

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen. XXIX. [☆] Trihydridosilyl-Komplexe von Eisen und Ruthenium: Ein einfacher Zugang, Ligandaustauschreaktionen am Metall und schwingungsspektroskopische Analyse ¹

Wolfgang Malisch ^{a,*}, Stephan Möller ^a, Oliver Fey ^a, Hans-Ulrich Wekel ^a, Ralf Pikel ^b,
Uwe Posset ^b, Wolfgang Kiefer ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Deutschland

^b Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Markusstraße 9-11, D-97070 Würzburg, Deutschland

Eingegangen den 30. März 1995

Abstract

The ferro- and ruthenio-trihydridosilanes ($C_5R_5XOC)_2M-SiH_3$ [$R = H$, $M = Fe$ (**3a**), Ru (**3b**); $R = Me$, $M = Fe$ (**3c**), Ru (**3d**)] are prepared via reaction of the ferro- and ruthenio-dichlorosilanes ($C_5R_5XOC)_2M-SiHCl_2$ (**2a-d**) with $LiAlH_4$ in Et_2O . Photo-induced substitution of CO can be achieved in the case of **3a** with Me_3P (**4a**) or Ph_3P (**4b**), leading to the formation of the phosphane-substituted ferro-trihydridosilanes $Cp(OC)(L)Fe-SiH_3$ [$L = Me_3P$ (**5a**), Ph_3P (**5b**)] and $Cp(Me_3P)_2Fe-SiH_3$ (**6**). The new silicon-transition metal complexes were characterized in detail spectroscopically (NMR, IR, Raman). The structure of **3c** has been determined by X-ray structural analysis.

Zusammenfassung

Die Ferrio- und Ruthenio-trihydridosilane ($C_5R_5XOC)_2M-SiH_3$ [$R = H$, $M = Fe$ (**3a**), Ru (**3b**); $R = Me$, $M = Fe$ (**3c**), Ru (**3d**)] werden durch Reaktion der Ferrio- und Ruthenio-dichlorosilane ($C_5R_5XOC)_2M-SiHCl_2$ (**2a-d**) mit $LiAlH_4$ in Et_2O dargestellt. Photoinduzierte Substitution von CO gegen Me_3P (**4a**) und Ph_3P (**4b**) führt im Fall von **3a** zur Bildung der Phosphan-substituierten Ferrio-trihydridosilane $Cp(OC)(L)Fe-SiH_3$ [$L = Me_3P$ (**5a**), Ph_3P (**5b**)] und $Cp(Me_3P)_2Fe-SiH_3$ (**6**). Die neuen Silicium-Metallkomplexe wurden spektroskopisch (NMR, IR, Raman) umfassend charakterisiert. Die Molekülstruktur von **3c** ist durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Keywords: Silane; Iron; Ruthenium; Phospine; Crystal structure; Silyl

1. Einleitung

Obwohl bereits 1967 mit $(OC)_4Co-SiH_3$ der erste Vertreter eines Trihydridosilyl-Metall-Komplexes durch Aylett et al. [3] beschrieben wurde, hat diese Substanzklasse seitdem keine entscheidende Erweiterung erfahren. Dieser Umstand ist insofern erstaunlich, als Trihydridosilyl-Komplexe, wie durch Einzelbeispiele belegt, interessante präparative Perspektiven eröffnen.

So eignen sie sich hervorragend zum Aufbau von Metallclustern, in denen das Silicium-Atom ausschließlich Bindungen zu Übergangsmetallen ausbildet [4]. Außerdem stellen sie leicht handhabbare Reagentien zur Übertragung von SiH_3 -Gruppen dar [5] und sind von Interesse als Vorstufen für die Erzeugung von Metall-Silicid-Schichten [6]. Ausschlaggebend für den geringen Kenntnisstand bezüglich der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von SiH_3 -Komplexen ist der Mangel an praktikablen Methoden für deren Darstellung, die bislang hauptsächlich über die Reaktion von Halogensilanen H_3SiX ($X = Cl, Br$) mit Metallatreaagentien erfolgte. Auf diese Weise wurde die SiH_3 -Einheit mit den Organometall-Gruppierungen $(OC)_4Co$ [3], $(OC)_6V$ [7], $Cp(OC)_3M$ ($M = Cr, Mo, W$) [8], $(OC)_5Mn$

[☆] XXVIII. Mitteilung siehe Lit. [1].

¹ Diese Ergebnisse wurden auf der XVth International Conference on Organometallic Chemistry, Brighton, England, 1993, vorgestellt. Siehe Lit. [2].

* Corresponding author.

[9] und $(OC)_4Fe$ [10] verknüpft. Zur Metall–Silicium-Bindungsknüpfung läßt sich zudem die inverse Metallierung heranziehen, deren erfolgreiche Anwendung aber bisher auf den Fall des aus $KSiH_3$ und $Cp(OC)_2Fe-Br$ resultierenden Eisenvertreterers $Cp(OC)_2Fe-SiH_3$ beschränkt blieb [11]. Beide Verfahren erfordern allerdings einen nicht unerheblichen präparativen Aufwand und Erfahrung bezüglich der Handhabung der Siliciumreagentien. Ein effizienter und präparativ einfacherer Zugang zu Trihydridosilyl-Komplexen ist, wie jüngst anhand der Wolfram- und Molybdän-Komplexe $(C_5R_5)(OC)_2(Me_3P)M-SiH_3$ ($M = Mo, W; R = H, Me$) nachgewiesen [1,12], über die Hydrierung der korrespondierenden, problemlos verfügbaren HCl_2Si -Komplexe mit Lithiumalanat gegeben. Entscheidend hierbei ist die Stabilität der $M-Si$ -Bindung bezüglich einer heterolytischen Spaltung durch nucleophile Reagentien, die auch für Metallo-chlorsilane des Eisens und Rutheniums zutrifft.

