

HYDRIDO-SILYL-KOMPLEXE

VII *. STRUKTURCHEMISCHE UND ^{29}Si -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN $\text{C}_5\text{R}'_5(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$. EINFLUSS DER SUBSTITUENTEN R UND R' SOWIE DES LIGANDEN L AUF DIE $\text{Mn}, \text{H}, \text{Si}$ -DREIZENTRENBINDUNG

U. SCHUBERT*, G. SCHOLZ, J. MÜLLER, K. ACKERMANN, B. WÖRLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

und R.F.D. STANSFIELD **

Institut Laue-Langevin, Centre de Tri, F-38042 Grenoble (Frankreich)

(Eingegangen den 18. November 1985)

Summary

In $\text{C}_5\text{R}'_5(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ complexes the oxidative addition reaction of the silane HSiR_3 with the $\text{C}_5\text{R}'_5(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}$ fragment ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{CNR}$) is incomplete. These compounds contain $\text{Mn}, \text{H}, \text{Si}$ two-electron three-center bonds in their ground states, which are strongly influenced by electronic and steric properties of both the metal complexes moiety and the silyl group. ^{29}Si NMR spectroscopic investigation of complexes with different ligands L or substituents R and R', and structure analyses reveal, that the coupling constant $J(\text{SiMnH})$ and the $\text{Mn}-\text{Si}$ distance are especially good indicators for changes in the bonding situation. Electron-donating ligands and/or electronegative substituents R favour addition of SiR_3 , as indicated by small $J(\text{SiMnH})$ values and short $\text{Mn}-\text{Si}$ distances in the particular complexes. By means of a neutron diffraction study of $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (**1**) ($\text{Mn}-\text{Si}$ 235.2(4), $\text{Mn}-\text{H}$ 156.9(4), $\text{Si}-\text{H}$ 180.2(5) pm) and X-ray structure analyses of $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**2**) ($\text{Mn}-\text{Si}$ 232.7(1) pm) and $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**3**) ($\text{Mn}-\text{Si}$ 239.5(1) pm) structural parameters which are typical for the three-center bonds, are discussed. By comparison of known structures the reaction pathway for the oxidative addition (reductive elimination) of silanes can be derived.

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Neue Adresse: Department of Biochemistry, University of Edinburgh Medical School, George Square, Edinburgh EH8 9XD (Grossbritannien).

Zusammenfassung

Bei Komplexen $C_5R'_5(CO)(L)Mn(H)SiR_3$ ist die oxidative Addition des Silans $HSiR_3$ an das $C_5R'_5(CO)(L)Mn$ -Fragment ($L = CO, PR_3, P(OR)_3, CNR$) nicht vollständig abgelaufen. In diesen Verbindungen liegen im Grundzustand Mn,H,Si-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen vor, die durch elektronische und sterische Effekte des Metallkomplex-Fragmentes und des Silyl-Restes stark beeinflusst werden. ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Komplexen mit unterschiedlichen Liganden L oder Substituenten R bzw. R' sowie Strukturanalysen zeigen, dass die Kopplungskonstante $J(SiMnH)$ und der Mn-Si-Abstand besonders gute Indikatoren für Änderungen der Bindungs-Situation sind. Elektronendonord-Liganden L und/oder elektronegative Substituenten R begünstigen die Addition von $HSiR_3$, erkennbar an kleineren $J(SiMnH)$ und kürzeren Mn-Si-Abständen in den jeweiligen Komplexen. Anhand einer Neutronenbeugungs-Analyse von $MeCp(CO)_2Mn(H)SiPh_2$ (**1**) (Mn-Si 235.2(4), Mn-H 156.9(4), Si-H 180.2(5) pm) und Röntgenstruktur-Analysen von $MeCp(CO)(PMe_3)Mn(H)SiPh_2$ (**2**) (Mn-Si 232.7(1) pm) und $C_5Me_5(CO)_2Mn(H)SiPh_2$ (**3**) (Mn-Si 239.5(1) pm) werden die für die Dreizentrenbindung typischen Strukturparameter diskutiert. Durch Vergleich bekannter Strukturen lassen sich Aussagen zum stereochemischen Ablauf der oxidativen Addition (reduktiven Eliminierung) von Silanen ableiten.

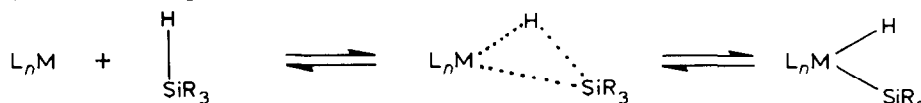
Durch oxidative Addition von Silanen mit Si-H-Bindung an Übergangsmetalle entstehen Komplexe, die sowohl einen Hydrid- als auch einen Silyl-Liganden enthalten und die wichtige Zwischenstufen bei metallkatalysierten Hydrosilylierungs-Reaktionen darstellen [2,3]. In den meisten isolierbaren Hydrido-Silyl-Komplexen sind Hydrid- und Silyl-Ligand voneinander unabhängig. Es gibt aber auch Komplexe, in denen die oxidative Addition des Silans nicht vollständig abgelaufen zu sein scheint, in denen also im Grundzustand die ursprüngliche Si-H-Bindung zum Teil erhalten geblieben ist. Die wichtigsten Vertreter dieses Typs sind Cp- bzw. $MeCp(CO)_2Mn(H)SiR_3$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $MeCp = \eta^5-MeC_5H_4$), die erstmals von Jetz und Graham beschrieben wurden [4], sowie $MeCp(CO)(L)Mn(H)SiR_3$ ($L = PR'_3$ [1,5], $P(OR')_3$ [5,6], CNR' [6]).

So wird beispielsweise bei der Umsetzung solcher Komplexe mit Phosphinen in keinem Fall der für Metallcarbonyl-Derivate typische CO/PR_3 -Austausch, sondern vielmehr $HSiR_3$ -Eliminierung beobachtet [1,7]. An Komplexen mit optisch aktivem Silyl-Liganden erfolgt nucleophile Substitution am Silicium unter Inversion der Konfiguration, bei analogen Eisen-Komplexen, $Cp(CO)_2FeSiR_3$, mit "normaler" Fe-Si-Bindung dagegen unter Retention [8]. Als weiteren Hinweis auf Si-H-Wechselwirkung in den Mangan-Komplexen muss man den Befund werten, dass in allen bisher untersuchten Komplexen dieses Typs Hydrid- und Silyl-Ligand die zur Ausbildung der Wechselwirkung notwendige *cis*-Position einnehmen. Auch bei Protonierung der korrespondierenden Anionen $[Cp(CO)_2MnSiR_3]^-$ entsteht ausschliesslich *cis*- $Cp(CO)_2Mn(H)SiR_3$ [9], während bei Alkylierung [10], Silylierung [11], Stannylierung [12] oder Metallierung [13] die sterisch günstigeren Komplexe *trans*- $Cp(CO)_2Mn(Y)SiR_3$ gebildet werden. In $Cp(CO)_2Re(H)SiR_3$ ist aus geometrischen Gründen die Ausbildung einer Si-H-Wechselwirkung erschwert; folgerichtig werden *cis*- und *trans*-Isomere beobachtet [14].

Deutliche Verbreiterung der Mn–H-Bande im Raman-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ wurde als ein Hinweis für eine verbrückende Position des Wasserstoffatoms gewertet [15]. Einen NMR-spektroskopischen Beweis für eine Si–H-Wechselwirkung fanden Corriu et al. in den Si,Mn,H-Kopplungskonstanten von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ (64.7 Hz) und $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPhNp}$ (69 Hz), die zwischen den für $^1J(\text{SiH})$ und $^2J(\text{SiXH})$ typischen Werten liegen [9]. Den endgültigen Beweis erbrachten Strukturuntersuchungen, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden soll.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, die Si–H-Wechselwirkung in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen durch valence-bond Betrachtungen zu erklären [7–9,15,16], wobei allen Beschreibungsversuchen die Annahme einer Mn–H–Si Zwei-Elektronen/Dreizentren-Bindung zugrunde liegt. Durch MO-Rechnungen [17] konnten diese Vorstellungen bestätigt und präzisiert werden (Die zur oxidativen Addition von H-CH_3 an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ durchgeführte Orbital-Analyse [18] beschreibt ein analoges System).

Es wird angenommen, dass die oxidative Addition von Si–H-Bindungen an Übergangsmetalle unter anfänglicher Ausbildung einer Metall–Wasserstoff–Silicium-Dreizentrenbindung erfolgt (Schema 1) [3]. Komplexe des Typs $\text{CpL}_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ können als "eingefrorene" Zustände auf der Reaktions-Koordinate der oxidativen Addition von HSiR_3 aufgefasst werden. Bei systematischer Änderung der elektronischen und sterischen Gegebenheiten am Metall- bzw. Siliciumatom sind Komplexe zu erwarten, die unterschiedlichen Punkten auf der Reaktions-Koordinate (Schema 1) entsprechen.



SCHEMA 1

Aneinanderreihung dieser Punkte (= Vergleich geeigneter physikalisch-chemischer Parameter der Komplexe) sollte Informationen über die Beeinflussbarkeit und den stereochemischen Ablauf der oxidativen Addition (reduktiven Eliminierung) von Silanen liefern. Darüber hinaus haben derartige Untersuchungen Modell-Charakter für die oxidative Addition von Alkanen ("C–H-Aktivierung") bzw. für die in zunehmender Anzahl gefundenen Komplexe mit Metall–Wasserstoff–Kohlenstoff-Dreizentrenbindung [19].

Die thermische Stabilität von Komplexen $\text{CpL}_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ wird von der Tendenz zur reduktiven Eliminierung von HSiR_3 bestimmt. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, (i) dass die Leichtigkeit der Eliminierung von HSiR_3 aus Komplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ von den Substituenten R am Silicium abhängt [7] und (ii) dass in Komplexen $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ Grösse und Basizität des Liganden L die Aktivierungs-Parameter der H_2SiPh_2 -Eliminierung beeinflussen [1]. Zwar ist die Annahme plausibel, dass Eliminierung des Silans umso bereitwilliger erfolgt, je delokalisierte die Bindung zwischen Mn, H und Si ist, doch ist die Korrelation kinetischer Parameter, die nur den energetischen Unterschied zwischen Grund- und Übergangszustand wiedergeben, mit den Bindungsverhältnissen im Grundzustand, also mit dem "Ausmass an Dreizentrenbindung" im jeweiligen Komplex, ohne ergänzende physikalisch-chemische Untersuchungen nur von beschränkter Aussagekraft.

