

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 173–192
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22396

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XLII *. Einfluß des Phosphan-Liganden auf Bildung, Struktur und Stabilität der Hetero-Zweikernkomplexe $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ML}_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Hg}$)

Georg Reinhard, Brigitte Hirle und Ulrich Schubert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. September 1991)

Abstract

The anionic silyl complexes $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]$ ($\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$; $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$, SiMe_3 ; $\text{PR}'_3 = \text{P}^n\text{Bu}_3$; $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$; $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_2\text{H}$; $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$, SiMePh_2 , SiMe_2Ph) were prepared by deprotonation of the corresponding hydrido silyl complexes. They react with CH_3I or Me_3SnCl to give *mer*- $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ER}_3$ ($\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$ and PPh_2H ; $\text{ER}_3 = \text{CH}_3$, SnMe_3), while with metal complex halides $\text{X}-\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{AuPR}_3$, AgPPh_2Tol , CuPR_3 Cudppe, HgPh) the hetero-binuclear complexes *mer*- $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ML}_n$ are obtained, which contain unbridged metal-metal bonds. Upon reaction of $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]^-$ with HgBr_2 in THF the trinuclear complexes [*fac*- $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}$] $_2\text{Hg}$ are obtained, from which the binuclear complexes *mer*- $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{HgX}$ are formed in toluene with a second equivalent of HgX_2 . X-Ray structure analyses of the octahedral complexes *mer*- $(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}-\text{AuPPh}_2\text{Tol}$ ($\text{Fe}-\text{Au}$ 252.7(3) pm), *mer*- $(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}-\text{AgPh}_2\text{Tol}$ ($\text{Fe}-\text{Ag}$ 258.1(1) pm) and *mer*- $(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}-\text{HgBr}$ ($\text{Fe}-\text{Hg}$ 251.5(3) pm) show that the Fe-metal bond is *cis* to both the PMe_3 and the SiMePh_2 ligand. The comparison of the Fe-Si, Fe-P and Fe-M bond distances indicates that the polarity of the Fe-M bond increases from $\text{M} = \text{Hg}$ and $\text{M} = \text{Au}$ to $\text{M} = \text{Ag}$. The Fe-Hg compound is loosely dimerized via unsymmetrical Br bridges ($\text{Hg}-\text{Br}$ 253.5(3) and 306.3(1) pm).

Zusammenfassung

Die anionischen Silyl-Komplexe $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]$ ($\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$; $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$, SiMe_3 ; $\text{PR}'_3 = \text{P}^n\text{Bu}_3$; $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$; $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_2\text{H}$; $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$, SiMePh_2 , SiMe_2Ph) wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexe dargestellt. Sie reagieren mit CH_3I oder Me_3SnCl zu den Komplexen *mer*- $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ER}_3$ ($\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$ und PPh_2H ; $\text{ER}_3 = \text{CH}_3$, SnMe_3), mit Metallkomplex-Halogeniden $\text{X}-\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{AuPR}_3$, AgPPh_2Tol , CuPR_3 Cudppe, HgPh)

Correspondence to: Dr. U. Schubert, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg, Deutschland.

* XLI. Mitteilung siehe Lit. 1.

zu den Hetero-Zweikernkomplexen $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P}(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}\text{-ML}_n$ mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen. Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]^-$ mit HgBr_2 in THF ergibt die Dreikern-Komplexe $[\text{fac}\text{-}(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P}(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe})_2\text{Hg}$, aus denen in Toluol mit einem zweiten Äquivalent HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) die Zweikern-Komplexen $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P}(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}\text{-HgX}$ entstehen. Die Röntgenstrukturanalysen der oktaedrischen Komplexe $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P}(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}\text{-AuPPh}_2\text{Tol}$ ($\text{Fe}\text{-Au}$ 252.7(3) pm), $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P}(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}\text{-AgPh}_2\text{Tol}$ ($\text{Fe}\text{-Ag}$ 258.1(1) pm) und $mer\text{-}(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P}(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}\text{-HgBr}$ ($\text{Fe}\text{-Hg}$ 251.5(3) pm) beweisen, daß die Fe-Metall-Bindung *cis* sowohl zum PMe_3 - als auch zum SiMePh_2 -Liganden ist. Ein Vergleich der Fe-Si-, Fe-P- und Fe-M-Abstände zeigt, daß die Polarität der Fe-M-Bindung von $\text{M} = \text{Hg}$ über $\text{M} = \text{Au}$ zu $\text{M} = \text{Ag}$ zunimmt. Die Fe-Hg-Verbindung ist über unsymmetrische Br-Brücken ($\text{Hg}\text{-Br}$ 253.5(3) und 306.3(1) pm) locker dimerisiert.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß die anionischen Silyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiR}_3]^-$ und $[\text{MeCpMn}(\text{CO})_2\text{SiR}_3]^-$ mit bestimmten Metallkomplex-Halogeniden zu Silyl-substituierten Zwei- und Mehrkern-Komplexen mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen umgesetzt werden können [2,3]. Diese Untersuchungen wurden von Braunstein *et al.* auf Komplexe mit verbrückenden Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden ausgedehnt [4]. Da Metall-Silicium-Bindungen relativ leicht zu spalten sind, sind derartige Komplexe zum schrittweisen Aufbau höherkerniger Komplexe von präparativem Interesse. Die bisher dargestellten Komplexe $(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P}(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}\text{-ML}_n$ haben ausnahmslos *mer*-Konfiguration, d.h. beide sperrigen Liganden SiR_3 und PPh_3 sind *cis* zur neu gebildeten Eisen-Metall-Bindung. Da $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SiR}_3]^-$ gegenüber Metallkomplex-Halogeniden zu wenig reaktiv ist, ist aber die Anwesenheit eines Phosphan-Liganden aus elektronischen Gründen erforderlich.

