Silyl-Stannyl-Komplexe *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(ER<sub>3</sub>)SiR<sub>3</sub>. Durch Umsetzung von 1 mit (Ph<sub>3</sub>PAgCl)<sub>4</sub>, Ph<sub>3</sub>PAuCl, PhHgBr oder HgBr<sub>2</sub> (L<sub>n</sub>MX) können die stabilen Hetero-Zweikernkomplexe *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(SiR<sub>3</sub>)ML<sub>n</sub> dargestellt werden, die unverbrückte Fe–Ag-, Fe–Au- oder Fe–Hg-Bindungen enthalten. Die Röntgenstrukturanalyse von Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(SiMePh<sub>2</sub>)AuPPh<sub>3</sub> (6) (Fe–Au 255.1(1), Fe–Si 235.7(3) pm) zeigt, daß der SiMePh<sub>2</sub>- und der PPh<sub>3</sub>-Ligand *cis* zur Fe–Au-Bindung angeordnet sind.

Substitutions-Reaktionen mit Carbonylmetallaten haben ihren festen Stellenwert unter den Methoden zur Knüpfung von Übergangsmetall-Element-Bindungen, besonders auch bei der Synthese von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen. Funktionalisierte Carbonylmetallate bieten sich als besonders interessante Synthesebausteine an, da sie eine nachträgliche Modifizierung der Produkte erlauben. Auch Silyl-Liganden sind in diesem Zusammenhang als „funktionelle“ Liganden zu betrachten, da aus der Chemie einkerniger Silylkomplexe viele Methoden bekannt sind, mit denen Metall-Silicium-Bindungen gezielt gespalten werden können. Obwohl anionische Silylkomplexe in manchen Fällen leicht zugänglich sind und *Knox* und *Stone* bereits 1969/70 durch Umsetzung von [M(CO)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (M = Ru, Os) mit bestimmten Metallkomplex-Halogeniden silylsubstituierte Heterozweikern-Komplexe dargestellt haben<sup>2)</sup>, wurde derartigen Reaktionen seitdem keine Beachtung mehr geschenkt. Erst kürzlich konnten wir zeigen, daß die Anionen [MeCpMn(CO)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> nicht nur zur Darstellung von Heterozweikern-Komplexen, die das MeCpMn(CO)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>-Fragment enthalten, sondern auch als Synthese-Äquivalent für [MeCpMn(CO)<sub>2</sub>H]<sup>-</sup> eingesetzt werden können<sup>3,4)</sup>.

Wir haben in diesem Zusammenhang jetzt auch das Synthesepotential silylsubstituierter Eisencarbonylate untersucht. Anionen [Fe(CO)<sub>4</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit verschiedenen SiR<sub>3</sub>-Resten sind bereits länger bekannt. Sie lassen sich am besten durch Deprotonierung der Hydrido-Silyl-Komplexe Fe(CO)<sub>4</sub>(H)SiR<sub>3</sub> erhalten<sup>5–7)</sup>, doch führte in Einzelfällen auch Umsetzung von Fe(CO)<sub>5</sub> mit LiSiR<sub>3</sub> (R = Ph)<sup>8)</sup> oder von K<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>4</sub>] mit R<sub>3</sub>SiBr (R = Me)<sup>7)</sup> zum Ziel. Diese anionischen Silyl-Komplexe reagieren mit Alkylierungsmitteln bzw. Halogenverbindungen des Siliciums und Zinns unter Bildung von Fe(CO)<sub>4</sub>(R')SiR<sub>3</sub> (R' = Alkyl, Vinyl<sup>9)</sup>, SiCl<sub>3</sub><sup>5)</sup>, SiMe<sub>3</sub><sup>7)</sup>, SnCl<sub>3</sub><sup>5)</sup>. Bei

Transition-Metal Silyl Complexes, 20<sup>1)</sup>. — Investigations on the Reactivity of the Anionic Silyl Complexes [Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

