

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 303–323  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21507

## Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XXXVIII \*. Darstellung Phosphan-substituierter Hydrido-Silyl-Komplexe des Chrom, Molybdän und Wolfram,  $(\text{CO})_{5-n}(\text{R}'_3\text{P})_n\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  ( $n = 2, 3$ ) und Bildung der Hydrido-Chloro-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  durch Umsetzung von  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  mit  $\text{HSiClR}_2$  [ $\text{L-L} = \text{tmeda}, \text{bipy}, \text{dppe}, (\text{PPh}_3)_2$ ] \*\*

Hermann Piana und Ulrich Schubert \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 31. Oktober 1990)

### Abstract

At least two phosphorus atoms at the metal ( $n \geq 2$ ) are necessary to obtain stable hydrido-silyl complexes of the type  $(\text{CO})_{5-n}(\text{R}'_3\text{P})_n\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). The complexes  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  and  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  are obtained either by photochemical reaction of  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$  or  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$ , or by thermal reaction of  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}(\text{THF})$  with silanes  $\text{HSiR}_3$ . Reaction of the isonitrile complexes  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L-L} = \text{tmeda}, \text{bipy}, \text{dppe}, (\text{PPh}_3)_2$ ) with silanes  $\text{HSiR}_2\text{Cl}$  does not yield hydrido-silyl complexes, but instead the hydrido-chloro complexes  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$ . The latter complexes were also prepared by reaction of  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  with  $\text{HCl}$  for comparison. The molecular structure of  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  was determined by an X-ray structure analysis. The complex has a capped-octahedral geometry with a *facial* arrangement of the three CO ligands and the hydride ligand above the triangular face formed by the two phosphorus atoms and a CO ligand.

### Zusammenfassung

Um stabile Hydrido-Silyl-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_{5-n}(\text{R}'_3\text{P})_n\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu erhalten, sind mindestens zwei Phosphor-Atome am Metallatom notwendig ( $n \geq 2$ ). Die Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  und  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  können durch photochemische Umsetzung von  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$  bzw.  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$  oder durch thermische Umsetzung von  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}(\text{THF})$  mit Silanen  $\text{HSiR}_3$  erhalten werden. Reaktion der Isonitril-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L-L} = \text{tmeda}, \text{bipy}, \text{dppe}, (\text{PPh}_3)_2$ ) mit Silanen  $\text{HSiR}_2\text{Cl}$  ergibt keine Hydrido-Silyl-Komplexe, sondern die Hydrido-Chloro-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$ . Diese wurden zum Vergleich auch durch Umsetzung

\* XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Prof. Dr. E. Weiss zum 65. Geburtstag am 9. Juli 1991 gewidmet.

von  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')^+$  mit  $\text{HCl}$  dargestellt. Die Molekülstruktur von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Der Komplex besitzt eine überkappt-oktaedrische Geometrie mit *facialer* Anordnung der drei  $\text{CO}$ -Liganden und dem Hydrid-Liganden über der aus den beiden Phosphor-Atomen und einem  $\text{CO}$ -Liganden gebildeten Dreiecksfläche.

## Einleitung

Hydrido-Silyl-Komplexe  $\text{L}_n\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  lassen sich in vielen Fällen durch photochemische Umsetzung von Metallcarbonyl-Derivaten mit Silanen  $\text{HSiR}_3$  darstellen. Ausgehend von den Hexacarbonylen der Metalle Chrom, Molybdän oder Wolfram können mit tertiären Silanen  $\text{HSiR}_3$  nur bei tiefen Temperaturen kurzzeitig neue Produkte IR-spektroskopisch beobachtet werden; die dabei vermutlich entstanden  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexe zerfallen aber rasch unter Eliminierung von  $\text{HSiR}_3$ . Bei der photochemischen Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  und dem sekundären Silan  $\text{H}_2\text{SiEt}_2$  erhielten Graham und Hoyano den Zweikernkomplex  $(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-SiHEt}_2)_2\text{W}(\text{CO})_4$ , bei dem jede der beiden verbrückenden  $\text{SiHEt}_2$ -Einheiten je eine kovalente Bindung mit dem einen und eine  $\text{W,H,Si}$ -Dreizentrenbindung mit dem anderen Wolfram-Atom eingeht [2,3].

Erhöhung der Elektronendichte am Metall durch Elektronendonator-Liganden erschwert die reduktive Eliminierung von  $\text{HSiR}_3$  und erhöht damit die Stabilität von Hydrido-Silyl-Komplexen. So ist inzwischen eine größere Zahl stabiler Komplexe des Typs  $(\pi\text{-C}_6\text{R}'_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SiR}_3$  bekannt, die ebenfalls photochemisch aus den entsprechenden Metallcarbonylen dargestellt wurden. Es erfolgt immer eine *cis*-Addition der  $\text{Si-H}$ -Bindung, für einige der Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-spektroskopische Untersuchungen  $\text{Cr,H,Si}$ -Dreizentrenbindungen nachgewiesen [3–7]. Komplexe des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) wurden durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  mit  $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$  [8], durch Umsetzung von  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{MH}]$  mit  $\text{ClSiR}_3$  [9] oder von  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{HSiCl}_3$  [10] dargestellt und enthalten klassische  $\text{M-Si}$ - und  $\text{M-H}$ -Bindungen.

Ein durch Phosphan-Liganden stabilisierter Hydrido-Silyl-Komplex des Wolframs wurde kürzlich von Wilkinson et al. beschrieben. Der pentagonal-bipyramidale Dihydrid-Komplex  $(\text{PMe}_3)_3(\text{I})\text{W}(\text{H})_2\text{SiMe}_3$  wurde aber nicht durch oxidative Addition eines Silans, sondern beim Versuch der Alkylierung von  $\{[(\text{PMe}_3)_3\text{WH}_5]\text{Li}\}_4$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$  erhalten [11].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß bei Wolfram als Zentralmetall die Anwesenheit nur eines Phosphan-Liganden ausreicht, um stabile Hydrido-*Stannyl*-Komplexe zu erhalten, daß dagegen bei Chrom und Molybdän eine weitere Erhöhung der Elektronendichte notwendig ist. Die Komplexe  $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SnR}_3$  und  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), von denen einige in Abhängigkeit vom Zentralmetall und von den Liganden  $\text{M,H,Sn}$ -Dreizentrenbindungen enthalten, können entweder durch photochemische Umsetzung der entsprechenden Metallcarbonyl-Derivate mit  $\text{HSnR}_3$  oder durch Verdrängung eines labil gebundenen Liganden  $\text{L}$  ( $\text{L} = \text{THF}$  oder Aceton) aus  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{ML}$  durch  $\text{HSnR}_3$  dargestellt werden [12].

Bei photochemischen Umsetzungen von Phosphan-Komplexen  $(\text{CO})_{6-n}(\text{PR}_3)_n\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) tritt besonders für  $n > 1$  neben  $\text{CO}$ -Substitution auch Phosphan-Abspaltung auf. Um Phosphan-ärmere Nebenprodukte zu vermeiden und stereochemisch einheitliche Produkte zu erhalten, wurden in dieser Arbeit als Bis- bzw.

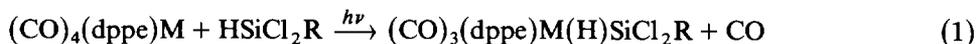
Trisphosphan-Komplexe  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$  bzw.  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$  ( $\text{tdppme} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethylen)ethan) eingesetzt. Bei der Verwendung von mehrzähligen Phosphan-Liganden ist wegen des Chelat-Effektes eine photochemische Phosphan-Dissoziation weniger wahrscheinlich als bei der Verwendung einzähliger Liganden.

### Darstellung der Komplexe $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$ und $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$

Bestrahlt man bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $(\text{CO})_5(\text{R}_3\text{P})\text{W}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) und  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  oder  $\text{HSiCl}_3$  in Toluol mehrere Stunden, so bilden sich laut IR-Spektrum lediglich geringe Mengen von *cis/trans*- $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})_2\text{W}$ . Auch eine thermische Ligandenaustausch-Reaktion führt nicht zum Ziel. Der Komplex *cis*- $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$  ( $\nu(\text{CO}) = 2007\text{w}, 1932\text{s}, 1890\text{vs}, 1846\text{s cm}^{-1}$ ) reagiert bei  $-10^\circ\text{C}$  nicht mit  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  oder  $\text{HSiCl}_3$  (jeweils im dreifachen Überschuß); Erwärmung auf Raumtemperatur führt zum Zerfall von  $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$  und zur Bildung von  $(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}$  sowie *cis/trans*- $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{W}$ .

Im Unterschied zu entsprechenden Stannyl-Komplexen gelingt es also nicht stabile Hydrido-Silyl-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_4(\text{R}'_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SiR}_3$  darzustellen. Dies bestätigt frühere Befunde an Komplexen des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{ER}_3$ , daß bei gleichem Metallkomplex-Fragment und bei gleichen Substituenten R die oxidative Addition einer H-Sn-Bindung bereitwilliger abläuft als die einer H-Si-Bindung [13].

Unter Verwendung von dppe-Liganden wurde die Elektronendichte am Metallatom weiter erhöht. Bestrahlt man eine Lösung von  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  einige Stunden mit einem dreifachen Überschuß an  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  oder  $\text{HSiCl}_2\text{Tol}$  ( $\text{Tol} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), bilden sich nahezu quantitativ die Hydrido-Silyl-Komplexe **1a–c** (Gl.1).



M	R = Cl	Me	Tol
W	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>
Mo	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
Cr	<b>3</b>		

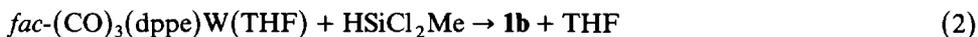
Beim Einsatz von  $\text{HSiClPh}_2$  ist eine erhebliche Verlängerung der Reaktionszeit notwendig. Dies führt dazu, daß die Reaktion zu  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SiClPh}_2$  (**1d**) nicht vollständig abläuft. Der Komplex **1d** konnte nur im Gemisch mit  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  erhalten, jedoch anhand seiner spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert werden.

Die zu **1** homologen Molybdän- und Chrom-Komplexe **2** und **3** lassen sich auf gleiche Weise, **2** allerdings in etwa doppelter Reaktionszeit, darstellen (Gl.1). Die bei der oxidative Addition von Silanen allgemein zu beobachtenden Trends, daß bei gleichem Metallkomplex-Fragment Hydrido-Silyl-Komplexe sowohl durch die schwereren Übergangsmetalle innerhalb einer Gruppe des Periodensystems als auch durch elektronenziehende Substituenten am Silicium stabilisiert werden, bestätigen sich auch hier.

