

## ÜBERGANGSMETALL-SILYL-KOMPLEXE

### XIX \*. Mn,H,Si-DREIZENTRENBINDUNG IN KOMPLEXEN MIT PHOSPHINOETHYLSILYL-CHELATLIGANDEN

U. SCHUBERT\*, K. BAHR und J. MÜLLER

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

#### Summary

By a photochemical reaction of  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  with  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiHR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ), phosphine complexes  $\text{MeCp(CO)}_2\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiHR}_2$  (**1**) formed initially, yield  $\text{MeCp(CO)(Ph}_2\text{P)Mn(H)SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**2**) upon further irradiation. In **2** the *cis*-arrangement of the phosphine and the silyl ligand is enforced by linking the two moieties together. X-ray structure analysis of **2a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) shows, that the Mn,H,Si three-center bond is not significantly influenced by this arrangement of ligands.

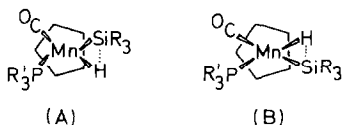
#### Zusammenfassung

Durch photochemische Umsetzung von  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiHR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me, Ph}$ ) werden erst die Phosphin-Komplexe  $\text{MeCp(CO)}_2\text{MnPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiHR}_2$  (**1**) gebildet, die bei weiterem Bestrahlen  $\text{MeCp(CO)(Ph}_2\text{P)Mn(H)SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  (**2**) ergeben. In **2** wird durch Verknüpfung von Phosphin- und Silyl-Ligand eine *cis*-Anordnung der beiden Reste erzwungen. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **2a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) zeigt, wird die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung dadurch nicht entscheidend beeinflusst.

---

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Mn,H,Si-Dreizentrenbindung in Komplexen  $\text{CpL}_2\text{Mn(H)SiR}_3$  haben wir auch eine Reihe phosphin-substituierter Komplexe  $\text{MeCp(CO)(PR}'_3)\text{Mn(H)SiR}_3$  ( $\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) hergestellt und charakterisiert [2,3]. Dabei werden ausschliesslich Komplexe der Geometrie A erhalten, in denen das Wasserstoffatom zwischen  $\text{PR}'_3$ - und  $\text{SiR}_3$ -Ligand lokalisiert ist. Dies dürfte die sterisch günstigste Anordnung der Liganden sein, doch können auch elektronische Effekte nicht ausgeschlossen werden.

\* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

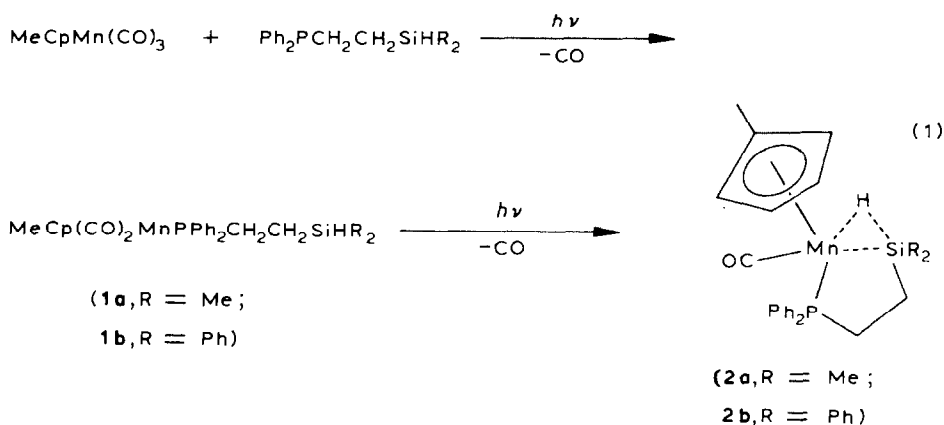


Wir fanden nämlich in phosphin-substituierten oktaedrischen Hydrido-Silyl-Komplexen des Eisens, dass der Hydrid-Ligand die *trans*-Position zu einem Carbonyl-Liganden, der Silylrest dagegen zu einem Phosphin-Liganden bevorzugt [1,4].

Um herauszufinden, ob bzw. wie sehr die Stellung des Phosphin-Liganden die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung beeinflusst, haben wir Komplexe der Geometrie **B** gezielt hergestellt. Wir berichten in dieser Arbeit über Verbindungen, in denen die *cis*-Anordnung von  $R_3P$  und  $R_3Si$  durch Verwendung von Phosphinoethylsilyl-Chelatliganden erreicht wurde.