(Fortsetzung s.S. 308)

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_2$ (1) (Neutronenbeugung bei 120 K). DER ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER IST DEFINIERT ALS $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$; U_i in pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0.1377(2)	0.0297(4)	0.4600(2)	106(13)	63(13)	79(13)	11(12)	55(11)	-3(12)
Si	0.2370(2)	0.2346(4)	0.4421(2)	124(12)	116(13)	129(12)	19(11)	74(11)	6(11)
F	0.1604(2)	0.4116(3)	0.3829(1)	215(10)	168(10)	193(10)	49(9)	124(9)	49(9)
C(1)	0.2095(1)	-0.0793(3)	0.5624(1)	180(8)	220(9)	136(9)	62(8)	71(7)	-11(8)
O(1)	0.2556(2)	-0.1484(4)	0.6276(1)	275(12)	449(14)	175(12)	173(11)	69(10)	-10(11)
C(2)	0.1331(1)	0.2465(2)	0.5032(1)	204(9)	154(9)	149(8)	-12(8)	119(7)	-18(7)
O(2)	0.1247(2)	0.3843(3)	0.5298(1)	356(12)	174(11)	244(11)	-27(10)	225(10)	10(10)
C(3)	-0.0165(1)	-0.0793(3)	0.3980(1)	154(8)	218(9)	164(8)	1(7)	87(7)	-56(8)
C(4)	0.0480(1)	-0.2258(3)	0.4031(1)	242(9)	110(10)	198(9)	22(8)	100(8)	-35(8)
C(5)	0.0848(1)	-0.1649(3)	0.3591(1)	209(9)	130(9)	167(9)	-28(7)	94(8)	8(8)
C(6)	0.0422(1)	0.0201(2)	0.3257(1)	143(8)	168(9)	125(8)	-1(8)	72(7)	-4(7)
C(7)	-0.0217(1)	0.0728(2)	0.3489(1)	125(8)	196(9)	136(8)	5(7)	73(7)	-3(7)
C(8)	-0.0863(2)	0.2501(3)	0.3224(1)	187(11)	257(11)	229(11)	55(9)	110(11)	108(10)
C(11)	0.2763(1)	0.1362(2)	0.3790(1)	136(8)	161(8)	123(8)	7(7)	80(7)	6(7)
C(12)	0.3498(1)	-0.0125(3)	0.4122(1)	186(8)	164(9)	192(10)	17(8)	123(8)	31(8)
C(13)	0.3809(1)	-0.0882(3)	0.3671(1)	237(9)	241(10)	276(10)	-34(9)	193(8)	14(9)
C(14)	0.3372(1)	-0.0183(3)	0.2869(1)	236(9)	276(10)	244(9)	-89(9)	184(8)	-51(8)
C(15)	0.2637(1)	0.1296(3)	0.2529(1)	208(9)	294(10)	150(10)	-25(9)	121(8)	-37(8)
C(16)	0.2340(1)	0.2059(3)	0.2988(1)	162(9)	235(10)	113(8)	20(8)	78(7)	12(9)
C(21)	0.3532(1)	0.3544(2)	0.5384(1)	154(8)	145(9)	126(8)	-20(7)	82(7)	-50(7)

C(22)	0.4023(1)	0.5033(3)	0.5280(1)	240(9)	176(9)	152(10)	-1(8)	104(8)	-64(8)
C(23)	0.4910(1)	0.5948(3)	0.5978(1)	255(10)	231(10)	207(10)	-23(8)	121(8)	-108(9)
C(24)	0.5322(1)	0.5389(3)	0.6793(1)	200(9)	233(10)	183(9)	-73(8)	98(8)	-75(8)
C(25)	0.4842(1)	0.3928(3)	0.6905(1)	205(9)	269(10)	144(10)	-37(8)	99(8)	-88(8)
C(26)	0.3962(1)	0.3014(3)	0.6210(1)	180(9)	237(10)	143(8)	-14(7)	96(8)	-75(8)
H(1)	0.2519(3)	0.0057(5)	0.4884(2)	211(16)	342(19)	337(18)	66(17)	166(15)	41(16)
H(3)	-0.0563(3)	-0.0822(6)	0.4258(2)	333(19)	595(26)	339(20)	5(19)	236(18)	-116(20)
H(4)	0.0682(3)	-0.3594(6)	0.4375(3)	597(27)	208(22)	438(22)	128(19)	272(21)	-9(19)
H(5)	0.1380(3)	-0.2427(6)	0.3537(2)	438(23)	379(22)	385(22)	-54(18)	247(20)	92(21)
H(6)	0.0517(3)	0.1033(6)	0.2856(2)	348(19)	378(20)	237(17)	33(18)	187(16)	-6(17)
H(81)	-0.0975(4)	0.2932(7)	0.3680(3)	610(29)	546(28)	515(26)	104(23)	428(25)	236(24)
H(82)	-0.0507(4)	0.3669(7)	0.3142(3)	511(25)	389(26)	599(27)	169(22)	392(23)	130(23)
H(83)	-0.1643(3)	0.2281(7)	0.2625(3)	249(24)	604(30)	462(27)	23(24)	60(24)	133(22)
H(12)	0.3840(3)	-0.0705(6)	0.4745(3)	443(22)	422(23)	356(23)	153(20)	275(19)	178(19)
H(13)	0.4385(4)	-0.2029(7)	0.3940(3)	495(25)	448(25)	609(28)	63(23)	407(24)	163(24)
H(14)	0.3606(3)	-0.0783(6)	0.2512(3)	534(24)	503(25)	453(22)	-155(21)	402(22)	-23(21)
H(15)	0.2290(4)	0.1820(7)	0.1901(3)	520(24)	653(28)	251(22)	73(21)	251(19)	51(23)
H(16)	0.1767(3)	0.3217(6)	0.2714(2)	379(22)	437(24)	288(20)	105(19)	192(19)	165(21)
H(22)	0.3718(3)	0.5453(6)	0.4646(2)	483(24)	469(24)	216(21)	57(19)	151(18)	-175(19)
H(23)	0.5292(4)	0.7087(7)	0.5891(3)	519(26)	482(27)	408(23)	8(20)	218(21)	-272(23)
H(24)	0.6015(3)	0.6095(6)	0.7329(3)	370(23)	450(23)	329(21)	-111(21)	146(20)	-185(21)
H(25)	0.5164(3)	0.3477(7)	0.7537(3)	461(24)	639(29)	194(20)	-17(21)	170(18)	-163(22)
H(26)	0.3599(3)	0.1854(7)	0.6309(2)	435(23)	509(25)	264(19)	8(18)	171(18)	-240(21)

Wir berichten in dieser Arbeit über vergleichende ^{29}Si -NMR-spektroskopische und Struktur-Untersuchungen an Komplexen $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ (Variation von R), $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (Variation von L) und $\text{C}_5\text{R}'_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (Variation von R'), die in Ergänzung zu den früher publizierten kinetischen Untersuchungen [1] Aufschlüsse über die Beeinflussung der oxidativen Addition (reduktiven Eliminierung) durch die variierten Parameter liefern sollen.

Komplexe $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$; Variation von R

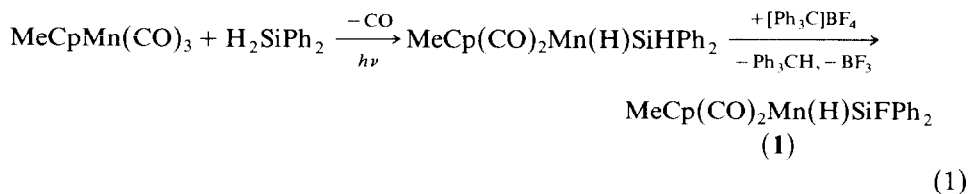
Bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ mit Liganden wie Triphenylphosphin erfolgt reduktive Eliminierung von Triphenylsilan, wobei die Dissoziation des Silans vom Metall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ($k\ 8.5 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1}$ bei 25°C in Toluol) [7]. Trichlorsilan wird aus $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiCl}_3$ bei 100°C ca. 10^5 mal langsamer eliminiert [7]. Durch die Halogen-Substituenten am Silicium wird also die thermische Stabilität der Hydrido-Silyl-Komplexe deutlich erhöht. Umgekehrt ist Diethylsilan-Abspaltung aus $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHEt}_2$ wegen der elektronenschiebenden Ethylgruppen so begünstigt, dass dieser Komplex bei Raumtemperatur zwar noch spektroskopisch beobachtbar, aber nicht isolierbar ist.

Neutronenbeugungs-Analyse von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (1) und Vergleich von Strukturdaten

Erste strukturelle Informationen über Komplexe des Typs Cp- bzw. $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ wurden durch Röntgenstrukturanalysen am SiPh_3 - [20] und am SiCl_2Ph -Derivat [21] erhalten. Wir haben die Reihe der strukturell charakterisierten Komplexe durch das SiHPh_2 - [22] und das SiCl_3 -Derivat [16] erweitert; schliesslich wurde vor kurzem über die Struktur von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiMePhNp}$ ($\text{Np} = 1$ -Naphthyl) berichtet [23]. Bei diesen Untersuchungen konnte der Hydrid-Ligand methodenbedingt [24] nur mit geringer Genauigkeit, in einigen Fällen auch gar nicht lokalisiert werden. Um wenigstens von einem Vertreter dieser Verbindungsklasse exakte Wasserstoff-Parameter zu erhalten, haben wir an $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (1) eine Neutronenbeugungs-Analyse durchgeführt, deren Ergebnis in Tab. 1 und 2 sowie in Fig. 1 wiedergegeben ist (preliminary communication [25]).

Die Wahl fiel auf das SiFPh_2 -Derivat, da von diesem die für derartige Untersuchungen notwendige Kristallgrösse und -qualität erhalten werden konnte.

1 lässt sich durch Umsetzung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ in Methylenechlorid darstellen; das SiHPh_2 -Derivat wird bei der photochemischen Umsetzung von $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ mit Diphenylsilan als einziges Produkt gebildet (vgl. auch [26,27]). Beide Teilschritte verlaufen mit hohen Ausbeuten.



Die Neutronenbeugungs-Analyse an 1 bestätigte die bei Röntgenstrukturanalysen an anderen Derivaten gefundenen Lagen des Hydrid-Liganden (H(1)) überraschend

TABELLE 2

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) in $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (1), $\text{MeCp}(\text{CO})\text{-}(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (2) UND $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (3) ^a

	1	2	3
Mn-C(1)	179.6(3)	–	177.8(3)
Mn-C(2)	178.2(3)	173.0(6)	176.8(4)
Mn-C(3)	212.3(3)	212.5(5)	211.8(3)
Mn-C(4)	214.1(3)	214.4(6)	214.7(4)
Mn-C(5)	214.2(3)	213.0(7)	216.2(4)
Mn-C(6)	212.9(3)	210.6(6)	215.1(3)
Mn-C(7)	214.0(3)	212.0(5)	213.2(3)
Mn-Si	235.2(4)	232.7(1)	239.5(1)
Mn-H(1)	156.9(4)	149(4)	152(3)
Mn-Cp	175.8	176.7	176.8
Mn-P	–	220.7(1)	–
Si-F	163.4(3)	–	–
Si-H(1)	180.2(5)	178(4)	177(3)
Si-C(11)	187.8(3)	188.2(5)	188.1(3)
Si-C(21)	186.5(3)	188.8(5)	187.6(3)
Si-H(2)	–	134(4)	143(3)
C(1)-O(1)	114.2(3)	–	115.2(4)
C(2)-O(2)	115.8(3)	116.6(7)	116.5(5)
C ^{Phenyl} -H (Mittel)	108.8(5)	–	–
C ^{Cp} -H (Mittel)	108.8(5)	–	–
C ^{Me} -H (Mittel)	108.3(5)	–	–
Cp-Mn-C(1)	123.4	–	121.1
Cp-Mn-C(2)	123.9	123.5	123.0
Cp-Mn-P	–	123.3	–
Cp-Mn-Si	115.6	117.6	124.8
Cp-Mn-H(1)	121.9	125.8	120.0
C(1)-Mn-C(2)	89.7(1)	–	89.2(2)
C(2)-Mn-P	–	87.4(2)	–
C(1)-Mn-Si	115.2(1)	–	109.7(1)
C(1)-Mn-H(1)	76.4(2)	–	80(1)
C(2)-Mn-Si	78.1(1)	80.0(2)	75.1(1)
C(2)-Mn-H(1)	108.3(2)	107(2)	111(1)
P-Mn-Si	–	113.6(6)	–
P-Mn-H(1)	–	74(2)	–
Si-Mn-H(1)	50.0(2)	50(2)	48(1)
Mn-C(1)-O(1)	179.6(1)	–	177.7(3)
Mn-C(2)-O(2)	176.2(2)	174.9(5)	175.4(3)
Mn-H(1)-Si	88.2(2)	91(2)	93(1)
H(1)-Si-F	148.8(2)	–	–
H(1)-Si-H(2)	–	149(2)	146(1)
H(1)-Si-Mn	41.8(1)	40(1)	39.3(9)
H(1)-Si-C(11)	91.9(2)	96(1)	93.0(9)
H(1)-Si-C(21)	98.0(2)	95(1)	98.9(9)
Mn-Si-F	107.4(2)	–	–
Mn-Si-H(2)	–	109(1)	108(1)
Mn-Si-C(11)	115.8(1)	117.9(2)	120.7(1)
Mn-Si-C(21)	117.3(1)	116.2(2)	112.2(1)
F-Si-C(11)	102.0(1)	–	–
F-Si-C(21)	103.4(2)	–	–
H(2)-Si-C(11)	–	102(1)	102(1)
H(2)-Si-C(21)	–	104(1)	105(1)
C(11)-Si-C(21)	109.0(1)	106.4(2)	107.0(1)

^a Cp symbolisiert den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings.