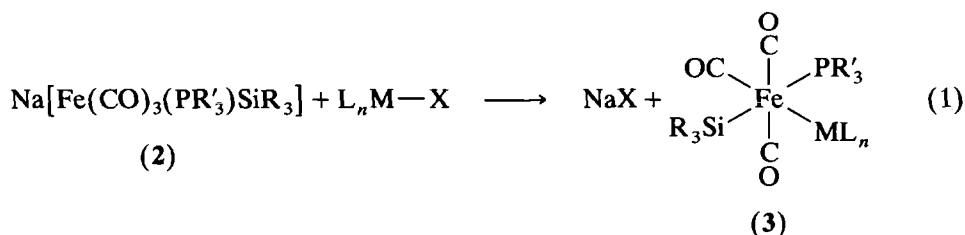
Wir berichten in dieser Arbeit über entsprechende Reaktionen von Komplexen $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]^-$ mit anderen Phosphan-Liganden als PPh_3 . Durch Verwendung von PMe_3 , P^nBu_3 und PPhPh_2 sollte der sterische und elektronische Einfluß des Phosphan-Liganden auf die Umsetzung mit Metallkomplex-Halogeniden untersucht werden. An Komplexen $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{SiCl}_3)_2$ wurde z.B. gefunden, daß die Art des Phosphan-Liganden auch einen wichtigen Einfluß auf die Stereochemie der Komplexe haben kann; während die Komplexe in der Regel *meridionale* Anordnung der drei CO-Liganden haben, ändert sich die Geometrie für $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ nach *facial* [5]. PPhPh_2 ist wie PMe_3 ein sterisch weniger anspruchsvoller Ligand als PPh_3 , doch könnte die Anwesenheit einer PH-Funktion im Edukt-Komplex zu zusätzlichen Reaktionen führen.

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P}(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}\text{-ML}_n$

Die Hydrido-Silyl-Komplexe $mer\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)(\text{H})\text{SiR}_3$ (**1a**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$; **1b**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$) und $mer\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{P}^n\text{Bu}_3)(\text{H})\text{SiMePh}_2$ (**1c**) werden durch photochemische Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}^n\text{Bu}_3$ mit HSiR_3 synthetisiert (vgl. Lit. 5). Diese Methode ist für die Darstellung der PPh_2H -substituierten Komplexe nicht geeignet, da sich wegen der reaktiven PH-Funktion viele Nebenprodukte bilden. Die Komplexe $mer\text{-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{H})(\text{H})\text{SiR}_3$ (**1d**: $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$; **1e**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$; **1f**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$) werden daher besser durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})\text{SiR}_3$ mit PPh_2H dargestellt.

Trotz der, verglichen mit $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{SiR}_3$, höheren Elektronendichte am Eisen-Atom in **1a–c** und trotz der PH-Funktion in **1d–f** lassen sich die Hydrido-Komplexe **1a–f** durch NaH oder KH in THF problemlos deprotonieren. THF-Lösungen der dabei erhaltenen anionischen Komplexe $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]$ (**2a–f**) zeigen im IR-Spektrum wegen der Bildung von Kontakt-Ionenpaaren zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden. Durch Zusatz von 18-Krone-6 zum Kalium-Salz von **2a** erhält man das ungestörte Spektrum eines trigonal-bipyramidalen Komplexes mit c_{3v} -Symmetrie. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande (1823 cm^{-1}) liegt erwartungsgemäß bei tieferer Wellenzahl als die des elektronenärmeren PPh_3 -substituierten Komplexes $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]$ (1831 cm^{-1}) [2].