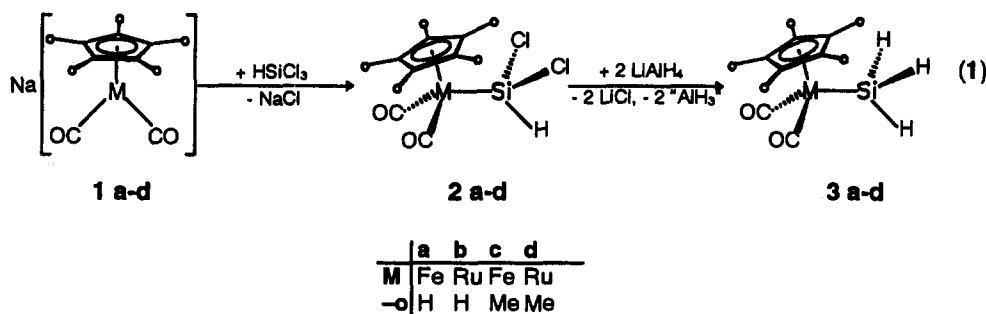
Wir berichten hier über den Aufbau von SiH_3 -Einheiten an den Metall-Fragmenten $(C_5R_5)(OC)_2M$ ($M = Fe, Ru; R = H, Me$) und über erste Ligand austauschreaktionen am Metall der dabei resultierenden Trihydridosilyl-Komplexe.

2. Präparative Ergebnisse

Zur Gewinnung der benötigten Dichlorsilyl-Komplexe **2a–d** wurde auf ein früher, im Zusammenhang

mit der Gewinnung von **2a** praktiziertes Verfahren zurückgegriffen, das sich der Umsetzung des solvensfreien Natrium-Metallats $Na[Fe(CO)_2Cp]$ (**1a**) mit Silicochloroform in Cyclohexan bei Raumtemperatur bedient [13]. Diese von uns als 'heterogenes Metallierungsverfahren' in die Literatur eingeführte Methode garantiert die weitestgehende Unterbindung silylfreie Zweikernkomplexe $[(C_5R_5)(OC)_2M]_2$ ($M = Fe, Ru; R = H, Me$) liefernder Einelektronenübertragungsprozesse. Metallierung von $HSiCl_3$ mit **1c**, dem C_5Me_5 -Analogon von **1a**, sowie den Natrium-ruthenaten **1b,d** führt bei den genannten Bedingungen unter $Si-M$ -Bindungsknüpfung zu den Dichlorsilyl-Komplexen **2a–d** in Ausbeuten von 40–60%. Die Metallierungsdauer liegt für die Eisen-Anionen von **1a,c** mit 12 Stunden doppelt so hoch wie die der Ruthenium-Anionen **1b,d**. Die Silyl-Komplexe **2a–d** fallen nach Ausfrieren aus Pentan bei $-78^\circ C$ und Sublimation im Ölpumpenvakuum als wachsartige (**2b**) bzw. kristalline (**2a,c,d**), gelb gefärbte Feststoffe an, die gute Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigen.

Eine vollständige Hydrierung der Dichlorsilyl-Gruppierung von **2a–d** gelingt gemäß Gl. (1) mit Lithiumaluminiumhydrid. Dazu werden **2a–d** bei $-78^\circ C$ in Diethylether mit der exakt doppelt molaren Menge an Hydrierungsmittel vereinigt, und die Reaktanden eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Die danach nahezu quantitativ gebildeten Trihydridosilyl-Komplexe **3a–d** werden analog **2a–d** isoliert und gereinigt.



Die Komplexe **3a–d** stellen gelbe, in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Feststoffe (**3a,c,d**) bzw. Öle (**3b**) dar (auszunehmen sind chlorierte Lösungsmittel, in denen bereits bei Raumtemperatur rascher H/Cl -Austausch erfolgt [5]) und lassen sich unter Lichtausschluß bei $-30^\circ C$ über Monate unzersetzt aufbewahren.

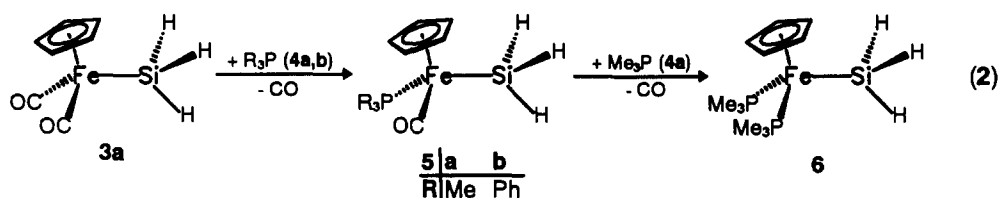
Wie aus dem Vergleich von **3a,c** hervorgeht, zeigen die H_3Si -Komplexe deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Photostabilität. Während **3c** bei UV-Strahlung in Benzol bereits bei $25^\circ C$ innerhalb von 3 h vollständig zu $[(C_5Me_5)(OC)_2Fe]_2$ abgebaut wird, zersetzt sich **3a** unter diesen Bedingungen nur teilweise zum analogen

Dimerenkomplex $[Cp(OC)_2Fe]_2$. Daneben entstehen mehrere $Cp(OC)_2Fe-Si$ -haltige Produkte, deren Konstitution und Zusammensetzung zur Zeit bestimmt werden [5].

