

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 31^[◇]
 Metallosilanole und Metallosiloxane, 6^[◇◇]

Die ersten Hydroxysilandiyl-verbrückten Zweikernkomplexe: Selektive Oxygenierung der Silicium-Brücke in Silandiyleisen-Komplexen mit Dimethyldioxiran

Wolfgang Malisch^{a*}, Kathrin Hindahl^a, Harald Käb^a, Joachim Reising^a, Waldemar Adam^b und Frank Prechtl^b

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

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

Received April 27, 1995

Key Words: Dimethyldioxirane / Oxofunctionalization / Si–H bonds / Iron complexes, silandiyl-bridged

Synthesis and Reactivity of Silicon-Transition Metal Complexes, 31^[◇]. – Metallosilanols and Metallosiloxanes, 6^[◇◇]. – The First Hydroxysilandiyl-Bridged Binuclear Complexes: Selective Oxofunctionalization of the Silicon Bridge in Silandiyliron Complexes with Dimethyldioxirane

Oxygenation of $[\mu\text{-(R)(H)Si}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ [R = Me (**1a**), *p*Tol (**1b**)] with dimethyldioxirane (**2**) yields the $\mu\text{-(hydroxysilandiyl)}$ bisiron complexes $[\mu\text{-(R)(HO)Si}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ [R = Me (**3a**), *p*Tol (**3b**)]. In an analogous manner the cyclic complex $(\mu\text{-OC})[\mu\text{-(Mes)(H)Si}][\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]_2(\text{Fe-Fe})$ (**6**) obtained by

photochemical reaction of $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Me}$ (**4**) with MesSiH_3 (**5**) is converted into $(\mu\text{-OC})[\mu\text{-(Mes)(HO)Si}][\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]_2(\text{Fe-Fe})$ (**7**). **6** and **7** are obtained as a mixture of *cis*(Mes), *cis*(H or OH), and *trans* isomers.

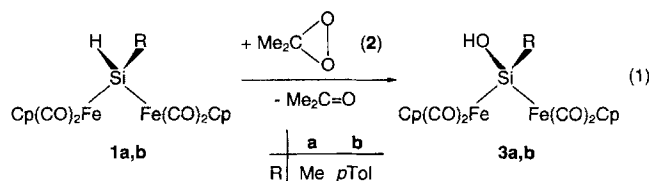
Die Chemie Alkyliden-verbrückter zweikerniger Eisen-Komplexe des Typs $(\mu\text{-OC})(\mu\text{-R}_2\text{C})[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]_2(\text{Fe-Fe})$ hat im Zusammenhang mit Modellstudien zur Fischer-Tropsch-Synthese intensive Bearbeitung erfahren^[2]. Weit weniger Information existiert bezüglich der Silicium-analogen Systeme, auch was deren offenkettige Vorläufer-Komplexe $(\mu\text{-R}_2\text{Si})[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ betrifft, da bislang nur eine beschränkte Zahl von Wegen zur Einführung spezieller Funktionen an verbrückenden Si-Einheiten existiert. Kürzlich wurde mit der Oxygenierung von Metallosilanen $\text{L}_n\text{M-SiR}_2\text{H}$ durch Dimethyldioxiran ein leistungsfähiges Verfahren zur Darstellung von Metallosilanolen vorgestellt^[1b]. Wesentlich im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Untersuchungen ist die Beobachtung, daß sich dieser Prozeß auch für Vertreter mit dem elektronenreichen Metallfragment $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{L})\text{Fe}$ (L = CO, PPh_3) und/oder sterisch anspruchsvollen Alkyl- oder Aryl-Resten am Silicium-Atom eignet. In den angesprochenen $\mu\text{-Silandiyl}$ -verbrückten Eisen-Komplexen ist eine solche Situation im besonderen Maße gegeben, da das Silicium-Atom unter dem Einfluß von zwei Metall-Fragmenten mit hohem Donorvermögen und Raumanspruch steht. Dessen ungeachtet ist die Brücken-SiH-Funktion solcher Systeme in kontrollierter Weise einer Oxygenierung mit Dimethyldioxiran zugänglich, worüber nachfolgend berichtet wird.