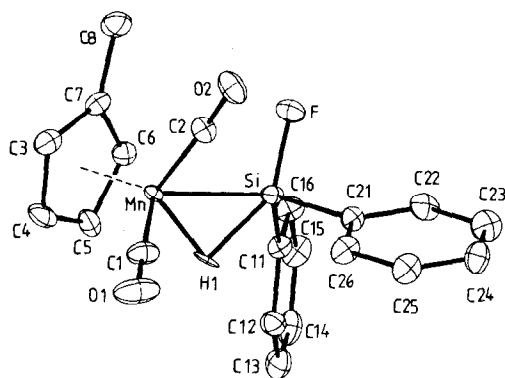


Fig. 1. Die Molekülstruktur von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiFPh}_2$ (**1**). Wasserstoffatome, ausser dem Metallgebundenen, wurden nicht gezeichnet.

gut (siehe Tab. 1). H(1) nimmt eine verbrückende Position zwischen Mangan und Silicium ein, mit $\text{Mn-H}(1)$ 156.9(4) und $\text{Si-H}(1)$ 180.2(5) pm. Der gefundene $\text{Si-H}(1)$ -Abstand ist deutlich kürzer als die Summe der Van der Waals-Radien von Silicium und Wasserstoff (ca. 300 pm) und nur ca. 30 pm länger als kovalente Si-H -Bindungslängen, wie sie für eine Reihe von tetraedrischen Silanen durch Elektronenbeugung bzw. Mikrowellenspektroskopie bestimmt wurden (148 ± 2 pm).

Den bei **1** gefundenen $\text{Mn-H}(1)$ -Abstand einzuordnen fällt schwerer: Ein weiterer genauer, d.h. durch Neutronenbeugung bestimmter Wert für eine Mn-H -Bindungslänge ist nur von $(\text{CO})_5\text{Mn-H}$ bekannt (160.1(16) pm) [28]. Es lässt sich aber nur schwer abschätzen, wie sich Änderungen in der Ligandensphäre, etwa der Austausch von drei CO-Liganden gegen einen MeCp-Liganden, auf den Mn-H -Abstand auswirken. Allerdings scheinen Übergangsmetall-Wasserstoff-Abstände generell relativ unempfindliche Strukturparameter zu sein. Selbst zwischen Komplexen mit terminalem und solchen mit verbrückendem Hydrid-Liganden unterscheiden sich M-H -Bindungslängen im Mittel nur ca. 10–15 pm [24].

Neben der Position des Hydrid-Liganden lässt vor allem die Geometrie von **1** wichtige Rückschlüsse auf die Art der Bindung in diesem Komplex zu. Die im folgenden diskutierten geometrischen Details, (a–c), finden sich bei allen bisher strukturell untersuchten Komplexen Cp- bzw. $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ wieder und sind charakteristisch für diese Verbindungsklasse.

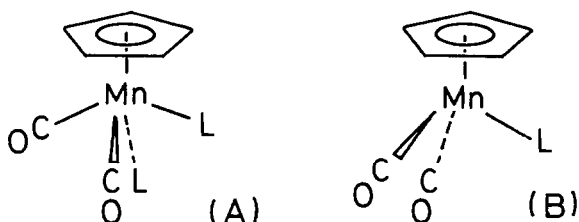
TABELLE 3

STRUKTURPARAMETER IN KOMPLEXEN $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ IN ABHÄNGIGKEIT VON R

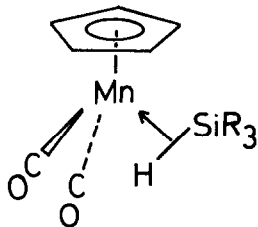
SiR_3	Mn–Si (pm)	Mn–H (pm)	Si–H (pm)	Ref.
SiCl_3	225.4(1)	147(3)	179(4)	16
SiCl_2Ph^a	231.0(2)	149(6)	179(6)	21
SiFPh_2^b	235.2(4)	156.9(4)	180.2(5)	25, diese Arbeit
SiHPh_2	236.4(2)			22
SiPh_3^a	242.4(2)	155(4)	176(4)	20
SiMePhNp^c	246.1(7)			23

^a Cp-Derivat. ^b Neutronenbeugung. ^c Np = 1-Naphthyl.

(a) Lässt man die Si–H-Wechselwirkung ausser Acht, dann müsste man **1** als einen Komplex des Typs *cis*-Cp(CO)₂MnLL' (**A**) ("four-legged piano-stool") betrachten. In derartigen Komplexen beträgt der C(CO)–M–C(CO)-Bindungswinkel, weitge-

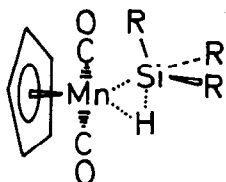


hend unabhängig von M, L und L' ca. 74–78°. In **1** ist der Winkel C(1)–Mn–C(2) allerdings 89.7°, ein Wert der für pseudo-oktaedrische Komplexe des Typs Cp(CO)₂ML (**B**) ("three-legged piano-stool") typisch ist. Konstruiert man einen von Mn ausgehenden Vektor, der mit beiden Mn–C(CO)-Bindungen 90°-Winkel einschliesst, dann deutet dieser Vektor etwa zwischen H(1) und Si. Aufgrund der Geometrie des MeCpMn(CO)₂-Fragmentes muss man also **1** und alle übrigen Cp(CO)₂Mn(H)SiR₃-Komplexe als Vertreter des Typs **B** betrachten, in denen die Si–H-Bindung als ein Ligand (L) wirkt.



Die Geometrien von Komplexen Cp(CO)₂Mn(H)SiR₃ und Cp(CO)₂FeSiR₃ werden dadurch sehr ähnlich [29].

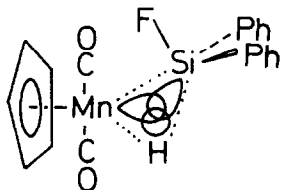
(b) In **1** befindet sich der Fluor-Substituent am Silicium genau in der aus Mn, H(1) und Si gebildeten Ebene; die Kohlenstoffatome C(11) und C(21) der Phenylgruppen liegen gleichweit über bzw. unter dieser Ebene. Der Si–F-Abstand von 163.4 pm unterscheidet sich nicht wesentlich von vergleichbaren Si–F-Bindungslängen (z.B. Si–F in Cp(CO)₂FeSiFPh₂: 162.4(2) pm [29]). Die gleiche Anordnung der Substituenten am Silicium findet sich auch bei den übrigen strukturell untersuchten (Me)Cp(CO)₂Mn(H)SiR₃-Komplexen. Im Gegensatz etwa zu Cp(CO)₂FeSiR₃-Komplexen, in denen sterische und möglicherweise auch elektronische Eigenschaften der Substituenten R die rotamere Einstellung von SiR₃ relativ zum Cp(CO)₂Fe-Fragment bestimmen [29], erzwingt in (Me)Cp(CO)₂Mn(H)SiR₃ die Si–H-Wechselwirkung die zuvor beschriebene Orientierung der Silylgruppe, unabhängig von der Art der Substituenten R.



Vom Standpunkt eines sich dem Cp(CO)₂Mn-Fragments nähernden, tetra-

edrischen Silans, HSiR_3 , aus betrachtet, bedeutet dies, dass bei der beobachteten Orientierung der Si–H-Bindung optimale Wechselwirkung mit den Metallorbitalen erfolgt. Nach MO-Rechnungen [17] entspricht dies einer maximalen Überlappung des $\sigma^*(\text{Si–H})$ -Orbitals mit dem höchsten besetzten, π -artigen Grenzorbital des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments [30].

(c) Infolge der Mn,H,Si-Wechselwirkung ist das Silicium-Atom in **1** formal fünffach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie des Siliciums lässt sich auf zweierlei Weise beschreiben. Zum einen kann sie als eine stark verzerrte trigonale Bipyramide aufgefasst werden, in der das sich annähernde Wasserstoffatom (H(1)) und F die apicalen (Winkel H(1)–Si–F 148.8°), Mn, C(11) und C(21) die equatorialen Positionen einnehmen. Den Bindungsverhältnissen wird wohl die alternative Betrachtungsweise gerechter: Danach ist der SiFPh_2 -Rest in der Weise gekippt, dass sein hypothetisches sp^3 -Orbital nicht auf das Mangan-Atom gerichtet ist (wie es bei einer Zweizentrenbindung der Fall wäre), sondern zum Zentrum des Mn,H(1),Si-Dreiecks.



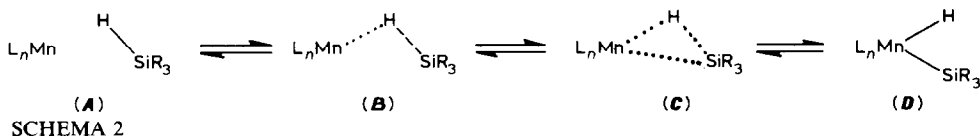
Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass F in der Mn,H(1),Si-Ebene liegt, ergibt sich durch das “Kippen” des Silylrestes in **1** eine Verkleinerung des Mn–Si–F-Winkels gegenüber einer “normalen” Bindungs-Situation: Während in Metallkomplexen mit SiX_3 -Liganden die M–Si–X-Winkel meist deutlich grösser als 109° sind (z.B. mittlere M–Si–F-Winkel in $(\text{CO})_4\text{CoSiF}_3$ 114.6° [31], in $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiF}_2\text{Me})_2$ 113.4° [32], in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiFPh}_2$ 109.46° [29]), ist der Fluor-Substituent in **1** zum Metall hin geneigt (Mn–Si–F 107.4°). Das “Kippen” des Silylliganden wird bei allen $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen beobachtet und wurde an anderer Stelle [16] ausführlicher diskutiert.

Während die Geometrie des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments und seine Anordnung relativ zu HSiR_3 in allen bisher untersuchten $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen selbst im Detail gleich ist, ergeben sich für die Mn–Si-Abstände interessante Abstufungen. In Tabelle 3 sind die bisher strukturell untersuchten Komplexe in einer Reihenfolge abnehmender Stabilität (= zunehmender Tendenz zur Eliminierung von HSiR_3) angeordnet: $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiCl}_3$ ist der stabilste, $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiMePhNp}$ der labilste Komplex. Mit abnehmender Stabilität beobachtet man eine drastische Zunahme des Mn–Si-Abstandes, wobei **1** eine Mittelstellung einnimmt. Wir haben durch Vergleich von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ - und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiR}_3$ -Komplexen mit jeweils gleichem SiR_3 -Rest gezeigt [29], dass die Mn–Si-Abstände in den verschiedenen Komplexen nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können: durch Austausch von Substituenten am Silicium wird der “kovalente Radius” des Siliciums stark beeinflusst; er vergrössert sich um ca. 3 pm pro Austausch eines Halogens gegen einen organischen Rest (vgl. auch [33]). Da aber die Mn–Si-Abstandsdifferenzen zwischen den in Tab. 3 aufgeführten Komplexen fast doppelt so gross sind als für reine (auch sterische bedingte) Substituenten-Effekte zu erwarten ist, muss man eine stetige Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb dieser Serie postulieren.