Unter Berücksichtigung der vergleichsweise hohen Photostabilität und auch CO -Austauschaktivität wurde **3a** für erste, die Substitution von Kohlenmonoxid durch Phosphane betreffende Reaktionen herangezogen. Bei Verwendung von Me_3P , eingesetzt in vierfachem Überschuß, tritt nach 2-tägiger Photolyse Austausch beider CO -Liganden unter Bildung von **6** ein. Mit Ph_3P entsteht bei einer Bestrahlungsdauer von 4 Tagen ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt **5b** (Gl. 2). Im

Falle von Me_3P ist die analoge Verbindung **5a** selbst beim 1:1-Ansatz nur im Gemisch mit **6** erhältlich, dessen Auftrennung noch aussteht [5]. Zur Gewinnung von **6** in brauchbarer Ausbeute empfiehlt es sich, die

Photoreaktion nach dem IR- oder NMR-spektroskopisch registrierten Umsatz von **3a** sofort abzubrechen, da ansonsten Zersetzungsprozesse dominieren.



Die Komplexe **5a,b,6** stellen unzersetzt sublimierbare, unter Inertgasatmosphäre bei 0°C unbegrenzt lagerbare, gelbe mikrokristalline Feststoffe dar, deren Löslichkeitsverhalten dem von **3a–d** entspricht.

2.1. Spektroskopische Befunde

2.1.1. NMR-Spektren

Zusammensetzung und Konstitution der Silyl-Komplexe **2–6** folgen zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten. Die ^{29}Si -Resonanzen von **3a–d** finden sich in einem Bereich von -31.24 (**3b**) bis -64.60 ppm (**3c**). Da einander entsprechende Systeme von Eisen und Ruthenium als isostrukturell anzusehen sind, läßt sich der Einfluß des Metalls und der Substitution des Cyclopentadienylrings auf die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte festlegen. Demnach bewirkt der Ersatz der C_5H_5 - gegen eine C_5Me_5 -Einheit eine Verschiebung der Si-Resonanz um ca. 20 ppm zu höherem Feld, sie findet sich in Übereinstimmung mit dem ansteigenden Elektronendonormögen des Ringliganden, während sich für den Übergang vom Eisen zum Ruthenium eine Tieffeldverschiebung von 11 (**3a,c**) bzw. 14 (**3b,d**) ppm ergibt. Die gleichen Trends gelten für die HSiCl_2 -Vertreter **2a–d**, deren Resonanzen im Vergleich zu denen der SiH_3 -Komplexe, um ca. 110 ppm tieffeldverschoben im Bereich von $+79.9$ (**3a**) bis $+52.6$ ppm (**3b**) erscheinen. Damit ergeben sich ganz analoge Abstufungen bezüglich der Substitution am Silicium, wie sie von den metallfreien Silanen SiH_4 [$\delta(^{29}\text{Si}) = -93.10$ ppm] und H_2SiCl_2 [$\delta(^{29}\text{Si}) = -11.03$ ppm] bekannt sind [14].

Besondere Aussagekraft im Zusammenhang mit der Festlegung der elektronischen Verhältnisse innerhalb der M–SiH_3 -Einheit und deren Veränderung in Abhängigkeit vom Metall-Fragment kommt der Kopplung $^1J(\text{HSi})$ zu, deren Werte für **3a–d** zwischen 179 (**3c**) und 187 (**3b**) Hz liegen. Der größte Einfluß resultiert mit einer Zunahme von 6.5 Hz aus der Methylsubstitution des Cyclopentadienylrings, während der Austausch von Eisen gegen Ruthenium eine unwesentliche Erhöhung von 1.5 Hz bedingt. Unter Berücksichtigung der Bent'schen Regel [15], wonach sich die s-

Elektronendichte am Silicium in der Bindung zum elektropositivsten Liganden orientiert, läßt sich anhand von $J(\text{SiH})$ eine Zunahme des Elektronendonormögens der hier eingesetzten Metallfragmente in der Reihe $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Ru}$, $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}$ festlegen. Entsprechendes gilt für die HSiCl_2 -Komplexe, deren HSi -Kopplung, verursacht durch die im Vergleich zu Wasserstoff höhere Elektronegativität des Chlors, mit 225 (**2c**) bis 251 (**2b**) Hz um bis zu 63 Hz größer ausfällt. Der Vergleich mit den metallfreien Systemen H_2SiX_2 , deren $^1J(\text{HSi})$ -Kopplungen bei 202 ($\text{X} = \text{H}$) bzw. 293 Hz ($\text{X} = \text{Cl}$) liegen [14], offenbart das generell ausgeprägte Elektronendonormögen der $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{M}$ -Fragmente, das im Falle der SiH_3 -Systeme etwas reduzierter ausfällt. Es erfährt, wie aus $J(\text{SiH})$ ableitbar, eine drastische Erhöhung bei $\text{CO}/\text{Phosphan}$ -Austausch am Metall. Ausgehend von **3a** vermindert sich diese Kopplung bei einmaliger Einführung von Ph_3P um 15 Hz auf 171 Hz (**5b**), bei zweimaliger Einführung von Me_3P um 37 Hz auf 148 Hz (**6**), was vor allem für **6** extrem hydridischen Charakter des Si-gebundenen Wasserstoffs indiziert.