Ergebnisse

Die Darstellung des SiH-funktionellen Silandiyl-verbrückten Eisen-Zweikern-Komplexes $[\mu\text{-(Me)(H)Si}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (**1a**) wurde

von uns bereits früher mitgeteilt^[3]. Dieser Komplextyp konnte jetzt um den für die Oxo-Funktionalisierung geeigneten Vertreter **1b** erweitert werden. Er entsteht ausgehend von $(p\text{Tol})\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ durch Metallierung mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ über die Stufe des Silyleisen-Komplexes $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{H})(p\text{Tol})\text{Cl}$. Beide Schritte werden in Cyclohexan durchgeführt und ergeben $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{H})(p\text{Tol})\text{Cl}$ bzw. **1b** als hellbraune bis beige Kristallpulver.

Umsetzung der in Aceton gelösten Eisen-Zweikernkomplexe **1a**, **b** mit einer Lösung von Dimethyldioxiran (**2**) in Aceton führt mit 89–95% Ausbeute zu den entsprechenden $\mu\text{-(Hydroxysilandiyl)}$ bis-eisen-Komplexen **3a**, **b**. In Übereinstimmung mit dem stark hydridischen Charakter der SiH-Funktion – ableitbar aus dem $\nu(\text{SiH})$ -Wert [$\bar{\nu} = 2025$ (**1a**), 2015 (**1b**) cm^{-1}] und der $^1J(\text{HSi})$ -Kopplung [166 (**1a**), 167 (**1b**) Hz] – erfolgt die Sauerstoff-Insertion bereits bei -78°C spontan [Gl. (1)].



3a, **b** fallen als hellgelbe Kristallpulver an, die sich in aromatischen Lösungsmitteln gut lösen, in aliphatischen dagegen unlöslich sind und unter Inertgas monatelang lagerbar sind. Die Signale der OH-Protonen von **3a**, **b** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen aufgrund eines raschen H/H- bzw. H/D-Austauschs in Lösung eine starke Verbreiterung und liegen bei $\delta = 1.97$ bzw. 2.12. Im IR-Spektrum tre-

[◇] 30. Mitteilung: Lit. [1e].
 [◇◇] 1. – 5. Mitteilung: Lit. [1a–e].

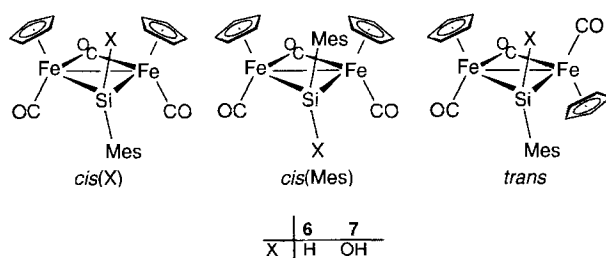
ten die $\nu(\text{OH})$ -Valenzschwingungsbanden im Bereich von $\tilde{\nu} = 3388\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ auf.

3a,b zeigen unter photolytischen Bedingungen nicht die für μ -Silandiylbiseisen-Komplexe **1** übliche, unter CO-Eliminierung ablaufende Cyclisierung zu den Silandiyl- und Carbonyl-verbrückten Zweikern-Komplexen **7** mit zusätzlicher Fe–Fe-Bindung^[3b,4a]. Stattdessen erfolgt Fragmentierung unter Bildung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$, die auch bei thermischer Behandlung (3 d, 55 °C, Benzol) eintritt.