Phosphane-substituted anionic silyl complexes [Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (1) are distinctly more reactive than their tetracarbonyl analogs, particularly towards metal or metal-complex halides. Their solution structure depends on the corresponding cation, with which they are able to form contact ion pairs. Reaction of 1 with CH<sub>3</sub>I, Me<sub>2</sub>SiHCl or Me<sub>3</sub>SnCl (R<sub>3</sub>EX) yields phosphane-substituted alkyl silyl, bissilyl or silyl stannyl complexes *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(ER<sub>3</sub>)SiR<sub>3</sub>. By reaction of 1 with (Ph<sub>3</sub>PAgCl)<sub>4</sub>, Ph<sub>3</sub>PAuCl, PhHgBr, or HgBr<sub>2</sub> (L<sub>n</sub>MX) stable hetero-binuclear complexes *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(SiR<sub>3</sub>)ML<sub>n</sub> can be prepared, which contain unsupported Fe–Ag-, Fe–Au-, or Fe–Hg bonds. X-ray structure analysis of Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(SiMePh<sub>2</sub>)AuPPh<sub>3</sub> (6) (Fe–Au 255.1(1), Fe–Si 235.7(3) pm) reveals that the SiMePh<sub>2</sub> and the PPh<sub>3</sub> ligand are *cis* oriented to the Fe–Au bond.

der Umsetzung mit Acylhalogeniden primär gebildete Acyl-Silyl-Komplexe lagern sich unter Silylgruppen-Wanderung in Siloxycarben-Komplexe um<sup>9)</sup>.

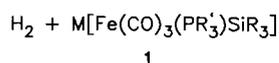
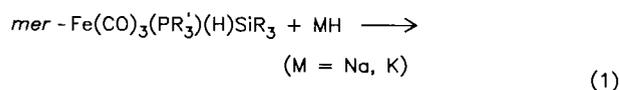
Im Unterschied zu diesen Reaktionen erwies sich Na[Fe(CO)<sub>4</sub>SiMePh<sub>2</sub>] gegenüber ausgewählten Metallkomplex-Halogeniden [z. B. PhHgBr, Mn(CO)<sub>5</sub>Br, (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] als völlig inert. Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob durch Phosphan-Substitution die Basizität des Metallcarbonyls soweit erhöht wird, daß die Derivate [Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (1) auch mit Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden erfolgreich umgesetzt werden können.

## Darstellung und Struktur der anionischen Silyl-Komplexe 1

Die anionischen Silyl-Komplexe 1 sind durch Deprotonierung der phosphansubstituierten Hydrido-Silyl-Komplexe *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(H)SiR<sub>3</sub><sup>10)</sup> mittels NaH oder KH bei Raumtemperatur in rascher und eindeutig verlaufender Reaktion gut zugänglich [Gl. (1)]. Die Komplexe 1 lassen sich zwar isolieren, wir haben sie jedoch ohne Isolierung umgesetzt.

Die Komplex-Anionen von 1 sind isoelektronisch zu Co(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiR<sub>3</sub>, welche trigonal-bipyramidal gebaut sind, mit PR<sub>3</sub> und SiR<sub>3</sub> in den axialen Positionen (C<sub>3v</sub>-Symmetrie). In den IR-Spektren der Cobalt-Verbindungen wird in bestimmten Fällen nur die ν(CO)-Schwingung der Rasse E, nicht aber die der Rasse A<sub>1</sub> beobachtet. Dies wurde als

Pseudo- $D_{3h}$ -Symmetrie infolge sterischer und elektronischer Ähnlichkeit von  $PR'_3$  und  $SiR_3$  interpretiert<sup>11</sup>). Im Unterschied zu den neutralen Cobalt-Komplexen hängen die Strukturen von **1** in Lösung von Art und Ausmaß ihrer Wechselwirkung mit dem jeweiligen Kation ab. Wir haben dies am Beispiel von **1a** ( $M = Na$ ) näher untersucht und uns dabei auf THF-Lösungen beschränkt (die Lösungsmitte-abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Metallcarbonylaten und Kationen wurde an anderen Beispielen untersucht<sup>12</sup>). In der höchstsymmetrischen  $C_{3v}$ -Symmetrie