Bei aller Vorsicht wegen der hohen Standardabweichungen der aus Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Mn–H- und Si–H-Abstände, zeichnen sich doch beim Übergang von $\text{SiR}_3 = \text{SiMePhNp}$ bzw. SiPh_3 zu $\text{SiR}_3 = \text{SiCl}_3$ folgende Trends ab (Tab. 3):

- (1) der Mn–Si-Abstand wird (nach Korrektur des Si-Bindungsradius) deutlich kürzer,
- (2) der Mn–H-Abstand wird wenig kürzer,
- (3) der Si–H-Abstand bleibt annähernd gleich; berücksichtigt man die Abnahme des Si-Bindungsradius, ergibt sich eine effektive Verlängerung von Si–H.

Nach der Struktur-Korrelations-Methode [34] sollte die Änderung struktureller Parameter in einer Serie vergleichbarer Verbindungen den stereochemischen Ablauf der Reaktion widerspiegeln. Für die Addition von HSiR_3 an $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ ergibt sich aus den Abstandsänderungen zwischen Mangan, Wasserstoff und Silicium der in Schema 2 wiedergegebene Ablauf.



Im frühen Stadium der Reaktion (**A** → **B**) bildet sich zunächst eine Mn–H-, aber allenfalls eine schwache Mn–Si-Wechselwirkung aus (offene Dreizentrenbindung, **B**). Mit fortschreitender Addition (**B** → **C**) nähert sich das Siliciumatom zunehmend dem Metall, bei weiterer Schwächung der Si–H-Bindung (geschlossene Dreizentrenbindung, **C**). Von **B** nach **C** sollte sich Mn–H und H–Si weit weniger ändern als Mn–Si. Der Endzustand der oxidativen Addition, ein Komplex mit voneinander unabhängigen Hydrid- und Silyl-Liganden (**D**) wird bei den bisher untersuchten $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen nicht erreicht.

Wir haben diesen stereochemischen Ablauf der Silan-Addition schon früher vorgeschlagen [16]. Nach uns wurde dann durch MO-Rechnungen [18] bzw. Struktur-Korrelation [35] für die oxidative Addition von C–H-Bindungen an Übergangsmetalle ein analoger Ablauf abgeleitet.

Die in der Serie der $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexe beobachteten Abstandsänderungen zeigen, dass die Addition von HSiR_3 an das $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment im SiCl_3 -Derivat am weitesten, im SiPh_3 -Derivat am wenigsten weit fortgeschritten ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den kinetischen Untersuchungen [7]. Man kann also davon ausgehen, dass hauptsächlich die unterschiedliche Stabilisierung des Grundzustandes für die unterschiedlichen Aktivierungs-Enthalpien der reduktiven Eliminierung von HSiR_3 verantwortlich ist.

²⁹Si-NMR-Untersuchungen

Corriu et al. haben erstmals darauf aufmerksam gemacht [9], dass wegen der Si–H-Wechselwirkung die Si–H-Kopplungskonstanten in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen zwischen den für ¹J (75–420 Hz [36]) und ²J (ca. 3–10 Hz bei organischen Verbindungen [36]) typischen Werten liegt. Ähnliche Effekte findet man auch bei Komplexen mit Metall–Kohlenstoff–Wasserstoff-Dreizentrenbindung [19b]. Darüber hinaus sollte J(SiMnH) aber auch als Sonde für Änderungen in der Mn,H,Si-Dreizentrenbindung geeignet sein: bei den stabileren Komplexen, etwa

TABELLE 4

²⁹Si-NMR PARAMETER VON (η⁵-C₅R'₅)(CO)(L)Mn(H)SiR₃ (rel. TMS, δ (ppm), J (Hz), Benzol-d₆, Messtemp. + 30°C)

C ₅ R' ₅	L	SiR ₃	δ(Si)	J(HMnSi)	¹ J(HSi)	² J(PMnSi)
<i>(a) Variation von SiR₃</i>						
MeC ₅ H ₄	CO	SiHPhNp [9]	7.5	69	208	–
		SiPh ₃ [9]	18.5	64.7	–	–
		SiHPh ₂	13.5	63.5 ± 0.6	205.2 ± 0.6	–
		SiCl ₃	54.9	54.8 ± 0.6	–	–
MeC ₅ H ₄	P(OPh) ₃	SiHPh ₂	20.9	45 ± 3	199 ± 2	8.6
		SiHEt ₂	23.0	44 ± 2	189 ± 2	8.8
<i>(b) Variation von L</i>						
MeC ₅ H ₄	CO	SiHPh ₂	13.5	63.5 ± 0.6	205.2 ± 0.6	–
		CNBu ⁿ	22.6	57.5 ± 0.6	194.1 ± 0.6	–
		CNPr ⁱ	22.8	58 ± 2	195 ± 2	–
		P(OPh) ₃	20.9	45 ± 3	199 ± 2	8.6
		P(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃	22.0	46.5 ± 1.5	196 ± 2	7.8
		PPh ₃	22.8	43 ± 2	191 ± 2	^a
		P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	23.6	44.5 ± 1.5	191 ± 2	^a
		PMe ₂ Ph	24.9	39.7 ± 0.6	187.4 ± 0.6	7.8
		PBu ₃ ⁿ	24.8	37 ± 2	188 ± 1	7.3
		PMe ₃	26.0	38 ± 2	188 ± 2	7.6
MeC ₅ H ₄	CO	SiCl ₃	54.9	54.8 ± 0.6	–	–
		PMe ₃	59.5	20 ± 2	–	^a
<i>(c) Variation von C₅R'₅</i>						
MeC ₅ H ₄	CO	SiHPh ₂	13.5	63.5 ± 0.6	205.2 ± 0.6	–
Me ₅ C ₅			18.2	65.4 ± 0.6	200.3 ± 0.6	–

^a Nicht genau bestimmbar.

MeCp(CO)₂Mn(H)SiCl₃, bei denen sich die Addition des Silans in einem fortgeschritteneren Stadium befindet (die "direkte" Si–H-Wechselwirkung also schwächer ist), sollte man kleinere absolute Werte für *J*(SiMnH) erwarten als bei den labileren Komplexen. Die in Tabelle 4a wiedergegebenen Daten entsprechen der Erwartung: *J*(SiMnH) beträgt für das SiPh₃-Derivat 64.7 Hz [9], für das stabilere SiCl₃-Derivat 54.8 Hz (zum Vergleich: ²*J*(SiMH) beträgt in Cp(CO)Fe(H)(SiCl₃)₂ 20 Hz [37], in C₅Me₅Rh(H)₂(SiEt₃)₂ 7.9 Hz [38]. In beiden Komplexen sind H und SiR₃ *cis*-ständig zueinander, aber für eine signifikante Si–H-Wechselwirkung zu weit voneinander entfernt).

Ähnlich wie bei der vorangegangenen Diskussion der Mn–Si-Abstandsdifferenzen, muss man jedoch auch die Differenz zwischen den Kopplungskonstanten zweier MeCp(CO)₂Mn(H)SiR₃-Komplexe mit unterschiedlichen SiR₃-Resten gedanklich in zwei Teilbeträge zerlegen: Zum einen sollte sich beim Übergang vom SiCl₃- zum SiPh₃-Derivat wegen zunehmender Bindungs-Delokalisation (Si–H-Wechselwirkung) *J*(SiMnH) vergrößern. Andererseits ist aber aufgrund des Austauschs der elektronegativeren Chlorid-Substituenten gegen Phenyl-Reste und der damit verbundenen Abnahme des *s*-Anteils des auf das Metall gerichteten Silicium-Orbitals eine Verkleinerung des Betrages von *J*(SiMnH) zu erwarten (vgl. [39]). Beide Effekte überlagern sich und sind aneinander gekoppelt; insgesamt sind

wegen ihrer Gegenläufigkeit nur kleine Änderungen von $J(\text{SiMnH})$ zu erwarten. Es bleibt aber festzuhalten, dass von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ nach $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiCl}_3$ eine Netto-Abnahme von $J(\text{SiMnH})$ beobachtet wird, der Trend der bisher gemessenen Werte (Tab. 4a) also qualitativ die sich ändernde Bindungs-Situation wiedergibt. Für quantitativere Aussagen, besonders auch Korrelationen mit anderen physikalisch-chemischen Daten sind jedoch systematischere Untersuchungen zum Einfluss der Silicium-Substituenten auf $^1J(\text{SiH})$ in Silyl-Komplexen bzw. auf $^2J(\text{SiMH})$ in Hydrido-Silyl-Komplexen ohne Si-H-Wechselwirkung notwendig.

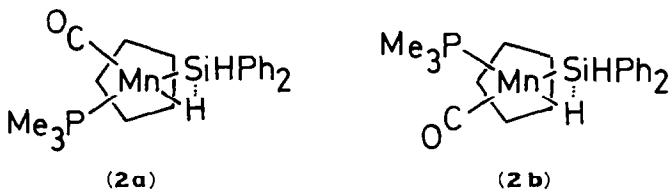
Komplexe $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$; Variation von L

Um den Einfluss des Metallkomplex-Fragmentes auf die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung zu untersuchen, haben wir Komplexe mit unterschiedlichen Liganden L am Mangan aber gleichem Silylrest (SiHPh_2) dargestellt. Über die Synthesen der phosphin-substituierten Komplexe ($\text{L} = \text{PR}_3$) haben wir bereits berichtet [1,5], die der phosphit- und isonitril-substituierten Komplexe verlaufen analog [5,6]. Kinetische Untersuchungen (für $\text{L} = \text{PR}_3$) haben gezeigt, dass die Eliminierung von H_2SiPh_2 aus $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$, die ebenfalls nach 1. Ordnung verläuft, von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden L beeinflusst wird [1]: Die Aktivierungs-Enthalpie für die H_2SiPh_2 -Eliminierung wächst mit zunehmender Elektronendichte am Mangan, wird aber durch zunehmende Sperrigkeit des Liganden wieder verringert. Für die Stabilisierung der Komplexe erwies sich Trimethylphosphin, ein sehr basischer aber nicht zu sperriger Ligand, als sehr günstig: ΔH^\ddagger ist bei $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ ca. 30% grösser als bei $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**2**)

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**2**) als dem stabilsten Komplex in der Serie $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ sollte zeigen, ob die geringere Tendenz zur Silan-Eliminierung auch in diesem Fall auf eine abgeschwächte Si-H-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung sind in Tabellen 2 und 5 sowie in Fig. 2 wiedergegeben.

Für **2** sind zwei Isomere mit Mn,H,Si-Dreizentrenbindung denkbar (**2a**, **b**), die sich in der Anordnung der Liganden um das Metallatom unterscheiden.



Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde Isomeres **2a** gefunden, das aufgrund der sterischen Situation (H zwischen den beiden grossen Liganden Me_3P und SiHPh_2) bevorzugt sein sollte. Da im IR-Spektrum von **2** sowohl im festen Zustand (Nujol-Verreibung) als auch in Lösung nur ein Satz von $\nu(\text{CO})$ -Banden bei etwa gleicher Wellenlänge auftritt, gehen wir davon aus, dass auch in Lösung nur **2a** vorliegt.