### Synthese der Komplexe

**2a, b** können photochemisch aus  $MeCpMn(CO)_3$  und  $Ph_2PCH_2CH_2SiHR_2$  ( $R = Me, Ph$ ) in Petrolether oder Benzol dargestellt werden (Gl. 1).



Die Reaktion lässt sich sehr gut IR-spektroskopisch verfolgen: bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer treten im  $\nu(CO)$ -Bereich zwei neue Banden auf, die den phosphin-Komplexen **1** (in Benzol **1a**: 1928s, 1864vs; **1b** 1928s, 1883vs) zuzuordnen sind. Im weiteren Verlauf gewinnen Banden bei 1889 (**2a**) bzw. 1885  $cm^{-1}$  (**2b**) an Intensität, vollständige Umsetzung von **1** zu **2** wird allerdings nur durch mehrstündiges Bestrahlen erreicht.

Um sicherzustellen, dass die Reaktion in der in Gl. 1 angegebenen Reihenfolge abläuft, also erst Knüpfung der Mn-P-Bindung und dann Addition der Si-H-Bindung an das Metall erfolgt, haben wir die Phosphin-Komplexe **1** auch durch thermische Umsetzung von  $MeCp(CO)_2Mn(THF)$  mit  $Ph_2PCH_2CH_2SiHR_2$  dargestellt. Neben den  $^1H$ -NMR-Spektren (Signale im Si-H- und nicht im Mn-H-Bereich) sprechen vor allem die  $^{31}P$ -NMR-chemischen Verschiebungen ( $\delta(P)$ : **1a** 89.9, **1b** 90.5 ppm, Benzol- $d_6$ ) für eine Koordination des Phosphoratoms und nicht

der Si-H-Gruppierung an das MeCp(CO)<sub>2</sub>Mn-Fragment. Anschliessende Bestrahlung der isolierten Komplexe **1** ergibt ebenfalls **2**.

Die Eigenschaften von **2** unterscheiden sich kaum von denen der Komplexe MeCp(CO)(PR'<sub>3</sub>)Mn(H)SiR<sub>3</sub> mit vergleichbaren PR'<sub>3</sub>- bzw. SiR<sub>3</sub>-Liganden [2,3]. Besonders hervorzuheben ist, dass der stabilisierende Einfluss des Phosphin-Liganden gleich oder zumindest ähnlich ist: Während MeCp(CO)<sub>2</sub>Mn(H)SiHEt<sub>2</sub> bei Raumtemperatur nicht stabil ist und unter H<sub>2</sub>SiEt<sub>2</sub>-Eliminierung zerfällt [3], sind sowohl MeCo(CO)(PR'<sub>3</sub>)Mn(H)SiHEt<sub>2</sub> (Geometrie A) als auch **2a** (Geometrie B; vergleichbare Substituenten am Silicium) stabil und gut handhabbar.

### Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2a** ist in den Tab. 1 und 2, sowie in Fig. 1 wiedergegeben.

Die Struktur von **2a** weist in ihren Grundzügen die für Komplexe MeCpL<sub>2</sub>Mn(H)SiR<sub>3</sub> typischen, durch die Mn,H,Si-Dreizentrenbindung geprägten und an anderer Stelle ausführlich diskutierten [3,5] Merkmale auf: (a) Der Si-H-Abstand in **2a** (175 pm) ist nur 25–30 pm länger als kovalente Si-H-Bindungslängen in tetraedrischen Silanen (H konnte durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und anschliessend verfeinert werden. Seine Position ist daher im Rahmen der mit Röntgenstrukturanalysen erzielbaren Genauigkeit gesichert). (b) Die Bindungswin-