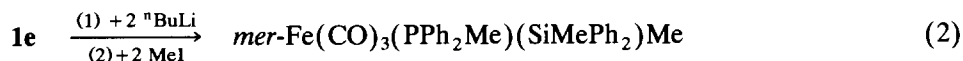
Cyclovoltammetrische Messungen von **2a** in THF ($E_{1/2} = -0.32 \text{ V}$) oder Acetonitril (-0.29 V) zeigen, daß die Redox-Eigenschaften des PMe_3 -substituierten anionischen Silyl-Komplexes dem des PPh_3 -substituierten Komplexes $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]$ ($E_{1/2} = -0.27 \text{ V}$ in THF) [6] ähnlich sind. **2e** wird irreversibel oxidiert.



	PR' ₃	SiR ₃		L _n M	X	PR' ₃	SiR ₃
2a	PMe ₃	SiMePh ₂	3a	CH ₃	I	PMe ₃	SiMePh ₂
2b	PMe ₃	SiMe ₃	3b	CH ₃	I	PPh ₂ H	SiMePh ₂
2c	P ⁿ Bu ₃	SiMePh ₂	3c	SnMe ₃	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
2d	PPh ₂ H	SiPh ₃	3d	SnMe ₃	Cl	PPh ₂ H	SiMePh ₂
2e	PPh ₂ H	SiMePh ₂	3e	AuPPh ₃	Cl	PMe ₃	SiMe ₃
2f	PPh ₂ H	SiMe ₂ Ph	3f	AuPPh ₂ Tol	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
			3g	AuP(<i>p</i> -C ₆ H ₅ OMe) ₃	Cl	PPh ₂ H	SiMe ₂ Ph
			3h	AgPPh ₂ Tol	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
			3i	CuPPh ₂ Tol	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
			3j	CuPPh ₃	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
			3k	Cudppe	Cl	PMe ₃	SiMePh ₂
			3l	CuPPh ₂ Tol	Cl	PPh ₂ H	SiMePh ₂
			3m	Cudppe	Cl	PPh ₂ H	SiMePh ₂
			3n	HgPh	Br	PMe ₃	SiMePh ₂
			3o	CuPPh ₂ Tol	Cl	PPh ₃	SiMePh ₂
			3p	Cudppe	Cl	PPh ₃	SiMePh ₂

Um die Reaktivität der PMe_3 - bzw. PPh_2H -substituierten Komplexe mit der der bereits untersuchten PPh_3 -Derivate zu vergleichen, wurde zunächst **2a** und **2c** mit CH_3I oder $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in THF umgesetzt (Gl. 1). Beide Reaktionen sind nach 10–15 min beendet. Für vollständige Umsetzung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]$ mit CH_3I sind dagegen mehrere Stunden erforderlich; durch die Liganden PMe_3 bzw. PPh_2H wird also die Reaktivität der anionischen Komplexe erhöht. Komplex **3c** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal für die CO-Liganden, ist also im Gegensatz zum PPh_3 -Derivat [2b] und zum PPh_2H -Derivat **3b** dynamisch.

Als Nebenprodukt (ca. 5%) bei der Darstellung von **3b** kann ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch der zusätzlich am Phosphor-Atom methylierte Komplex *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{SiMePh}_2)\text{Me}$ nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß **1e** nicht nur am Metall deprotoniert werden kann, sondern der resultierende anionische Komplex **2e** zusätzlich noch am Phosphoratom. Setzt man **1e** nicht mit NaH oder KH, sondern mit einer doppelten Menge an *n*-Butyllithium um, dann beobachtet man IR-spektroskopisch das Auftreten einer neuen anionischen Spezies, deren Reaktion mit MeI den Komplex *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{Me})(\text{SiMePh}_2)\text{Me}$ in guten Ausbeuten ergibt (Gl. 2). Laut IR-Spektrum verläuft die doppelte Deprotonierung zwar nicht vollständig (nach der Reaktion ist noch eine schwache $\nu(\text{PH})$ -Bande zu erkennen), doch zeigt die Reaktion, daß die PH-Funktion in den PPh_2H -substituierten Komplexen für präparative Zwecke genutzt werden kann.