Eine alternative Syntheseroute zu derartigen, zweifach überbrückten Eisen-Komplexen stellt die Oxygenierung der korrespondierenden μ -Silandiyl-Komplexe dar, deren Mesityl-Vertreter **6** durch UV-Bestrahlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_3$ (**4**) mit MesSiH_3 (**5**) in einem Verhältnis von 2:1 als intensiv roter, wenig luftempfindlicher Feststoff erhältlich ist. **6**, das in aromatischen Solventien eine mäßige bis gute Löslichkeit zeigt, liegt, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ohne weiteres ableitbar, bezüglich der Cp-Einheiten und der Substituenten an der Silicium-Brücke in Form eines Gemisches von drei Isomeren^[3b,4b] vor (Schema 1), wobei das *trans*-Isomer mit einem Anteil von 60%, erkennbar an den zwei Cyclopentadienyl-Signalen, überwiegt. Die Zuordnung der restlichen Signale zu den *cis*-Isomeren erfolgt anhand der begründeten Annahme, daß das Isomer, in dem das sterisch anspruchslose Wasserstoff-Atom die Position zwischen den beiden Cp-Resten einnimmt, begünstigt ist^[3b], womit sich *cis*(H) zu 35% und *cis*(Mes) zu 5% ergibt. Zusätzliche Unterstützung erfährt diese Interpretation durch die Beobachtung, daß *cis*(Mes)- und *trans*-Isomer als Folge der eingeschränkten Drehbarkeit im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils zwei Signale für die *ortho*-Methyl-Gruppen des Mesityl-Substituenten liefern. Für *cis*(H), bei dem sich die Mesityl-Gruppe nicht mehr in der Wirkungssphäre der Cp-Liganden befindet, erscheint dagegen nur ein Signal.

6 geht mit Dimethyldioxiran unter den Bedingungen von Gl. (1) eine glatte Reaktion zum entsprechenden cyclischen μ -(Hydroxysilandiyl)biseisen-Komplex **7** ein, der nahezu quantitativ als hellbraunes, in Benzol gut lösliches Kristallpulver anfällt.

Schema 1



Für **7** bleibt das *cis/trans*-Verhältnis im Vergleich zum Edukt nahezu erhalten (56% *trans*:44% *cis*), mit dem Unterschied, daß nur noch ein *cis*-Isomer, wahrscheinlich *cis*(OH), vorliegt.

Beide Isomere liefern im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein stark verbreitertes OH-Signal bei $\delta = 3.08$ (*trans*) bzw. 2.68 (*cis*), im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird für die verbrückende CO-Gruppe je ein Singulett in dem für diese Gruppierungen typischen Bereich bei $\delta = 275$ bzw. 270 registriert. Im IR-Spektrum von **7** findet sich die $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3469 cm^{-1} neben den beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden für die terminalen CO-Liganden ($\tilde{\nu} = 1974$ und 1932 cm^{-1}), die im Vergleich zum Edukt **6** um ca. 10 Wellenzahlen niederfrequent verschoben sind, und der $\nu(\text{CO})$ -Bande für die verbrückende CO-Einheit ($\tilde{\nu} = 1789\text{ cm}^{-1}$), die mit der von **6** nahezu identisch ist.

Wie **3a,b** und **7** belegen, existiert mit der Dimethyldioxiran-Methode erstmals ein Verfahren zur Einführung von Hydroxyl-Grup-

pen an Silandiyl-Liganden, die Metall-Zentren überbrücken^[5]. Damit sind die Voraussetzungen für den Aufbau von Siloxan-Einheiten an verbrückenden, dem sterischen und elektronischen Einfluß von zwei Metall-Fragmenten unterliegenden Silicium-Zentren gegeben. Über solche Experimente und Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Dimethyldioxiran-Methode anhand der Oxygenierung $\mu^2\text{-SiH}_2$ - und $\mu^3\text{-SiH}$ -verbrückter Mehrkernkomplexe werden wir in Kürze berichten.

Diese Arbeiten wurden unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“, Projekt B-2 und A-1), dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Wacker-Chemie GmbH, Burghausen. Herrn C. P. Kneis danken wir für die Durchführung der CH-Analysen, Herrn Dr. W. Buchner für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 und Bruker AMX 400 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). – ^{29}Si -NMR: Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400 (TMS extern). – IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. – MS: MAT-SM-CH 7. – DTA: Du Pont, Thermal Analysis System.

Ausgangsverbindungen: $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ^[6], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_3$ ^[7], $[\mu\text{-(Me)(X)Si}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (X = H, Cl)^[3a] und Dimethyldioxiran^[8] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. (*p*Tol)- $\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ wurde durch Grignard-Reaktion von (*p*Tol) MgBr mit HSiCl_3 dargestellt, MesSiH_3 durch Hydrierung von $\text{MesSi}(\text{H})\text{Cl}_2$, das durch eine zu (*p*Tol) $\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ analoge Reaktion erhalten wurde, mit LiAlH_4 .