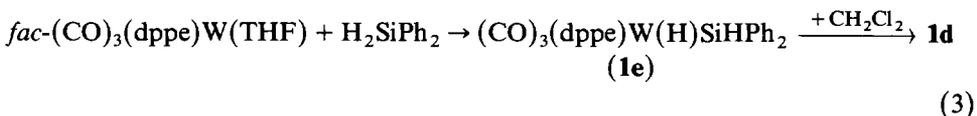
Bei **1**, mit Wolfram als Zentralmetall, ist eine Chlor-Substituent nötig um isolierbare Komplexe zu erhalten, in Gegenwart einer elektronenschiebenden Methylgruppe sogar zwei. Die Darstellung anderer, besonders halogenfreier Derivate

gelingt dagegen nicht: die Silane  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{HSiMePh}_2$  und  $\text{HSiClMe}_2$  sind nicht reaktiv genug bzw. die entsprechenden Produkte sind nicht beständig. Bei den Molybdän-Komplexen **2** ist die Grenze der Stabilität beim  $\text{SiMeCl}_2$ -Derivat erreicht (das  $\text{SiPhCl}_2$ -Derivat ist erwartungsgemäß deutlich stabiler), bei Chrom-Komplexen können nur noch drei Chlor-Substituenten den destabilisierenden Einfluß des Zentralmetalls kompensieren. Die Komplexe **2b** und **3** sind allerdings auch bei  $0^\circ\text{C}$  sehr zersetzlich und wurden deshalb nur spektroskopisch identifiziert.

Komplex **1b** läßt sich auch problemlos durch die Substitution des THF-Liganden in  $\text{fac}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  synthetisieren (Gl.2). Während bei  $-20^\circ\text{C}$  die Reaktion sehr langsam verläuft, ist sie bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min beendet. All spektroskopischen Daten stimmen mit denen der photochemisch hergestellten Verbindung überein.



Diese Darstellungs-Methode wird hier nur an diesem Beispiel demonstriert. Die Ergebnisse entsprechender Umsetzungen mit Stannanen [12] lassen jedoch darauf schließen, daß sie auch auf die Synthese der anderen Verbindungen **1–3** anwendbar ist. Versuche, diesen Synthese-Weg auch auf halogenfreie Silane zu übertragen sind wegen der Instabilität der Produkte nur von begrenztem Erfolg. Während bei der Umsetzung von  $\text{fac}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  mit  $\text{HSiMePh}_2$  nur Zersetzung eintritt, beobachtet man bei der Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  beim Erwärmen auf Raumtemperatur kurzzeitig die Bildung von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SiHPh}_2$  (**1e**). Diese Verbindung ist aber sehr thermolabil und wurde nur anhand ihres IR-Spektrums identifiziert. Durch Zugabe von Methylenchlorid läßt sich **1e** aber zu **1d** chlorieren und damit in eine stabilere Verbindung überführen (Gl.3).



Um den THF-Liganden zu verdrängen, sind Reaktionstemperaturen von  $+20^\circ\text{C}$  nötig. Dadurch ist diese Synthese-Methode auf Komplexe beschränkt, die sich bei dieser Temperatur noch nicht zersetzen.

Die neuen, gelben bis ockerfarbenen Hydrido-Silyl-Komplexe **1–3** sind in Toluol oder Benzol schlechter löslich als  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$ ; sie lösen sich gut in THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . In  $\text{CHCl}_3$  erfolgt rasche, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsame Zersetzung. Die Wolfram-Komplexe **1** sind als Feststoffe kurzzeitig luftstabil und bei  $0^\circ\text{C}$  unter Schutzgas monatelang beständig.

Anhand des Musters der bei allen Derivaten vorgefundenen drei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im IR-Spektrum ergibt sich eine *meridionale* Anordnung der drei CO-Liganden. Die mittlere Bande ist jedoch meist nur als Schulter der starken Bande zu erkennen. Analog zu anderen Übergangsmetall-Silyl-Komplexen verschieben sich mit zunehmender Anzahl von Chlor-Substituenten am Silicium die CO-Schwingungen zu höheren Wellenzahlen.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Wolfram-Verbindungen **1a–1c** werden für die Carbonyl-Kohlenstoffatome jeweils zwei Signale beobachtet, was im Einklang mit einer *meridionalen* Anordnung der CO-Liganden ist. Das bei höherem Feld erscheinende Signal (um 201 ppm) hat dabei immer eine höhere Intensität und kann

damit den zueinander *trans*-ständigen CO-Liganden zugeordnet werden. Während man beispielsweise bei Verbindungen des Typs  $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$  [14] für das Signal des zu einem Phosphor-Atom *trans*-ständigen CO-Liganden ein Dublett vom Dublett und für das Signal der beiden anderen CO-Liganden ein Triplet beobachtet, findet man dieses Muster lediglich bei **1c**. Bei **1a** kehrt sich das Muster um und bei **1b** fällt das Dublett vom Dublett wegen gleich großer PWC-Kopplungen zu einem Triplet zusammen. Diese Effekte beruhen wohl auf unterschiedlich starken Verzerrungen der Oktaeder-Geometrien.

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren findet man für die beiden nicht äquivalenten Phosphor-Atome jeweils ein AB-Spinsystem. Die Größe der  $J(\text{AB})$ -Kopplungskonstanten ist vom Zentralatom abhängig. Sie steigt von den Wolfram-Derivaten **1** (13–19 Hz) über das Molybdän-Derivat **2a** (24 Hz) zum Chrom-Komplex **3** (32 Hz). Die bei **1a** beobachteten WP-Kopplungskonstanten betragen 188 bzw. 208 Hz und sind damit in einem für  $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{WL}$ -Systeme üblichen Bereich [14–16].

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind besonders die Signale der Hydrid-Liganden von Interesse. Sie sind gegenüber Tetramethylsilan nur um 2.9 bis 4.0 ppm hochfeldverschoben und liegen damit im gleichen Bereich wie die Signale der  $\text{H}_2$ -Liganden von  $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{P})_2\text{W}(\text{H}_2)$  [17]. Das Aufspaltungsmuster ist stets ein Dublett vom Dublett mit deutlich unterschiedlicher *cis*- bzw. *trans*-PWH-Kopplungskonstante. Durch Vergleich mit den im folgenden beschriebenen Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6c**) ( $^2J(\text{cis-PWH})$  33.9 Hz) und  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{W}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Me}$  (**4**) ( $^2J(\text{cis-PWH})$  24.2 Hz,  $^2J(\text{trans-PWH})$  6.3 Hz) kann bei den Verbindungen **1** der größere der beiden Werte der *cis*-Kopplungskonstanten zugeordnet werden (31.9–34.4 Hz). Die *trans*-Kopplungskonstante erreicht dagegen nur Werte von 7.2 bis 8.5 Hz. Die Kopplungskonstanten für die Molybdän-Derivate **2** sind etwas kleiner als die der Wolfram-Verbindungen, beim Chrom-Komplex **3** ist die *trans*-Kopplung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gerade noch aufgelöst (4 Hz), die *cis*-Kopplung wächst auf 40 Hz an.

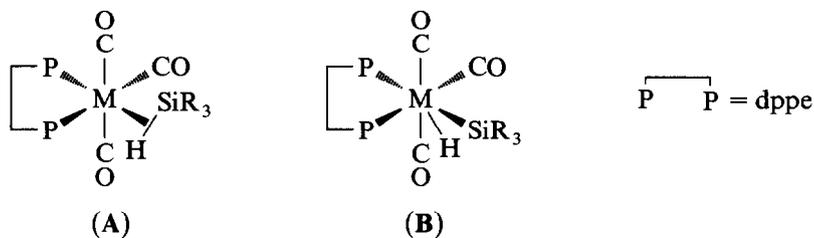
Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1a** bis **1c** belegen die unsymmetrische Position des Siliciums relativ zu den Phosphor-Atomen. Die Signale erscheinen als Dublett vom Dublett (bei **1a** als deutlich verbreitertes Triplet) mit PWSi-Kopplungskonstanten von 7.3 bis 19.4 Hz. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beruht hauptsächlich auf der unterschiedlichen Zahl von Chlor-Atomen am Silicium, bei **1b** und **1c** mit jeweils zwei Chlor-Atomen ist die Differenz nur gering.

Um die Frage nach dem Auftreten von M,H,Si-Dreizentrenbindungen in den Verbindungen **1** zu klären, wurden von **1a** und **1c** auch Protonen-gekoppelte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren mit INEPT-Pulsmethoden aufgenommen, um die Kopplungskonstante  $J(\text{SiWH})$  zu bestimmen. Wegen der Methyl-Gruppe am Silicium gelang es nicht, ein genügend aufgelöstes Spektrum von **1b** zu erhalten. Die Größe von  $J(\text{SiWH})$  liefert Informationen über die Größe der Si–H-Wechselwirkung [3]. Werte kleiner als 20 Hz treten in Hydrido-Silyl-Komplexen ohne Si–H-Wechselwirkung auf. Bei Komplexen  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ , für die M,H,Si-Dreizentrenbindungen eindeutig nachgewiesen wurden, steigt der Betrag von  $J(\text{SiMH})$  bis auf 65 Hz (für  $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ ) [3,18]. Ein Vergleich mit **1a** (19.9 Hz) und **1c** (34.8 Hz) zeigt, daß allenfalls in **1c** eine W,H,Si-Dreizentrenbindung vorliegt, **1a** aber wahrscheinlich nicht.

Bei den analogen Stannyl-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$  läßt sich anhand von  $J(\text{SnMH})$  für  $\text{M} = \text{W}$  das Vorliegen einer Dreizentrenbindung ausschließen, für

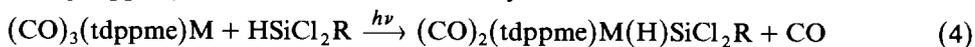
M = Mo und Cr dagegen mit einiger Sicherheit nachweisen [12]. Da Sn–H-Bindungen leichter oxidativ addiert werden als Si–H-Bindungen [13], könnte in **1c** durchaus eine schwache Si–H-Wechselwirkung vorhanden sein. Mangels ausreichender NMR-Daten kann über die Bindung in den Molybdän- und Chrom-Komplexen **2** und **3** nur spekuliert werden: Wegen der Befunde bei den entsprechenden Zinn-Komplexen ist aber das Vorliegen von Dreizentrenbindungen wahrscheinlich.

Die Spektren der Silyl-Komplexe **1–3** entsprechen weitgehend denen der analogen Stannyl-Komplexe; die Komplexe sind daher isostruktuell. Wie bei den Stannyl-Komplexen ausführlich diskutiert [12], handelt es sich, falls M,H,Si-Dreizentrenbindungen vorliegen, um oktaedrische Komplexe *mer*-(CO)<sub>3</sub>(dppe)WL', in denen der sechste Ligand L' der η<sup>2</sup>-koordinierte HSiR<sub>3</sub>-Ligand ist (A). Über die Stellung des H–Si-Vektors relativ zum (CO)<sub>3</sub>(dppe)M-Fragment lassen sich ohne Strukturuntersuchung keine Aussagen treffen.



