

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 75–87  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21796

## Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

### XL \*. Umsetzung von $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n)_2$ ( $n = 1-3$ ) mit Phosphinen: Konkurrenz von CO-Substitution, $\text{SiR}_3$ -Abspaltung und Bildung zweikerniger, $\text{SiR}_2$ -verbrückter Komplexe

Ulrich Schubert \*, Michael Knorr und Carmen Straßer

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 11. Februar 1990)

#### Abstract

Upon reaction of benzene solutions of the bissilyl complexes  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n)_2$  ( $n = 1-3$ ) with triphenylphosphine no disilane elimination takes place. Instead, formation of phosphine-substituted bissilyl or hydrido silyl complexes, disiloxanes and  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) is observed. The kind of products and their relative amounts strongly depend on the substituents at silicon. The influence of the phosphine is shown for reactions of  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  (**1d**): with  $\text{PPh}_3$  or  $\text{PMePh}_2$  only the phosphine-substituted derivatives  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{SiCl}_3)_2$  are formed, while the more basic phosphines  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  or  $\text{PMe}_3$  give the  $\text{SiCl}_2$ -bridged dinuclear complexes  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{PR}_3)_n(\mu\text{-SiCl}_2)_2$  ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ :  $n = 2$ ;  $\text{PMe}_3$ :  $n = 1, 2$ ) instead. The formation of  $\text{SiR}_2$ -bridged complexes in the reaction of  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiR}_3)_2$  with phosphines is restricted to the  $\text{SiCl}_3$  derivative.

#### Zusammenfassung

Bei der Umsetzung benzolischer Lösungen der Bissilyl-Komplexe  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_{3-n}\text{Me}_n)_2$  ( $n = 1-3$ ) mit Triphenylphosphin erfolgt in keinem Fall Eliminierung von Disilan. Statt dessen werden Phosphin-substituierte Bissilyl- oder Hydrido-Silyl-Komplexe, Disiloxane und  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) gebildet. Die Art der Produkte und ihr Mengenverhältnis hängt stark von den Substituenten am Silicium-Atom ab. Der Einfluß des eingesetzten Phosphins wird für Reaktionen von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  (**1d**) gezeigt: mit  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{PMePh}_2$  werden nur die Phosphin-substituierten Derivate  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{SiCl}_3)_2$  gebildet, mit den basischeren Phosphinen  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PMe}_3$  statt dessen die  $\text{SiCl}_2$ -verbrückten Zweikern-Komplexe  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{8-n}(\text{PR}_3)_n(\mu\text{-SiCl}_2)_2$  ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ :  $n = 2$ ;  $\text{PMe}_3$ :  $n = 1, 2$ ). Die Bildung zweikerniger,  $\text{SiR}_2$ -verbrückter Komplexe bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}_3)_2$  mit Phosphinen ist auf das  $\text{SiCl}_3$ -Derivat beschränkt.

\* XXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1

## Einleitung

Bissilyl-Komplexe  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiR}_3)_2$  [2–5], die sich für eine Vielzahl verschiedener Silylreste  $\text{SiR}_3$  durch photochemische Umsetzung von  $\text{R}_3\text{SiH}$  mit Hydrido-Silyl-Komplexen  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})\text{SiR}_3$  unter Eliminierung von Wasserstoff darstellen lassen, wurden NMR-spektroskopisch und am Beispiel von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2$  durch Röntgenstrukturanalyse ausführlich untersucht [4–7]. Dagegen wurde ihrer Reaktivität bisher wenig Beachtung geschenkt, obwohl sie wegen der *cis*-Stellung beider Silyl-Liganden  $\text{SiR}_3$  als geeignete Verbindungen zur Untersuchung der reduktiven Eliminierung von Disilanen erscheinen.

Im Jahre 1979 berichteten Parish und Riley, daß bei der Umsetzung von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  mit Triphenylphosphin in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur Hexachlordisilan reduktiv eliminiert wird [8]. Einen völlig anderen Reaktionsverlauf beschrieben jedoch Pomeroy und Wijesekera, die bei der gleichen Umsetzung, allerdings bei höherer Temperatur, in nahezu quantitativer Ausbeute das Substitutionsprodukt  $mer\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiCl}_3)_2$  erhielten [4].

Diese widersprüchlichen Ergebnisse und unser Interesse an reduktiven Eliminierungen und oxidativen Additionen von Silyl-Derivaten waren der Anstoß zur Untersuchung weiterer Derivate des Typs  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiR}_3)_2$ . Durch Wiederholung der Umsetzung unter den von den Autoren angegebenen Reaktionsbedingungen ließen sich die Ergebnisse von Pomeroy und Wijesekera im Falle von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  reproduzieren. Hingegen konnten wir bei Raumtemperatur keine merkliche Umsetzung zwischen diesem Komplex und  $\text{PPh}_3$ , also keine Disilan-Bildung beobachten.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß bei der Umsetzung von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_{3-n}\text{R}_n)_2$  ( $n = 0-3$ ) mit  $\text{PR}'_3$  sehr unterschiedliche Reaktionsweisen in sensibler Abhängigkeit von  $\text{SiR}_3$  und  $\text{PR}'_3$  gefunden werden. In vielen Fällen werden dabei komplexe Produktgemische erhalten, deren Komponenten durch Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert wurden.

### Umsetzung von $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_{3-n}\text{R}_n)_2$ ( $n = 0-3$ ) mit Triphenylphosphin

Bei Umsetzung von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$  (**1a**) mit einem 2,5-fachen Überschuß an Triphenylphosphin in Benzol bei  $80^\circ\text{C}$  entsteht wie bei der entsprechenden Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  nach mehreren Tagen als Hauptprodukt der Phosphin-substituierte Eisen-Komplex  $mer\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$  (**2a**). Dieser Komplex war von uns schon früher durch photochemische Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiCl}_2\text{Me}$  mit  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  dargestellt worden [9]. Weiterhin können neben unlöslichen, CO-Liganden enthaltenden, nicht identifizierten Niederschlägen auch geringe Mengen Tetrachlor-1,2-dimethyldisiloxan und  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) nachgewiesen werden.