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

liegt **1a** ( $M = Na$ ) nur vor, wenn man der nach Gl. (1) erhaltenen Lösung von **1a** [ $\nu(CO)$ -Banden siehe Abb. 1a] eine äquimolare Menge 18-Krone-6 zusetzt. In diesem Fall wird nur eine sehr starke Bande im  $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums bei  $1831\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Wechselwirkung des großen Kations  $[Na(18\text{-Krone-6})]^+$  mit dem Komplex-Anion ist also zu schwach, um die Koordinationsgeometrie des Metallatoms merklich zu stören. Auch in diesem Fall ist aus dem Fehlen (oder der nur sehr geringen Intensität) der  $A_1$ -Bande auf eine ebene Anordnung der drei CO-Liganden, also auf eine scheinbar höhere Symmetrie als  $C_{3v}$  zu schließen. Gibt man statt des Kronenethers eine äquimolare Menge  $NEt_4Br$  zur Lösung von **1a**, treten drei  $\nu(CO)$ -Banden (bei  $1914, 1835$  und  $1820\text{ cm}^{-1}$ , Abb. 1b) auf. Durch Wechselwirkung mit dem  $NEt_4$ -Ion wird die Symmetrie des Komplex-Anions auf  $C_s$  (bzw. Pseudo- $C_{2v}$ -Symmetrie) erniedrigt, und die E-Bande spaltet in zwei Absorptionen auf. Es liegt eindeutig nur eine Art von Kontaktionenpaar vor. Ob das Kation mit nur einer oder zwei Carbonylgruppen in Wechselwirkung steht, läßt sich nicht entscheiden, letzteres erscheint aber wahrscheinlicher<sup>12</sup>). Der Kontakt ist aber in jedem Fall nur relativ schwach, da die Aufspaltung der ehemaligen E-Bande gering ist. Bei Zugabe von  $[Ph_2PNPPh_2]Cl$  zu der nach Gl. (1) erhaltenen Lösung von **1a** liegen beide Spezies, also die bei Zugabe von 18-Krone-6 beobachtbare  $C_{3v}$ -symmetrische Spezies und die bei Zugabe von  $NEt_4Br$  beobachtbare  $C_s$ -symmetrische Spezies, nebeneinander vor. Im  $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums (Abb. 1c) überlagern sich die drei zwischen  $1820$  und  $1835\text{ cm}^{-1}$  liegenden Banden.

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

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

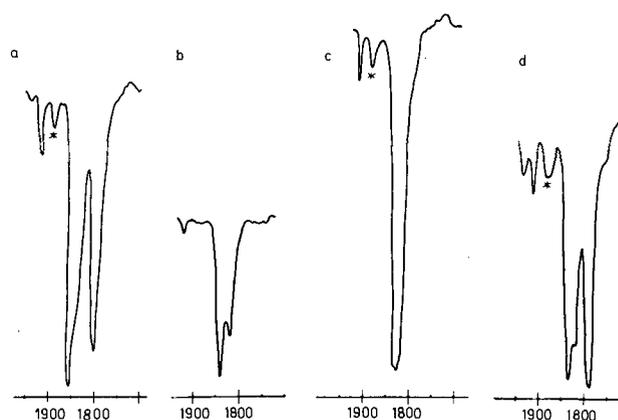
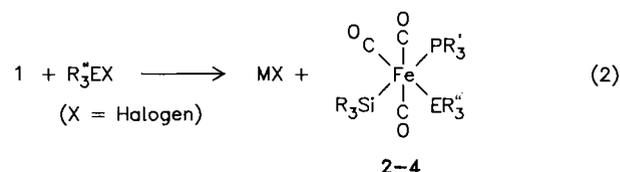