2.1.2. Schwingungsspektren

Die Si–H-Streckschwingungen der Silylgruppierung (Symmetriespezies $\text{A}_1 + \text{E}$ bei lokaler C_{3v} -Symmetrie) von **2–6**, die im IR-Spektrum um 2100 cm^{-1} nur als schwache Absorptionen auftreten, liefern im Raman-Spektrum eine intensive breite Bande, die sich aus einer symmetrischen und asymmetrischen Komponente zusammensetzt (Tabelle 1). Die Frequenzen beider Si–H-Moden konnten aus den Raman-Spektren über Banden Anpassungsverfahren zuverlässig bestimmt werden, ihre Zuordnung ergibt sich aus Polarisationsmessungen (Tabelle 1). Die Substitution der Carbonylliganden an **3a** durch Phosphane äußert sich in einer deutlichen Abnahme der $\nu(\text{SiH})$ -Frequenzen um 41 (**5b**) bzw. 88 (**6**) cm^{-1} , was auch die HSi -Valenzschwingung als empfindliche Sonde der elektronischen Situation am Metall und deren Auswirkung auf das Siliciumatom charakterisiert. Die Metall–Silicium-Streckschwin-

Tabelle 1

Ausgewählte Raman- und IR-Wellenzahlen (in Klammern) in cm^{-1} sowie M–Si- und Si–H-Kraftkonstanten in N cm^{-1} von **3a,c,d** und **5b** ^a

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (3a)	$\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (3c)	$\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Ru-SiH}_3$ (3d)	$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiH}_3$ (5b)	Zuordnungen
2102 st, p	2093 st, p (2100 s, 2101 ^b)	2096 st, p (2102 ^b m)	2091 st, p (2082 s, Sch)	$\nu_3(\text{SiH}_3)$
2094 s, Sch (2092 m, 2093 ^b)	2093 st (2078 s, 2077 ^b)	2080 sm (n.b.)	2060 s (2046 s)	$\nu_2(\text{SiH}_3)$
n.b. (2000 sst, 2006 ^b)	n.b. (1988 st, 1994 ^b)	2003 ^b m, p (2003 ^b st)	–	$\nu_3(\text{CO})$
1950 m (1950 sst, 1966 ^b)	n.b. (1936 sst, 1946 ^b)	1948 m (1959 ^b sst)	1914 s (1915 m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
321 sst, p	354 sst, p	349 sst, p	321 m, p	$\nu(\text{M-Si})$
1.357	1.528	1.730	1.408	$f(\text{M-Si})$
2.515	2.478	2.444	2.417	$f(\text{Si-H})$

^a sst, sehr stark, st, stark m, mittel, s, schwach, Sch, Schulter, br, breit, p, polarisiert, s, symmetrisch, as, anti-symmetrisch, e, entartet, n.b. nicht beobachtet. Lösungsmittel: Benzol bzw. n-Pentan ^b ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$).

gungsbande im Bereich um 300 cm^{-1} bleibt dagegen vom CO/PPh₃-Austausch unbeeinträchtigt, wie der für **3a** und **5b** gleichartige $\nu(\text{FeSi})$ -Wert von 321 cm^{-1} belegt. Die erwartete Fe–Si-Bindungsstabilisierung durch CO/PPh₃-Substitution äußert sich Kraftfeldberechnungen zufolge [16], lediglich in einer Erhöhung der Fe–Si-Kraftkonstanten um etwa 0.05 N cm^{-1} von 1.357 (**3a**) auf 1.408 N cm^{-1} (**5b**). Eine stärkere Auswirkung auf diese Größe zeigt der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (**3c**: 1.528 N cm^{-1}), vor allem in Kombination mit Ruthenium als Zentralmetall, so daß **3d** (1.730 N cm^{-1}) die stabilste M–Si-Bindung besitzt. Dieser Befund wird zusätzlich durch die Werte der symmetrischen und asymmetrischen Carbonylvalenzschwingung gestützt, die im Falle der Ruthenium-Komplexe **3b,d** um 9 – 15 cm^{-1} höher liegen als bei den Eisen-Systemen **3a,d**, d.h. die Rückbindung zu den CO-Liganden wird zugunsten einer Stabilisierung der Ru–Si-Bindung reduziert.

Hervorzuheben ist die Verdopplung der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei den Dichlorsilyl-Komplexen **2b–d**, deren Ursache eine konformative Isomerie bezüglich der M–Si-Bindung ist [13].

2.2. Strukturbestimmung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**3c**)

Die Röntgenstrukturanalyse von **3c** (Atomlageparameter s. Tabelle 2) belegt die pseudooktaedrische Ligandsphäre am Eisen anhand der Winkel Si1–Fe1–C1 (92.5°), Si1–Fe1–C2 (89.4°) und C1–Fe1–C2 (94°). In ihrer Abweichung gegenüber dem Idealwert von 90° entsprechen sie denen analoger $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{FeX}$ -Systemen (X als Einelektronendonator) [17a–c], was auch für die Bindungslängen innerhalb des Eisenfragments und das Herausdrehen der Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienylrings aus der Ringebene gilt (4.74 – 5.78°). Mit 2.287 \AA liegt der Fe–Si Bindungsabstand 0.048 \AA unter dem erwarteten Wert von 2.335 \AA [17d,e] und ist 0.09 \AA länger als im Trichlorsilyl-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_3$ [17f]. Dieser Unterschied versteht sich aus der gegenüber Chlor niedrigeren Elektronega-

tivität des Wasserstoffs, die eine Verringerung der induktiven Bindungsverstärkung und/oder der π -Wechselwirkung zwischen besetzten d-Metallorbitalen und σ^* -Orbitalen der Si–H-Einheiten bedingt [17g]. Die Kompensation dieses Effekts durch die Methylgruppensubstitution des Cyclopentadienylrings in **3c** ist demgegenüber von untergeordneter Bedeutung.