Falls keine Dreizentrenbindung vorliegt (wie wahrscheinlich in **1a**), liegen 7-fach koordinierte Verbindungen der Zusammensetzung (CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>M(X)Y mit vermutlich überkappt-oktaedrischer Geometrie vor, in denen der Hydrid-Ligand die überkappende Position einnimmt. Die spektroskopischen Daten lassen den Schluß zu, daß der Hydrid-Ligand eine aus P, CO und Si gebildete Dreiecksfläche des Oktaeders überbrückt (**B**). Eine 4 + 3-Geometrie (P und zwei CO als Dreiecksfläche) kann auch nicht ausgeschlossen werden, sie unterscheidet sich von einem überkappten Oktaeder nur durch eine leichte Drehung des H–Si-Vektors. Der Unterschied zwischen Geometrie **B** (ohne Dreizentrenbindung) und Geometrie A (mit Dreizentrenbindung) besteht nur in einer Vergrößerung des H–Si-Abstandes; wegen des geringen Platzbedarfs des Hydrid-Liganden sollte dies mit einer nur geringen Verzerrung des (CO)<sub>3</sub>LL'M-Fragments möglich sein.

Weitere Erhöhung der Elektronendichte an den Metallatomen sollte nach dem zuvor Gesagten zu einer weiteren Stabilisierung von Hydrido-Silyl-Komplexen führen. Die Verbindungen **4** und **5** lassen sich durch photochemische Umsetzung von (CO)<sub>3</sub>(tdppme)M (M = Mo, W) mit den Silanen HSiCl<sub>3</sub> und HSiCl<sub>2</sub>Me herstellen und spektroskopisch eindeutig charakterisieren (Gl.4). Wegen der Schwerlöslichkeit von (CO)<sub>3</sub>(tdppme)M kann die Reaktion nur noch in THF durchgeführt werden. Die photochemische CO-Abspaltung ist deutlich erschwert, was wesentlich längere Bestrahlungszeiten nötig macht als bei der Darstellung der Komplexe **1** bis **3**. Trotzdem ist der Wolfram-Komplex **4** in ca. 80% Ausbeute erhältlich. Der Wolfram-Komplex **4** ist selbst in polaren Lösungsmitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF schwer löslich; da zudem die Lösungs-Eigenschaften ähnlich zu denen von (CO)<sub>3</sub>(tdppme)W sind, konnte **4** nicht analysenrein erhalten werden.



M	R = Me	Cl
W	<b>4</b>	
Mo	<b>5a</b>	<b>5b</b>

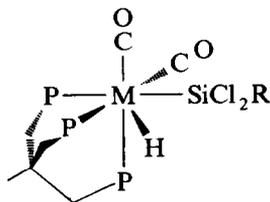
Bei der Darstellung der Molybdän-Verbindungen **5a** und **5b** beobachtet man nach längerer Bestrahlungsdauer, aber vor vollständigem Umsatz von  $(\text{CO})_3(\text{tdp-pme})\text{M}$ , das Auftreten jeweils einer weiteren Verbindung. Vermutlich handelt es sich dabei um die Bis(silyl)-Verbindungen  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{Mo}(\text{SiCl}_2\text{R})_2$ . Die photochemische Umsetzung von Hydrido-Silyl-Komplexen mit Silanen zu Bis(silyl)-Komplexen wurde zur gezielten Synthese der Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})\text{Fe}(\text{SiR}_3)_2$  [19] und  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{SiR}_3)_2$  [20] eingesetzt. Sie wurde jedoch als Folgereaktion von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  **1** bis **3** nicht beobachtet. Für die Annahme, daß die bei der Synthese von **5** auftretenden Nebenprodukte die entsprechenden Bis(silyl)-Komplexe sind, sprechen vor allem je ein Signal mit  $\text{AX}_2$ -Aufspaltung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie die Lagen der  $\nu(\text{CO})$ -Banden, die gegenüber **5** deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Dies ist durch die besseren Akzeptor-Eigenschaften eines  $\text{SiCl}_2\text{R}$ -Liganden im Vergleich zu einem Hydrid-Liganden bedingt.

Die Hydrido-Silyl-Komplexe **4** und **5** zeigen ein für *cis*-Dicarbonyl-Komplexe typisches Bandenmuster in den IR-Spektren. Es treten jeweils zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei relativ niedrigen Wellenzahlen auf. Die Bande bei tieferen Wellenzahlen ist dabei geringfügig intensiver, d.h. der  $\text{OC-M-CO}$ -Winkels ist kleiner als  $90^\circ$ . Dies überrascht nicht, da der Platzbedarf des eintretenden Silans sicher größer ist als der des substituierten CO-Liganden. Für den oktaedrisch gebauten  $\text{SO}_2$ -Komplex  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{MoSO}_2$  mit ebenfalls *cis*-CO-Liganden werden zwei Banden bei  $1940$  und  $1880\text{ cm}^{-1}$  im Verhältnis 1:1 gefunden [21]. Die Lagen der Banden stimmen fast mit der von **5a** überein; ein  $\eta^1\text{-SO}_2$ -Ligand hat demnach ähnliche Donor-Akzeptor-Eigenschaften wie oxidativ addiertes  $\text{HSiCl}_3$ .

Das Signal des Hydrid-Liganden erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **4** und **5** als ein Triplett vom Dublett. Das Wasserstoffatom ist also asymmetrisch in Bezug auf die drei Phosphor-Atome angeordnet. Die Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphor-Atomen, die zur Aufspaltung in ein Triplett führt ( $20\text{--}24\text{ Hz}$ ), ist viel größer als die Kopplung mit dem dritten Phosphor-Atom ( $6\text{--}10\text{ Hz}$ ). Aus geometrischen Gründen muß das Triplett der *cis*-Kopplung entsprechen.

Die chemische und magnetische Nichtäquivalenz der Phosphor-Atome wird auch aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren deutlich. Die drei Phosphor-Atome bilden ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem und erscheinen als Triplett bzw. als Dublett mit  $J(\text{PMP})$  von  $23\text{--}28\text{ Hz}$ . Die Kopplungskonstanten sind nur geringfügig größer als die in **1** und **2**.

Unter der Annahme, daß *cis*-Addition der Si-H-Bindung erfolgt und diese wegen der hohen Elektronendichte am Metallatom vollständig ist (also keine Dreizentrenbindung ausgebildet wird), sollte wiederum ein überkappter Oktaeder vorliegen. Die Oktaeder-Ecken werden von der *fac*- $\text{P}_3$ -Anordnung des tripod-Liganden, den zueinander *cis*-ständigen CO-Liganden und dem  $\text{SiR}_3$ -Rest besetzt. Der kleine Hydrid-Ligand sollte die überkappende Position einnehmen. Aus den NMR-Spektren geht eindeutig hervor, daß er die Fläche überkappt, die von zwei Phosphor-Atomen und dem Silicium-Atom gebildet wird.



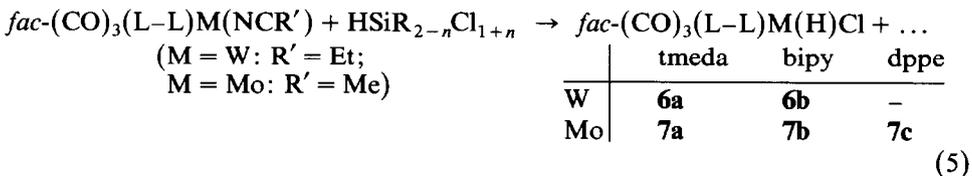
(4,5)

**Bildung der Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  durch Umsetzung von  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  mit  $\text{HSiR}_3$  [ $\text{L-L} = \text{tmeda, bipy, dppe, (PPh}_3)_2$ ]**

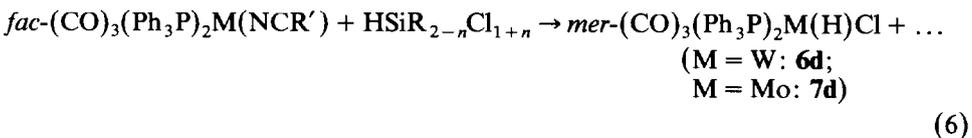
Zur Synthese der Hydrido-Silyl-Komplexe **1** bzw. der Hydrido-Stannyl-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$  [12] war neben der direkten photochemischen Umsetzung auch thermischer Liganden-Austausch ausgehend von den Solvens-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{ML}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{L} = \text{THF}$  oder Aceton) erfolgreich. Es sollte daher versucht werden Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$  ( $\text{L-L} =$  zweizähliger Chelat-Ligand) ebenso darzustellen.

Zwei der Nitril-Liganden der einfach darstellbaren Komplexe  $\text{fac}-(\text{CO})_3(\text{NCR}')_3\text{M}$  lassen sich unter milden Bedingungen gegen die zweizähligen Liganden *tmeda* ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), *bipy* (2,2'-Bipyridin) oder *dppe*, aber auch gegen zwei einzählige Phosphan-Liganden austauschen. Über die leicht einbringbaren Amin-Liganden kann in den Komplexen  $\text{fac}-(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  [22] die Elektronendichte am Metall zusätzlich variiert werden.

Die Reaktionen der Komplexe  $\text{fac}-(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) [16,22] mit Silanen  $\text{HSiClR}_2$  führt nicht zur Bildung der Hydrido-Silyl-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{SiClR}_2$ , sondern zu den noch unbekanntenen Hydrido-Chloro-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  **6** und **7** (Gl.5). Dabei können die zugesetzten Silane in einem weiten Bereich variiert werden: Durchgeführt wurden alle reaktionen mit  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{HSiPhCl}_2$ , einige Reaktionen außerdem auch mit  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{HSiMeCl}_2$  und  $\text{HSiPh}_2\text{Cl}$ . Eine Umsetzung von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{NCEt})$  mit  $\text{HSiCl}_3$  war in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht zu beobachten.



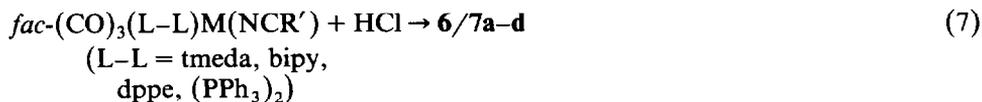
Beim Ersatz der Chelatliganden *L-L* durch zwei Triphenylphosphan-Liganden entstehen durch Umsetzung mit Trichlorsilan aus *facialen* Vorstufen Hydrido-Chloro-Komplexe mit *meridionaler* Anordnung der drei CO-Liganden (Gl.6).



Die Reaktion des Bisphosphit-Komplexes  $\text{fac}-(\text{CO})_3[(\text{PhO})_3\text{P}]_2\text{W}(\text{NCEt})$  mit Halogen-haltigen Silanen wie  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  führt nicht zur Bildung des entsprechenden Hydrido-Chloro-Komplexes, sondern nur zur Isomerisierung zu  $\text{mer}-(\text{CO})_3[(\text{PhO})_3\text{P}]_2\text{W}(\text{NCEt})$ .