Durch Umsetzung von **2a–c,e,f** mit $(\text{R}_3\text{P})\text{AuCl}$, $(\text{Ph}_2\text{TolP})\text{AgCl}$ (Tol = *p*-Tolyl), $(\text{R}_3\text{P})\text{CuCl}$, $(\text{dppe})\text{CuCl}$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) oder PhHgBr können die Zweikern-Komplexe **3e–3n** in sehr hohen Ausbeuten dargestellt werden (Gl. 1). Dagegen bildet sich bei der Umsetzung von **2a** mit ZnCl_2 , ZnI_2 oder SnBr_2 in THF bei Raumtemperatur sofort und quantitativ **1a** zurück. Mit PtCl_2 , PdCl_2 oder $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{3-Picolin})_2$ reagiert **2a** nicht. IR-spektroskopisch beobachtet man bei längerem Stehen der Lösungen nur die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 1, 2$) sowie teilweise von **1a**. Die Rückbildung von **1a** läßt sich durch Elektronen-Transfer Reaktionen erklären. Dies wurde an anderer Stelle ausführlich diskutiert [7].

Die Stereochemie der PMe_3 - und PPh_2H -substituierten Derivate **3a–n** ist wie die der entsprechenden PPh_3 -Komplexe [2b] *meridional*, mit der neu eingetretenen Gruppe *cis* sowohl zum Phosphan- als auch Silyl-Liganden. Die NMR-Spektren sind ebenfalls im Einklang mit einer *trans*-Anordnung von SiR_3 und PR'_3 . Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der PMe_3 -Derivate sind überraschenderweise gegenüber denen der PPh_3 -Derivate [8*] nicht signifikant, die der PPh_2H -Derivate leicht nach höheren Wellenzahlen verschoben. Kleinere Unterschiede im Intensitäts-Verhältnis der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3e–m** verglichen mit **5a–c** lassen sich durch schwache Wechselwirkungen der CO-Liganden am Eisen-Atom mit Cu, Ag oder Au erklären (siehe Röntgenstrukturanalysen), die zu einer leichten Abweichung von einer ideal *meridionalen* Anordnung der drei CO-Liganden führt. In der Serie der Komplexe $(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe-M-PPh}_2\text{Tol}$ verschieben sich die $\nu(\text{CO})$ -Banden von M = Au über Ag zu Cu zu niedrigeren Wellenzahlen, entsprechend einer Zunahme der Polarität der Fe–M-Bindung von Au zu Cu.

Während sich der Bau der Komplexe **3e–h,n** also von dem entsprechender Ph_3P -substituierter Komplexe nicht wesentlich unterscheidet, ist die Stabilität der PMe_3 -substituierten Derivate wegen des kleineren Raumbedarfs und der größeren Basizität dieses Liganden deutlich höher. Die PPh_2H -Derivate unterscheiden sich in ihrer Stabilität nicht von ihren PPh_3 -Analoga. Die P–H-Funktion erweist sich

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

gegenüber den in dieser Arbeit eingesetzten Metallkomplexen als inert, bildet aber, wie die Umsetzung von **1e** mit zwei Äquivalenten Butyllithium (Gl. 2) zeigt, ein präparatives Potential für Umsetzungen mit den hier neu dargestellten Zweikern-Komplexen.

Mit den anionischen Silyl-Komplexen **2a** und **2e** konnten erstmals stabile Komplexe mit unverbrückter Fe–Cu–Bindung mit einem $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{P})(\text{R}'_3\text{Si})\text{Fe}$ -Fragment und gleichzeitig erstmals stabile Komplexe dieser Art, in denen das koordinierte Metallkomplex-Fragment eine höhere Koordinationszahl als zwei hat, dargestellt werden. Da wir entsprechende Umsetzungen mit den PPh_3 -substituierten Derivaten bisher noch nicht durchgeführt hatten, wurden sie in dieser Arbeit nachgeholt. Durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]^-$ [**2b**] mit $(\text{dppe})\text{CuCl}$ bzw. $\text{Ph}_2\text{TolCuCl}$ konnten die Komplexe **3o,p** dargestellt werden; die Art des Phosphin-Liganden wirkt sich also auch bei der Kombination der Metalle Eisen und Kupfer nicht entscheidend auf die Darstellbarkeit derartiger Komplexe aus.