Zur Überprüfung der Frage, ob das Disiloxan aus **1a** oder **2a** entsteht, wird **2a** mit einem Äquivalent an  $\text{PPh}_3$  versetzt und drei Tage in Benzol bei  $75^\circ\text{C}$  gerührt. Während der Reaktion fällt wieder ein unlöslicher Niederschlag aus. Im IR-Spektrum ist nach drei Tagen noch unverbrauchtes **1a** zu finden, jedoch gibt es keine Hinweise auf Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$  oder  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ . Dies belegt, daß **2a** keine Zwischenverbindung bei der Bildung des Disiloxans sondern vielmehr das Produkt einer parallel verlaufenden Substitutionsreaktion ist (Gl. 1).



Während also bei der Umsetzung der Komplexe  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  oder  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$  mit Triphenylphosphin hauptsächlich Substitution eines CO-Liganden erfolgt, reagieren die entsprechenden  $\text{SiClMe}_2$ - oder  $\text{SiMe}_3$ -substituierten Komplexe unter Siloxan-Bildung und Abspaltung eines Silyl-Liganden vom Metall. Es ist ungeklärt, ob Bildung von Disiloxan und Hydrido-Silyl-Komplex aneinander gekoppelt sind oder durch Parallel-Reaktionen erfolgen. Da stets unter strengem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser gearbeitet wurde, muß das Sauerstoffatom des Siloxans aus einem Carbonyl-Liganden stammen. Über den Verbleib des Kohlenstoff-Atoms dieses CO-Liganden können keine Aussagen gemacht werden. Wie die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2$  beweist, kann jedoch ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um eine phosphorhaltige Verbindung handelt.

Siloxan-Bildung ist eine häufig zu findende Reaktion in der Chemie von CO-haltigen Übergangsmetall-Silyl-Komplexen. Insbesondere bei der Verwendung von etherischen Lösungsmitteln wird ein Angriff des Siliciums an das Sauerstoffatom einer CO-Gruppe unterstützt. So entsteht z.B. bei der Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}^-$  mit Trimethylbromsilan in THF neben  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]_2$  als siliciumhaltiges Produkt Hexamethyldisiloxan [10,11]. Bei der Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2$  in Dimethylether wurden Hexamethyldisiloxan, Tetramethylsilan und Methoxytrimethylsilan als siliciumhaltige Produkte identifiziert [12]. Doch auch in unpolaren Lösungsmitteln wurde Siloxan-Bildung beobachtet. z.B. bei der Umsetzung von  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  mit 1-Chlorsilacyclobutanen in Hexan [13]. Die Tendenz zur Siloxan-Bildung bei Reaktionen von CO-substituierten Silyl-Komplexen wird auch durch die Untersuchung der Thermolyse-Produkte von  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  untermauert [14]. Diese Komplexe zerfallen unter Bildung von Disiloxanen. Unter kontrollierten Bedingungen konnten aber Zwischenstufen wie  $\text{Me}_3\text{SiOC}_3(\text{CO})_9$  und  $(\text{Me}_3\text{SiOC})_4\text{Co}_2(\text{CO})_4$  isoliert werden [14]. Es ist daher plausibel, auch bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2$  mit Triphenylphosphin nach Gl. 2 anzunehmen, daß zunächst eine Silylgruppe inter- oder intramolekular an einen CO-Liganden wandert. Als Triebkraft für die häufig bei Silyl-substituierten Metallcarbonyl-Derivaten beobachtete Siloxanbildung wird die hohe Affinität des Siliciums zum Sauerstoff angesehen. Für den letzten Reaktionsschritt, die Freisetzung des Siloxans, gibt es allerdings bis jetzt noch keine konkreten Vorstellungen.

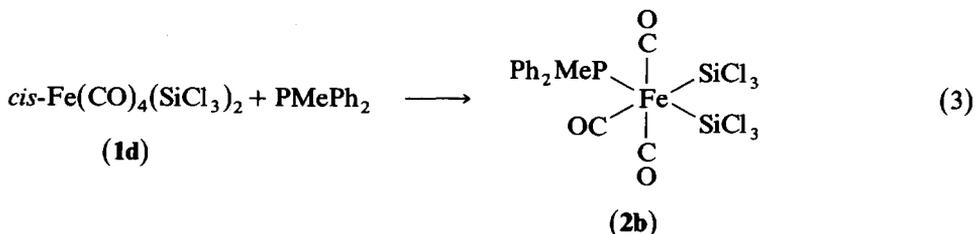
Interessanterweise zerfällt der zu **1c** analoge Bisstannyl-Komplex  $cis\text{-Fe}(\text{CO})_4(\text{SnMe}_3)_2$  bei Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  in Benzol unter Tetramethylstannan-Abspaltung zu dem bereits bekannten [15]  $\mu_2$ -Stannylen-verbrückten Zweikern-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnMe}_2]_2$ . In Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  konnte auch das Substitutionsprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SnMe}_3)_2$  [16], allerdings nur in sehr geringen Mengen, sowohl IR- als auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Während die Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SnMe}_3)_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{O}Ph)_3]_2(\text{SnMe}_3)_2$  beim Erhitzen ebenfalls  $\text{SnMe}_4$  abspalten [16], entsteht unter entsprechenden Bedingungen aus  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SnMe}_3)(\text{SiMePh}_2)$  ausschließlich  $\text{Ph}_2\text{MeSi-O-SnMe}_3$  [16].

### Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$ (**1d**) mit anderen tertiären Phosphinen

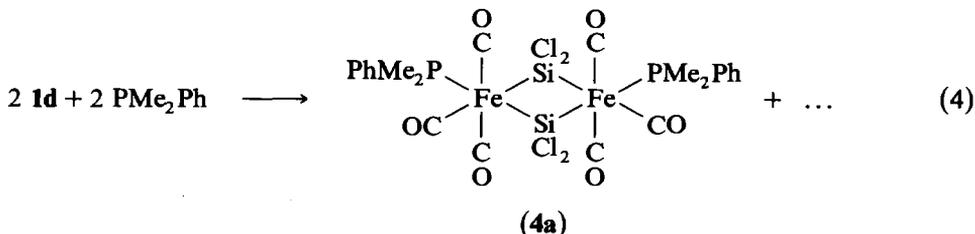
Nachdem die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts gezeigt hatten, daß die Substituenten am Silyl-Liganden einen entscheidenden Einfluß auf das Reaktions-

verhalten der Bissilyl-Komplexe haben, sollten elektronische und sterische Faktoren des zugesetzten Phosphins überprüft werden. Diese Versuche wurden mit  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$  (**1d**) durchgeführt.

Bei der Umsetzung von **1d** mit der äquimolaren Menge  $\text{PMePh}_2$  in siedendem Toluol im geschlossenen Schlenkrohr kann nach 16 h der Phosphin-substituierte Bissilyl-Komplex *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMePh}_2)(\text{SiCl}_3)_2$  (**2b**) in Form blaßgelber Kristalle in guter Ausbeute isoliert werden (Gl. 3), der schon früher durch photochemische Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMePh}_2)(\text{H})\text{SiCl}_3$  mit  $\text{HSiCl}_3$  dargestellt worden war [9]. Hinweise auf andere Produkte werden nicht erhalten. Bei der Umsetzung von **1d** mit  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{PPh}_2\text{Me}$  bilden sich also gleichartige Produkte.



Dagegen wird bei Umsetzung von **1d** mit dem basischeren Dimethylphenylphosphin unter den gleichen Bedingungen wie zuvor der Phosphin-substituierte Zweikern-Komplex **4a** mit zwei  $\text{SiCl}_2$ -Brücken erhalten (Gl. 4). Die in guter Ausbeute erhaltene blaßgelbe Verbindung **4a** ist auch an Luft kurzzeitig stabil. Im Gegensatz zu Phosphin-substituierten Bissilyl-Komplexen ist der in Petrolether unlösliche Komplex **4a** auch in aromatischen Solventien nur mäßig löslich.



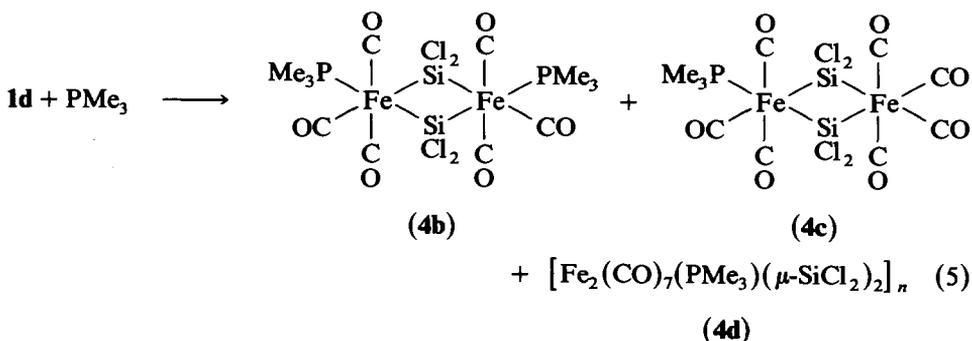
Zahl und Intensität der  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum von **4a** (2056w, 2033s, 1999vs) zeigen, daß wie bei den einkernigen Komplexen **2** eine meridionale Anordnung der Carbonyl-Liganden vorliegt. Jedoch sind die Banden im Vergleich zu *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{SiCl}_3)_2$  [9] zu tieferen Wellenzahlen verschoben und die  $A_1$ -Bande von **4a** ist weniger intensiv. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein Singulett (13.7 ppm), das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett für die Methylgruppen des Phosphin-Liganden (1.80 ppm). Wesentlich informativer ist das Massenspektrum von **4a**. Es besitzt ebenso wie die der nachfolgend beschriebenen Derivate das charakteristische  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ -Isotopen-Verteilungsmuster einer Verbindung mit vier Chlor-Atomen. Als Fragment höchster Masse ist bei  $m/e$  726 das aus der Abspaltung eines CO-Liganden hervorgehende  $[\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{CO})_5]^+$ -Ion zu finden. Ausgehend davon ist wie bei den anderen Derivaten eine CO-Abbauserie bis hin zu  $[M - 6\text{CO}]^+$  zu erkennen. Anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten ist eine Entscheidung über die relative Stellung der Phosphin-Liganden zueinander (*cis* oder *trans*) nicht möglich.

Bei der Umsetzung von **1d** mit dem noch basischeren Trimethylphosphin in

siedendem Toluol ist der Reaktionsverlauf wesentlich komplexer. Es entstehen nicht nur der zu **4a** analoge Komplex **4b** sondern auch noch zwei weitere strukturell verwandte Verbindungen (**4c,d**), die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können (Gl. 5). Ferner können geringe Mengen an  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Komplex **4c** konnte anhand der elementaranalytischen Werte sowie des Massenspektrums und des IR-Spektrums eindeutig als das nur einfach Phosphin-substituierte Derivat  $\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})_7$  identifiziert werden.

Das dritte Produkt (**4d**) fällt schon am Ende der Umsetzung beim Erkalten des Lösungsmittels in feinkristalliner Form aus und kann deshalb leicht von den anderen, in Lösung verbleibenden Produkten **4b** und **4c** abgetrennt werden. Versuche, die hochschmelzende ( $250^\circ\text{C}$ ), nahezu farblose Verbindung **4d** in gängigen Solventien zu lösen, blieben erfolglos. Die elementaranalytischen Werte dieses Produktes deuteten auf eine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{SiCl}_2)(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3]_n$  hin; wegen ihrer Schwerlöslichkeit gehen wir davon aus, daß sie oligomer oder polymer ist.