Abb. 1. Infrarot-Spektren von **1a** in THF im Carbonylbereich [s. Text; die mit \* gekennzeichnete Bande ist eine Verunreinigung an  $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ ]; a) ohne Zusätze; b) Zusatz einer äquimolaren Menge  $NEt_4Br$ ; c) Zusatz einer äquimolaren Menge 18-Krone-6; d) Zusatz von  $NaBPh_4$  im Überschuß

### Umsetzung mit Halogenverbindungen der 4. Hauptgruppe

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



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

**1** reagiert bei Raumtemperatur mit  $Me_3SnCl$  in THF innerhalb weniger Minuten, mit  $Me_2SiHCl$  in Cyclohexan oder mit Methyljodid in THF in einigen Stunden vollständig ab. Zur Umsetzung von  $K[Fe(CO)_4SiMe_3]$  mit  $Me_3SiBr$  in Petrolether sind dagegen 60 h erforderlich<sup>7</sup>). **1** ist also reaktiver als  $[Fe(CO)_4SiR_3]^-$ .

Auf die Stabilität der Produkte **2** bis **4** wirkt sich die Anwesenheit eines Phosphan-Liganden unterschiedlich aus. Während  $cis-(CO)_4Fe(SiMe_3)_2$  unzersetzt sublimierbar ist<sup>7</sup>), zersetzt sich **3** bereits bei Raumtemperatur. Auch bei den

Silyl-Stannyl-Komplexen **4** bewirkt Erhöhung der Elektrodendichte am Metall Destabilisierung der Komplexe: **4a–c** sind zwar sehr instabil, aber noch isolierbar; Umsetzung von  $K[Fe(CO)_3(PMePh_2)SiMePh_2]$  mit  $Me_3SnCl$  unter gleichen Bedingungen führt dagegen zur vollständigen Zersetzung der Metallkomponente. Obwohl sich die Methyl-derivate **2** bei Raumtemperatur, besonders in Lösung, ebenfalls langsam zersetzen, sind sie doch deutlich stabiler als **3** und **4**. Ihre thermische Stabilität ist vergleichbar, eher etwas höher, als die der Tetracarbonyl-Derivate  $(CO)_4Fe(Me)SiR_3$ , wobei **2a** und **2b** etwas stabiler sind als **2c** und **2d**. Analog zum thermischen Zerfall von  $(CO)_4Fe(Me)SiMe_3$ , bei dem  $SiMe_4$  entsteht<sup>9)</sup>, fanden wir  $Ph_2SiMe_2$  als Zersetzungsprodukt von **2b**.

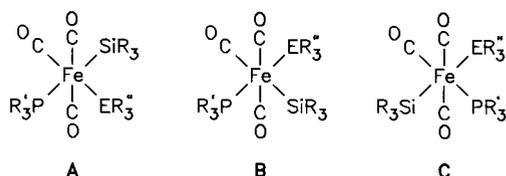
Da wir die Grenzen der Stabilität der Produkte testen wollten, haben wir bei diesen Untersuchungen absichtlich auf stabilisierende Reste  $ER_3^*$ , etwa  $SiCl_3$  oder  $SnCl_3$ , verzichtet. Berücksichtigt man diese Stabilisierungs-Möglichkeit, dann ist Umsetzung nach Gl. (2) eine ausgezeichnete Methode zur Synthese gemischt-substituierter Komplexe des Typs **2–4**. Bis-silyl-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Silylresten, die generell selten und nicht leicht zugänglich sind, lassen sich nur so darstellen, da photochemische Umsetzung von  $mer-Fe(CO)_3(PR_3)(H)SiR_3$  mit  $HSiR_3^*$  unter Silylgruppen-Austausch zu Komplexen  $Fe(CO)_3(PR_3)(SiR_3^*)_2$  führt<sup>10)</sup>. Außerdem werden phosphansubstituierte Bis-silyl-Komplexe photochemisch nur dann gebildet, wenn die Elektrodendichte am Eisenatom nicht zu hoch ist; trialkylsilyl- und ähnlich substituierte Derivate sind daher auf diese Weise nicht zugänglich.