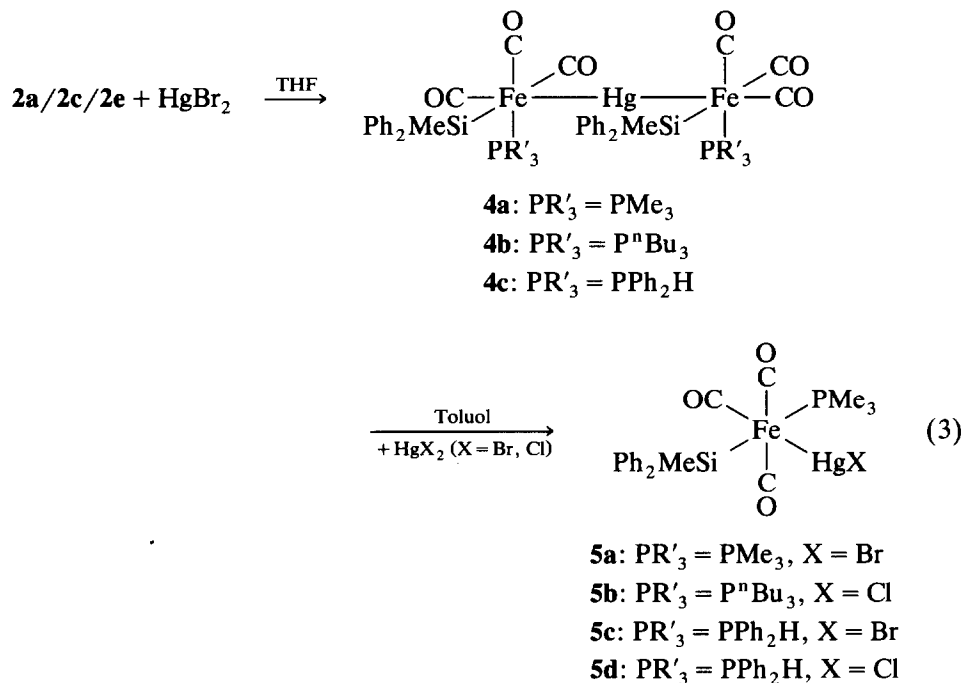
THF-Lösungen der Komplexe **3f**, **3h** und **3i** reagieren weder mit einem Überschuß an MeI noch mit dppe. Setzt man sie jedoch gleichzeitig mit einer äquimolaren Menge dppe und einem 5–6-fachen Überschuß an MeI um, bildet sich nach Zugabe von MeI in allen drei Fällen quantitativ **3a**. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch unbekannt; eine Aktivierung von MeI durch das Phosphin scheint jedoch nicht verantwortlich zu sein, da $[\text{MePh}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Me}]^{2+}2\text{I}^-$ nicht mit **3f,h,i** reagiert.

Bei der Umsetzung des PPh_3 -substituierten Derivates $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]^-$ mit HgBr_2 bzw. HgCl_2 in THF entsteht je nach Verhältnis der Reaktanden (1/1 bzw. 2/1) entweder der Zweikern-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SiMePh}_2)\text{HgBr}]$ oder der Dreikern-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]_2\text{Hg}$ [**2**]. Letzterer kann auch aus dem Zweikern-Komplex durch Zugabe eines Äquivalentes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]^-$ dargestellt werden. Im Unterschied dazu entstehen bei der Umsetzung von **2a**, **2c** oder **2e** mit HgBr_2 (Gl. 2) in THF, unabhängig davon ob **2** und HgBr_2 im Verhältnis 2/1 oder 1/1 umgesetzt werden, immer die Dreikern-Komplexe **4**. Bei der 1:1-Umsetzung von **2e** mit HgBr_2 ist **4c** allerdings zu Beginn der Reaktion spektroskopisch zu beobachten. Dieser Komplex setzt sich mit überschüssigem HgBr_2 innerhalb von 2 h weiter um, dabei entstehen in gleichen Anteilen **5c** und eine schwerlösliche Verbindung. Letztere kann auch durch gezielte Umsetzung von **5d** mit HgCl_2 gezielt dargestellt werden. Diese nur in CH_2Cl_2 etwas lösliche Verbindung besitzt laut IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum noch ein *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ -Fragment, im ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch keine Silylgruppe mehr zu beobachten. Laut Elementaranalyse könnte diese Verbindung — in Übereinstimmung mit entsprechenden Ergebnissen bei $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2]_2\text{Hg}$ [**2a**] — die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{Hg}]_n$ haben.

Die Dreikern-Komplexe **4a,b** zersetzen sich mit einem Überschuß HgBr_2 in THF unter Abscheidung von elementarem Hg, ohne daß dabei **5a,b** entsteht. Die Zweikernkomplexe **5** können aber, wie auch das entsprechende PPh_3 -Derivat, durch Umsetzung von **4a–c** mit einem Äquivalent an HgBr_2 oder HgCl_2 in Toluol dargestellt werden.