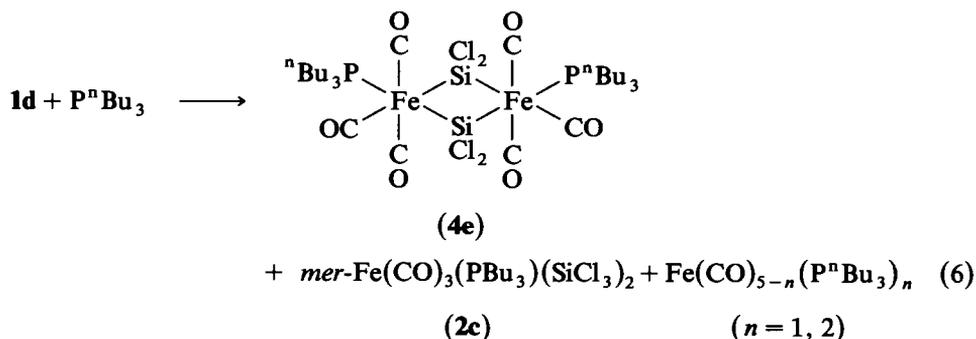


Die Bandenmuster von **4a** und **4b** im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums sind identisch. Wegen des besseren Donorvermögens von  $\text{PMe}_3$  sind die Banden von **4b** ( $2053\text{w}$ ,  $2031\text{s}$  und  $1994\text{vs cm}^{-1}$ ) geringfügig zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt wiederum nur ein Dublett für die drei Methylgruppen des Phosphin-Liganden. Im Massenspektrum von **4c** finden sich ausgehend vom Molekül-Ion, bei **4b** zusätzlich ausgehend vom  $\text{PMe}_3$ -ärmeren Fragment  $[\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})_6]^+$ , jeweils vollständige CO-Abbaureihen.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum der unlöslichen Verbindung **4d** sind denen des monosubstituierten Komplexes **4c** sehr ähnlich. Auch das Massenspektrum der durch Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von Spuren der anderen Produkte gereinigten Verbindung **4d** zeigt als Peak höchster Masse den Molekülionen-Peak von **4c**. Vermutlich fragmentiert die Verbindung bei der hohen Einlaßtemperatur des Massenspektrometers in kleinere Einheiten. Ein ähnlicher Zerfall unter den Bedingungen des Massenspektrometers ist vom ringförmigen trimeren  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-SiCl}_2)]_3$  bekannt [18]. Die Ähnlichkeit der Spektren von **4c** und **4d** legt nahe, daß **4d** die gleiche Summenformel wie **4c** besitzen könnte, auch wenn die elementaranalytischen Werte möglicherweise wegen der Anwesenheit ebenfalls unlöslicher Verunreinigungen etwas abweichen. Zur Struktur von **4d** können derzeit keine weitergehenden Aussagen gemacht werden; denkbar wäre ein kettenförmiges Polymer oder ringförmiges Oligomer von **4c**.

Die thermische Umsetzung von *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Triphenylphosphin oder Methylphenylphosphin führt zu substituierten Bissilyl-Komplexen *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Bei Verwendung der basischeren aber auch sterisch weniger anspruchsvollen Phosphine Dimethylphenylphosphin und Trimethylphosphin werden unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Phosphin-substituierten Zweikern- bzw. Mehrkern-Komplexe **4** erhalten. Um zu untersuchen, ob die Bildung der Silylen-verbrückten Eisenzweikern-Komplexe durch sterische oder elektronische Faktoren beeinflusst wird, wurde Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit n-Tributylphosphin in siedendem Toluol umgesetzt. P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> besitzt zwar eine mit PMe<sub>3</sub> vergleichbare Basizität, ist aber sterisch mit einem Kegelwinkel von 132° eher PMePh<sub>2</sub> (136°) vergleichbar [19].

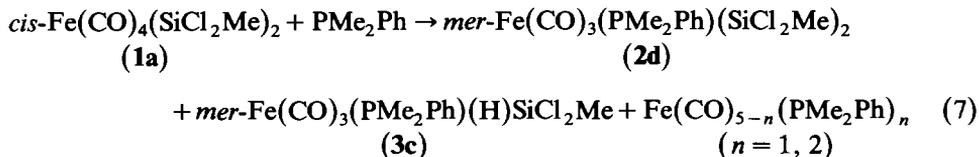
Als Hauptprodukt der Umsetzung kann in ca 50% Ausbeute wiederum der Zweikern-Komplex Fe<sub>2</sub>(SiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (**4e**) isoliert werden. In erheblich geringerer Ausbeute (ca 15%) wird außerdem das einkernige Substitutionsprodukt *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2c**) und in geringen Mengen Fe(CO)<sub>5-n</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (*n* = 1, 2) erhalten (Gl. 6). Komplex **2c** war schon früher durch photochemische Umsetzung von Fe(CO)<sub>3</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(H)SiCl<sub>3</sub> mit HSiCl<sub>3</sub> dargestellt worden [9].



Der Silylen-verbrückte Eisenzweikern-Komplex **4e** besitzt laut IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$  2052w, 2027s und 1991vs cm<sup>-1</sup>) wiederum eine meridionale Anordnung der CO-Liganden. Das Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **4e** bei 26.35 ppm erscheint leicht Tieffeld-verschoben relativ zu *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2c**) bei 25.94 ppm. Auffallend in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren ist die starke Tieffeld-Verschiebung des Signals von **4e** ( $\delta_{(\text{Si})}$  101.2 ppm, nicht aufgelöstes Signal) im Vergleich zu **2c** ( $\delta_{(\text{Si})}$  50.15 und 51.57). Über eine ähnlich drastische Tieffeld-Verschiebung des <sup>29</sup>Si-Signals berichteten Malisch und Ries bei der Metallierung von Verbindungen des Typs CpFe(CO)<sub>2</sub>SiRR'Cl (für R = R' = Cl:  $\delta_{(\text{Si})}$  39.4 ppm) durch [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zu  $\mu$ -RR'Si[CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (für R = R' = Cl:  $\delta_{(\text{Si})}$  146.65 ppm) [11].