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

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

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

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



Wir wissen z.B. aus unseren Untersuchungen an  $mer-Fe(CO)_3(PR_3)(SiR_3)_2$ , in denen ein Silylrest *trans* und der andere *cis* zum Phosphan-Liganden ist, daß sich die Kopplungskonstanten  $J(PFeSi_{cis})$  und  $J(PFeSi_{trans})$  nur um wenige Hz unterscheiden. Aufgrund des nur sehr geringen Unterschieds von  $\delta(P)$  in den  $PPh_3$ -substituierten Komplexen **2–4b** (55.6 bis 57.0 ppm) und der Ähnlichkeit zu  $Fe(CO)_3(PPh_3)(H)SiMePh_2$  [ $\delta(P) = 60.9$  ppm; P *trans* zu Si] glauben wir **B** ausschließen zu können. Wir würden bei diesem Isomeren einen stärkeren Einfluß der unterschiedlichen Reste  $ER_3^*$  auf  $\delta(P)$  erwarten. Auch  $\delta(Si)$  von **2b** (26.1 ppm) und  $Fe(CO)_3(PPh_3)(H)SiMePh_2$  (25.9 ppm) sind fast gleich, dagegen ist  $J(PFeSi)$  im Hydrido-Silyl-Komplex (10.3 Hz) nur halb so groß wie in **2b** (19.6 Hz).

Da die spektroskopischen Ähnlichkeiten trotzdem nicht zu übersehen sind, favorisieren wir zumindest für **2** und **4** Isomeres **A**, welches auch bei der anschließend beschriebenen Umsetzung von **1** mit Metall(komplex)-Halogeniden entsteht. Generell scheint nach unseren Erfahrungen eine *trans*-Anordnung von  $PR_3$  und  $SiR_3$  in oktaedrischen Eisen-Silyl-Komplexen begünstigt zu sein<sup>10,13)</sup>. Eintritt der Gruppe  $ER_3^*$  bei Reaktion nach Gl. (2) zwischen zwei Carbonyl-Gruppen (unter Erhalt der auch bei **1** anzutreffenden *trans*-Stellung von  $PR_3$  und  $SiR_3$ ) erscheint auch aus sterischen Gründen plausibel, so daß **A** zumindest kinetisch bevorzugt sein sollte.

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **2c** und **4a** treten ebenso wie bei Bis-silyl-Komplexen  $mer-Fe(CO)_3(PR_3)(SiR_3)_2$ , die von uns schon früher untersucht wurden, jeweils zwei Carbonyl-Resonanzen auf. Diese Komplexe haben demnach in Lösung statische Strukturen, während analoge Hydrido-Silyl-Komplexe,  $mer-Fe(CO)_3(PR_3)(H)SiR_3$ , fluktuierend sind (gemitteltetes CO-Signal im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum).