Die neuen Hydrido-Chloro-Komplexe **6** und **7** lassen sich aus den Nitril-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{NCR}')$  auch durch Reaktion mit konzentrierter Salzsäure erhalten (Gl.7). Dabei ist allerdings bei den Phosphan-substituierten Verbindungen ein Überschuß an Säure nötig. Der Komplex  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6c**) ist auf diesem Weg ebenfalls darstellbar. Die *dppe*-substituierten Hydrido-Chloro-Komplexe **6c** und **7c** lassen sich auch aus den bereits zur Synthese der Hydrido-Silyl-

Komplexes **1b** und entsprechender Stannyl-Komplexe [12] verwendeten THF- oder Aceton-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  und  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Mo}(\text{OCMe}_2)$  durch Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure synthetisieren.



Zur Klärung des Bildungsmechanismus der Hydrido-Chloro-Komplexe nach Gl.6 wurden einige ergänzende Versuche unternommen:

(i) Für die Bildung der Hydrido-Chloro-Komplexe sind Silane nötig, die sowohl einen Wasserstoff- als auch einen Chlor-Substituenten besitzen, die also die Zusammensetzung  $\text{HSiClR}_2$  haben. Dabei können die Reste R in einem großen Bereich variiert werden. Die Nitril-Komplexe  $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{M}(\text{NCR}')$  reagieren weder mit Silanen ohne Wasserstoff-Substituenten, wie  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$ , noch mit halogenfreien Silanen, wie  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  oder  $\text{HSiPh}_3$ , in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu den Hydrido-Chloro-Komplexen **6** und **7**. Damit ist die Herkunft des Wasserstoff- und des Chlor-Atoms aus den Silanen  $\text{HSiClR}_2$  eindeutig nachgewiesen, und es kann ausgeschlossen werden, daß eines der beiden Atome aus dem Lösungsmittel stammt.

(ii) Wegen des Ausbleiben einer Reaktion mit  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$  kann auch ausgeschlossen werden, daß Spuren von HCl, das bei der Hydrolyse Chlor-haltiger Silane leicht entsteht, das eigentliche Reagenz sind. Alle Silane wurden sorgfältig über Chinolin destilliert, entgast und unter Schutzgas aufbewahrt. Die eingesetzten Lösungsmittel waren ebenfalls stets vollständig trocken.

(iii) Es ist genau ein Äquivalent des Silans  $\text{HSiClR}_2$  nötig, um die Nitril-Komplexe  $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{M}(\text{NCR}')$  vollständig zu den Hydrido-Chloro-Komplexen umzusetzen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß als erster Schritt vermutlich die oxidative Addition der Si-H-Bindung eines genügend reaktiven Silans erfolgt. Wie bereits bei der Bildung der Hydrido-Silyl-Komplexe **1** und **2** nach Gl.1 gefunden wurde, sind Halogen-freie Silane zu unreaktiv, um stabile Hydrido-Silyl-Komplexe zu erhalten. Chlor-Substituenten am Silicium erhöhen dagegen die Bereitschaft zur oxidativen Addition von Si-H-Bindungen. Reaktion der Si-Cl-Bindung im ersten Schritt ist unwahrscheinlich, da dann auch  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiCl}_2\text{Ph}_2$  reagieren müßten. Bei Silanen wird generell die Si-H-Bindung leichter oxidativ addiert als eine Si-Cl-Bindung.

Die Hydrido-Chloro-Komplexe **6** und **7** könnten aus den primär gebildeten Hydrido-Silyl-Komplexen unter Verlust einer Silylen-Einheit entstehen. Der Mechanismus der Silylen-Freisetzung wurde nicht untersucht. Da bei der Umsetzung des THF-Komplexes  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  mit  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  problemlos der Hydrido-Silyl-Komplex **1b** entsteht (Gl.2), muß das Nitril entweder als Ligand oder nach Abspaltung vom Metall am Reaktionsablauf beteiligt sein. Die Wirkung von Halogen-haltigen Silanen, besonders  $\text{HSiCl}_3$ , als Chlorierungsreagentien ist zwar nicht ungewöhnlich, doch ist uns kein Fall der Bildung von HX-Komplexen aus Silanen  $\text{HSiXR}_2$  bekannt.

Die bipy-Derivate **6b** und **7b** sind braune Pulver, die sich in Aceton mit tieferer Farbe lösen. Alle anderen Verbindungen sind gelbe oder ockerfarbene Feststoffe. Alle dargestellten Hydrido-Chloro-Komplexe sind merklich bis stark luftempfindlich, wobei die Molybdän-Verbindungen zum Teil extrem thermolabil sind und deswegen in einigen Fällen nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

Von den Metallen der 6. Nebengruppe sind bisher nur die sehr Hydrolyse- und Temperatur-empfindlichen Hydrido-Halogeno-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{H})\text{X}$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bekannt, die bei der Reaktion des Carben-Komplexes  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$  mit einem großen Überschuß von  $\text{HX}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  entstehen. Ihre Stabilität nimmt in der Reihe  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  stark ab [23]. In den Komplexen **6** und **7** sind zwei CO-Liganden durch stärkere Donor-Liganden wie *tmeda*, *bipy* oder *dppe* ersetzt, die die Stabilität der Verbindungen deutlich erhöhen.

Die IR-Spektren der Verbindungen  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  mit zweizähligen Liganden ( $\text{L-L} = \textit{tmeda}, \textit{bipy}, \textit{dppe}$ ) (**6**, **7a-c**) zeigen drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden mit einer für *fac*- $(\text{CO})_3\text{L}_3\text{M}$  typischen Intensitäts-Verteilung. Allerdings ist wegen der 7-fach Koordination die mittlere Bande etwas intensiver als bei ungestörter *fac*- $(\text{CO})_3\text{L}_3\text{M}$ -Geometrie. Die Spektren sind denen der Dihalogen-Verbindungen  $(\text{CO})_3(\text{L-L})\text{MX}_2$  [24] sehr ähnlich, die Banden jedoch um etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Das Muster der  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **6d** und **7d** unterscheidet sich davon deutlich. Eine schwache höherwellige Bande um  $2015\text{ cm}^{-1}$  sowie je eine mittelstarke und starke Bande belegen eine *meridionale* Anordnung der CO-Liganden. Diese Werte sind im Vergleich zu  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_2$  [25] wiederum um etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Dihalogen-Komplexe *mer*- oder *fac*- $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{MX}_2$  haben allerdings eine etwas andere Struktur als die HCl-Komplexe **6**, **7** (s. unten).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der **6a-c** findet man nur eine Signal-Gruppe (Singulett bei **6a** und **6b**, Triplett bei **6c**) für die drei CO-Kohlenstoff-Atome. Die Verbindungen sind also in Lösung dynamisch. Bei **6a** sind die Methyl-Gruppen des *tmeda*-Liganden paarweise inäquivalent, und ergeben deswegen, wie auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, zwei Signale.

Tabelle 1

Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in  $\text{dppe}(\text{CO})_3\text{W}(\text{H})\text{Cl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (**6c**)

W–Cl	248.8(2)	P(1)–C(5)	183.9(6)
W–P(1)	251.5(2)	C(1)–O(1)	125(1)
W–P(2)	252.1(2)	C(2)–O(2)	114(1)
W–C(1)	189.7(8)	C(3)–O(3)	117(1)
W–C(2)	200.8(7)	C(5)–C(6)	151.7(8)
W–C(3)	192.7(8)		
W–H(1)	189		
Cl–W–P(1)	86.10(7)	C(1)–W–C(2)	102.3(4)
Cl–W–P(2)	83.90(6)	C(2)–W–C(3)	78.2(3)
Cl–W–C(1)	88.3(3)	C(1)–W–H(1)	116.3
Cl–W–C(2)	85.8(2)	C(2)–W–C(3)	79.2(3)
Cl–W–C(3)	157.1(2)	C(2)–W–H(1)	120.9
Cl–W–H(1)	134.9	C(3)–W–H(1)	67.9
P(1)–W–P(2)	81.01(5)	W–P(1)–C(5)	106.3(2)
P(1)–W–C(1)	167.2(3)	W–P(1)–C(10)	120.0(2)
P(1)–W–C(2)	88.8(3)	W–P(1)–C(20)	120.4(2)
P(1)–W–C(3)	110.6(2)	W–P(2)–C(6)	104.7(2)
P(1)–W–H(1)	61.4	W–P(2)–C(30)	115.8(2)
P(2)–W–C(1)	86.9(3)	W–P(2)–C(40)	121.2(2)
P(2)–W–C(2)	166.0(3)	P(1)–C(5)–C(6)	111.2(4)
P(2)–W–C(3)	113.3(2)	P(2)–C(6)–C(5)	110.2(5)
P(2)–W–H(1)	62.1		