Um zu überprüfen, ob die Umsetzung Halogen-substituierter Bissilyl-Komplexe mit basischen Phosphinen generell zur Bildung Silylen-verbrückter Zweikern-Komplexe führt, wurde unter gleichen Bedingungen wie zuvor eine Lösung von *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> und einer äquimolaren Menge an Dimethylphenylphosphin in Toluol fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde spektroskopisch verfolgt. Im IR-Spektrum ist die Bildung von *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>-Ph)(SiCl<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (**2d**) sowie geringer Mengen an Fe(CO)<sub>5-n</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>n</sub> (*n* = 1, 2) zu erkennen. Weiterhin kann im Hochfeldbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ein in ein Dublett aufgespaltenes Hydrid-Signal gefunden werden, das dem Hydrido-Silyl-

Komplex *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(H)SiCl<sub>2</sub>Me (**3c**) zugeschrieben wird (Gl. 7). Gegen Ende der Umsetzung konnte **3c** allerdings, vermutlich wegen thermischer Zersetzung, nicht mehr nachgewiesen werden. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte nach 5 d nur das Singulett von *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**2d**) bei 12.3 ppm sowie geringe Anteile von Fe(CO)<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>Ph bei 41.6 ppm und Fe(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> bei 48.6 ppm. Die spektroskopischen Daten sind identisch mit früher auf anderem Weg dargestellten Proben von **2d** und **3c**.



Die Bildung zweikerniger, SiR<sub>2</sub>-verbrückter Komplexe bei der Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>Fe(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Phosphinen ist also auf das SiCl<sub>3</sub>-Derivat **1d** beschränkt.

### Bildungsmechanismus der SiCl<sub>2</sub>-verbrückten Zweikernkomplexe

Komplexe [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-SiR<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> sind schon länger bekannt und wurden nach folgenden Methoden dargestellt:

(a) Durch Umsetzung von Fe(CO)<sub>5</sub> mit Trichlorsilan im Bombenrohr bildet sich [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-SiCl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> [17]. Dieser Komplex ist auch durch thermische Umsetzung von Hexachlordisilan mit Eisenpentacarbonyl zugänglich. Da Eisenchlorid als eines der Produkte nachgewiesen werden konnte, wurde vorgeschlagen, daß intermediär Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht, welches anschließend durch überschüssiges Fe(CO)<sub>5</sub> dechloriert wird [20]. Dieser Mechanismus wird durch die Bildung von [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-GeI<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> bei der Umsetzung von Fe(CO)<sub>4</sub>(GeI<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Fe(CO)<sub>5</sub> [21] unterstützt.

(b) Durch Umsetzung von anionischen Eisen-Silyl-Komplexen [NEt<sub>4</sub>][(CO)<sub>4</sub>Fe-SiClR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>] (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) mit Aluminiumtrichlorid lassen sich die Silylen-verbrückten Eisenkomplexe [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)]<sub>2</sub> systematischer als bei (a) und auch mit zwei unterschiedlichen Substituenten in der Silylen-Brücke darstellen [22].

(c) Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die photochemische oxidative Addition von Diphenylsilan an Eisenpentacarbonyl unter Wasserstoff-Abspaltung [23]. Aus dem so erhaltenen Zweikern-Komplex [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-SiPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> konnte durch thermische CO/PPh<sub>3</sub>-Substitution der bislang einzige bekannte Phosphin-substituierte μ<sub>2</sub>-Silylen-Komplex des Eisens, [(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)Fe(μ-SiPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, erhalten werden [23].

Durch die in dieser Arbeit beschriebene Umsetzung von *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit PMe<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>3</sub> und PBu<sub>3</sub><sup>n</sup> konnte diese Verbindungsklasse um weitere Phosphin-substituierte Derivate erweitert werden. Diese entstehen nicht durch CO-Substitution des Tetracarbonyl-Derivats [(CO)<sub>4</sub>Fe(μ-SiCl<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> [17]. Setzt man diesen Komplex in Toluol mit P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> um, so erfolgt zwar bereits bei Raumtemperatur rasche Reaktion unter Bildung mehrerer Phosphor-haltiger, noch nicht identifizierter Produkte (mehrere Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum), die Bildung von **4e** kann anhand der spektroskopischen Daten aber ausgeschlossen werden.

Für die Entstehung der μ<sub>2</sub>-SiCl<sub>2</sub>-Komplexe müssen mehrere Mechanismen dis-

kutiert werden. Zunächst wurde überprüft, ob die gefundenen Silylen-verbrückten Komplexe Produkte des thermischen Zerfalls der Bissilyl-Komplexe oder intermediär gebildeter Hydrido-Silyl-Komplexe sind. Derartige Reaktionen sind von Bisstannyll-Komplexen bekannt [15,16]. In Kontrollversuchen wurden deshalb Toluol-Lösungen von *mer*-Fe(CO)<sub>3</sub>(PBu<sub>3</sub>)(H)SiCl<sub>3</sub> (**5**) bzw. **2c** [9] 20 h im geschlossenen Schlenkrohr auf 115–120 °C erhitzt. In keinem Fall konnte jedoch im IR- oder <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Hinweise auf das Auftreten von **4e** gefunden werden.