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN **2a**<sup>a</sup>

Mn–P	221.2(2)	Si–H	175(4)
Mn–C(30)	214.4(7)	Si–C(2)	188.5(7)
Mn–C(31)	213.1(7)	Si–C(3)	185.6(7)
Mn–C(32)	212.0(7)	Si–C(4)	189.7(7)
Mn–C(33)	214.0(6)	C(4)–C(5)	152.7(9)
Mn–C(34)	213.1(6)	P–C(5)	182.9(6)
Mn–C(1)	175.7(6)	P–C(10)	183.8(6)
Mn–H	153(4)	P–C(20)	184.7(5)
Mn–Si	245.7(2)	C(1)–O	115.6(7)
Mn–Cp	176.4		
Si–Mn–P	77.17(6)	C(2)–Si–H	97.8(14)
Si–Mn–C(1)	113.2(2)	C(2)–Si–C(3)	104.3(3)
Si–Mn–H	44.8(15)	C(2)–Si–C(4)	106.6(3)
P–Mn–C(1)	93.6(2)	C(3)–Si–H	94.8(14)
P–Mn–H	112.9(5)	C(3)–Si–C(4)	105.5(3)
C(1)–Mn–H	84.2(16)	C(4)–Si–H	142.8(14)
Mn–H–Si	97.1(22)	Mn–P–C(5)	109.6(2)
Cp–Mn–Si	119.8	Mn–P–C(10)	116.5(2)
Cp–Mn–P	120.4	Mn–P–C(20)	122.2(2)
Cp–Mn–C(1)	121.2	C(5)–P–C(10)	106.0(3)
Cp–Mn–H	117.0	C(5)–P–C(20)	102.3(3)
Mn–Si–H	38.1(14)	C(10)–P–C(20)	98.3(2)
Mn–Si–C(2)	113.7(2)	Si–C(4)–C(5)	113.8(5)
Mn–Si–C(3)	120.5(2)	P–C(5)–C(4)	106.0(4)
Mn–Si–C(4)	105.2(2)		

<sup>a</sup> Cp symbolisiert den Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Rings.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER VON 2a. DER ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER IST DEFINIERT:  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11}^2 + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4$  pm<sup>2</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Mn	0.18686(8)	0.22451(5)	0.05238(5)	3.87(4)	2.25(4)	4.51(4)	-0.29(3)	1.08(3)	-0.21(3)
Si	0.4206(2)	0.14828(9)	0.1010(1)	5.31(8)	2.43(7)	5.83(9)	0.64(6)	1.34(7)	0.56(6)
C(2)	0.3921(8)	0.0371(4)	0.1079(6)	9.3(4)	3.0(3)	11.1(5)	1.4(3)	3.1(4)	2.7(3)
C(3)	0.5655(7)	0.1582(4)	0.0355(5)	6.11(3)	4.5(3)	8.6(4)	1.3(3)	2.9(3)	1.3(3)
C(4)	0.5127(8)	0.1832(4)	0.2253(4)	7.7(4)	4.8(3)	5.5(3)	2.1(3)	0.4(3)	1.1(3)
C(5)	0.4316(7)	0.2525(4)	0.2580(4)	5.8(3)	4.2(3)	4.2(3)	-0.2(2)	0.7(2)	0.3(2)
P	0.3360(2)	0.30691(8)	0.15156(9)	3.96(7)	2.43(6)	3.65(6)	-0.18(5)	0.89(5)	0.01(5)
C(10)	0.2469(6)	0.3935(3)	0.1916(4)	4.3(3)	3.2(3)	4.0(3)	-0.8(2)	1.5(2)	-0.9(2)
C(11)	0.1916(7)	0.4535(4)	0.1259(4)	6.7(3)	3.3(3)	6.1(3)	0.3(3)	3.1(3)	-0.5(3)
C(12)	0.1270(7)	0.5213(4)	0.1505(6)	6.7(4)	3.7(3)	9.2(5)	1.1(3)	3.1(3)	-0.3(3)
C(13)	0.1166(8)	0.5312(4)	0.2389(7)	6.4(4)	4.1(4)	11.3(6)	-0.1(3)	4.4(4)	-3.1(4)
C(14)	0.1684(8)	0.4741(5)	0.3046(5)	7.7(5)	8.0(5)	7.0(4)	-1.2(4)	3.8(4)	-4.2(4)
C(15)	0.2341(7)	0.4031(4)	0.2812(4)	5.9(3)	5.1(3)	5.0(3)	0.2(3)	1.9(3)	-1.0(3)
C(20)	0.4913(6)	0.3600(3)	0.1209(4)	4.3(2)	1.8(2)	4.4(3)	-0.1(2)	0.9(2)	-0.1(2)
C(21)	0.5052(6)	0.3642(4)	0.0310(4)	5.0(3)	4.9(3)	4.9(3)	-1.6(3)	0.9(2)	-0.0(3)
C(22)	0.6230(8)	0.4064(5)	0.0104(5)	6.2(4)	7.8(5)	5.3(3)	-1.4(3)	2.0(3)	1.1(3)
C(23)	0.7263(7)	0.4422(4)	0.0796(5)	5.0(3)	4.8(3)	7.6(4)	-1.3(3)	1.9(3)	0.2(3)
C(24)	0.7148(7)	0.4389(5)	0.1683(5)	6.1(4)	8.1(5)	7.1(4)	-4.1(4)	1.1(3)	-1.9(4)
C(25)	0.5967(7)	0.3971(4)	0.1892(4)	6.7(4)	7.6(4)	4.8(3)	-2.8(3)	1.6(3)	-0.5(3)
C(30)	-0.0412(6)	0.1907(5)	-0.0064(5)	3.6(3)	7.7(5)	6.4(4)	-1.5(3)	0.8(3)	-0.9(4)
C(31)	0.0413(8)	0.1247(4)	0.0441(6)	6.6(4)	4.6(4)	9.0(5)	-3.2(3)	3.6(3)	-2.5(3)
C(32)	0.0994(7)	0.1459(4)	0.1377(5)	6.1(4)	4.3(4)	8.5(5)	-1.5(3)	2.4(3)	1.3(3)
C(33)	0.0520(7)	0.2242(4)	0.1502(4)	5.2(3)	4.5(3)	6.2(3)	-1.2(3)	2.4(3)	-0.8(3)
C(34)	-0.0336(6)	0.2510(4)	0.0613(5)	3.7(3)	5.0(3)	7.9(4)	-0.2(2)	1.8(3)	0.4(3)
C(35)	-0.1286(8)	0.1895(6)	-0.1039(6)	6.1(4)	14.1(8)	8.0(5)	-2.0(5)	0.9(4)	-2.1(5)
C(1)	0.1776(6)	0.2862(4)	-0.0456(4)	4.0(3)	3.8(3)	4.4(3)	0.5(2)	0.5(2)	-1.0(2)
O	0.1580(5)	0.3245(3)	-0.1131(3)	7.3(3)	5.7(3)	5.0(2)	0.7(2)	0.8(2)	1.9(2)
H	0.271(4)	0.168(3)	0.003(3)	3.3(10)					