Tabelle 2

Atomkoordinaten von  $6c\text{-}2C_6H_6$ 

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
W	0.11604(3)	0.21682(2)	0.29811(1)	3.725(5)
Cl	0.1122(3)	0.0378(2)	0.2157(1)	6.61(5)
P1	0.3828(2)	0.2234(1)	0.33965(8)	3.33(3)
P2	0.2109(2)	0.3164(1)	0.18820(8)	3.36(3)
O1	-0.1904(7)	0.2248(7)	0.2041(4)	10.1(2)
O2	0.0537(9)	0.0569(5)	0.4305(3)	9.7(2)
O3	0.0043(7)	0.3758(5)	0.4111(3)	7.4(2)
C1	-0.0733(9)	0.2167(7)	0.2447(5)	7.6(2)
C2	0.075(1)	0.1128(6)	0.3812(4)	5.9(2)
C3	0.0482(8)	0.3170(6)	0.3682(4)	5.0(2)
C5	0.4772(7)	0.3095(5)	0.2722(3)	3.7(1)
C6	0.3916(7)	0.2851(5)	0.1904(3)	3.8(1)
C10	0.4769(7)	0.2955(5)	0.4345(3)	3.4(1)
C11	0.4001(8)	0.3264(5)	0.4902(3)	4.0(1)
C12	0.4741(9)	0.3813(5)	0.5615(4)	4.7(2)
C13	0.6227(9)	0.4042(6)	0.5765(4)	5.4(2)
C14	0.6991(9)	0.3736(6)	0.5223(4)	5.7(2)
C15	0.6273(8)	0.3186(6)	0.4512(4)	4.7(2)
C20	0.4520(8)	0.0913(5)	0.3389(3)	4.0(1)
C21	0.547(1)	0.0667(6)	0.2929(5)	6.7(2)
C22	0.605(1)	-0.0319(7)	0.2999(5)	7.8(2)
C23	0.566(1)	-0.1068(6)	0.3523(5)	6.8(2)
C24	0.468(1)	-0.0855(6)	0.3960(5)	7.2(2)
C25	0.411(1)	0.0125(6)	0.3903(4)	6.3(2)
C30	0.2407(7)	0.4735(5)	0.1983(3)	3.4(1)
C31	0.1429(7)	0.5257(6)	0.2306(4)	4.3(2)
C32	0.1636(8)	0.6459(6)	0.2398(4)	5.1(2)
C33	0.2810(9)	0.7119(6)	0.2178(4)	5.1(2)
C34	0.3779(9)	0.6618(6)	0.1852(5)	5.6(2)
C35	0.3574(8)	0.5421(6)	0.1746(4)	4.7(2)
C40	0.1197(7)	0.2763(5)	0.0884(3)	3.7(1)
C41	0.0279(8)	0.3413(6)	0.0527(4)	5.0(2)
C42	-0.0420(9)	0.3109(7)	-0.0239(4)	6.0(2)
C43	-0.0227(9)	0.2138(7)	-0.0642(4)	5.6(2)
C44	0.066(1)	0.1477(6)	-0.0292(4)	5.5(2)
C45	0.1368(9)	0.1776(6)	0.0467(4)	4.9(2)
C50	0.186(1)	0.4365(8)	0.6807(6)	7.9(3)
C51	0.111(1)	0.3650(9)	0.6189(5)	7.8(3)
C52	0.076(1)	0.2508(9)	0.6260(6)	9.1(3)
C53	0.116(1)	0.2094(8)	0.6951(7)	9.6(3)
C54	0.193(1)	0.2847(9)	0.7573(6)	9.5(3)
C55	0.227(1)	0.397(1)	0.7488(6)	8.9(3)
C60	0.366(1)	0.467(2)	-1.0301(6)	18.3(7)
C61	0.438(1)	0.392(1)	-1.0116(6)	13.7(4)
C62	0.577(2)	0.415(1)	-0.9803(7)	16.0(5)
C70	0.419(2)	0.993(1)	-1.0720(7)	13.7(5)
C71	0.360(1)	0.948(1)	-1.0164(8)	11.4(4)
C72	0.429(2)	0.953(1)	-0.9459(6)	12.5(5)

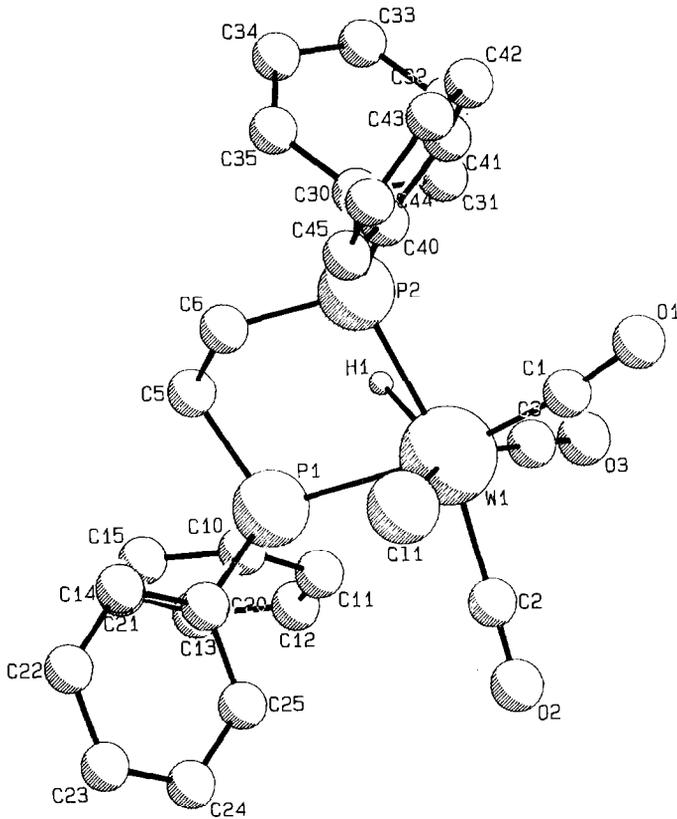


Fig. 1. PLUTO-Plot von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6c**).

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Phosphan-substituierten Komplexe **6**, **7c-d** spaltet das Signal des Hydrid-Liganden zu einem Triplet auf. Für **6c** wurde eine symmetrische Anordnung des Hydrid-Liganden relativ zu den Phosphoratomen durch eine Röntgenstrukturanalyse (s.u.) nachgewiesen, die Komplexe sind aber außerdem, wie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegen, in Lösung dynamisch. Entsprechend findet man auch in den  $^{31}\text{P}$ -Spektren von **6c**, **7c** und **6d** jeweils nur ein Singulett.

Siebenfach koordinierte Komplexe  $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{M}(\text{X})\text{Y}$  (mit  $\text{X} = \text{Halogen}$ ,  $\text{Y} = \text{Halogen}$ ,  $\text{SnR}_3$ ) haben meist überkappt-oktaedrische Geometrien. Dabei sind entweder die Liganden  $\text{L}$  *trans*- und die Halogene *cis*-ständig angeordnet oder umgekehrt. Gemeinsam ist allen Verbindungen dieses Typs eine *faciale* Anordnung der CO-Liganden, von denen immer einer die überkappende Position einnimmt. Große Liganden  $\text{L}$ , wie  $\text{PPh}_3$ , stehen meist *trans* zueinander [25,26], während kleine Liganden  $\text{L}$ , wie  $\text{MeCN}$ , *cis*-Anordnung bevorzugen [27].

Wie die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6c**) zeigt (Fig. 1, 2), sind die Verbindungen  $(\text{CO})_3(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  ebenfalls überkappt-oktaedrisch gebaut. Im Unterschied zu Verbindungen  $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{M}(\text{X})\text{Y}$  mit  $\text{X} = \text{Halogen}$  und  $\text{Y} = \text{Halogen}$  oder  $\text{SnR}_3$  ist aber bei **6c** der Hydrid-Ligand, wahrscheinlich aufgrund seines geringeren sterischen Anspruchs, in der überbrückenden Position und der Chlor-Ligand *trans* zu einem CO-Liganden. In  $[(\text{CO})_4\text{WBr}_3]^-$ , mit einer typischen überkappt-oktaedrischen Struktur, ist der Winkel zwischen den jeweils paarweise

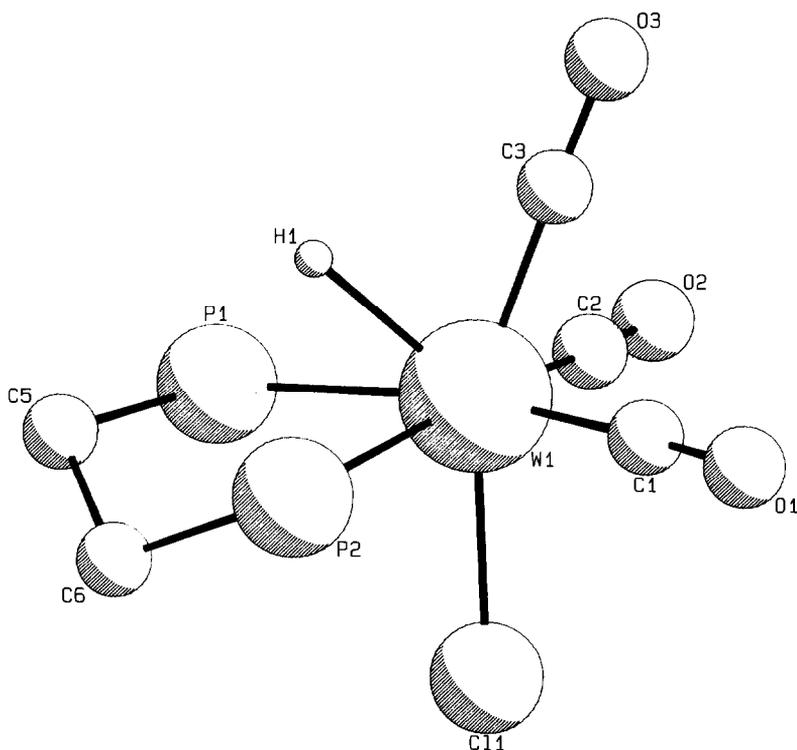


Fig. 2. Das Koordinations-Polyeder des Wolfram-Atoms in  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6c**). Die Phenyl-Gruppen am dppe-Liganden und alle Wasserstoffatome außer dem Hydrid-Liganden sind nicht gezeichnet.

gegenüberliegenden Atome  $160.4^\circ$  [28]. Die Winkel  $\text{Cl}-\text{W}-\text{C}(3)$ ,  $\text{P}(1)-\text{W}-\text{C}(1)$  und  $\text{P}(2)-\text{W}-\text{C}(2)$  haben bei **6c** die Werte  $157.1(2)$ ,  $167.2(3)$  und  $166.0(3)^\circ$  (Tab. 1).

In **6c** sind zwei der drei CO-Gruppen (C(1) und C(2)) nahezu in einer Ebene mit den beiden Phosphor-Atomen; der Diederwinkel zwischen den Ebenen P(1), W, P(2) und C(1), W, C(2) beträgt nur  $11.7(8)^\circ$ . Die Atome Cl, W, H(1) und C(3) liegen genau in einer Ebene, die zur  $\text{WP}_2\text{C}_2$ -Ebene senkrecht steht.

In den Bisphosphan-Komplexen  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  **6d** und **7d** sind die *meridionalen* CO-Liganden wahrscheinlich coplanar mit dem Chlor-Atom während die Triphenylphosphan-Liganden die Positionen von Cl und C(3) in **6c** einnehmen. Dadurch wird das Wasserstoff-Atoms *cis*-ständig mit dem Chlor-Atom. Die Geometrie ist vermutlich ähnlich der der Verbindungen *trans*- $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MoCl}_2$  mit *cis*-Anordnung der Chlor-Liganden [26].

Die Struktur der Hydrido-Chloro-Komplexe **6** und **7** unterscheidet sich deutlich von der der Hydrido-Silyl-Komplexe **1** bis **3**. In den Silyl- und entsprechenden Stannyl-Komplexen, mit *meridionaler* Anordnung der drei CO-Liganden, ist der Hydrid-Ligand jeweils *cis* zum Silyl- oder Stannyl-Liganden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff- und Wasser-freiem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen

Methoden getrocknet, destilliert und mit Schutzgas gesättigt. Alle chlorhaltigen Silane wurden zur Beseitigung vorhandener Spuren von Chlorwasserstoff über Chinolin destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Die UV-Beirahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe TQ 150 der Firma Haereus, Hanau. Schmelzpunkt-Bestimmungen erfolgten durch Differentialthermoanalyse (DTA).