Interessanterweise ändert sich bei Reaktion nach Gl. 3 auch die Stereochemie der Fe–Hg-Komplexe: **4** sind die bisher einzigen mehrkernigen Komplexe mit einem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3$ -Fragment, bei denen eine *faciale* Geometrie am

Eisen-Atom sicher nachzuweisen ist [9*]. Diese Geometrie findet sich bei den entsprechenden Zweikern-Komplexen **5** nicht wieder, die vielmehr die "normale" *meridionale* Anordnung der CO-Liganden haben. Die Ursache für diesen Wechsel in der Koordinationsgeometrie ist noch unbekannt, es dürften aber keine sterischen Einflüsse sein, da dieser Effekt nicht nur beim PPh₂H- und PMe₃-Derivat, sondern auch beim sterisch anspruchsvolleren PⁿBu₃-Derivat auftritt. Weiteren Untersuchungen muß vor allem auch die Frage vorbehalten bleiben, ob auch *facial* konfigurierte Zweikern-Komplexe des Typs L_nM-Fe(CO)₃(PMe₃)SiR₃ zugänglich sind.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einfluß des Phosphan-Liganden auf die Umsetzung der anionischen Komplexe [Fe(CO)₃(PR'₃)SiR₃]⁻ mit Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden gering ist. Die Stabilität der resultierenden Zweikern-Komplexe mit unverbrückten Fe-Metall-Bindungen dürfte dabei in erster Linie davon beeinflußt sein, daß der Silyl- und Phosphan-Ligand *cis*-ständig zur Metall-Metall-Bindung sind, und erst in zweiter Linie von der *Art* der beiden Liganden.

Röntgenstrukturanalysen der Komplexe *mer*-(CO)₃(Me₃P)(MePh₂Si)Fe-ML_n [ML_n = AuPh₂Tol (**3f**), AgPh₂Tol (**3h**), HgBr (**5a**)]

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **3f**, **3h** und **5a** ist in den Figuren 1-4 und Tabellen 1-4 wiedergegeben. In allen drei Komplexen ist das Eisen-Atom oktaedrisch koordiniert, mit *meridional* angeordneten CO-Liganden. Die Fe-Metall-Bindung nimmt jeweils die Koordinationsstelle *cis* sowohl zum PMe₃- als auch zum SiMePh₂-Liganden ein. Diese Geometrie wurde bei *mer*-

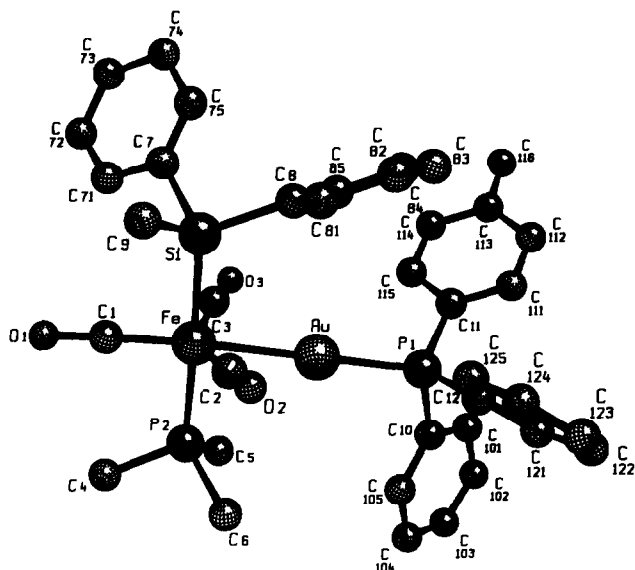


Fig. 1. Ansicht von **3f**. Die Wasserstoff-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

$(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Fe}-\text{AuPPh}_3$ [**2b**] und einer Reihe von verwandten Komplexen mit verbrückendem dppm-Liganden und verschiedenen Fe-M-Kombinationen [4] bisher immer gefunden. In allen drei Komplexen (**3f**, **3h** und **5a**)

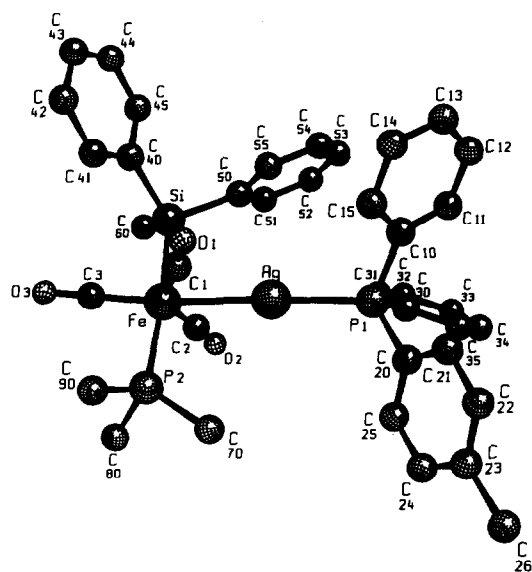


Fig. 2. Ansicht von **3h**. Die Wasserstoff-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