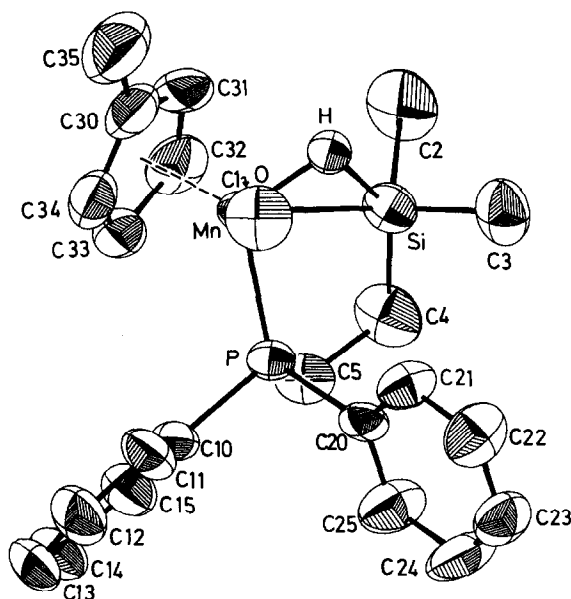


Fig. 1. Ansicht von **2a**. Projektion entlang der Mn–C(1)–O-Achse. Die Wasserstoffatome, ausser dem Hydrid-Liganden, wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

kel im  $\text{CpL}_2\text{Mn}$ -Fragment, bei **2a** besonders P–Mn–C(1), entsprechen einer “three-legged piano stool” Geometrie des Komplexes. Das Wasserstoffatom H und der Silylrest sind also keine individuellen Liganden, sondern nehmen zusammen nur eine Koordinationsstelle am Metall ein. (c) Einer der Substituenten am Siliciumatom (bei **2a**: C(4) des Chelatrings) ist koplanar mit Mn, Si und H, d.h. liegt in der Ebene der Dreizentrenbindung. (d) Der  $\text{SiR}_3$ -Rest ist relativ zum  $\text{CpL}_2\text{Mn}$ -Fragment in der Weise “gekippt”, dass sein hypothetisches  $sp^3$ -Orbital, dessen Richtung aus der annähernd  $C_{3v}$ -symmetrischen  $\text{SiC}_3$ -Gruppierung bestimmt werden kann, nicht auf das Mn-Atom, sondern ins Zentrum des aus Mn, H und Si gebildeten Dreiecks gerichtet ist. Der Einbau der Silylgruppe in einen Chelatring unterstützt die dadurch verursachte Verkleinerung des Winkels Mn–Si–C(4).