Die IR-Spektren wurden an den Geräten 283 und 983 der Firma Perkin-Elmer mit CaF<sub>2</sub>- oder NaCl-Küvetten aufgenommen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren an den Geräten Varian T 60, JEOL PMX 60 SI, JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200, <sup>31</sup>P-NMR-Messungen an den Geräten Bruker FT 90 WM (36.2 MHz) und JEOL FX 90 Q (36.3 MHz), <sup>13</sup>C-NMR-Spektren an den Geräten JEOL FX 90 Q (22.5 MHz) und Bruker AC 200 (50.3 MHz), und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren an den Geräten JEOL FX 90 Q (17.76 MHz) und Bruker WM 400 (79.5 MHz). Die <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>29</sup>Si-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden, sofern nicht ausdrücklich erwähnt, Protonen-entkoppelt aufgenommen. Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer MAT-CH 7 unter dem Datensystem SS 220 aufgezeichnet.

#### Darstellung von *dppe*(CO)<sub>3</sub>W(H)SiCl<sub>3</sub> (**1a**)

Eine Lösung von 1.39 g (2.00 mmol) (CO)<sub>4</sub>(dppe)W [29] und 0.81 g (6.00 mmol) HSiCl<sub>3</sub> in 150 ml Toluol wird bei -20 °C mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung intensiv gelb. Nach 7 h ist die Reaktion beendet (IR-Kontrolle). Man filtriert geringe Mengen während der Reaktion ausgefallener Niederschläge ab und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vak. Der verbleibende Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und mit 10 ml Pentan versetzt. Bei -20 °C fällt ein gelbes Pulver aus, das aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert wird. Ausb. 1.17 g (73%). Schmp. 101 °C (Zers.). Gef.: C, 43.11; H, 3.20. C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>SiW (801.8) ber.: C, 43.44; H, 3.14%. IR (Toluol): ν(CO) 2022w, 1965m, 1917vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -3.83 (dd, 1H, W-H, <sup>2</sup>J(PWH) 34.4, 8.4, <sup>1</sup>J(WH) 38.0 Hz), 2.7-3.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>) δ 47.4 (d), 42.3 (d), J(AB) 19.0, <sup>1</sup>J(WP) 188.4, 208.1 Hz. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 210.3 (t, CO, <sup>2</sup>J(PWC) 9.4 Hz), 200.8 (dd, CO, <sup>2</sup>J(PWC) 4.3, 8.0 Hz), 31.0 (dd, CH<sub>2</sub>), 27.5 (dd, CH<sub>2</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 79.5 MHz): δ 22.22 (t, br, <sup>2</sup>J(PWSi) 15.0, <sup>2</sup>J(SiWH) 19.9 Hz). Massenspektrum (70 eV): *m/e* 666 (*M*<sup>+</sup> - SiCl<sub>3</sub>, 0.2%), 610 (*M*<sup>+</sup> - SiCl<sub>3</sub> - 2CO, 0.4%), 582 (*M*<sup>+</sup> - SiCl<sub>3</sub> - 3CO, 0.2%), 398 (dppe, 0.5%), 133 (SiCl<sub>3</sub>, 100%).

#### Darstellung von *dppe*(CO)<sub>3</sub>W(H)SiCl<sub>2</sub>Me (**1b**)

(a) Photochemisch. Eine Lösung von 1.40 g (2.02 mmol) (CO)<sub>4</sub>(dppe)W [29] und 0.92 g (8.00 mmol) HSiCl<sub>2</sub>Me in 150 ml Toluol wird 5 h mit UV-Licht bestrahlt. Die entstandene klare Lösung wird im Vak. vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand zweimal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Das so erhaltene ockerfarbene Pulver ist analysenrein. Ausb. 1.30 g (83%). Schmp. 98 °C (Zers.). Gef.: C, 46.38; H, 3.85. C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>SiW (781.4) ber.: C, 46.12; H, 3.61%. IR (Toluol): ν(CO) 2015w, 1942m, 1905vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -4.02 (dd, 1H, W-H, <sup>2</sup>J(PWH) 32.3, 8.5, <sup>1</sup>J(WH) 46.0 Hz), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.7-3.0 (m, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>) δ 45.4 (d), 42.5 (d), J(AB) 16.4 Hz. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 210.5 (t, CO, <sup>2</sup>J(PWC) 8.8 Hz), 201.9 (t, br, CO, <sup>2</sup>J(PWC) 5.9 Hz), 30.2 (dd, CH<sub>2</sub>), 27.1 (dd, CH<sub>2</sub>), 22.9 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 17.75 MHz): δ 52.42 (dd, <sup>2</sup>J(PWSi) 13.85, 10.3 Hz). Massenspektrum (70 eV): *m/e* 779

( $M^+$  bez. auf  $^{184}\text{W}$ , 0.2%), 694 (30.0%), 666 ( $M^+ - \text{SiCl}_2\text{Me}$ , 44.3%), 78 ( $\text{SiClMe}$ , 100%).

(b) *Thermisch.* Eine Lösung von 1.20 g (1.72 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  in 200 ml THF wird 12 h bei  $-20^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt vollständige Umsetzung zu *fac*- $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  an ( $\nu(\text{CO})$  1927vs, 1831s, 1809s  $\text{cm}^{-1}$ ) [30]. Nach Zugabe von 0.69 g (6.00 mmol)  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  wird die Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 4 h ist die Bildung von **1b** vollständig. Es wird filtriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Silan im Vak. entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei (a). Ausb. 0.99 g (74%). Gef.: C, 46.73; H, 3.87%.

#### *Darstellung von $\text{dppe}(\text{CO})_3\text{W}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Tol}$ (**1c**)*

Eine Lösung von 1.38 g (2.00 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  [29] und 1.15 g (6.00 mmol)  $\text{HSiCl}_2\text{Tol}$  in 180 ml Toluol wird bei  $-15^\circ\text{C}$  bis zum Ende der Gasentwicklung bestrahlt (9 h, IR-Kontrolle). Während der Reaktion entstandene Niederschläge werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Dreimaliges Waschen des Rückstandes mit Pentan und mehrstündiges Trocknen im Hochvak. ergibt **1c** als dunkelgelbes Pulver. Ausb. 1.17 g (68%). Schmp.  $63^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 50.49; H, 3.95.  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{SiW}$  (857.4) ber.: C, 50.43; H, 3.76%. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2012w, 1943m, 1908vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -3.98 (dd, 1H, W-H,  $^2J(\text{PWH})$  32.9, 8.3,  $^1J(\text{WH})$  46.3 Hz), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.7–3.0 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  45.2 (d), 42.0 (d),  $J(\text{AB})$  17.2 Hz.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  211.6 (dd, CO,  $^2J(\text{PWC})$  12.9, 16.5 Hz), 201.2 (t, br, CO,  $^2J(\text{PWC})$  6.9 Hz), 30.2 (dd,  $\text{CH}_2$ ), 27.6 (dd,  $\text{CH}_2$ ), 21.3 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 17.75 MHz):  $\delta$  44.6 (dd,  $^2J(\text{PWSi})$  19.4, 7.3 Hz,  $^2J(\text{SiWH})$  34.8 Hz). Massenspektrum (70 eV): 694 (0.1%), 666 ( $M^+ - \text{SiCl}_2\text{Tol}$ , 0.2%), 190 ( $\text{SiCl}_2\text{Tol}$ , 12.9%), 92 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , 100%).

#### *Umsetzung von $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$ mit $\text{HSiClPh}_2$*

Eine Lösung von 1.38 g (2.00 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  [29] und 1.12 g (5.10 mmol)  $\text{HSiClPh}_2$  in 150 ml Toluol wird bei  $-20^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt. IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt langsame Reaktion zu  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SiClPh}_2$  (**1d**) an, die nach 16 h noch unvollständig ist und daher abgebrochen wird. Nach Filtration von Unlöslichem und Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein ockerfarbenes Öl, welches durch mehrfaches Waschen mit je 10 ml Pentan von überschüssigem Silan befreit wird. Das dann vorliegende Gemisch aus ca. 20%  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  und 80% **1d** kann weder durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  noch durch Säulenchromatographie (Säule  $1.5 \times 40$  cm; Kieselgel 0.063–0.200, Woelm; Laufmittel Toluol;  $-10^\circ\text{C}$ ) getrennt werden. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2013w, 1928m,sh, 1902vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -3.61 (dd, 1H, W-H,  $^2J(\text{PWH})$  31.9, 7.2 Hz), 2.3–2.8 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  45.3 (d), 43.7 (d),  $J(\text{AB})$  13.4 Hz.

#### *Umsetzung von $\text{dppe}(\text{CO})_3\text{W}(\text{THF})$ mit $\text{H}_2\text{SiPh}_2$*

Zu einer Lösung von  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$  in 150 ml THF (hergestellt durch 10 h Bestrahlen einer Lösung von 0.50 g (0.72 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  bei  $-20^\circ\text{C}$ ) gibt man 2.00 g (10.8 mmol)  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 15 min sind im IR-Spektrum die Banden des THF-Komplexes vollständig verschwunden, neben zurückgebildetem  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$  kann auch  $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SiHPh}_2$

(**1e**) beobachtet werden. Man entfernt das Solvens bei 0 °C im Vak. und wäscht den verbleibenden gelben Rückstand bei –10 °C mehrmals mit Pentan. Wegen der hohen Thermolabilität dieser Verbindung gelingt es nicht, **1e** analysenrein zu erhalten. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  1994w, 1911m,sh, 1891vs  $\text{cm}^{-1}$ . Ein Teil des Produktgemisches wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur 15 min gerührt. Man beobachtet Gasentwicklung. Durch einen Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren läßt sich die Bildung von **1d** nachweisen.

#### Darstellung von $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Mo}(\text{H})\ddot{\text{S}}\text{iCl}_3$ (**2a**)

In Anlehnung an die Darstellung von **1a** wird eine Lösung von 0.69 g (1.00 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Mo}$  [29] und 0.41 g (3.0 mmol)  $\text{HSiCl}_3$  bei –20 °C bestrahlt. Die Reaktion ist nach 3 h beendet (IR-Kontrolle). Die Lösung wird auf 30 ml im Vak. eingengt. Nach Zugabe von 50 ml Pentan fällt **2a** als ockerfarbener Feststoff aus, der von der Lösung abgetrennt, mehrfach mit insgesamt 20 ml Pentan gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert wird. Ausb. 0.52 g (73%). Schmp. 74 °C (Zers.). Gef.: C, 49.04; H, 3.54.  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{MoO}_3\text{P}_2\text{Si}$  (713.9) ber.: C, 48.79; H, 3.53%. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2026w, 1968m,sh, 1932vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  –3.17 (dd, 1H, Mo–H,  $^2J(\text{PMoH})$  27.0, 7.9 Hz), 2.6–3.2 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  60.0 (d), 57.3 (d),  $J(\text{AB})$  23.8 Hz.