1. *Dicarbonyl[chlor(4-methylphenyl)silyl](η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)*: Eine Suspension von 4.00 g (20.0 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in 120 ml Cyclohexan wird mit 3.60 g (19.0 mmol) (*p*Tol) $\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ versetzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. 48 h unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem, Verdampfen des Solvens i. Vak., verbleibt ein rotes, öliges Produkt, das sich nach 12stdg. Rühren in 10 ml Pentan zu einem hellbraunen Feststoff verfestigt. Reinigung erfolgt durch Waschen mit insgesamt 10 ml eiskaltem Pentan und durch Ausfrieren bei -78°C nach Extraktion mit Pentan. – Ausb. 3.70 g (60%). – Hellbraunes Kristallpulver. – Schmp. 53°C (DTA; Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.93$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 8.0$ Hz, 2H, 3-H, 5-H], 7.20 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 8.0$ Hz, 2H, 2-H, 6-H], 6.67 (s, 1H, HSi), 4.05 (s, 5H H_5C_5), 2.08 (s, 3H, 4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 59.59$. – IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu} = 2101\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{SiH})$, w], 2010 (s), 1965 (vs) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClFeO}_2\text{Si}$ (332.65): ber. C 50.54, H 3.94; gef. C 50.80, H 3.99.

2. μ -[*(4-Methylphenyl)silandiyl*]bis[*dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen*] (**1b**): Eine Suspension von 2.41 g (12.1 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in 50 ml Cyclohexan wird mit 1.35 g (4.67 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{pTol})(\text{H})\text{Cl}$ versetzt und das Reaktionsgemisch **7 d** bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Unlösliches wird abgetrennt, das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingengt, der rote Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen und tropfenweise mit 20 ml Pentan versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird ausgefallenes **1b** abgetrennt, zweimal mit je 2 ml eiskaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Weiteres **1b** wird durch Einengen des Filtrats bis auf 5 ml und Tieftemperaturkristallisation bei -78°C gewonnen. – Gesamtausb. 1.63 g (73%). – Beiges Kristallpulver. – Schmp. 69°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.87$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.8$ Hz, 2H, 2-H, 6-H], 7.08 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.8$

Hz, 2H, 3-H, 5-H], 5.86 [s, $^1J(\text{SiH}) = 167.2$ Hz, 1H, HSi], 4.26 (s, 10H, H_5C_5), 2.17 (s, 3H, H_3C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 216.69$ (s, CO), 216.41 (s, CO), 148.71 (s, C-1), 137.14 (s, C-4), 133.07 (s, C-2, C-6), 128.58 (s, C-3, C-5), 84.72 (s, C_5H_5), 21.35 (s, CH_3). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 59.52$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2015$ cm^{-1} [$\nu(\text{SiH})$, m], 1997 (s), 1990 (vs), 1956 (vs), 1942 (s), 1936 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ (474.2): ber. C 53.20, H 3.83; gef. C 53.33, H 3.77.

3. μ -[(Hydroxy)methylsilandiyl]bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**3a**): Eine Lösung von 127 mg (0.32 mmol) $[\mu\text{-(Me)(H)-Si][Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ (**1a**) in 10 ml Aceton wird bei -78°C im Verlaufe von 10 min mit 26 mg (0.35 mmol) Dimethyldioxiran (**2**) in 5.2 ml Aceton versetzt. Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt weitere 15 min. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, verbleibendes **3a** mit 5 ml Pentan versetzt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml eiskaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. – Ausb. 117 mg (89%). – Hellgelbes Kristallpulver. – Schmp. 58°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.32$ (s, 10H, H_5C_5), 1.97 (s, 1H, SiOH), 1.32 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-Si}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 216.94$ (s, CO), 216.83 (s, CO), 84.60 (s, C_5H_5), 21.79 (s, CH_3). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 120.85$. – IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 3388$ cm^{-1} [$\nu(\text{SiOH})$, w, br], 1991 (s), 1979 (vs), 1953 (s, br) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}$ (414.1): ber. C 43.51, H 3.41; gef. C 43.06, H 3.20.