Im Gegensatz zu bisher bekannten Komplexen  $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}'_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$  (Geometrie A) werden bei **2** durch Verwendung von Diphenylphosphinoethylsilyl-Chelatliganden die beiden sperrigen Reste  $\text{PR}'_3$  und  $\text{SiR}_3$  in Nachbarschaft zueinander gebracht (Geometrie B). Der Molekülbau von **2a** erfordert für *cis*-ständige Liganden relativ kleine Bindungswinkel am Mn-Atom, so dass Si–Mn–P nur  $77.17^\circ$  beträgt. In zwei anderen Komplexen mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ -Chelatliganden, dem quadratisch-planaren  $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2$  [6] und dem trigonal-bipyramidalen  $(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ir}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2)$  [7], betragen die Si–Mn–P-Bindungswinkel  $82$ – $85^\circ$ . In **2a** passt sich der Metallacyclus durch starke Twist-Konformation der Verkleinerung von Si–Mn–P an: C(4) und C(5) liegen  $90.9(7)$  pm unter bzw.  $125.8(6)$  pm über der aus Mn, Si und P gebildeten Ebene. Möglicherweise als Folge dieser Verdrillung ist in **2a** der Si–H-Vektor so orientiert, dass die Winkel Cp–Mn–Si ( $119.8^\circ$ ) und Cp–Mn–H ( $117.0^\circ$ ; Cp = Schwerpunkt des Cp-Rings, sh. Tab. 1) etwa gleich gross werden, während er z.B. in  $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$  und

anderen Komplexen dieses Typs etwas mit dem Wasserstoffatom vom Cp-Ring weg gedreht ist (Im  $\text{PMe}_3$ -Komplex: Cp–Mn–Si 117.6°, Cp–Mn–H 125.8° [3]).

Wie wir früher gezeigt haben [3], ist der Mn–Si-Abstand ein besonderer guter Indikator für das Ausmass an Bindungs-Delokalisation in Komplexen  $\text{CpL}_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ . Mit zunehmender Si–H-Wechselwirkung verlängert sich Mn–Si sehr stark. In **2a** findet sich mit 245.7(2) pm einer der längsten bisher beobachteten Mn–Si-Abstände, was der Anwesenheit von drei Alkyl-Substituenten am Silicium zuzuschreiben ist. Dicarbonyl-Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$  sind mit R = Alkyl bei Raumtemperatur nicht stabil. Die elektronenschiebenden Alkylreste begünstigen die Si–H-Wechselwirkung so stark, dass Eliminierung von  $\text{HSiR}_3$  sehr leicht erfolgt. In **2a** übt der Phosphin-Ligand durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall einen dazu entgegengesetzten Einfluss aus, so dass ein stabiler Komplex resultiert. Die Kombination beider Effekte führt dazu, dass die Bindungsverhältnisse in **2a** vergleichbar sind mit denen in  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiMePhNp}$  [8] (Mn–Si 246.1(7) pm) oder  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$  [9] (Mn–Si 242.4(2) pm).

### Facit

Die bei Komplexen des Typs  $\text{MeCp}(\text{CO})(\text{PR}'_3)\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$  anzutreffende *trans*-Anordnung von Phosphin- und Silyl-Ligand (Geometrie A) dürfte weitgehend auf sterische Ursachen zurückzuführen sein. *Cis*-Anordnung beider Reste kann durch Verwendung von Phosphino-ethylsilyl-Chelatliganden erreicht werden, hat jedoch keine prinzipiellen Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse in derartigen Komplexen.