An der Bildung der Komplexe **4** muß also das Phosphin beteiligt sein. Dimerisierung könnte unter Beteiligung der anionischen Komplexe [Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)SiCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> erfolgen. Diese könnten intermediär durch Deprotonierung von Hydrido-Silyl-Komplexen oder auch durch Abspaltung eines SiCl<sub>3</sub>-Liganden durch das basische Phosphin gebildet werden. Deprotonierung von Fe(CO)<sub>4</sub>(H)SiPh<sub>3</sub> durch PMe<sub>3</sub> ist bekannt [24]; daß die Basizität von Phosphinen auch zur Spaltung einer Übergangsmetall-Siliciumbindung führen kann ist durch die Bildung des Silylphosphonium-Salzes [Me<sub>3</sub>SiPMe<sub>3</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] bei der Umsetzung von (CO)<sub>4</sub>CoSiMe<sub>3</sub> mit PMe<sub>3</sub> belegt [25]. Der anionische Komplex [HNet<sub>3</sub>][Fe(CO)<sub>4</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)SiCl<sub>3</sub>] ( $\delta_{(P)}$  in Benzol-*d*<sub>6</sub> 59.1 ppm), der durch Deprotonierung von **5** mit NEt<sub>3</sub> dargestellt wurde, zersetzt sich allerdings bereits bei Raumtemperatur in Lösung langsam zum Biphosphin-Komplex Fe(CO)<sub>4</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Bildung der Komplexe **4** wurde weder bei der Zersetzungs-Reaktion noch bei des anionischen Komplexes mit **2c** oder **5** beobachtet.

Laut <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionsgemische entstehen Spuren von **4e** bei der Umsetzung von **2c** mit Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> oder Fe(CO)<sub>3</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)(H)SiCl<sub>3</sub> in Toluol bei 110 °C. Da bei der Umsetzung von **1d** mit P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> (Gl. 6) unter gleichen Bedingungen **4e** als Hauptprodukt entsteht, können diese Reaktionen nicht für die Bildung von **4e** nach Gl. 6 verantwortlich sein. Es läßt sich allerdings nicht ausschließen, daß das Phosphan enthalogenierend wirkt und so die Bildung der SiCl<sub>2</sub>-verbrückten Komplexe einleitet.

Denkbar wäre schließlich auch das intermediäre Auftreten und die anschließende Dimerisierung von monomeren Silylen-Komplexen (CO)<sub>4</sub>Fe=SiCl<sub>2</sub> oder (CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe=SiCl<sub>2</sub>, die durch die Koordination des Phosphins an die Silylen-Einheit zumindest intermediär stabilisiert werden könnten. Von derartigen, durch THF oder HMPT als Base (B) stabilisierten Silylen-Komplexen, (CO)<sub>4</sub>Fe=SiR<sub>2</sub> · B, [26] wurde allerdings keine Dimerisierung berichtet.

Durch die geschilderten Versuche können zwar eine Reihe denkbarer Intermediate ausgeschlossen werden, ein Bildungs-Mechanismus für die SiCl<sub>2</sub>-verbrückten Zweikern-Komplexe zeichnet sich jedoch nicht ab.

## Zusammenfassung

Die auf den ersten Blick verwirrende Vielfalt an Produkten bei thermischer Umsetzung von Fe(CO)<sub>4</sub>(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Phosphinen hängt in sensibler Weise von der Natur der Substituenten am Silicium sowie vom sterischen und elektronischen Charakter des zugegebenen Phosphins ab.

Fe(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1d**) reagiert mit basischen Phosphinen wie PMe<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>3</sub> oder P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> in siedendem Toluol zu den Phosphin-substituierten  $\mu$ -<sub>2</sub>-Silylen-Komplexen **4**. Mit den schwächeren Donoren PMePh<sub>2</sub> und PPh<sub>3</sub> werden die meridionalen, Phosphin-substituierten Bissilyl-Komplexe Fe(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gebildet.

Bei Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{Me})_2$  (**1a**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PPh}_3$  entstehen ebenfalls die Phosphin-substituierten Bissilyl-Komplexe (**2a** und **2d**). In geringerem Ausmaß werden auch Fe–Si-Bindungen gespalten, was aber nicht zur Bildung von Disilanen, sondern Disiloxanen oder Hydrido-Silyl-Komplexen führt. Ein völlig analoges Verhalten wurde bereits bei der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  beobachtet [27].

Weitere Erhöhung der Ladungsdichte am Metallzentrum durch Substituenten mit +I-Effekt am Silicium bewirkt eine stärkere Labilisierung der Fe–Si-Bindung. Deshalb werden bei Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiClMe}_2)_2$  (**1b**) und  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)_2$  (**1c**) mit  $\text{PPh}_3$  keine Phosphin-substituierten Bissilyl-Komplexe mehr erhalten. Es erfolgt vielmehr eine leichtere Abspaltung der Silyl-Liganden, sowohl unter Bildung von Disiloxanen als auch von Hydrido-Silyl-Komplexen *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiR}_3$  (**3a,b**). Als CO-haltige Komplex-Verbindungen werden außerdem  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PPh}_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ) erhalten.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse (DuPont Thermal Analyzer) bestimmt. IR-Spektren: Gerät 283 Perkin-Elmer,  $\text{CaF}_2$ -Küvetten.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T60, JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 200 (50.3 MHz).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker FT-WM 90 (36.44 MHz).  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren: JEOL FX 90 Q (35.35 MHz).