Die Geometrie von **2** entspricht selbst in Details den zuvor diskutierten $(\text{Me})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen: nach den Bindungswinkeln des $\text{MeCp}(\text{CO})_2$ -

TABELLE 5

ATOMPARAMETER VON $\text{MeCp(CO)(PMe}_3\text{)}_2\text{Mn(H)SiHPh}_2$ (2) (30°C), DER ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER IST DEFINIERT: $T = \exp[-1/4(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2kib^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mn	0.61796(5)	0.33229(6)	0.35070(5)	3.99(4)	4.01(3)	4.36(4)	-0.26(3)	0.93(3)	-0.35(3)
P	0.6542(1)	0.1808(1)	0.43930(9)	6.20(8)	4.99(7)	4.93(6)	0.61(6)	0.28(6)	0.02(5)
Si	0.5283(1)	0.2943(1)	0.19980(9)	4.14(6)	4.16(6)	4.45(6)	0.38(5)	0.76(5)	-0.04(5)
C(11)	0.4529(4)	0.1606(4)	0.1832(3)	4.3(3)	4.9(2)	4.4(2)	0.1(2)	0.1(2)	-0.1(2)
C(12)	0.4870(4)	0.0649(5)	0.1420(4)	5.9(3)	5.4(3)	7.2(3)	-0.2(2)	1.0(2)	-0.9(2)
C(13)	0.4312(6)	-0.0334(5)	0.1329(4)	10.0(4)	4.8(3)	7.6(3)	-0.9(3)	0.4(3)	-1.5(3)
C(14)	0.3424(6)	-0.0395(6)	0.1662(5)	9.3(5)	6.9(4)	7.3(4)	-3.8(4)	0.9(3)	-0.4(3)
C(15)	0.3071(4)	0.0530(6)	0.2057(4)	6.2(3)	9.0(4)	6.4(3)	-2.4(3)	1.0(3)	-0.4(3)
C(16)	0.3620(4)	0.1509(5)	0.2144(4)	5.2(3)	6.1(3)	5.6(3)	-1.2(2)	0.8(2)	-1.3(2)
C(21)	0.6014(4)	0.3018(4)	0.0974(3)	5.1(3)	3.5(2)	4.6(2)	0.1(2)	1.0(2)	-0.3(2)
C(22)	0.6954(4)	0.2541(4)	0.0998(3)	7.0(3)	5.6(3)	4.8(2)	1.8(2)	2.1(2)	1.1(2)
C(23)	0.7482(4)	0.2628(5)	0.0250(4)	7.5(4)	5.7(3)	7.0(3)	1.5(3)	3.6(3)	0.2(2)
C(24)	0.7087(6)	0.3188(5)	-0.0541(4)	10.2(5)	5.1(3)	5.9(3)	0.0(3)	4.0(3)	-0.1(2)
C(25)	0.6161(5)	0.3660(5)	-0.0603(4)	10.5(5)	5.3(3)	4.2(3)	-0.1(3)	1.0(3)	1.1(2)
C(26)	0.5639(4)	0.3579(4)	0.0147(4)	5.8(3)	5.0(3)	4.9(3)	0.4(2)	0.1(2)	0.3(2)
C(27)	0.5813(6)	0.0559(5)	0.4050(5)	12.7(5)	5.9(3)	7.4(5)	-0.3(3)	-1.4(4)	1.5(3)
C(28)	0.7798(6)	0.1286(6)	0.4501(5)	9.5(5)	8.2(4)	12.0(5)	4.1(4)	0.7(4)	0.5(4)
C(29)	0.6405(6)	0.1914(5)	0.5624(4)	12.2(5)	8.4(4)	4.6(3)	0.7(3)	0.6(3)	1.0(2)
C(2)	0.4977(4)	0.3236(4)	0.3775(3)	5.7(3)	5.3(3)	4.0(2)	-0.2(2)	1.4(2)	-0.6(2)
O(2)	0.4167(3)	0.3263(3)	0.3962(3)	5.2(2)	10.4(3)	7.6(2)	-0.7(2)	3.1(2)	-2.2(2)
C(4)	0.7507(5)	0.4126(5)	0.4241(5)	5.3(3)	6.5(3)	8.0(4)	-1.5(3)	-0.2(3)	-0.8(3)
C(3)	0.6672(4)	0.4722(4)	0.4391(4)	6.6(3)	5.0(3)	5.0(3)	-1.0(2)	0.6(2)	-1.1(2)
C(5)	0.7522(5)	0.4134(5)	0.3264(6)	5.7(3)	6.6(4)	11.5(5)	-2.0(3)	3.8(3)	-1.9(3)
C(6)	0.6694(6)	0.4725(5)	0.2821(4)	10.6(5)	4.8(3)	5.7(3)	-3.1(3)	2.8(3)	-0.4(2)
C(7)	0.6159(5)	0.5105(4)	0.3530(4)	8.4(4)	3.7(2)	6.4(3)	-1.0(3)	0.4(3)	-0.4(2)
C(8)	0.5263(7)	0.5842(5)	0.3402(4)	13.2(6)	4.8(3)	8.5(3)	1.0(4)	-1.6(4)	-0.7(2)
H(1)	0.629(3)	0.239(3)	0.283(3)	5.8(9)					
H(2)	0.456(3)	0.373(3)	0.178(2)	3.2(8)					

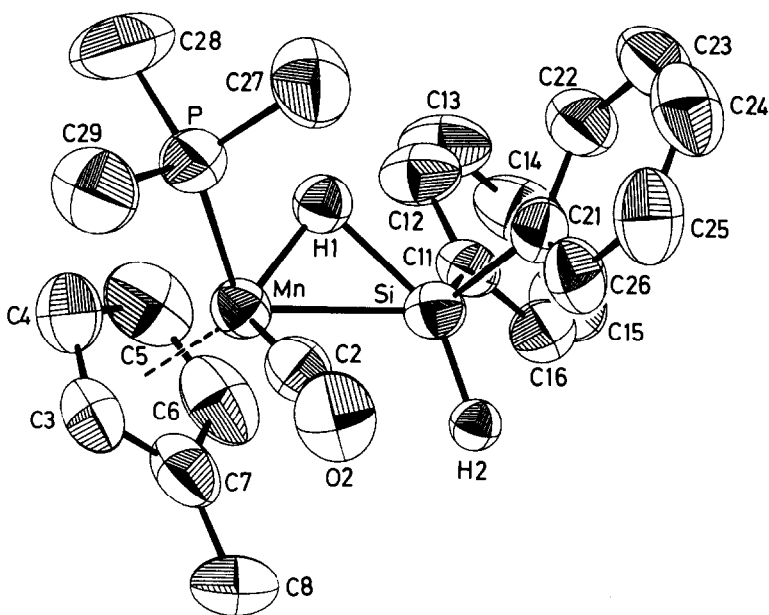


Fig. 2. Die Molekülstruktur von $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (**2**). Die Wasserstoffatome am Cp- und PMe_3 -Liganden sowie an den Ph-Substituenten wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

Mn-Fragments besetzt H_2SiPh_2 eine Koordinationsstelle; das terminale Wasserstoffatom H(2) am Silicium liegt in der aus Mn, Si und H(1) gebildeten Ebene; der Silylrest ist in der zuvor beschriebenen Weise gegen das Metallkomplex-Fragment gekippt; die Abstände Mn–H(1) und Si–H(1) sind etwa gleich gross wie die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Auch in **2** liegt also eindeutig eine Mn,H,Si-Dreizentrenbindung vor.

Die höhere Elektronendichte am Mangan-Atom in **2**, verglichen etwa mit **1**, spiegelt sich in einem deutlich verkürzten Mn–C(2)-Abstand wider (siehe Tab. 2). Der Mn–Si-Abstand in **2** (232.7(1) pm) ist erwartungsgemäss kürzer als in $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ (236.4 (2) pm) [22]. Es wäre jedoch voreilig, diese Verkürzung ohne weiteres mit lokalisierten Mn–Si- bzw. Mn–H-Bindungen zu begründen. Denn analog zu den zuvor im Zusammenhang mit unterschiedlichen Silyl-Substituenten angestellten Überlegungen sollte sich beim Austausch des $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ - gegen ein $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}$ -Fragment der Bindungsradius des Mangan-Atoms ändern. Leider gibt es keine geeigneten Vergleichsmöglichkeiten, um die Grösse dieses Effektes abschätzen zu können: zwar ist in $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeSiPh}(\text{C}_5\text{H}_{10})$ der Fe–Si-Abstand (236.6(2) pm) [40] auch nach Korrektur des Si-Bindungsradius länger als z.B. in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiFPh}_2$ [29], doch lässt sich dieses Ergebnis ohne zusätzliches Datenmaterial nicht verallgemeinern. Wir haben schon früher in einem anderen Zusammenhang gezeigt [41], dass durch den sterischen Einfluss *cis*-ständiger Phosphin-Liganden benachbarte Bindungen deutlich verlängert werden können. Bei $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen müsste also der Mn-Bindungsradius für jedes einzelne $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}$ -Fragment festgestellt werden, um quantitative Aussagen zur Beeinflussung der Dreizentren-Bindung

durch verschiedene Liganden L anhand der Mn–Si-Abstände treffen zu können. Qualitativ lässt sich aber feststellen, dass auch bei **2** die höhere thermische Stabilität mit einer Verkürzung der Mn–Si-Bindung einhergeht.

²⁹Si-NMR-Untersuchungen

²⁹Si-NMR-spektroskopische Daten einer Reihe von Komplexen MeCp(CO)(L)Mn(H)SiHPh₂ mit verschiedenen Liganden L sind in Tabelle 4b wiedergegeben. Um die unterschiedliche Qualität der Spektren zu dokumentieren, wurden in Tabelle 4 geschätzte Fehlergrenzen für die Kopplungskonstanten angegeben. Wegen Quadrupol-Verbreiterung (⁵⁵Mn: Spin = 5/2) und zusätzlicher Aufspaltung der ²⁹Si-Signale im ¹H-gekoppelten ²⁹Si-NMR-Spektrum, sowie teilweise mässiger Löslichkeit der Komplex war die Aufnahme der Spektren teilweise mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Obwohl die Verwendung des SiHPh₂-Restes eine zusätzliche Aufspaltung des ²⁹Si-Signals mit sich brachte, haben wir diesen Rest verwendet, um mit der ¹J(SiH)-Kopplungskonstante eine zusätzliche Sonde für elektronische Veränderungen am Silicium zu haben.

Wie Tabelle 4b zeigt, lassen sich mit zunehmendem Elektronen-Donor-Charakter des Liganden L, also mit zunehmender Elektronendichte am Mangan folgende empirische Trends feststellen:

(a) Das Signal des Siliciumatoms wird zu tieferem Feld verschoben. In einem vergleichbaren Komplex-Paar, CpL₂FeSiHMeCl, war bei Substitution von L = CO ($\delta(\text{Si})$ 65.90 ppm [42]) gegen L = PMe₃ ($\delta(\text{Si})$ 22.61 ppm [43]) eine Änderung von $\delta(\text{Si})$ in umgekehrter Richtung beobachtet worden. Dies beweist einmal mehr, dass zwischen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen und den elektronischen Eigenschaften einzelner Substituenten am Silicium keine monotone Abhängigkeit besteht (siehe dazu [36,39]).

(b) ¹J(SiH) wird etwas kleiner und gibt die Abnahme der Elektronegativität des "Substituenten" MeCp(CO)(L)Mn von L = CO nach L = PMe₃ wieder (zum Vergleich: ¹J(SiH) in Cp(CO)₂FeSiHMeCl 203.0 Hz [42], in Cp(PMe₃)₂FeSiHMeCl 160.0 Hz [43]).