### Umsetzung mit Metall(komplex)-Halogeniden

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

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

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



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

Tab. 2. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von 6

Atom	x/a	y/b	z/c
Au	0.04026(3)	0.15876(1)	0.25721(2)
Fe	0.17391(10)	0.07973(4)	0.23710(6)
C1	0.2912(7)	0.0303(3)	0.2433(4)
O1	0.3728(5)	-0.0018(2)	0.2525(3)
C2	0.2590(7)	0.1138(3)	0.3314(4)
O2	0.3220(5)	0.1331(2)	0.3940(3)
C3	0.0533(7)	0.0900(3)	0.1391(4)
O3	-0.0224(5)	0.0971(2)	0.0735(3)
P1	-0.0751(2)	0.2286(8)	0.2810(1)
C10	-0.2023(7)	0.2588(3)	0.1919(4)
C11	-0.3259(8)	0.2663(4)	0.1809(5)
C12	-0.4175(8)	0.2928(5)	0.1140(5)
C13	-0.3881(9)	0.3126(4)	0.0582(5)
C14	-0.2646(9)	0.3075(4)	0.0672(5)
C15	-0.1762(8)	0.2789(4)	0.1339(5)
C20	0.0237(7)	0.2893(3)	0.3328(4)
C21	0.1458(8)	0.2790(3)	0.3928(5)
C22	0.2229(9)	0.3232(4)	0.4376(6)
C23	0.1794(9)	0.3787(4)	0.4232(6)
C24	0.0606(8)	0.3907(3)	0.3653(5)
C25	-0.0182(7)	0.3465(3)	0.3203(5)
C30	-0.1462(7)	0.2052(3)	0.3432(4)
C31	-0.1815(8)	0.2448(3)	0.3847(4)
C32	-0.2291(7)	0.2263(3)	0.4347(4)
C33	-0.2414(7)	0.1682(4)	0.4450(4)
C34	-0.2080(8)	0.1289(3)	0.4037(5)
C35	-0.1611(7)	0.1474(3)	0.3533(4)
P2	0.0738(2)	0.01200(8)	0.2730(1)
C40	-0.0928(7)	0.0204(3)	0.2535(4)
C41	-0.1780(7)	0.0529(3)	0.1883(5)
C42	-0.3060(8)	0.0564(4)	0.1668(5)
C43	-0.3522(8)	0.0283(4)	0.2103(5)
C44	-0.2748(8)	-0.0039(4)	0.2737(5)
C45	-0.1448(8)	-0.0085(3)	0.2961(5)
C50	0.1660(7)	-0.0003(3)	0.3793(4)
C51	0.1435(8)	0.0336(3)	0.4342(4)
C52	0.2295(9)	0.0322(4)	0.5131(5)
C53	0.3362(8)	-0.0014(4)	0.5419(4)
C54	0.3560(8)	-0.0359(4)	0.4898(5)
C55	0.2710(8)	-0.0352(3)	0.4091(4)
C60	0.0574(7)	-0.0598(3)	0.2274(4)
C61	0.0574(8)	-0.0647(3)	0.1553(4)
C62	0.0311(9)	-0.1176(4)	0.1156(5)
C63	0.0066(8)	-0.1650(3)	0.1482(5)
C64	0.0088(8)	-0.1612(3)	0.2201(5)
C65	0.0346(9)	-0.1087(3)	0.2605(5)
Si	0.2826(2)	0.14321(8)	0.1914(1)
C80	0.3045(7)	0.1138(3)	0.1050(4)
C81	0.2544(8)	0.0623(3)	0.0636(4)
C82	0.2769(9)	0.0441(4)	0.0016(5)
C83	0.3497(10)	0.0772(4)	-0.0211(5)
C84	0.4026(8)	0.1279(4)	0.0171(5)
C85	0.3791(8)	0.1450(3)	0.0794(5)
C90	0.4470(8)	0.1594(4)	0.2704(5)
C70	0.1993(7)	0.2157(3)	0.1550(4)
C71	0.2127(8)	0.2408(3)	0.2063(5)
C72	0.1527(9)	0.3140(3)	0.1792(5)
C73	0.0782(9)	0.3226(3)	0.0993(6)
C74	0.0599(8)	0.2795(4)	0.0462(5)
C75	0.1212(8)	0.2270(3)	0.0747(4)

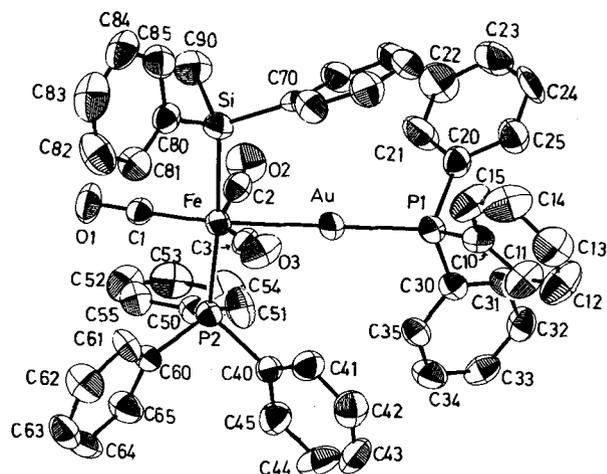


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von 6. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

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

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

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

## Experimenteller Teil

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

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

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

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

*Tricarbonylmethyl(triphenylphosphan)(triphenylsilyl)eisen (**2a**):* Ausb. 70%. Schmp.  $114^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.05$  [d, 3H,  $\text{FeCH}_3$ ,  $J(\text{PFeCH}) = 9.5$  Hz].  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.5$ .