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. ¹H-NMR: Varian T-60, Bruker AMX-400, JEOL FX-90Q (Standard: Restprotonensignale von C_6D_6). ²⁹Si- und ³¹P-NMR: Bruker AMX-400, JEOL FX-90Q (bez. auf TMS bzw.

Tabelle 2

Atomlageparameter von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**3c**)

Atom	x	y	z	B_{eq} ^a
Fe1	0.15373(7)	0.36161(6)	0.26965(4)	3.53(1)
Si1	0.0180(2)	0.2064(2)	0.1905(1)	5.41(3)
O1	–0.2097(5)	0.6286(5)	0.3395(4)	9.6(1)
O2	0.1578(5)	0.1043(5)	0.4756(3)	8.3(1)
C1	–0.0790(6)	0.5288(5)	0.3153(4)	5.9(1)
C2	0.1536(5)	0.2060(6)	0.3962(4)	5.1(1)
C4	0.2461(5)	0.5638(4)	0.1590(3)	3.82(8)
C5	0.3253(5)	0.3982(5)	0.1107(3)	3.94(8)
C6	0.4372(5)	0.2614(5)	0.1892(4)	4.39(9)
C7	0.4308(5)	0.3452(5)	0.2838(3)	4.46(9)
C8	0.3083(5)	0.5333(5)	0.2663(3)	4.10(8)
C41	0.1262(6)	0.7478(5)	0.1026(4)	5.5(1)
C51	0.3042(6)	0.3720(6)	–0.0032(4)	5.6(1)
C61	0.5522(7)	0.0651(6)	0.1694(5)	6.9(1)
C71	0.5419(6)	0.2591(7)	0.3819(4)	6.8(1)
C81	0.2715(6)	0.6779(6)	0.3413(4)	6.1(1)

^a Der isotrope thermische Temperaturfaktor B_{eq} ist definiert als $[a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot \beta(2,3)]$.

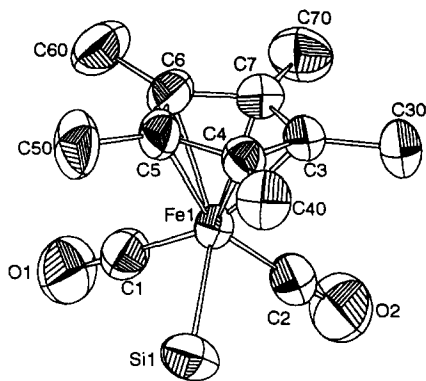
Ortep-Plot von **3c**

Abb. 1. Molekülstruktur von **3c**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit wiedergegeben. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°): Fe1–Si1, 2.287(2); Fe1–C1, 1.813(4); Fe1–C2, 1.773(4); Fe1–Z, 1.720; O1–C1, 1.034(5); O2–C2, 1.127(5); C3–C4, 1.402(5); C5–C0, 1.505(5). Si1–Fe1–C1, 92.5(2); Si1–Fe1–C2, 89.4(2); Fe1–C1–O1, 177.5(5); Fe1–C2–O2, 178.3(3); Fe1–C3–C30, 128.8(3); C1–Fe1–C2, 94.0(2); C2–Fe1–Z, 124.7; C1–Fe1–Z, 123.8; Si1–Fe1–Z, 122.8; C3–C4–C5, 107.2(3); C3–C4–C40, 126.5(3). C40–C4–Fe1–Si1, 14.25; C6–C7–C3–C30, 4.74; C4–C3–C7–C70, 5.78 (Z = Zentroidposition des Cyclopentadienylrings).

H₃PO₄ extern, ¹H-entkoppelt). ¹³C-NMR: Bruker AMX-400 (bez. auf TMS extern, ¹H-entkoppelt). IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 283. Massenspektren: Varian MAT-SM-CH 7. Belichtungsapparatur: Hg-Hochdruckbrenner, TQ 150 Hanau, 150 W. Ramanspektren: zur Aufnahme der polarisierten Ramanspektren wurde eine Anregungswellenlänge von 647.1 nm eines Krypton-Ionen-Lasers (Spectra Physics Modell 2025) verwendet. Die Spektren wurden als Benzollösungen vermessen. Das Streulicht wurde mit Hilfe eines Spex Doppelmonochromators (Modell 1404) spektral zerlegt und mit einem CCD-(charge-coupled-device)-Kamerasystem (Photometrics Modell RDS 2000) [18] detektiert. Die Spektren wurden mit Standardsoftware ausgewertet und bearbeitet. Die spektrale Auflösung betrug 5 cm⁻¹. Die Normalkoordinatenanalysen wurden an Personal Computern und Sun-Workstations mit den Programmpaketen QCOMP-067 (modifizierte Version) [19] und VIA [20] durchgeführt. Schmelzpunkte: Cu-Block, geschlossene Kapillare (unkorrigiert) oder DTA (DuPont Thermal-Analyser 9000). Ausgangsmaterialien: Na[Fe(CO)₂(C₅R₅)] (R = H [21], Me [22]), Na[Fe(CO)₂(C₅R₅)] (R = H [23], Me [24]).

3.1. Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)dichlorsilyl-eisen(II) (**2a**)

Die Darstellung erfolgte nach Literaturvorschrift [12]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine umfassende NMR-spektroskopische Charakterisierung

durchgeführt. ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.80 ppm [s, 1H, ¹J(HSi) = 243.3 Hz, HSi]; 3.91 (s, 5H, H₅C₅) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 211.26 (s, CO); 84.87 (s, C₅H₅) ppm. ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 71.7 ppm.