(c) ¹J(SiMnH) wird sehr viel kleiner. Während ¹J(SiH) von L = CO nach L = PMe₃ nur etwa 8% abnimmt, verringert sich ¹J(SiMnH) um ca. 40%! Wie im vorangegangenen Abschnitt dieser Arbeit ausführlich diskutiert, sollte die Abnahme von ¹J(SiMnH) vom thermolabileren MeCp(CO)₂Mn(H)SiHPh₂ zum stabileren MeCp(CO)(PMe₃)Mn(H)SiHPh₂ Rückschlüsse auf die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung erlauben. MeCp(CO)(L)Mn(H)SiHPh₂-Komplexe scheinen uns für eine Korrelation der Kopplungskonstanten mit den Bindungsverhältnissen aus folgenden Gründen besonders gut geeignet: Es ist bekannt, dass Spin-Kopplungen über zwei Bindungen auch von den elektronischen und sterischen Verhältnissen am mittleren Atom beeinflusst werden. Sterisch anspruchsvolle Gruppen wirken sich über Winkel- und Konformationsänderungen auf die Kopplungskonstanten aus (siehe z.B. [44] für den Einfluss von R auf ¹J(PNSi) in Ph₂PN(R)SiMe₃). Wie aber bereits im Zusammenhang mit den Strukturanalysen von **1** und **2** betont, werden die Konformationen der Komplexe MeCp(CO)(L)Mn(H)SiR₃ weder durch Variation von R noch von L beeinflusst. Die bei allen bisher untersuchten Komplexen gleichartige Orientierung des Silylrestes relativ zum MeCp(CO)(L)Mn-Fragment ist geradezu ein Strukturmerkmal dieser Komplexklasse. Signifikante Winkel-Änderungen am Manganatom werden ebenfalls nicht beobachtet. Wir gehen davon aus, dass die bei

allen Komplexen im festen Zustand gefundene Konformation auch in Lösung bevorzugt ist. Ein sterischer Einfluss des $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}$ -Fragmentes auf $J(\text{SiMnH})$ kann also weitgehend ausgeschlossen werden. Ein leichter elektronischer Einfluss wäre allerdings selbst dann zu erwarten, wenn normale Mn–H- und Mn–Si-Zweizentren-Bindungen vorliegen würden, da durch Variation von L die Elektronendichte-Verteilung um das Manganatom verändert wird. Dies kann aber nicht die grossen Unterschiede in $J(\text{SiMnH})$ erklären, speziell da die Änderung von $^1J(\text{SiH})$ viel kleiner ist.

Die starke Erniedrigung von $J(\text{SiMnH})$ von $\text{L} = \text{CO}$ nach $\text{L} = \text{PMe}_3$ (Tabelle 4), die annähernd parallel zum Elektronendonator-Vermögen von L verläuft, führen wir auf eine Reduzierung der Si–H-Wechselwirkung zurück. Durch zunehmende Elektronendichte am Metallatom (infolge besserer Elektronendonator-Eigenschaften von L) erfolgt Übergang von einer delokalisierten Mn,H,Si-Dreizentrenbindungs-Situation (C in Schema 2) in Richtung auf lokalisierte Mn–Si- und Mn–H-Bindungen (D in Schema 2). Im Sinne von Schema 2 ist also die Addition von H_2SiPh_2 im PMe_3 -substituierten Komplex weiter fortgeschritten als etwa im Dicarboxyl-Komplex, ohne dass aber der Endzustand D erreicht wäre.

Der gleiche Trend findet sich auch bei den Kopplungskonstanten der SiCl_3 -Derivate (Tabelle 4a). In $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiCl}_3$ wird wegen des Einflusses zweier stabilisierender Faktoren (SiCl_3 -Rest und PMe_3 -Ligand) erwartungsgemäss der bisher kleinste Absolutwert von $J(\text{SiMnH})$ (20 Hz) gefunden.

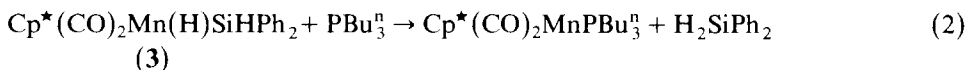
Die Interpretation des Ganges von $J(\text{SiMnH})$ von $\text{L} = \text{CO}$ nach $\text{L} = \text{PMe}_3$ bedarf einer ergänzenden Bemerkung: Die IR-Spektren der in Tabelle 4 aufgeführten Komplexe $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ mit $\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(\text{OR})_3$ und $\text{PR}_3 \neq \text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ weisen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich unabhängig vom Lösungsmittel und auch im festen Zustand (Nujol-Verreibung) nur eine Bande auf, deren Lage sich in Abhängigkeit von L nicht stark ändert [1]. Man kann also davon ausgehen, dass jeweils nur das **2a** entsprechende Isomere vorliegt. Während für die Komplexe mit $\text{L} = \text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ oder $\text{L} = \text{CNR}$ in Aceton-Lösung oder bei Nujol-Verreibung das gleiche gilt, wird in Benzol- oder Petrolether-Lösung eine zweite $\nu(\text{CO})$ -Bande bei höheren Wellenzahlen beobachtet, die wir den **2b** entsprechenden Isomeren zuordnen [6]. An einzelnen Verbindungen bei -80°C aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ Spektren zeigen nur einen Satz an Signalen. Die beiden Isomeren wandeln sich also auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander um. Die gemessene Kopplungskonstante ist demnach der gewichtete Mittelwert der $J(\text{SiMnH})$ beider Isomere. Da aber der sterische und elektronische Einfluss des $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}$ -Fragmentes zum einen nach obigen Überlegungen nicht sehr gross und zum anderen in beiden Isomeren nicht sehr unterschiedlich sein sollte (es sei daran erinnert, dass die Geometrie der Komplexe weitgehend dem Typ $\text{Cp}(\text{CO})\text{MnLL}'$ entspricht), ist nicht damit zu rechnen, dass das Auftreten des zweiten Isomeren den Gang der $J(\text{SiMnH})$ stark beeinflusst. Diese Interpretation wird auch dadurch gestützt, dass für $J(\text{PMnH})$ keine grossen Unterschiede zwischen $\text{L} = \text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ und $\text{L} = \text{PPh}_3$ bzw. PTol_3 auftreten [1].

Auch die übrigen Komplexe ($\text{L} \neq \text{CNR}$, $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$) verhalten sich in Lösung dynamisch (nur ein $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Signal bei den Dicarboxyl-Komplexen; nur ein Dublett für die prochiralen Methylgruppen im PMe_2Ph -Derivat). Da aber bei diesen Komplexen keine zusätzliche $\nu(\text{CO})$ -Bande auftritt, sind die stationären Konzentrationen der beim dynamischen Prozess durchlaufenen Spezies sehr klein und $J(\text{SiMnH})$ entspricht dem Wert für das dominante, **2a** entsprechende Isomere.

Komplexe $C_5R'_5(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$; Variation von R'

Die Elektronendichte am Manganatom kann nicht nur durch CO/L-Austausch, sondern auch durch Variation der Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden beeinflusst werden. Da der Austausch von Cp- bzw. MeCp-Liganden gegen C_5Me_5 - (Cp^*) Liganden bei vielen Komplexen eine deutliche Stabilisierung bewirkt, haben wir $Cp^*(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ (**3**) in unsere Untersuchungen eingeschlossen. **3** kann durch photochemische Umsetzung von $Cp^*Mn(CO)_3$ mit H_2SiPh_2 dargestellt werden.

Die Aktivierungs-Parameter der Silan-Eliminierung wurden auf die gleiche Weise wie in der Serie der Komplexe $MeCp(CO)(PR_3)Mn(H)SiHPh_2$ [1] durch Umsetzung von **3** mit PBu_3^n in Dibutylether bestimmt. Die Reaktion verläuft auch bei **3** nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.



ΔH^\ddagger beträgt $98.5 \pm 0.7 \text{ kJ Mol}^{-1}$, ΔS^\ddagger $6.5 \pm 8 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Zum Vergleich: $MeCp(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$: ΔH^\ddagger 106.4 , ΔS^\ddagger 34 [1]). Austausch des MeCp- gegen den Cp^* -Liganden bewirkt also eine leichte Erniedrigung von ΔH^\ddagger ; wegen der gleichzeitigen Abnahme von ΔS^\ddagger ist ΔG^\ddagger bzw. die Geschwindigkeitskonstante bei 60°C in **3** und im MeCp-Derivat etwa gleich gross. Es ist bekannt, dass die Elektronendonoreigenschaften von Cp^* und Cp nicht sehr unterschiedlich sind und dass die hohe Stabilität mancher Cp^* -substituierter Komplexe weniger auf elektronische, als auf sterische Effekte zurückzuführen ist [45].

Um festzustellen, ob für die leichte Erniedrigung von ΔH^\ddagger bei **3** gegenüber $MeCp(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ auch eine Änderung des Grundzustandes mitverantwortlich ist, haben wir **3** ^{29}Si -NMR-spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht.

Das Ergebnis der Röntgenstruktur-Analyse von **3** ist in den Tabellen 2 und 6 sowie in Fig. 3 wiedergegeben. Geometrie des $Cp^*(CO)_2Mn$ -Fragments, relative Orientierung von H_2SiPh_2 dazu und Bindungslängen des verbrückenden Wasserstoffatoms H(1) sind wiederum analog zu den zuvor diskutierten Strukturen von **1** und **2** [46]. Eine kleine geometrische Änderung macht aber den erhöhten Platzbedarf des Cp^* -Liganden deutlich: der ebenfalls sperrige $SiHPh_2$ -Rest wird etwas vom Cp^* -Liganden weg in Richtung auf die beiden Carbonyl-Liganden gedrückt. Während in **1** und **2** (und ähnlich in den übrigen $Cp(CO)_2Mn(H)SiR_3$ -Komplexen), die Winkel Cp–Mn–Si (Cp = Schwerpunkt des Cp-Rings) ca. 116 – 118° betragen, ist in **3** dieser Parameter auf ca. 125° vergrössert. Als Folge davon wird C(1)–Mn–Si um etwa den gleichen Betrag verkleinert. Die beobachtete geringfügige Verzerrung des Komplexes kann auch als eine leichte Drehung der Si–H(1)-Bindung relativ zu den auf sie gerichteten Metallorbitalen beschrieben werden. Eine weitere Folge der sterischen Wechselwirkung zwischen Cp^* - und Silyl-Liganden ist die Vergrösserung des Winkels Mn–Si–C(11) (des auf Cp^* hin gerichteten Phenylrestes) relativ zu Mn–Si–C(21). Möglicherweise ist auch die leichte Verlängerung des Mn–Si-Abstandes (239.5 pm) um ca. 3 pm gegenüber $MeCp(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ [22] (siehe Tabelle 3) auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Generell lässt sich an Verbindungen, bei denen sowohl das Cp- als auch das Cp^* -Derivat strukturell untersucht wurde, feststellen, dass sich der Austausch von Cp- bzw. MeCp gegen Cp^* sehr

TABELLE 6

ATOMPARAMETER VON $C_5Me_5(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ (3) ($-40^\circ C$). DER ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER IST DEFINIERT: $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hkb^*c^*B_{23} + 2hla^*c^*B_{13})]$; B_{ij} in 10^4 pm²