#### *Umsetzung von cis- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)_2$ ( $n = 0-2$ ) mit $\text{PPh}_3$*

Eine Lösung von 3 mmol  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n)_2$  ( $n = 2$  (**1a**);  $n = 1$  (**1b**); ( $n = 0$  (**1c**)) in 20 ml Benzol wird mit 1.96 g (7.5 mmol)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Die Ansätze mit **1a** und **1b** werden 3 d im geschlossenen Schlenkrohr auf 80 bzw. 65 °C erhitzt, der Ansatz mit **1c** 3 d bei Raumtemperatur im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Die Reaktionen werden IR-spektroskopisch, die Umsetzung von **1c** auch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Verlauf der Reaktion fällt bei **1a** und **1b** ein hellgelber Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren des Niederschlages werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Vakuum in eine auf –180 °C gekühlte Kühlfalle einkondensiert. In den Kondensaten lassen sich als alleinige Produkte die Disiloxane  $(\text{Cl}_n\text{Me}_{3-n}\text{Si})_2\text{O}$  nachweisen. Diese wurden durch Vergleich der IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit unabhängig dargestellten Proben identifiziert, im Falle von  $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$  auch gaschromatographisch. In keinem Fall konnte ein Hinweis auf ein Disilan gefunden werden.

Durch Extraktion des Rückstandes mit warmem Heptan kann bei der Umsetzung von *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMeCl}_2)_2$  (**1a**) das Hauptprodukt *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiMeCl}_2)_2$  (**2a**) vom schwerlöslichen Nebenprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  abgetrennt werden. Beim Abkühlen des filtrierten Extraktes fällt **2a** (Ausbeute 0.47 g (25%)) teilweise als blaßgelber Feststoff aus, während ebenfalls gebildetes  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$  und überschüssiges  $\text{PPh}_3$  in Lösung bleiben. Schmelzpunkt und spektroskopische Daten sind mit photochemisch dargestelltem **2a** [9] identisch.

Bei der Umsetzung von **1b** und **1c** lassen sich im Rückstand die Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (**3a**) bzw.

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiMe}_3$  (**3b**) im Vergleich mit unabhängig dargestellten Proben [9] identifizieren.

Komplex **3b** wurde nach der in Lit. 9 für andere  $\text{SiR}_3$ -Reste angegebenen Methode neu dargestellt. Ausbeute 50%. Schmp. 36–38°C. Gef.: C, 61.00; H, 5.42.  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FeO}_3\text{PSi}$  (476.4) ber.: C, 60.51; H, 5.29%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2030w, 1981s, 1965vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  60.20.  $^{29}\text{Si}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  30.85 (d,  $J(\text{PFesi})$  8.8 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  212.8 (d, CO,  $J(\text{PFec})$  10 Hz); 8.3 (s,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  -9.2 (d,  $\text{FeH}$ ,  $J(\text{PFeh})$  26 Hz); 0.8 (d,  $\text{SiCH}_3$ ),  $J(\text{PFesiCH})$  1 Hz).

#### Umsetzung von $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$ (**1d**) mit $\text{PPh}_2\text{Me}$

Eine Lösung von 1.31 g (3 mmol) **1d** und 0.6 g (3 mmol)  $\text{PPh}_2\text{Me}$  in 20 ml Toluol wird im geschlossenen Schlenkrohr 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals mit wenig kaltem Petrolether gewaschen, und dann mit siedendem Hexan extrahiert. Beim Abkühlen des Extraktes fällt  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{SiCl}_3)_2$  (**2b**) kristallin aus. Ausbeute 1.37 g (75%). Schmp. 182°C. Elementaranalytische und spektroskopische Daten stimmen mit der auf photochemischem Weg [9] dargestellten Verbindung überein.

#### Umsetzung von $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$ (**1d**) mit $\text{PPhMe}_2$

Eine Lösung von 1.31 g (3 mmol) **1d** und 3 mmol  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in 20 ml Toluol wird im geschlossenen Schlenkrohr 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und die Lösung auf 4–5 ml eingengt. Bei -25°C fällt der Zweikern-Komplex **4a** kristallin aus. Ausbeute 0.75 g (70%). Schmp. 109°C. Gef.: C, 34.64; H, 2.71; Fe, 13.99.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$  (753.5) ber.: C, 35.07; H, 2.94; Fe, 14.78%. Massenspektrum (70 eV) (ausgewählte Fragmente):  $m/e$  726 (0.1,  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ); 642 (0.3,  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ); 586 (0.4,  $[\text{M} - 6\text{CO}]^+$ ); 448 (0.3,  $[\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$ ); 138 (11.1,  $[\text{PMe}_2\text{Ph}]^+$ ); 123 (30.4,  $[\text{PMePh}]^+$ ).

#### Umsetzung von $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$ (**1d**) mit $\text{PMe}_3$

Eine Lösung von 1.75 g (4 mmol) **1d** und 0.41 ml (4 mmol)  $\text{PMe}_3$  (4 mmol) in 15 ml Toluol wird 20 Stunden im geschlossenen Schlenkrohr unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **4d** in mikrokristalliner Form aus. Es wird abfiltriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.21 g; Schmp. 250°C (Zers.). Gef.: C, 21.30; H, 2.71; Fe, 17.20%. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  2099w, 2047m 2028s, 1980s  $\text{cm}^{-1}$ .

Das Filtrat wird auf 4–5 ml eingengt und bei -25°C aufbewahrt. Nach 24 Stunden wird von ausgefallenem **4b** abdekantiert. Komplex **4b** wird getrocknet und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether bei 0°C umkristallisiert. Ausbeute 0.38 g (30%). Schmp. 132–134°C. Gef.: C, 23.29; H, 3.05.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}_2$  (629.90) ber.: C, 22.86; H, 2.88%. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  2053w, 2031s, 1994vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.48 (d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PCH})$  10 Hz). Massenspektrum (70 eV) (ausgewählte Fragmente):  $m/e$  630 (0.3,  $\text{M}^+$ ); 602 (8.5,  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ); 574 (1.9,  $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ ); 546 (4.0,  $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ ); 518 (22.6,  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ); 490 (5.7,  $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ ); 462 (21.3,  $[\text{M} - 6\text{CO}]^+$ ); 554 (0.8,  $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$ ); 526 (0.5,  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - \text{CO}]^+$ ); 498 (0.8,  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - 2\text{CO}]^+$ ); 470 (2.4,  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - 3\text{CO}]^+$ ); 442 (0.8,  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - 4\text{CO}]^+$ ); 414 (1.4,  $[\text{M} - \text{PMe}_3 - 5\text{CO}]^+$ ); 386 (1.6,  $[\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2(\text{PMe}_3)]^+$ ).