3.2. Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)dichlorsilyl-ruthenium(II) (**2b**)

Eine Suspension von 650 mg (2.65 mmol) Na[Ru(CO)₂Cp] (**1b**) in 60 ml Cyclohexan wird mit 1200 mg (8.88 mmol) HSiCl₃ versetzt und das Reaktionsgemisch 10 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem wird der Rückstand mehrmals mit je 10 ml Pentan behandelt, die vereinigten Extrakte auf 5 ml eingengt und **2b** bei –78°C ausgefrenen. Ausb. 530 mg (62%). Hellgelber, wachsartiger Feststoff. Schmp. 29°C. Gef.: C, 27.25; H, 1.89; Cl, 21.67%. C₇H₆Cl₂O₂RuSi (322.18). Ber.: C, 26.71; H, 1.88; Cl, 22.02%. ¹H-NMR (90.0 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.87 [s, 1H, ¹J(HSi) = 250.5 Hz, HSi]; 4.36 (s, 5H, H₅C₅) ppm. ²⁹Si-NMR (17.8 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 52.6 ppm. IR (Cyclohexan): ν(SiH) = 2105 (s); ν(CO) = 2040 (Sch), 2035 (sst), 1996 (sst), 1990 (sst) cm⁻¹.

3.3. Dicarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilyl-eisen(II) (**2c**)

Analog **2b** aus 923 mg (3.41 mmol) Na[Fe(CO)₂(C₅Me₅)] (**1c**) und 1390 mg (10.23 mmol) HSiCl₃ nach 12 h Rühren bei Raumtemp. und Ausfrieren aus 10 ml Pentan bei –78°C. Reinigung erfolgt durch Sublimation bei 90°C/10⁻² Torr. Ausb. 727 mg (61%). Gelbe Kristalle, Schmp. 77°C. Gef.: C, 41.33; H, 4.53; Cl, 19.89%. C₁₂H₁₆Cl₂FeO₂Si (347.11). Ber.: C, 41.53; H, 4.65; Cl, 20.43%. ¹H-NMR (90.0 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.80 (s, 1H, HSi); 1.43 [s, 15H, (H₃C)₅C₅] ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 213.57 (s, CO); 96.48 [s, C₅(CH₃)₅]; 2.97 [s, (CH₃)₅C₅] ppm. ²⁹Si-NMR (17.8 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 79.9 ppm. IR (Cyclohexan): ν(SiH) = 2130 (s); ν(CO) = 2010 (s), 2005 (s), 1970 (sst), 1963 (sst) cm⁻¹.

3.4. Dicarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)dichlorsilyl-ruthenium(II) (**2d**)

Analog **2b** aus 331 mg (0.99 mmol) Na[Ru(CO)₂(C₅Me₅)] (**1d**) und 203 mg (1.50 mmol) HSiCl₃ in 40 ml Cyclohexan nach 7 h Rühren bei Raumtemp. und Sublimation bei 40–50°C/10⁻² Torr. Ausb. 137 mg (47%). Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 105°C (Zers.). Gef.: C, 36.99; H, 4.03%. C₁₂H₁₆Cl₂O₂RuSi (352.33). Ber.: C, 36.74; H, 4.11%. ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.75 (s, 1 H, HSi); 1.57 [s, 15 H, (H₃C)₅C₅] ppm. IR (Cyclohexan): ν(SiH) = 2115 (s);

$\nu(\text{CO}) = 2025$ (sst), 2019 (s), 1988 (m), 1981 (sst), 1975 (s) cm^{-1} .

3.5. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)trihydrosilyl-eisen(II) (**3a**)

Eine Lösung von 919 mg (3.32 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ (**2a**) in 20 ml Et_2O wird bei -78°C im Verlaufe von 10 min langsam zu einer Suspension von 252 mg (6.64 mmol) LiAlH_4 in 30 ml Et_2O getropft und das Reaktionsgemisch innerhalb von 1 h langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach 1.5 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und Unlösliches abgetrennt. Die Pentanlösung wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, wobei **3a** verbleibt, das durch Sublimation bei $55\text{--}60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr gereinigt wird. Ausb. 622 mg (90%). Gelbe, wachsartige Kristalle. Schmp. 20°C . Gef.: C, 40.13; H, 3.82%. $\text{C}_7\text{H}_8\text{FeO}_2\text{Si}$ (208.07). Ber.: C, 40.41; H, 3.88%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 4.10$ [s, 3H, $^1J(\text{HSi}) = 185.7$ Hz, H_3Si]; 3.99 (s, 5H, H_5C_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 213.99$ (s, CO); 83.49 (s, C_5H_5) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.8 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = -42.2$ ppm.

3.6. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)trihydrosilyl-ruthenium(II) (**3b**)

Analog zu **3a** aus 210 mg (0.65 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Ru-SiHCl}_2$ (**2b**) und 50 mg (1.31 mmol) LiAlH_4 . Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen, von Unlöslichem abfiltriert und **3b** bei -78°C ausgefroren. Ausb. 148 mg (91%). Farbloser, öliges Feststoff. Schmp. -18°C . Gef.: C, 33.56; H, 3.41%. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{RuSi}$ (253.29). Ber.: C, 33.19; H, 3.18%. $^1\text{H-NMR}$ (90.0 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 4.48$ (s, 5H, H_5C_5); 4.03 [s, 3H, $^1J(\text{HSi}) = 187.3$ Hz, H_3Si] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.8 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = -64.6$ ppm.