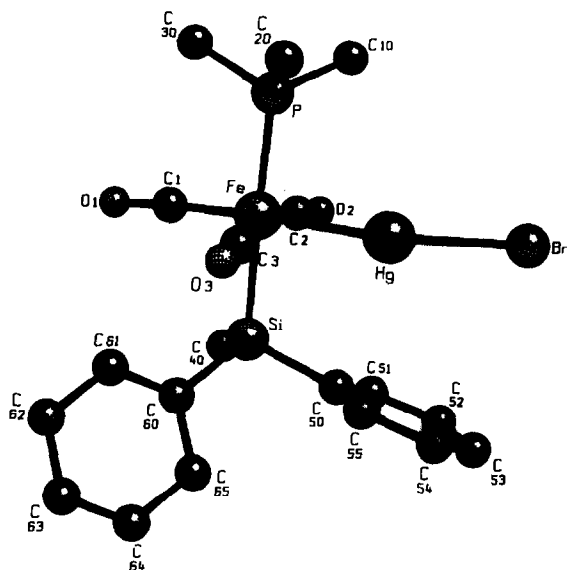


Fig. 3. Ansicht einer Monomer-Einheit von **5a**. Die Wasserstoff-Atome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeichnet.

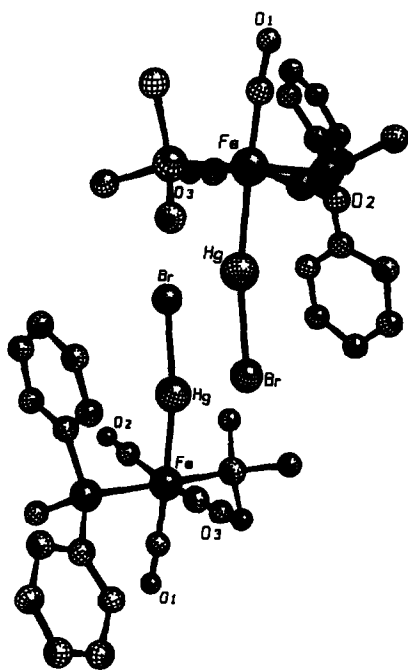


Fig. 4. Assoziation zweier Monomer-Einheiten von **3f** (x, y, z und $-x, y, -z$).