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

*Tricarbonylmethyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (**2b**):* Ausb. 70%. Schmp.  $87-90^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.05$  [d, 3H,  $\text{FeCH}_3$ ,  $J(\text{PFeCH}) = 9.2$  Hz], 1.2 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.1$ .  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.1$  [d,  $J(\text{PFeSi}) = 19.6$  Hz].

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

*Tricarbonylmethyl(trimethylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (**2c**):* Ausb. 55%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.05$  [d, 3H,  $\text{FeCH}_3$ ,  $J(\text{PFeCH}) = 9.4$  Hz], 0.6 [d, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ,  $J(\text{PFeSiCH}) = 1.0$  Hz].  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.9$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 216.1$  [d,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ,  $J(\text{PFeC}) = 9$  Hz], 212.3 [d,  $\text{CO}_{\text{eq}}$ ,  $J(\text{PFeC}) = 13$  Hz], 6.4 (s,  $\text{SiCH}_3$ ),  $-5.1$  [d,  $\text{FeCH}_3$ ,  $J(\text{PFeC}) = 9$  Hz].

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

*Tricarbonylmethyl(triethoxysilyl)(triphenylphosphan)eisen (**2d**):* Ausb. 35%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.05$  [d, 3H,  $\text{FeCH}_3$ ,  $J(\text{PFeCH}) = 8.5$  Hz], 1.1 (t,  $\text{CCH}_3$ ), 3.8 [q,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{HCCH}) = 7.6$  Hz].  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.6$ .

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

*Tricarbonyl(dimethylsilyl)(isopropyl(dimethylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (**3**):* Die THF-Lösung von 1.0 mmol **1d** wird zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 20 ml Cyclohexan aufgenommen und mit 280 mg (3.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ , das von HCl befreit wurde, versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird von entstandenen Niederschlägen abfiltriert, die klare Lösung zur Trok-

kene eingengt und mit wenig Pentan wieder aufgenommen. Beim Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  fällt **3** aus; das als Nebenprodukt gebildete  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiMe}_2\text{iPr}$  bleibt in Lösung. Ausb. 225 mg (40%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.4$  [d, 6H,  $\text{SiHCH}_3$ ,  $J(\text{PFeSiCH}) = 4.0$  Hz], 0.65 (s, 6H;  $\text{SiPrCH}_3$ ), 1.3 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ), 4.6 (m, 1H, SiH).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 56.0$ .

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

*Umsetzung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ :* Die THF-Lösung von **1** wird in ein Schlenkrohr filtriert, in dem ein leichter Überschuss an  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  vorgelegt ist. Die anfangs gelbliche Lösung wird 5 min bei Raumtemp. gerührt und verfärbt sich dabei nach Hellgrün. Anschließend werden bei  $5-10^\circ\text{C}$  alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Die Petrolether-Lösung wird i. Vak. solange eingengt, bis die Ausfällung von **4** einsetzt. Zur vollständigen Ausfällung wird die Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen i. Vak. gibt **4** als farblose bis bräunliche, feinkristalline Feststoffe.

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

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

*Tricarbonyl(triethoxysilyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphan)eisen (**4b**):* Ausb. 40%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.5$  [9H,  $J(\text{SnCH}) = 48.5$  Hz], 1.2 (t, 9H,  $\text{CCH}_3$ ), 4.05 [q, 6H,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{HCCH}) = 7.2$  Hz].  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 56.5$ .