Aus der Mutterlösung läßt sich **4c** nach vollständigem Abziehen des restlichen Toluols und Extraktion des Rückstandes mit heißem Hexan in der Kälte aus der Extraktionslösung auskristallisieren. Ausbeute 0.29 g (25%). Schmp. 94 °C. Gef.: C, 20.39; H, 1.86.  $C_{10}H_9Cl_4Fe_2O_7PSi_2$  (581.83) ber.: C, 20.64; H, 1.56%. IR (Cyclohexan):  $\nu(\text{CO})$  2096w, 2053m, 2021s, 1992s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  4.12 ppm.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.50 (d,  $\text{PCH}_3$ ,  $J(\text{PCH})$  10 Hz). Massenspektrum (70 eV) (ausgewählte Fragmente):  $m/e$  582 (0.04,  $M^+$ ); 554 (2.8,  $[M - \text{CO}]^+$ ); 526 (1.5,  $[M - 2\text{CO}]^+$ ); 498 (2.0,  $[M - 3\text{CO}]^+$ ); 470 (4.3,  $[M - 4\text{CO}]^+$ ); 442 (2.6,  $[M - 5\text{CO}]^+$ ); 414 (4.5,  $[M - 6\text{CO}]^+$ ); 386 (4.6,  $[M - 7\text{CO}]^+$ ); 160 (100.0,  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{PMe}_3]^+$ ).

#### Umsetzung von *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)_2$ (**1d**) mit $\text{P}^n\text{Bu}_3$

Eine Lösung von 1.75 g (4 mmol) **1d** und 0.81 g  $\text{P}^n\text{Bu}_3$  in 15 ml Toluol wird 20 Stunden im geschlossenen Schlenkrohr auf 110 °C erhitzt (das Einhalten dieser Reaktionsbedingungen ist sehr wichtig, da sonst einkernige Produkte entstehen). Nach Abfiltrieren geringer Mengen eines unlöslichen Niederschlags wird die Lösung auf 5 ml eingengt. Bei -20 °C fallen blaßgelbe Kristalle des Zweikern-Komplexes **4e** aus. Diese werden abgetrennt und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 0.82 g (50%). Schmp. 198 °C. Gef.: C, 40.51; H, 6.33.  $C_{30}H_{54}Cl_4Fe_2O_6P_2Si_2$  (882.4) ber.: C, 40.84; H, 6.17%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2052w, 2027s, 1991vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  26.35 ppm.  $^{29}\text{Si}$ -NMR (Aceton- $d_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 101.2 ppm.

Die verbliebene Mutterlösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt und mit heißem Heptan extrahiert. Nach Einengen und Abkühlen des Extraktes fällt der Bissilyl-Komplex **2c** kristallin aus. Ausbeute 0.37g (15%). Schmelzpunkt, elementaranalytische und spektroskopische Daten sind identisch mit denen einer unabhängigen dargestellten [9] Vergleichsprobe.

#### Umsetzung von *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiMeCl}_2)_2$ (**1a**) mit $\text{PMe}_2\text{Ph}$

Eine Lösung von 0.71 g (1.8 mmol) **1a** und 0.24 g (1.8 mmol)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in 15 ml Toluol wird im geschlossenen Schlenkrohr 5 d auf 110 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird spektroskopisch verfolgt. Aus der orange-gelben Reaktionslösung fällt ein unlöslicher, heller Niederschlag aus, der verworfen wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand zweimal aus heißem Heptan umkristallisiert. In der Kälte fällt der Bissilyl-Komplex **2d** kristallin aus. Schmelzpunkt und spektroskopische Daten sind identisch mit der auf photochemischen Wege [9] dargestellten Verbindung. Ausbeute 0.45 g (50%).

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Dr. W. Buchner für NMR-Untersuchungen.

#### Literatur

- 1 Ch. Müller und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 405 (1991) C1.
- 2 W. Jetz und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 10 (1971) 4.

- 3 A.J. Blakeney, D.L. Johnson, P.W. Donovan und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4415.
- 4 R.K. Pomeroy und K.S. Wijesekera, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3729.
- 5 R. Krentz und R.K. Pomeroy, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2976.
- 6 L. Vancea, M.J. Bennett, C.E. Johnes, R.A. Smith und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 897.
- 7 L. Vancea, R.K. Pomeroy und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1047.
- 8 R.V. Parish und B.F. Riley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 482.
- 9 M. Knorr und U. Schubert, *Transition Met. Chem.*, 11 (1986) 268.
- 10 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 979, 2835.
- 11 W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304.
- 12 A.J. Blakeney und J.A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 303.
- 13 C.S. Cundy, M.F. Lappert und C.K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 427.
- 14 W.M. Ingle, G. Preti und A.G. McDiarmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 497.
- 15 R.B. King und F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3833. J.D. Cotton, S.A.R. Knox, I. Paul und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 264.
- 16 M. Knorr, H. Piana, S. Gilbert und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 327.
- 17 W. Jetz und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2773.
- 18 G. Schmid und H.J. Balk, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 257.
- 19 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 20 F. Glockling und R.E. Houston, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C31.
- 21 R. Kummer und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1208.
- 22 G. Schmid und E. Welz, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 929.
- 23 R.J.P. Corriu und J.J.E. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 278; F.H. Carré und J.J.E. Moreau, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3099.
- 24 G. Bellachioma, G. Cardaci, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 519.
- 25 R. Hazeldine, A.P. Mather und R.V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1980) 923.
- 26 C. Zybill und G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 683; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 669; C. Zybill, D.L. Wilkinson; C. Leis und G. Müller, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 206; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 203.
- 27 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.