#### Darstellung von $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Mo}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Me}$ (**2b**)

Eine Lösung von 1.82 g (3.00 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Mo}$  [29] und 1.15 g (10.0 mmol)  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  in 200 ml Toluol wird 8 h mit UV-Licht bestrahlt. Die zunächst hellgelbe Lösung färbt sich im Lauf der Reaktion dunkel. Die schwache Gasentwicklung endet nach etwa 6 h. Trotz längerer Bestrahlungsdauer ist keine vollständige Umsetzung zu **2b** zu erreichen (IR-Kontrolle). Da sich **2b** auch als Festschubstanz bei –20 °C unter Stickstoff langsam zu  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Mo}$  zersetzt, konnte **2b** lediglich spektroskopisch identifiziert werden. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2016w, 1952m,sh, 1915vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  –3.23 (dd, 1H, Mo–H,  $^2J(\text{PMoH})$  22.0, 6.4 Hz), 1.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.7–3.1 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

#### Darstellung von $\text{dppe}(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Tol}$ (**2c**)

Nach 12 h UV-Bestrahlung einer Lösung von 1.81 g (3.00 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Mo}$  und 1.91 g (10.0 mmol)  $\text{HSiCl}_2\text{Tol}$  in 200 ml Toluol bildet sich unter schwacher Gasentwicklung **2c** quantitativ. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. verbleibt ein brauner öliger Rückstand, der zur Entfernung von überschüssigem  $\text{HSiCl}_2\text{Tol}$  portionsweise mit insgesamt 50 ml Pentan gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man **2c** als ockerfarbenedes Pulver. Ausb. 1.48 g (64%). Schmp. 52 °C (Zers.). Gef.: C, 56.09; H, 4.16.  $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{MoO}_3\text{P}_2\text{Si}$  (769.53) ber.: C, 56.19; H, 4.19%. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2018w, 1945m,sh, 1920vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  –2.89 (dd, 1H, Mo–H,  $^2J(\text{PMoH})$  19.6, 5.2 Hz), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6–3.0 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

#### Darstellung von $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Cr}(\text{H})\text{SiCl}_3$ (**3**)

Analog zur Darstellung von **1a** bestrahlt man 0.84 g (1.50 mmol)  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Cr}$  [29] und 0.68 g (5.00 mmol)  $\text{HSiCl}_3$  in 150 ml Toluol. Nach 4 h (Grünfärbung der Lösung) ist die Reaktion zu **3** beendet. Nach Filtration von Unlöslichem wird die klare gelbe Lösung bei 0 °C auf 10 ml eingengt, dabei färbt sich die Lösung erneut

grünlich. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fällt ein gelbgrüner Feststoff aus, der mehrmals mit Pentan gewaschen wird. Durch Aufnehmen in Toluol oder Benzol und nachfolgender Filtration läßt sich zwar erneut eine klare gelbe Lösung von **3** erhalten, in Lösung tritt jedoch allmählich wieder Zersetzung unter Abscheidung grüner Flocken ein. Der so erhaltene grünliche Feststoff ist zu etwa 15% mit  $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Cr}$  verunreinigt. IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$  2009w, 1935s,sh, 1921vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -2.34 (dd, 1H, Cr-H,  $^2J(\text{PCrH})$  40.4, 4.0 Hz), 2.6–2.9 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  84.5 (d), 82.2 (d),  $J(\text{AB})$  32.2 Hz.

#### Verbesserte Synthese von $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

In Anlehnung an die Vorschrift von Chatt und Watson [29] wurde eine modifizierte zweistufige Synthese für *fac*- $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$  ausgearbeitet, die ohne Druckreaktion im Autoklaven auskommt: Man erhitzt eine äquimolare Menge an  $\text{tdppme}$  und  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) 24 h in diglyme zum Sieden. Die Reaktion bleibt auf der Stufe der Komplexe  $\text{P}_2\text{M}(\text{CO})_4$  stehen. Man destilliert das Lösungsmittel ab, löst in heißem  $\text{CHCl}_3$ , filtriert heiß ab und läßt in der Kälte kristallisieren. Das erhaltene farblose Pulver wird nun trocken im Hochvakuum bei  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach 3 h hat sich unter CO-Abspaltung vollständig  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{M}$  gebildet. Um dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte zu entfernen, wird nochmals in heißem  $\text{CHCl}_3$  gelöst, filtriert und auskristallisiert. Ausb. ca. 80%.  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{Mo}$ : IR (diglyme):  $\nu(\text{CO})$  1938s, 1848s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Benzol-}d_6$  4/1, 36.2 MHz):  $\delta$  17.2 (s).

$(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{W}$ : IR (diglyme)  $\nu(\text{CO})$  1930s, 1840s,br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 36.2 MHz):  $\delta$  -2.1 (s,  $^1J(\text{WP})$  208 Hz).

#### Darstellung von $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{W}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Me}$ (**4**)

Eine Lösung von 1.10 g (1.23 mmol)  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{W}$  und 0.71 g (6.20 mmol)  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  in 200 ml THF wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt, bis die  $\nu(\text{CO})$  Banden des Eduktes im IR-Spektrum verschwunden sind (15 h). Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile im Vak. entfernt. Der verbleibende klebrige, braune Rückstand wird wiederholt mit Pentan gewaschen, bis **4** als ockerfarbenes Pulver vorliegt. Wegen ähnlicher Lösungs-Eigenschaften wie  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{W}$  kann **4** nicht vom Edukt getrennt werden; das Produkt ist daher noch mit ca. 10%  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{W}$  verunreinigt ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Ausb.: 0.73 g (60%). IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  1934s, 1846s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -2.40 (dt, 1H, W-H,  $^2J(\text{PWH})$  24.2 (t), 6.3 Hz (d)), 1.49 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.2–2.6 (m,br, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.4 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  -1.5 (t), -6.5 (d),  $J(\text{AB})$  23.3 Hz.

#### Darstellung von $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{Mo}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{R}$ (**5**)

Eine Lösung von jeweils 1.00 g (1.24 mmol)  $(\text{CO})_3(\text{tdppme})\text{Mo}$  und 5.00 mmol Silan (0.68 g  $\text{HSiCl}_3$ , 0.58 g  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$ ) in 250 ml THF wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  bestrahlt. Man beobachtet die Bildung von  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{Mo}(\text{H})\text{SiCl}_3$  (**5a**) und  $(\text{CO})_2(\text{tdppme})\text{Mo}(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Me}$  (**5b**) anhand der Zunahme ihrer  $\nu(\text{CO})$ -Banden. Kurz vor dem völligen Verschwinden des Eduktes (18 h) beobachtet man jeweils die beginnende Bildung eines weiteren Produktes (1980 und 1920  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{HSiCl}_3$  bzw. 1967 und 1918  $\text{cm}^{-1}$  für  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$ ). An dieser Stelle wird die Reaktion abgebrochen. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem und Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Silans im Vak. wird der verbleibende Rückstand mehrmals mit Pentan und einmal

mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Vak. getrocknet. Dunkelgelbe Pulver. Eine zweite Signalgruppe im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben **5a** bzw. **5b** ist auf die Bis(silyl)-Komplexe zurückzuführen.

**5a**: IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  1945s, 1882s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -3.67 (dt, 1H, Mo-H,  $^2J(\text{PMoH})$  22.8 (t), 10.5 Hz (d)), 1.35 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.1–2.6 (m,br, 6H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  19.2 (t), 11.8 (d),  $J(\text{AB})$  28.3 Hz; Bis(silyl)-Komplex:  $\delta$  21.2 (t), 12.8 (d),  $J_{\text{AB}}$  27.3 Hz.

**5b**: IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  1940s, 1850s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -3.43 (dt, 1H, Mo-H,  $^2J(\text{PMoH})$  20.6 (t), 9.7 (d)), 1.20 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.0–2.6 (m,br, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.4 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  22.8 (t), 12.9 (d),  $J(\text{AB})$  27.4 Hz; Bis(silyl)-Komplex:  $\delta$  20.4 (t), 13.3 (d),  $J_{\text{AB}}$  30.8 Hz.

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Hydrido-Chloro-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{H})\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )*

(a) *Durch Reaktion der Nitril-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{NCR}')$  mit Silanen  $\text{HSiClR}_2$*

Zu einer Suspension der Nitril-Komplexe  $(\text{CO})_3(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{NCR}')$  [22] ( $\text{M} = \text{W}$ :  $\text{R}' = \text{Et}$ ,  $\text{L}-\text{L} = \text{tmeda}$ , bipy,  $(\text{PPh}_3)_2$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ :  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{L}-\text{L} = \text{tmeda}$ , bipy, dppe,  $(\text{PPh}_3)_2$ ) in 15–30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man jeweils ein Äquivalent des entsprechenden Silans (siehe unten). Die Reaktionsdauer beträgt zwischen 10 min (für  $\text{L}-\text{L} = \text{tmeda}$ , bipy) und einigen h ( $\text{L}-\text{L} = \text{dppe}$ ,  $(\text{PPh}_3)_2$ ). Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Wenn die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Eduktes verschwunden sind, engt man auf ca. 3–7 ml ein, filtriert den Niederschlag ab und wäscht diesen mit 2 ml kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (bzw. Aceton für  $\text{L}-\text{L} = \text{bipy}$ , dppe) erhält man analysenreine Pulver.

$(\text{CO})_3(\text{tmeda})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6a**). Gelbes Pulver, Schmp. 103° C (Zers.).

Silan	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)
$\text{HSiCl}_3$	1.25	77
$\text{HSiCl}_2\text{Ph}$	1.4	81
$\text{HSiCl}_2\text{Me}$	1.0	62
$\text{HSiClPh}_2$	0.5	50

Geft.: C, 25.54; H, 4.33; N, 6.79.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{W}$  (420.6) ber.: C, 25.70; H, 4.07; N, 6.66%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2006m, 1908s, 1859m  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -4.25 (s, 1H, WH), 1.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  51.60 (q,  $\text{CH}_3$ ), 57.52 (q,  $\text{CH}_3$ ), 60.19 (t,  $\text{CH}_2$ ), 215.36 (s, CO,  $^1J(\text{WC})$  56.3 Hz).

$(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$  (**6b**). Braunes Pulver, Schmp. 38° C (Zers.).

Silan	Ansatz (mmol)	Ausbeute (%)
$\text{HSiCl}_3$	1.5	87
$\text{HSiCl}_2\text{Ph}$	1.5	50
$\text{HSiCl}_2\text{Me}$	0.6	84
$\text{HSiClPh}_2$	0.45	72
$\text{H}_2\text{SiCl}_2$	1.0	54

Geft.: C, 33.96; H, 2.07; N, 6.29.  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3\text{W}$  (460.5) ber.: C, 33.90; H, 1.97; N, 6.01%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2006vs, 1915vs, 1887s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):

$\delta$  -3.68 (s, 1H, WH,  $^1J(\text{WH})$  18.7 Hz), 7.77 [ddd, 2H, C<sup>5</sup>H,  $^3J(\text{HC}^4\text{C}^5\text{H})$  7.6 Hz],  $^3J(\text{HC}^5\text{C}^6\text{H})$  5.4 Hz,  $^4J(\text{C}^3\text{C}^4\text{C}^5\text{H})$  1.1 Hz], 8.33 (ddd, 2H, C<sup>4</sup>H,  $^4J(\text{HC}^4\text{C}^5\text{C}^6\text{H})$  1.6,  $^3J(\text{HC}^3\text{C}^4\text{H})$  8.1,  $^3J(\text{HC}^4\text{C}^5\text{H})$  7.6 Hz), 8.68 (d, 2H, C<sup>3</sup>H,  $^3J(\text{HC}^3\text{C}^4\text{H})$  8.1 Hz), 9.20 (dd, 2H, C<sup>6</sup>H,  $^3J(\text{HC}^5\text{C}^6\text{H})$  5.4,  $^4J(\text{HC}^4\text{C}^5\text{C}^6\text{H})$  1.6 Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  124.42 (C<sup>3</sup>), 127.48 (C<sup>5</sup>), 140.49 (C<sup>4</sup>), 153.73 (C<sup>6</sup>), 155.48 (C<sup>1</sup>), 217.07 (CO).