4. μ -[(Hydroxy)(4-methylphenyl)silandiyl]bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (**3b**): Analog **3a** aus 120 mg (0.25 mmol) $[\mu\text{-(pTol)(H)Si][Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ (**1b**), gelöst in 20 ml Aceton, und 21 mg (0.28 mmol) Dimethyldioxiran (**2**) in 3.3 ml Aceton. – Ausb. 118 mg (95%). – Hellgelbes Kristallpulver. – Schmp. 58°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.87$ [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.5$ Hz, 2H, 2-H, 6-H], 7.16 [d, $^3J(\text{HCCH}) = 7.5$ Hz, 2H, 3-H, 5-H], 4.25 (s, 10H, H_5C_5), 2.20 (s, 3H, H_3C), 2.12 (s, breit, 1H, SiOH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 216.81$ (s, CO), 216.66 (s, CO), 153.12 (s, C-1), 136.69 (s, C-4), 133.08 (s, C-2, C-6), 131.31 (s, C-3, C-5), 84.88 (s, C_5H_5), 21.35 (s, CH_3). – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 3400$ cm^{-1} [$\nu(\text{SiOH})$, w, br], 1996 (m), 1981 (s), 1940 (s, br), 1923 (sh) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}$ (490.2): ber. C 51.46, H 3.70; gef. C 50.90, H 3.66.

5. μ -Carbonyl[μ -(2,4,6-trimethylphenyl)silandiyl]bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen](Fe-Fe) (**6**): Eine Lösung von 250 mg (1.30 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_3$ (**4**) und 98 mg (0.65 mmol) Mes-SiH_3 (**5**) in 20 ml Cyclohexan wird bei 0°C mit UV-Licht (Quarzlampe TQ 718, 700 W, Hanau) bestrahlt, wobei **6** ausfällt. Nach 6 h dekantiert man die überstehende Lösung ab, wäscht den verbleibenden Niederschlag mehrmals mit insgesamt 15 ml Pentan und trocknet i.Vak. – Ausb. 176 mg (57%). – Ziegelrotes Kristallpulver. – Schmp. 133°C . – $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6), [*cis*(H)/*cis*(Mes)/*trans*]: $\delta = 8.17$ [s, 1H, SiH, *cis*(H)], 7.54 [s, 1H, SiH, *cis*(Mes)], 7.01 (s, 1H, SiH, *trans*), 7.13 [s, 2H, 3-H, 5-H, *cis*(H)], 6.95 [s, 2H, 3-H, 5-H, *cis*(Mes)], 6.90 (s, 2H, 3-H, 5-H, *trans*), 4.21 [s, 10H, H_5C_5 , *cis*(H)], 4.20 (s, 5H, H_5C_5 , *trans*), 4.05 (s, 5H, H_5C_5 , *trans*), 4.07 [s, 10H, H_5C_5 , *cis*(Mes)], 3.13 (s, 3H, 2/6- H_3C , *trans*), 2.52 (s, 3H, 2/6- CH_3 , *trans*), 2.84 [s, 3H, 2/6- H_3C , *cis*(Mes)], 2.62 [s, 3H, 2/6- H_3C , *cis*(Mes)], 2.71 [s, 6H, 2/6- H_3C , *cis*(H)], 2.33 (s, 3H, 4- H_3C , *trans*), 2.23 [s, 3H, 4- H_3C , *cis*(Mes)], 2.15 [s, 3H, 4- H_3C , *cis*(H)]. – IR (C_6H_{12}): $\tilde{\nu} = 1985$ cm^{-1} (s), 1941 (vs), 1786 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – MS (bez. auf ^{28}Si , ^{56}Fe , 70 eV); *m/z* (%): 474 [M^+] (17),

446 [$\text{M}^+ - \text{CO}$] (4), 418 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (72), 390 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (64), 388 (100), 186 [Cp_2Fe^+] (31), 121 [CpFe^+] (19). – $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Si}$ (474.20): ber. C 55.72, H 4.68; gef. C 55.92, H 4.64.