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

*Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphit)eisen (**4c**):* Ausb. 40%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.95$  [d, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ,  $J(\text{PFeSiCH}) = 1.8$  Hz], 0.4 [9H,  $J(\text{SnCH}) = 48.8$  Hz].  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 164.2$ .

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

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

*Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)[(triphenylphosphan)silber]eisen (**5**):* Fünfmaliges Waschen des Niederschlags mit je 10 ml Pentan und Trocknen i. Hochvak. gibt **5** als farblosen Feststoff. Ausb. 50%. Schmp.  $92^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.5–8.0 (m, 40H, Ph).

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

*Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)[(triphenylphosphan)gold]eisen (**6**):* Fünfmaliges Waschen des Niederschlags mit je 10 ml Pentan und Trocknen i. Hochvak. gibt **6** als farblosen Feststoff. Ausb. 85%. Schmp.  $142^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.7–8.6 (m, 40H, Ph).

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

*Tricarbonyl(methyldiphenylsilyl)(phenylquecksilber)(triphenylphosphan)eisen (7)*: Umkristallisation aus Ether/Pentan. Oranger Feststoff. Ausb. 75%. Schmp. 71 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.0–8.05 (m, 30H, Ph).

C<sub>40</sub>H<sub>33</sub>FeHgO<sub>3</sub>PSi (877.2) Ber. C 54.77 H 3.79 Fe 6.4  
Gef. C 53.50 H 3.76 Fe 6.9

Die relativ ungenaue Elementaranalyse ergibt sich aus Verunreinigung von **7** mit Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(HgPh)<sub>2</sub><sup>14)</sup>, welches nur sehr schwer abzutrennen ist.

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

C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>BrFeHgO<sub>3</sub>PSi (942.1) Ber. C 49.72 H 3.21  
Gef. C 49.70 H 3.21

#### Röntgenstrukturanalyse von **6**

Zellparameter: Monoklin, *a* = 1177.2(3), *b* = 2309.4(5), *c* = 1890.2(5) pm, β = 117.51(2)°, *V* = 4560 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (*Z* = 4), *d*<sub>ber.</sub> = 1.54 g/cm<sup>3</sup>, *F*(000) = 2112.

*Datensammlung*: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Kristallgröße ca. 0.2 × 0.25 × 0.3 mm. Messung der Reflexintensitäten im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 46° erfolgte auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω-scan-Methode (Δω = 0.9°). Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptions-Korrektur (μ = 37.6 cm<sup>-1</sup>) wurden 6185 unabhängige Strukturfaktoren erhalten.

*Lösung der Struktur*: Patterson-Methode. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Atomparameter (anisotrope Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome; Wasserstoff-Parameter nicht verfeinert) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. *R* = 0.054, *R*<sub>w</sub> = 0.035 für 5036 beobachtete Reflexe (*F*<sub>o</sub> ≥ 2σ(*F*<sub>o</sub>)); (1/*w* = σ(*F*<sub>o</sub>)<sup>2</sup> + 0.000064 *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>). Tab. 2 enthält die abschließenden Atomkoordinaten, Tab. 3 wichtige Abstände und Winkel<sup>21)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

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

(PPh<sub>3</sub>)(H)SiMePh<sub>2</sub>: 105011-54-9 / Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H)SiPh<sub>3</sub>: 90458-37-0 / Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H)SiMe<sub>3</sub>: 107514-01-2 / Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H)SiMe<sub>2</sub>iPr: 107514-02-3 / Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(H)Si(OEt)<sub>3</sub>: 90414-15-6 / Fe(CO)<sub>3</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>](H)SiMePh<sub>2</sub>: 107514-03-4 / Me<sub>2</sub>SiHCl: 1066-35-9 / Me<sub>2</sub>SnCl: 1066-45-1 / Ph<sub>3</sub>PAuCl: 14243-64-2 / (Ph<sub>3</sub>PAgCl)<sub>4</sub>: 54937-08-5 / PhHgBr: 1192-89-8 / HgBr<sub>2</sub>: 7789-47-1

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

[19/87]