(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>W(H)Cl (**6d**). Silan HSiCl<sub>3</sub>, Ansatz 0.5 mmol, Ausbeute 68%, hellgelbes Pulver. Schmp. 38° C (Zers.). Gef.: C, 55.09; H, 3.58. C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W (828.9) ber.: C, 56.51; H, 3.77%. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2011w, 1920vs, 1895s,sh cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  -3.76 (t, 1H, WH,  $^2J(\text{PWH})$  39.1,  $^1J(\text{WH})$  14.8 Hz), 7.0–7.8 (m, 30H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  16.7.

(CO)<sub>3</sub>(tmeda)Mo(H)Cl (**7a**). Silan HSiCl<sub>3</sub>, Ansatz 1.7 mmol, Ausbeute 85%. Silan HSiCl<sub>2</sub>Ph, Ansatz 1.4 mmol, Ausbeute 78%. Ockerfarbenes Pulver. **7a** konnte nur spektroskopisch identifiziert werden. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2013m, 1921s, 1878m,br cm<sup>-1</sup>.

(CO)<sub>3</sub>(bipy)Mo(H)Cl (**7b**). Silan HSiCl<sub>3</sub>, Ansatz 0.5 mmol, Ausbeute 71%. Silan HSiCl<sub>2</sub>Ph, Ansatz 0.7 mmol, Ausbeute 76%. Gelbbrauner Feststoff. **7b** konnte nur spektroskopisch identifiziert werden. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2015s, 1928s, 1894m,br cm<sup>-1</sup>.

(CO)<sub>3</sub>(dppe)Mo(H)Cl (**7c**). Silan HSiCl<sub>3</sub>, Ansatz 0.5 mmol, Ausbeute 83%. Silan HSiCl<sub>2</sub>Ph, Ansatz 0.7 mmol, Ausbeute 85%. Ockergelber Feststoff. Gef.: C, 56.12; H, 4.35. C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>ClMoO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (614.9) ber.: C, 56.65; H, 4.10%. IR (Aceton):  $\nu(\text{CO})$  2021s, 1948s, 1892s,br cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  -3.65 (t, 1H, MoH,  $^2J(\text{PMoH})$  58 Hz), 2.1, 2.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.8 (m, 20H, Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$  45.5.

(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Mo(H)Cl (**7d**). Silan HSiCl<sub>3</sub>, Ansatz 1.1 mmol, Ausbeute 76%. Hellocker Feststoff. **7d** konnte nur spektroskopisch identifiziert werden. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2021w, 1910vs,br, 1880s,sh cm<sup>-1</sup>.

(b) Darstellung von (CO)<sub>3</sub>(dppe)W(H)Cl (**6c**) aus (CO)<sub>3</sub>(dppe)W(THF)

Zu einer Lösung von 1.00 mmol *fac*-(CO)<sub>3</sub>(dppe)W(THF) in 200 ml THF gibt man bei -20° C 2 ml conc. HCl und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die zunächst tiefgelbe Farbe hellt sich innerhalb von 15 min auf. Das IR-Spektrum zeigt die quantitative Umsetzung zu **6c** an. Die Lösung wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Man nimmt erneut in 15 ml THF auf und überschichtet vorsichtig mit 10 ml Pentan. Bei -20° C fällt ein gelbes Pulver aus, das noch mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.54 g (76%). Gef.: C, 50.11; H, 4.02. C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W (702.8) ber.: C, 49.56; H, 3.59%. IR (THF):  $\nu(\text{CO})$  2013s, 1937s, 1998s cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  -5.19 (t, 1H, W-H,  $^2J(\text{PWH})$  33.9,  $^1J(\text{WH})$  17.4 Hz), 2.05, 2.75 (2m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.75 (m, 20H, Ph).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  26.95 (dd, CH<sub>2</sub>), 127–135 (Ph).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  33.9 (s,  $^1J(\text{PW})$  193.5 Hz).

(c) Durch Reaktion der Nitril-Komplexe (CO)<sub>3</sub>(L-L)M(NCR') mit konzentrierter Salzsäure

Zu einer Suspension des jeweiligen Nitril-Komplexes (CO)<sub>3</sub>(L-L)M(NCR') in ca. 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pro Mol gibt man etwa einen dreifachen Überschuß an conc. HCl. Man beobachtet sofortige Farbaufhellung (für L-L = tmeda, bipy) bzw. Abreaktion im Laufe einer Stunde (L-L = dppe oder (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Die trüb gewordenen Lösungen werden filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und auf -20° C abgekühlt. Dabei

fallen die HCl-Komplexe **6** und **7** aus. Sie werden abfiltriert, mit wenig kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen, im Hochvak. getrocknet und falls sie dann noch nicht analysenrein sind aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute **6a**: 85%, **6b**: 93%, **6c**: 83%, **6d**: 63%, **7a**: 75%, **7b**: 64%, **7c**: 52%.

#### *Isomerisierung von fac-(CO)<sub>3</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>W(NCEt)*

Zu einer Suspension von 0.95 mg (1.00 mmol) *fac*-(CO)<sub>3</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>W(NCEt) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man jeweils 1.00 mmol Silan (0.14 g  $\text{HSiCl}_3$ , 0.12 g  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  oder 0.22 g  $\text{HSiClPh}_2$ ). Man beobachtet jeweils sofortigen Farbumschlag von gelb nach braun. Einengen des Lösungsmittels, Filtration des Niederschlages und Waschen mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und nachfolgend Hexan ergibt ein gelbes Pulver von *mer*-(CO)<sub>3</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>W(NCEt). Ausbeute 70–75%. Gef.: C, 52.90; H, 3.82; N, 1.60.  $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{NO}_9\text{P}_2\text{W}$  (943.6) ber.: C, 53.46; H, 3.74; N, 1.48%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1997w, 1897vs, 1862s,sh  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.0–7.8 (m, Ph).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  131.2.

#### *Röntgenstrukturanalyse von (CO)<sub>3</sub>(dppe)W(H)Cl · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**6c**)*

Kristalle wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung in Benzol bei Raumtemperatur im Laufe mehrerer Wochen erhalten.

*Zellparameter.* Triklin, *a* 951.8(1), *b* 1188.6(1), *c* 1755.8(4) pm,  $\alpha$  93.64(3),  $\beta$  98.97(3),  $\gamma$  101.28(2)°, *V* 1915 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $\bar{P}1$ , *Z* = 2, *d*(ber.) 1.35 g/cm<sup>3</sup>.

*Datensammlung.* Wegen der hohen Zersetzlichkeit von **6c** wurde ein Kristall der Größe 0.3 × 0.2 × 0.15 mm in eine Kapillare eingeschmolzen. Die Messung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator) mit  $\omega/2\theta$ -Scan ( $4 \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ). Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ( $\mu$  32.60  $\text{cm}^{-1}$ ) wurden 5692 unabhängige Strukturparameter erhalten.

*Lösung der Struktur.* Patterson-Methode. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Alle Wasserstoff-Atome mit Ausnahme des Hydrid-Liganden wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die Hydrid-Position wurde durch das Program Hydex [31] berechnet (terminaler Wasserstoff mit Abstand W–H 187 ± 5 pm). Alle Wasserstoff-Parameter wurden fixiert und nicht verfeinert. *R* = 0.034, *R<sub>w</sub>* = 0.039 für 5191 Reflexe mit  $F_o \geq 3.0\sigma(F_o)$ ,  $1/w = \sigma^2$  [32\*].

#### **Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden. Ein Teil der Arbeiten wurde während eines Forschungsaufenthaltes von H.P. an der University of Arizona durchgeführt. Wir danken Prof. Dr. D.L. Lichtenberger und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ihre freundliche Unterstützung.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 U. Kirchgäßner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 2 M.J. Bennett und K.A. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7156.
- 3 U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.*, 30 (1990) 151.
- 4 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 4.
- 5 R.H. Hill und M.S. Wrighton, *Organometallics*, 6 (1987) 632.
- 6 U. Schubert, J. Müller und H.G. Alt, *Organometallics*, 6 (1987) 469.
- 7 E. Matarasso-Tchiroukhine und J. Jaouen, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2157.
- 8 U. Schubert, A. Schenkel und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) C11.
- 9 D.H. Berry, J.H. Chey, H.S. Zipin und P.J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 452.
- 10 A.M. Cardoso, R.J.H. Clark und S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 241.
- 11 A.R. Barron, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 837.
- 12 H. Piana, U. Kirchgäßner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 13 U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker und J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2572.
- 14 K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4474.
- 15 K.R. Birdwhistell, S.J.N. Burgmayer und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7789.
- 16 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2615.
- 17 G.J. Kubas, C.J. Unkefer, B.I. Swanson und E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7000.
- 18 U. Schubert, G. Kraft, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle und R.F.D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 303.
- 19 M. Knorr und U. Schubert, *Trans. Met. Chem.*, 11 (1986) 268.
- 20 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.
- 21 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, persönliche Mitteilung.
- 22 W.A. Schenk und F.E. Baumann, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 261.
- 23 E.O. Fischer, S. Walz, G. Kreis und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1651.
- 24 P.K. Baker und S.G. Fraser, *Inorg. Chim. Acta*, 130 (1987) 61; T. Szymanska-Buzar, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 85.
- 25 T. Szymanska-Buzar, *Inorg. Chim. Acta*, 145 (1988) 231; J.R. Moss und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 595; M.W. Anker, R. Colton und I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 9.
- 26 M.G.B. Drew und J.D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 194; M.G.B. Drew, I.B. Tomkins und R. Colton, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2517.
- 27 M.G.B. Drew, P.K. Baker, E.M. Armstrong und S.G. Fraser, *Polyhedron*, 7 (1988) 245.
- 28 M.G.B. Drew, *Prog. Inorg. Chem.*, 23 (1977) 67.
- 29 J. Chatt und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980.
- 30 K.J. Asali, G.J. van Zyl und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3314.
- 31 A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2509.
- 32 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54937, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.