3.7. Dicarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)trihydrosilyl-eisen(II) (**3c**)

Eine Suspension von 174 mg (3.00 mmol) LiAlH_4 in 15 ml Et_2O wird bei -78°C unter Rühren mit 520 mg (1.5 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ (**2c**), gelöst in 15 ml Et_2O , versetzt. Nach Aufarbeitung analog **3a**, erfolgt Reinigung durch Sublimation bei $75^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 217 mg (52%). Hellgelbe Kristalle. Schmp. 55°C . Gef.: C, 51.78; H, 6.33%. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{FeO}_2\text{Si}$ (278.2). Ber.: C, 51.81; H, 6.52%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 4.07$ [s, $^1J(\text{HSi}) = 179.2$ Hz, 3H, HSi]; 1.50 (s, 15H, H_3C) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 215.68$ (s, CO); 94.86 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 9.29 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (17.8 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = -31.24$ ppm. MS (bez. auf ^{28}Si , ^{56}Fe bei 70 eV,

35°C): $m/e = 278$ [17%, (M) $^+$]; 250 [37%, (M-CO) $^+$]; 218 [62%, $(\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})\text{Fe})^+$]; 191 [100%, $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe})^+$].

3.8. Dicarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)trihydrosilyl-ruthenium(II) (**3d**)

Eine Suspension von 48.1 mg (1.26 mmol) LiAlH_4 in 15 ml Et_2O wird bei -78°C unter Rühren mit 298 mg (0.63 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Ru-SiHCl}_2$ (**2d**), gelöst in 20 ml Et_2O , versetzt. Anschließend erfolgt Aufarbeitung analog zu **3b**. Ausb. 184 mg (89%). Cremefarbene Kristalle. Schmp. 54°C . Gef.: C, 42.99; H, 5.43. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{RuSi}$ (323.4). Ber.: C, 44.56; H, 5.61%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 3.82$ [s, $^1J(\text{HSi}) = 180.7$ Hz, 3H, HSi]; 1.53 [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 202.57$ (s, CO); 98.85 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$]; 9.60 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = -49.44$ ppm.

3.9. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)trihydrosilyl-eisen(II) (**5b**)

Ein Gemisch aus 340 mg (1.62 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**3a**) und 1063 mg (4.05 mmol) Ph_3P (**4b**) in 15 ml Benzol wird 4 d bei Raumtemp. mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird Unlösliches abgetrennt, das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 15 ml Pentan behandelt, die vereinigten Extrakte i. Vak. auf 2 ml eingeengt und **5b** bei -78°C auskristallisiert. Ausb. 385 mg (87%). Gelbes Kristallpulver. Schmp. 38°C (Zers., DTA). Gef.: C, 64.73; H, 4.81%. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeOPSi}$ (442.35). Ber.: C, 65.17; H, 5.24%. $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 7.56\text{--}7.01$ (m, 15H, C_6H_5); 4.10 [d, $^3J(\text{HSiFeP}) = 3.44$ Hz, $^1J(\text{HSi}) = 170.6$ Hz, 3H, HSi]; 4.08 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.20$ Hz, 5H, H_5C_5] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 219.21$ (s, CO); 137.62 [d, $^1J(\text{CP}) = 42.6$ Hz, C-1, C_6H_5]; 133.46 [d, $^2J(\text{CCP}) = 9.9$ Hz, C-2, C-6, C_6H_5]; 129.69 [d, $^4J(\text{CCCCP}) = 1.8$ Hz, C-4, C_6H_5]; 128.77 [d, $^3J(\text{CCCCP}) = 6.9$ Hz, C-3, C-5, C_6H_5]; 83.09 (s, C_5H_5) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = 80.16$ ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, [D_6]-Benzol): $\delta = -35.68$ ppm.

3.10. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)trihydrosilyl-eisen(II) (**5a**) und η^5 -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)trihydrosilyl-eisen(II) (**6**)

Ein Gemisch aus 520 mg (2.48 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_3$ (**3a**) und 760 mg (10.00 mmol) Me_3P (**4a**) in 15 ml Benzol wird 4 d bei Raumtemp. mit UV-Licht bestrahlt. Ein nach 15 h von der Reaktionslösung aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Vorliegen von **5a** und **6** an. Nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch

kontrolliertem Umsatz zu **6** wird Unlösliches abgetrennt und das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingengt. **6** resultiert nach Extraktion des Rückstands mit 8 ml Pentan, Ausfrieren bei -78°C und Sublimation bei $85^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 543 mg (72%). Gelbe Kristalle. Schmp. 65°C . Gef.: C, 43.09; H, 7.71%. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{FeP}_2\text{Si}$ (304.23). Ber.: C, 43.46; H, 8.63%. **5a**: $^1\text{H-NMR}$ (60.0 MHz, Benzol): $\delta = 4.27$ [d, $^3J(\text{HSiFeP}) = 2.1$ Hz, 3H, HSi]; 4.19 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.9$ Hz, 5H, H_5C_5]; 1.07 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.7$ Hz, 9H, H_3CP] ppm. **6**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.02$ [t, $^3J(\text{HSiFeP}) = 4.4$ Hz, $^1J(\text{HSi}) = 148.2$ Hz, 3H, HSi]; 3.84 [t, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.7$ Hz, 5H, H_5C_5]; 0.99 [vt, $\text{N} = ^2J(\text{HCP}) + ^4J(\text{HCPFeP}) = 7.8$ Hz, 18H, H_3CP] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 77.03$ (s, C_5H_5); 22.90 [dd, $^1J(\text{CP}) = 12.88$ Hz, $^3J(\text{CPFeP}) = 11.97$ Hz, CH_3P] ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -36.40$ ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 32.54$ [t, $^2J(\text{PFeSi}) = 58.48$ Hz] ppm. IR (Benzol): $\nu(\text{SiH}) = 2010$ (s, Sch), 1998 (s) cm^{-1} . MS (bez. auf. ^{28}Si , ^{56}Fe bei 70 eV, 35°C): $m/e = 304$ [25%, (M) $^+$]; 273 [25%, (M - SiH $_3$) $^+$]; 256 [2% ($\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeSi}$) $^+$]; 226 [17%, ($\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_3\text{P})\text{FeSiH}$) $^+$]; 208 [20%, (($\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}$) $^+$]; 197 [100%, ($\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}$) $^+$]; 182 [5%, ($\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_2\text{P})\text{Fe}$) $^+$]; 132 [24%, (($\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}$) $^+$]; 121 [39%, ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$) $^+$].