### 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 **2a**

Eine Lösung von 2.0 g (9.1 mmol)  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  und 2.5 g (9.1 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  [10] in 200 ml Petrolether wird unter Rühren bei 0°C mit UV-Licht bestrahlt (Quecksilber-Hochdrucklampe 180 W der Fa. Heraeus). Es tritt lebhaftes CO-Entwickeln ein und die Lösung verfärbt sich hellgelb. IR-spektroskopisch lässt sich feststellen, dass nach ca. 1 h die Bildung von **1a** weitgehend abgeschlossen ist. Es wird noch 7 h weiterbestrahlt (bis die  $\nu(\text{CO})$ -Bande von **2a** bei 1889  $\text{cm}^{-1}$  nicht mehr an Intensität zunimmt). Nach Filtration der Reaktionslösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vak. abgezogen. Das verbleibende zähe Öl wird mehrfach aus Pentan umkristallisiert. Dabei fällt **2a** als hellgelbes Pulver an. Ausb. 1.50 g (40%). Fp. 100°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol)  $\delta$  3.9(m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.1(m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.87(s, 3H, Cp- $\text{CH}_3$ ), 1.0(m, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.53(d, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), –12.8(d, 1H, MnH),  $^2\text{J}(\text{PH})$  15 Hz.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  108.9(s).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  47.2(d),  $^2\text{J}(\text{PSi})$  25.1 Hz. IR (Petrolether)  $\nu(\text{CO})$  1889vs  $\text{cm}^{-1}$ . Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  406(14%,  $M - \text{CO}^+$ ), 272(6,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMeH}$ ), 271(20,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ ), 135(29,  $\text{MeCpMnH}$ ), 79(14,  $\text{MeCp}$ ), 72(20,  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2$ ), 59(10), 57(18), 55(8), 43(100). Gef.: C, 63.25; H, 6.41.  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{MnOPSi}$  (434.5) ber.: C, 63.58; H, 6.50%.

### Darstellung von **2b**

Eine Lösung von 0.8 g (3.6 mmol)  $\text{MeCpMn(CO)}_3$  und 1.4 g (3.6 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{H}$  [1] in 250 ml Benzol wird bei  $+5^\circ\text{C}$  wie bei **2a** photochemisch umgesetzt (in Petrolether ist das Phosphinoalkylsilan zu wenig löslich). Nach 19 h Bestrahlungsdauer wird auf 50 ml eingengt und filtriert. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile aus dem Filtrat im Vak. erhält man ein oranges Öl, das an Kieselgel mit Pentan/Benzol (4/1) chromatographiert wird. Die erste, gelbe Zone wird eluiert. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan gibt 0.6 g (31%) **2b**. Fp.  $46^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  4.0(m, 4H,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ), 2.3(m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.87(s, 3H,  $\text{CpCH}_3$ ), 1.2 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ),  $-14.0$ (d, 1H,  $\text{MnH}$ ),  $^2\text{J(PH)}$  6 Hz.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  109.7(s).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  33.1. IR (Petrolether) $\nu(\text{CO})$  1883 vs  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 70.21; H, 5.61.  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{MnOPSi}$  (558.6) ber.: C, 70.96; H, 5.77%.

### Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Geeignete Kristalle von **2a** wurden durch langsames Abkühlen einer Pentanlösung erhalten. Zellkonstanten: Monoklin,  $a$  928.4(7),  $b$  1672.3(14),  $c$  1471.1(17) pm,  $\beta$  105.11(7)°,  $V$   $2206 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ),  $d(\text{ber})$  1.31 g cm<sup>-3</sup>. Datensammlung: Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 m, Graphit-Monochromator),  $\omega$ -scan; 3664 unabhängige Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ). Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptions-Korrektur. Strukturlösung: Patterson-Methode. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Das Wasserstoffatom H (Hydrid-Ligand) wurde aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten und verfeinert. Die übrigen Wasserstoff-Parameter wurden konstant gehalten.  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.071$  für 3014 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$ );  $1/w = \sigma^2$ . Die Wasserstoffparameter und die Strukturfaktoren können von den Autoren angefordert werden.

### Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken der Fa. Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Herrn Dr. W. Buchner für die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen.

### Literatur

- 1 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, Chem. Ber., im Druck.
- 2 U. Schubert, G. Kraft und C. Kalbas, Trans. Met. Chem., 9 (1984) 161.
- 3 U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle und R.F.D. Stansfield, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 303.
- 4 M. Knorr und U. Schubert, Trans. Met. Chem., 11 (1986) 268.
- 5 U. Schubert, J. Müller und H.G. Alt, Organometallics, im Druck.
- 6 R.D. Holmes-Smith, S.R. Stobart, T.S. Cameron und K. Jochem, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 937.
- 7 M.J. Auburn, S.L. Grundy, S.R. Stobart und M.J. Zaworotko, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 266.
- 8 F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, Organometallics, 3 (1984) 1272.
- 9 W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 81.
- 10 R.D. Holmes-Smith und S.R. Stobart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, (1983) 861.