6. μ -Carbonyl[μ -(hydroxy)(2,4,6-trimethylphenyl)silandiyl]bis[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen](Fe-Fe) (**7**): Analog **3a** aus 124 mg (0.26 mmol) $(\mu\text{-OC})[\mu\text{-(Mes)(H)Si][Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ (**6**), gelöst in 15 ml Aceton und 21 mg (0.28 mmol) Dimethyldioxiran (**2**) in 4 ml Aceton. – Ausb. 124 mg (97%). – Hellbraunes Kristallpulver. – Schmp. 84°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , Isomere *cis/trans*): $\delta = 7.13$ (s, 1H, 3-H, 5-H, *trans*), 6.96 (s, 1H, 3-H, 5-H, *trans*), 6.85 (s, 2H, 3-H, 5-H, *cis*), 4.35 (s, 5H, H_5C_5 , *trans*), 4.09 (s, 5H, H_5C_5 , *trans*), 4.07 (s, 10H, H_5C_5 , *cis*), 3.15 (s, 3H, 2/6- H_3C , *trans*), 3.08 (s, breit, 1H, SiOH, *trans*), 2.83 (s, 6H, 2/6- H_3C , *cis*), 2.68 (s, breit, 1H, SiOH, *cis*), 2.51 (s, 3H, 2/6- H_3C , *trans*), 2.34 (s, 3H, 4- H_3C , *trans*), 2.12 (s, 3H, 4- H_3C , *cis*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 275.23$ (s, CO-verbrückend, *cis*), 270.14 (s, CO-verbrückend, *trans*), 213.70 (s, CO, *trans*), 212.01 (s, CO, *cis*), 152.83, 142.73, 141.16, 140.85, 139.12, 136.82, 129.62, 128.85, 128.45, 128.12, 127.88, 127.32 (s, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, *cis/trans*), 88.11 (s, C_5H_5 , *trans*), 86.37 (s, C_5H_5 , *trans*), 85.74 (s, C_5H_5 , *cis*), 25.40 (s, 2/6- CH_3 , *cis*), 25.18 (s, 2/6- CH_3 , *trans*), 23.71 (s, 2/6- CH_3 , *trans*), 21.26 (s, 4- CH_3 , *trans*), 21.12 (s, 4- CH_3 , *cis*). – IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 3469$ cm^{-1} [$\nu(\text{SiOH})$, w, br], 1974 (vs), 1932 (m), 1789 (s) [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Si}$ (490.2): ber. C 53.90, H 4.52; gef. C 52.40, H 4.64.

- [1] [1a] W. Ries, T. Albright, J. Silvestre, J. Bernal, W. Malisch, C. Burschka, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 119. – [1b] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409. – [1c] W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler in *Organosilicon Chemistry*, „From Molecules to Materials“ (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim, **1994**, p. 185. – [1d] W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer, O. Fey in *Selective Reactions of Metal Activated Molecules* (Eds.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg Verlag, Braunschweig, **1995**, S. 183. – [1e] S. Möller, J. Reising, R. Lankat, O. Fey, W. Seelbach, W. Malisch, in: *Organosilicon Chemistry*, „From Molecules to Materials“ (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, im Druck.
- [2] C. P. Casey, K. P. Gable, D. M. Roddick, *Organometallics* **1990**, *9*, 221. – C. P. Casey, M. Crocker, P. C. Vosejпка, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 278.
- [3] [3a] W. Malisch, W. Ries, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1304. – [3b] W. Malisch, W. Ries, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 120.
- [4] [4a] Y. Kawano, H. Tobita, H. Ogino, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 125. – [4b] K. Ueno, N. Hamashima, H. Ogino, *Organometallics* **1992**, *11*, 1435.
- [5] Versuche, Komplexe des Typs **7** durch Hydrolyse der Si-Cl-funktionellen Komplexe $[\mu\text{-(pTol)(Cl)Si][Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ (Schmp. 74°C), erhältlich aus **1b** durch H/Cl-Austausch mit CCl_4 bzw. $[\mu\text{-(Me)(Cl)Si][Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ [3a] aufzubauen, erbrachten auch in Gegenwart von Et_3N als Hilfsbase nicht das gewünschte Ergebnis. In beiden Fällen entsteht unter Bruch der Fe-Si-Bindung $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ [9].
- [6] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15.
- [7] J. Eisch, R. B. King, *Organomet. Synth.*, Academic Press, New York, **1965**, Vol. 1, p. 151.
- [8] W. Adam, J. Bialas, L. Hadajiarapolou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.
- [9] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165.

[95062]