3.11. Röntgenstrukturanalyse von **3c** [25]

Ein geeigneter Einkristall wurde durch langsames Einkondensieren von n-Pentan in eine gesättigte Benzollösung von **3c** erhalten. Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{FeO}_2\text{Si}$, Molmasse: 277.20, Kristallgröße: $0.60 \times 0.40 \times 0.50$ mm, Kristallklasse: triklin, Raumgruppe: $P-1$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 7.554$ Å, $b = 7.859$ Å, $c = 12.140$ Å, $\alpha = 79.06^{\circ}$, $\beta = 78.69^{\circ}$, $\gamma = 68.00^{\circ}$, $V = 649.9$ Å 3 , $d_{\text{ber}} = 1.416$ g cm^{-3} , Absorptionskoeffizient: $\mu = 12.32$ cm^{-1} , Messbereich von $1.5^{\circ} < \theta < 26^{\circ}$, unabhängige Reflexe: 2280, beobachtete Reflexe: 2745, Wellenlänge: $\lambda = 0.70930$ Å, Meßtemperatur: 293 K, CAD4-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius), Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), Strukturlösung mit SHELXS-86 mit direkten Methoden und Verfeinerung im SDP (205 Parameter) liefert $R_1 = 0.037$ und $R_0 = 0.043$. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt [26].

Dank

Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 347 ('Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle') in den Teilprojekten B-2 und C-2 durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unter-

stützung. Unser Dank gilt außerdem Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Dr. W. Buchner und Frau M.L. Schäfer für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Literatur und Bemerkung

- [1] 28. Mitteilung: W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, N. Fiedering, H.U. Wekel, R. Pikel, U. Posset und W. Kiefer, *Organometallics*, im Druck.
- [2] S. Möller, W. Malisch und H.-U. Wekel, *Abs. Book, XVIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Brighton, England, 1993, S. 53.
- [3] B.J. Aylett und J.M. Campbell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 137; A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, R.N.F. Simpson, B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 279.
- [4] W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil b*, 37 (1982) 601.
- [5] S. Möller und W. Malisch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] T.T. Kodas und M.J. Hampden-Smith, in *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, 1994; B.J. Aylett und A.A. Tannahill, *Vacuum*, 35 (1985) 435; B.J. Aylett und H.M. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2058.
- [7] J.S. Allinson, B.J. Aylett und H.M. Colquhoun, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C7.
- [8] A.P. Hagen, C.R. Higgins und P.J. Russo, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1657; H.R.H. Patil und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1401.
- [9] B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1910; J.S. Allinson, *Dissertation*, Universität London, 1974.
- [10] B.J. Aylett, J.M. Campbell und A. Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 79; B.J. Aylett, J.M. Campbell und A. Walton, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2110.
- [11] E. Amberger, E. Mühlhofer und E. Stern, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) P5.
- [12] S. Schmitzer, U. Weis, H. Käß, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset und W. Kiefer, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 302; W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käß und U. Wachtler, in N. Auner und J. Weis (Herausg.), *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, 1994, S. 185.
- [13] W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979; W. Malisch und W. Ries, *ibid.*, 112 (1979) 1304.
- [14] (a) H. Marsmann, in P. Diehl, H. Flick und R. Kosfeld (Herausg.), *NMR, Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1981, Band 17; (b) R. Loewer, M. von Gehr und H.C. Marsmann, *Chem.-Ztg.*, 99 (1975) 33.
- [15] H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275; (b) R.L. Scholl, G.E. Maciel und W.K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6376.
- [16] R. Pikel, U. Posset, S. Möller, R. Lankat, W. Malisch und W. Kiefer, *Vibr. Spectrosc.*, im Druck.
- [17] (a) R.G. Teller und J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2770; (b) W. Malisch, W. Angerer, A.H. Cowley und N.C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.* (1985) 1811; (c) W. Angerer, W.S. Sheldrick und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1261; (d) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960; (e) L. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Publ. 11, The Chemical Society, London, 1965, S. 18; (f) U. Schubert, G. Kraft und E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519 (1984) 96; (g) D.L. Lichtenberger und A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2923.
- [18] V. Deckert und W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.*, 46 (1992) 322.
- [19] D.F. McIntosh und M.R. Peterson, *QCPE* 342, 1991.

- [20] H.C. Fleischhauer, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, 1991.
- [21] T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- [22] R.B. King, W.M. Douglas und A. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 131.
- [23] D.H. Gibson, W.-L. Hsu und F.U. Ahmed, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) C10.
- [24] A. Stasunik, D. Wilson und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C18.
- [25] *Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1984; *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974; G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404303, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.