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Min	0.18570(5)	0.11099(3)	0.25060(3)	2.83(2)	2.25(2)	2.51(2)	0.08(2)	-0.11(2)	0.33(2)
C(1)	0.1728(4)	0.2013(2)	0.3234(2)	3.5(2)	3.2(2)	2.9(2)	0.0(1)	0.0(1)	0.8(1)
O(1)	0.1673(3)	0.2583(2)	0.3726(2)	5.6(2)	3.6(1)	3.8(1)	0.2(1)	0.3(1)	-0.9(1)
C(2)	0.0041(5)	0.0877(2)	0.2590(2)	3.6(2)	2.4(1)	3.2(2)	0.8(1)	-0.4(1)	0.3(1)
O(2)	-0.1128(3)	0.0675(2)	0.2678(2)	3.1(1)	3.9(1)	5.5(1)	-0.1(1)	0.8(1)	1.2(1)
C(3)	0.2776(4)	0.0149(2)	0.3381(2)	3.7(2)	2.4(1)	2.8(1)	0.5(1)	-0.3(1)	0.2(1)
C(4)	0.3838(4)	0.0776(2)	0.3215(2)	3.6(2)	2.5(1)	4.5(2)	0.6(1)	-1.5(1)	0.4(1)
C(5)	0.4027(4)	0.0757(2)	0.2319(2)	2.9(2)	2.8(1)	5.0(2)	-0.1(1)	0.2(1)	1.0(1)
C(6)	0.3076(4)	0.0102(2)	0.1923(2)	3.7(2)	3.1(2)	2.9(1)	1.0(1)	0.5(1)	0.5(1)
C(7)	0.2317(4)	-0.0274(2)	0.2582(2)	2.9(2)	2.1(1)	2.9(1)	0.3(1)	-0.5(1)	0.1(1)
C(31)	0.2320(5)	-0.0084(2)	0.4252(2)	7.7(3)	3.7(2)	3.0(2)	0.9(2)	-0.1(2)	0.6(1)
C(41)	0.4709(4)	0.1314(3)	0.3888(3)	4.8(2)	3.8(2)	6.7(2)	-0.2(2)	-2.6(2)	-0.2(2)
C(51)	0.5107(4)	0.1263(3)	0.1872(3)	3.6(2)	4.6(2)	8.7(3)	0.2(2)	0.9(2)	2.0(2)
C(61)	0.3111(5)	-0.0227(3)	0.1017(3)	6.8(3)	4.6(2)	4.9(2)	1.8(2)	1.1(1)	0.4(2)
C(71)	0.1291(4)	-0.1025(2)	0.2472(2)	5.0(2)	3.1(2)	3.7(2)	-0.2(1)	0.2(1)	-0.4(1)
Si	0.0703(1)	0.14874(6)	0.11167(5)	2.96(5)	2.31(4)	2.50(4)	-0.19(3)	-0.14(3)	0.02(3)
C(11)	0.1770(4)	0.1752(2)	0.0178(2)	3.0(2)	2.6(1)	2.6(1)	0.2(1)	-0.2(1)	0.0(1)
C(12)	0.2661(4)	0.2487(2)	0.0161(2)	3.5(2)	3.0(1)	3.0(1)	-0.1(1)	0.0(1)	-0.3(1)
C(13)	0.3321(4)	0.2714(2)	-0.0567(2)	3.5(2)	4.0(2)	3.5(2)	-0.6(1)	0.5(1)	0.0(1)
C(14)	0.3125(4)	0.2202(3)	-0.1303(2)	4.0(2)	5.5(2)	3.3(2)	-0.6(2)	0.9(1)	-0.2(2)
C(15)	0.2277(4)	0.1465(3)	-0.1306(2)	5.2(2)	5.6(2)	3.0(2)	-0.7(2)	0.7(2)	-1.6(1)
C(16)	0.1601(4)	0.1248(2)	-0.0575(2)	4.1(2)	3.8(2)	3.3(2)	-0.9(1)	0.2(1)	-0.8(1)
C(21)	-0.0616(3)	0.2409(2)	0.1188(2)	2.3(2)	2.6(1)	2.1(1)	-0.4(1)	-0.1(1)	0.4(1)
C(22)	-0.2020(4)	0.2309(2)	0.0842(2)	3.3(2)	3.2(2)	3.3(2)	-0.4(1)	-0.1(1)	0.1(1)
C(23)	-0.3001(4)	0.2987(3)	0.0876(2)	2.4(2)	4.8(2)	3.9(2)	0.1(2)	-0.2(1)	0.7(1)
C(24)	-0.2607(4)	0.3784(2)	0.1255(2)	3.5(2)	3.6(2)	3.1(1)	0.8(1)	0.8(1)	0.8(1)
C(25)	-0.1233(4)	0.3903(2)	0.1592(2)	4.0(2)	2.6(1)	3.3(1)	-0.1(1)	0.5(1)	0.1(1)
C(26)	-0.0262(4)	0.3225(2)	0.1565(2)	2.6(2)	3.0(1)	3.1(1)	-0.2(1)	-0.1(1)	0.1(1)
H(1)	0.205(3)	0.188(2)	0.189(2)	3.6(7)					
H(2)	-0.012(3)	0.075(2)	0.080(2)	2.4(6)					

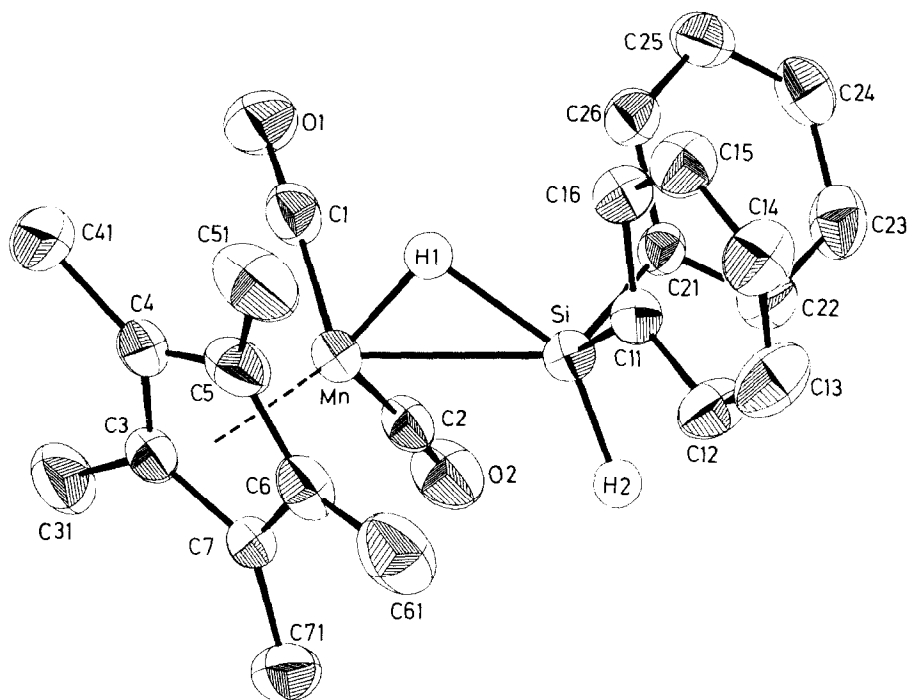


Fig. 3. Die Molekülstruktur von $(C_5Me_5)(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ (**3**). Die Wasserstoffatome am C_5Me_5 -Liganden und an den Ph-Substituenten wurden nicht gezeichnet.

uneinheitlich auf benachbarte Bindungen auswirkt: Während bei $[MeCp(CO)_2Mn]_2Ge$ eine leichte Verkürzung des Mn–Ge-Abstandes gefunden wurde [47], wird der Fe–C(η^1 -Cp)-Abstand in $(\eta^5-Cp)(\eta^1-Cp)Fe(CO)_2$ [48], der Cr–Cr-Abstand in $[Cp(CO)_2Cr]_2$ [49] oder der Ti–C(1)-Abstand in Cp_2TiCl_2 [50] beim Ersatz von Cp gegen Cp^* etwas länger.

Die SiMnH-Kopplungskonstante im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3** ist mit 65.4 Hz geringfügig grösser als in $MeCp(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$ (siehe Tabelle 4c). Dem steht eine leichte Vergrößerung von $\delta(Si)$ bzw. Verkleinerung von $^1J(SiH)$ gegenüber. Nach der im vorangegangenen Abschnitt geführten Diskussion könnte dies bedeuten, dass zwar das $Cp^*(CO)_2Mn$ -Fragment ein etwas besserer Donor als das $MeCp(CO)_2Mn$ -Fragment ist, dass aber trotzdem im Cp^* -Derivat die Addition des Silans etwas weniger weit fortgeschritten ist (= stärkere Si–H-Wechselwirkung). Der Grund dafür dürften die im Zusammenhang mit der Struktur von **3** diskutierten sterischen Faktoren sein.

Der etwas verlängerte Mn–Si-Abstand und die etwas vergrößerte SiMnH-Kopplungskonstante deuten an, dass für die etwas geringere Aktivierungs-Enthalpie von **3** (verglichen mit $MeCp(CO)_2Mn(H)SiHPh_2$) zumindest teilweise eine leichte Destabilisierung des Grundzustandes verantwortlich zu machen ist.

Folgerungen

Die reduktive Eliminierung von $HSiR_3$ aus $C_5R'_5(CO)(L)Mn(H)SiR_3$ -Komplexen wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst: durch die Eigenschaften der

Substituenten R am Silicium, den Elektronen-Donor-Charakter der Liganden L und die Sperrigkeit von $C_5R'_5$ und L. Erhöhte Elektronendichte am Metallatom und Silylreste mit elektronegativen Substituenten R vergrössern die Aktivierungs-Enthalpie der reduktiven Eliminierung, während sie durch sperrige Liganden am Metall verkleinert wird.

Die in dieser Arbeit diskutierten strukturchemischen und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Ergebnisse lassen den eindeutigen Schluss zu, dass unterschiedliche Bindungsverhältnisse im Grundzustand die Tendenz zur Eliminierung von HSiR_3 entscheidend beeinflussen. Mit zunehmender Stabilität der Komplexe verkürzt sich der Mn-Si-Abstand und verkleinert sich die SiMnH-Kopplungskonstante. Beide Messgrössen lassen sich dahingehend interpretieren, dass die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung (**B** bzw. **C** in Schema 2) in Richtung auf lokalisierte Mn-H- bzw. Mn-Si-Bindungen (**D** in Schema 2) verändert wird, ohne dass allerdings bei den untersuchten Komplexen dieser Zustand völlig erreicht wird.

Der Mn-Si-Abstand gibt Änderungen in der Mn,H,Si-Dreizentrenbindung besonders gut wieder, vorausgesetzt, dass die Bindungsradien von Silicium und Mangan bezüglich reiner Liganden- bzw. Substituenten-Effekte korrigiert werden. Während dies für Silicium hinreichend genau möglich ist, fehlen für das Metallatom noch geeignete Vergleichswerte.

$J(\text{SiMnH})$ unterliegt ebenfalls Liganden- und besonders Substituenten-Effekten, die auch ohne Mn,H,Si-Dreizentrenbindung auftreten würden. Dadurch entspricht ein bestimmter Zahlenwert von $J(\text{SiMnH})$ nicht unmittelbar einer bestimmten Bindungs-Situation. Innerhalb einer Serie von Komplexen, besonders bei Variation von L in $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ mit gleichem Silylrest, lassen sich jedoch Änderungen von $J(\text{SiMnH})$ eindeutig mit Änderungen in der Mn,H,Si-Dreizentrenbindung korrelieren.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiten Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standard-Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Darstellung von (η^5 -Methylcyclopentadienyl)dicarbonylhydrido(diphenylsilyl)mangan

Eine Lösung von 4.36 g (20 mmol) $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 3.68 g (20 mmol) Diphenylsilan in 250 ml Pentan wird in einer Bestrahlungs-Apparatur 3 h mit UV-Licht bestrahlt (wassergekühlte Quecksilber-Hochdrucklampe 180 W der Fa. Heraeus). Gelegentlich wird ein schwacher Strom von N_2 durch das Reaktionsgefäss geblasen, um CO zu entfernen. Nach Beendigung der Reaktion (keine weitere CO-Entwicklung) wird das Reaktionsgemisch filtriert und das klare, gelbe Filtrat im Vakuum auf 50 ml eingengt. Bei -78°C fällt ein schwach gelber Niederschlag aus, der abgetrennt und nochmals aus Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 5.6 g (75%). Fp. 67°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ 7.4–8.0 (m, 10H, C_6H_5), 6.7 (d, 1H, SiH), 3.95 (s, 4H, C_5H_4), 1.5 (s, 3H, CH_3), -11.5 (d br, 1H, MnH), $^3J(\text{HSiMnH})$ 4.95 Hz. IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$ 1994vs, 1935s. Gef.: C, 63.74; H, 5.14; Mn, 14.57; Si, 7.0. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{MnO}_2\text{Si}$ (374.3) ber.: C, 64.17; H, 5.01; Mn, 14.68; Si, 7.5%.

Darstellung von (η^5 -Methylcyclopentadienyl)dicarbonylhydrido(fluorodiphenylsilyl)mangan (1)

Zu einer gut gerührten Lösung von 3.74 g (10 mmol) $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ in 60 ml Methylenchlorid werden 3.3 g (10 mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ in mehreren Portionen zugegeben. Das Gemisch wird noch 1 h gerührt und dann filtriert. Aus der klaren Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das verbleibende rote Öl mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Phasen werden im Vakuum auf 40 ml eingengt. Bei -78°C fällt ein schwach gelber Niederschlag von **1** aus. Ausb. 3.03 g (79%). Fp. 99°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ 7.3–7.9 (m, 10H, C_6H_5), 4.0 (s, 4H, C_5H_4), 1.5 (s, 3H, CH_3), -11.0 (d, br, 1H, MnH), $^3\text{J}(\text{HMnSiF})$ 8.25 Hz. IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$ 2004vs, 1947s cm^{-1} . Gef.: C, 60.98; H, 4.71; Mn, 14.5; Si, 6.8. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FMnO}_2\text{Si}$ (392.3) ber.: C, 61.23; H, 4.63; Mn, 14.0; Si, 7.1%.

Darstellung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)dicarbonylhydrido(diphenylsilyl)mangan (3)

Eine Lösung von 1.1 g (4 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ [51] und 1.9 g (10 mmol) H_2SiPh_2 in 250 ml Pentan werden 4 h wie zuvor beschrieben mit UV-Licht bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung filtriert und das grüne Filtrat im Vakuum auf 5 ml eingengt. IR-spektroskopisch lässt sich im Filtrat in geringen Mengen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_3$ [52] nachweisen. Beim Abkühlen des eingengten Filtrats auf -20°C fällt ein zähes Öl aus, das abgetrennt und verworfen wird. Beim Abkühlen auf -78°C fällt ein schwach gelber Niederschlag von **3** aus, der noch zweimal aus Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 0.92 g (53%). Fp. 105°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ 7.3 (m, 10H, C_6H_5), 5.9 (d, 2H, SiH), 1.7 (s, 15H, CH_3), -11.2 (d, 1H, MnH), $^3\text{J}(\text{HMnSiH})$ 4.6 Hz. IR (Pentan) $\nu(\text{CO})$ 1975vs, 1918s cm^{-1} . Gef.: C, 66.64; H, 6.51. $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{MnO Si}$ (430.2) ber.: C, 66.99; H, 6.28%.

Neutronenbeugungs-Analyse von 1

Geeignete Kristalle von **1** wurden durch sehr langsames Abkühlen einer Pentan-Lösung erhalten. Durch Präzessions-Aufnahmen wurde anhand der systematischen Auslöschungen Raumgruppe $P2_1/c$ eindeutig bestimmt. Ein Kristall mit den Dimensionen $0.3 \times 0.2 \times 0.9$ mm wurde unter Stickstoff in eine Quarz-Kapillare eingeschmolzen und in Zufalls-Orientierung auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer D8 in Institut Laue-Langevin in Grenoble montiert. Wellenlänge der Neutronenstrahlung: 126.500 pm. Während allen Messungen wurde der Kristall bei 120 ± 1 K gehalten. Die Zellparameter wurden durch least-squares Verfeinerung von mehreren automatisch zentrierten Reflexen aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums erhalten: a 1622.6(8), b 703.2(3), c 2020.3(14) pm, β $128.55(3)^\circ$, V 1802×10^6 pm³ (120 K), $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.45 g cm⁻³. Intensitätsdaten wurden in zwei Oktanten bis θ 40° (teilweise bis θ 45°) ermittelt. Datenreduktion, die eine analytische Absorptions-Korrektur einschloss, lieferte 2652 unabhängige Struktur-faktoren. Die Atompositionen aus einer zuvor durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von **1** wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELX verfeinert. Verfeinerung der 388 Parameter konvergierte gegen $R = 0.046$ und $R_w = 0.031$ ($w = 1.4011/\sigma^2(F_o) + 0.000138F_o^2$) für 2382 Strukturfaktoren mit $F_o \geq 1.2\sigma(F_o)$. Die abschliessenden Atomparameter sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Struktur-faktoren wurden im Zusammenhang mit der Vor-Veröffentlichung [25] hinterlegt.

Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3

Geeignete Kristalle von 2 und 3 wurden durch langsames Abkühlen von Petrol-ether-Lösungen erhalten. Darstellung von 2: siehe Ref. 1. Zelldaten: 2: Monoklin, a 1349.0(7), b 1188.9(3), c 1419.3(4) pm, β 99.40(3), V 2250×10^6 pm³, Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), $d(\text{ber})$ 1.25 g cm⁻³. 3: Monoklin, a 946(1), b 1509(2), c 1549(2) pm, β 94.9(1)°, V 2197×10^6 pm³, Raumgruppe $P2_1/n$, ($Z = 4$), $d(\text{ber})$ 1.30 g cm⁻³ (-40°C).

Datensammlung: Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator), ω -scan; 2: 2912 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$); 3: 3473 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$).

Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Die Wasserstoffatome H(1) und H(2) wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten und verfeinert. Alle übrigen Wasserstoff-Parameter wurden konstant gehalten. 2: $R = 0.057$, $R_w = 0.060$; 3: $R = 0.055$, $R_w = 0.051$ unter Einschluss aller Strukturparameter; $1/w = \sigma^2$. Abschliessende Atomkoordinaten siehe Tabellen 5 und 6. Die Wasserstoffatom-Parameter sowie Listen der Strukturparameter können bei den Autoren angefordert werden.

²⁹Si-NMR-Spektren

Die Messungen erfolgten an einem FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q bei einer Beobachtungsfrequenz von 17.76 MHz (Spektren-Aufzeichnung: 16000 Datenpunkte für einen Messbereich von 10000 Hz) bzw. Bruker WM 400 bei einer Beobachtungsfrequenz von 79.5 MHz (8192 Datenpunkte für 4000 Hz).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn J. Allibon und den Mitarbeitern am I.L.L. Grenoble für ihre Unterstützung während der Sammlung der Neutronenbeugungs-Daten, den Herren Dr. H.H. Alt, Bayreuth, K. Ishiwada, Fa. Kontron, sowie Dr. W. Buchner und Dr. D. Scheutzw, Würzburg, für die Aufnahme der ²⁹Si-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 G. Kraft, C. Kalbas und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 247.
- 2 A.J. Chalk und J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1133; 89 (1967) 1640.
- 3 J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 407 und zit. Lit..
- 4 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 4.
- 5 U. Schubert, G. Kraft und C. Kalbas, *Trans. Met. Chem.*, 9 (1984) 161.
- 6 U. Schubert, G. Scholz und C. Egger, unveröffentlicht.
- 7 A.J. Hart-Davis und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4388.
- 8 E. Colomer und R.J.P. Corriu, *Top. Curr. Chem.*, 96 (1981) 79 und zit. Lit.
- 9 E. Colomer, R.J.P. Corriu, C. Marzin und A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 368.
- 10 E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 107; F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Organometallics*, 3 (1984) 970.
- 11 U. Schubert und M. Knorr, unveröffentlicht.

- 12 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1647.
- 13 U. Schubert und E. Kunz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 14 D.F. Dong, J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *Can. J. Chem.*, 59 (1981) 1455.
- 15 A. Andrews, S.W. Kirtley und H.D. Kaesz, *Adv. Chem. Ser.*, 167 (1978) 215.
- 16 U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft und B. Wörle, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1488.
- 17 R. Goddard, persönliche Mitteilung; H. Rabaã, J.-Y. Saillard und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- 18 J.-Y. Saillard und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2006.
- 19 (a) E.L. Muetterties, *Chem. Soc. Rev.*, (1982) 283; (b) M. Brookhart und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395; (c) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 41.
- 20 W.A.G. Graham und M.J. Bennett, *Chem. Eng. News*, 48(24) (1970) 75; Ph.D. Thesis W.L. Hutcheon, Univ. of Alberta, Edmonton, 1971.
- 21 Ph.D. Thesis K.A. Simpson, Univ. of Alberta, Edmonton, 1973.
- 22 Dissertation K. Ackermann, Techn. Univ. München, 1982. Kristallines $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ enthält in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle. In beiden sind H- und SiHPh_2 -Ligand gegenseitig fehlgeordnet. Dadurch sind die Strukturdaten dieser Verbindungen ungenauer als die der übrigen Komplexe dieses Typs.
- 23 F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Organometallics*, 3 (1984) 1272.
- 24 R.G. Teller und R. Bau, *Struct. Bonding*, 44 (1981) 1.
- 25 U. Schubert, K. Ackermann und B. Wörle, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7378.
- 26 E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 695.
- 27 U. Schubert, B. Wörle und P. Jandik, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 695.
- 28 S.J. LaPlaca, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1928.
- 29 U. Schubert, G. Kraft und E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 96.
- 30 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 31 K. Emerson, R.P. Ireland und W.T. Robinson, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 436.
- 32 R.A. Smith und M.J. Bennett, *Acta Crystallogr.*, B33 (1977) 1118.
- 33 W. Höhle und H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 139.
- 34 H.B. Bürgi, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 460.
- 35 R.H. Crabtree, E.M. Holt, M. Lavin und S.M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1986.
- 36 H. Marsmann, *NMR: Basic Princ. Prog.*, 17 (1981) 65.
- 37 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1159.
- 38 M.J. Fernandez, P.M. Bailey, P.O. Bentz, J.S. Ricci, T.F. Koetzle und P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5458.
- 39 R. Krentz und R.K. Pomeroy, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2976.
- 40 R.D. Holmes-Smith, S.R. Stobart, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2461.
- 41 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofman, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 42 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- 43 W. Ries und W. Malisch, unveröffentlicht; zit. in [36].
- 44 G. Bulloch, R. Keat und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 764.
- 45 D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. Blevins, A.C. Campell und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6839.
- 46 Die Struktur von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{H})\text{Mn}]_2\text{SiH}_2$ (W.A. Herrmann, E. Voss, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 47) (Mn-Si 243,4(3) pm) soll hier unberücksichtigt bleiben, da sie für den hier diskutierten Zusammenhang untypisch ist.
- 47 W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451; J.D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 340.
- 48 M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und M.S. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4371; M.E. Wright, G.O. Nelson und R.S. Glass, *Organometallics*, 4 (1985) 245.
- 49 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 131; J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2540.
- 50 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622; T.C. McKenzie, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 457.
- 51 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53.
- 52 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57.