Tabelle 1

Atomkoordinaten von **3f**

Atom	x	y	z	B
Au	0.1937(1)	0.17938(8)	0.54890(5)	3.81(2)
Fe	0.0916(3)	0.1615(3)	0.6509(1)	3.3(1)
P1	0.2802(6)	0.1932(5)	0.4553(3)	3.6(2)
P2	0.1343(8)	0.0269(5)	0.6399(3)	3.9(2)
Si	0.0525(7)	0.3016(6)	0.6670(3)	3.9(2)
O1	-0.012(2)	0.133(1)	0.7706(8)	9.7(8)
O2	0.348(2)	0.215(1)	0.6767(8)	7.6(7)
O3	-0.113(2)	0.172(1)	0.5578(6)	3.8(4)
C1	0.029(3)	0.147(2)	0.722(1)	5.3(8)
C2	0.247(2)	0.190(2)	0.663(1)	4.3(7)
C3	-0.043(2)	0.167(2)	0.5944(9)	2.5(5)
C4	0.083(3)	-0.041(2)	0.698(1)	5.4(8)
C5	0.073(3)	-0.025(2)	0.574(1)	4.8(8)
C6	0.306(2)	0.002(2)	0.637(1)	4.2(8)
C7	-0.130(2)	0.335(2)	0.667(1)	3.7(7)
C8	0.130(3)	0.377(2)	0.612(1)	3.5(7)
C9	0.104(3)	0.334(2)	0.743(1)	7.6(9)
C10	0.301(2)	0.093(1)	0.4181(9)	2.7(6)
C11	0.194(3)	0.258(1)	0.407(1)	2.9(7)
C12	0.445(3)	0.226(2)	0.462(1)	4.0(7)
C71	-0.217(3)	0.283(2)	0.693(1)	6.9(9)
C72	-0.349(3)	0.303(2)	0.694(1)	6.9(9)
C73	-0.377(3)	0.382(2)	0.675(1)	7(1)
C74	-0.292(3)	0.438(2)	0.647(1)	6.3(9)
C75	-0.163(3)	0.409(2)	0.645(1)	4.5(7)
C81	0.240(3)	0.414(2)	0.628(1)	6.7(9)
C82	0.293(3)	0.469(2)	0.584(1)	8(1)
C83	0.248(3)	0.469(2)	0.526(1)	8(1)
C84	0.138(3)	0.431(2)	0.508(1)	6.3(9)
C85	0.093(3)	0.380(2)	0.552(1)	5.1(8)
C101	0.276(3)	0.086(2)	0.355(1)	4.5(7)
C102	0.301(3)	0.012(2)	0.328(1)	5.5(8)
C103	0.334(3)	-0.054(2)	0.359(1)	4.3(7)
C104	0.356(3)	-0.056(2)	0.418(1)	6.4(9)
C105	0.338(3)	0.024(2)	0.447(1)	5.8(8)
C111	0.249(2)	0.307(2)	0.367(1)	4.2(7)
C112	0.180(3)	0.358(2)	0.329(1)	4.1(7)
C113	0.043(3)	0.355(2)	0.330(1)	4.7(8)
C114	-0.008(3)	0.306(2)	0.373(1)	6.0(8)
C115	0.062(3)	0.254(2)	0.408(1)	8(1)
C116	-0.037(4)	0.402(2)	0.295(1)	8(1)
C121	0.535(3)	0.213(2)	0.420(1)	7.0(9)
C122	0.657(3)	0.247(2)	0.423(1)	8(1)
C123	0.697(3)	0.290(2)	0.473(1)	8(1)
C124	0.616(3)	0.303(2)	0.515(1)	7.8(9)
C125	0.487(4)	0.276(2)	0.508(1)	8(1)

beobachtet man eine mehr oder weniger starke Abweichung von einer ideal *meridionalen* Anordnung der drei CO-Liganden: der Winkel zwischen den zueinander *trans*-ständigen CO-Liganden ist $< 180^\circ$, die Liganden sind zum benachbarten Metall-Atom hin verbogen. Dieser Effekt ist besonders von CO-halti-

Tabelle 2

Atomkoordinaten von 3h

Atom	x	y	z	B
Ag	0.13781(8)	0.14562(6)	0.25025(6)	5.21(2)
Fe	0.0718(1)	0.35861(9)	0.20586(8)	3.60(3)
P1	0.1813(2)	-0.0517(2)	0.2966(2)	4.28(7)
P2	-0.1208(2)	0.3663(2)	0.1814(2)	5.02(7)
Si	0.2719(2)	0.3712(2)	0.2247(2)	4.14(7)
O1	-0.0031(7)	0.2917(5)	0.3965(4)	7.0(2)
O2	0.2121(7)	0.2773(6)	0.0485(4)	7.2(2)
O3	0.0253(7)	0.5985(5)	0.1605(5)	7.9(2)
C1	0.0313(8)	0.3149(7)	0.3187(6)	4.3(2)
C2	0.1548(8)	0.3069(7)	0.1142(6)	4.3(2)
C3	0.0444(8)	0.5035(7)	0.1785(6)	5.3(3)
C10	0.2386(8)	-0.0970(6)	0.4019(6)	3.8(2)
C11	0.3408(9)	-0.1852(7)	0.4172(6)	5.2(3)
C12	0.3836(9)	-0.2160(8)	0.4966(6)	5.7(3)
C13	0.3268(9)	-0.1594(8)	0.5604(7)	6.7(3)
C14	0.2244(9)	-0.0698(8)	0.5467(7)	6.3(3)
C15	0.1825(8)	-0.0392(7)	0.4657(6)	5.0(3)
C20	0.0451(8)	-0.1171(7)	0.3148(5)	3.9(2)
C21	0.0045(9)	-0.1822(7)	0.3943(6)	5.0(3)
C22	-0.0981(9)	-0.2318(8)	0.4012(7)	5.8(3)
C23	-0.1551(8)	-0.2194(7)	0.3295(6)	5.3(3)
C24	-0.1172(9)	-0.1510(8)	0.2525(6)	5.8(3)
C25	-0.0171(9)	-0.1000(8)	0.2451(6)	5.5(3)
C26	-0.263(1)	-0.2787(9)	0.3390(8)	8.1(4)
C30	0.3030(8)	-0.1223(7)	0.2216(6)	4.5(2)
C31	0.393(1)	-0.0670(8)	0.1645(7)	6.5(3)
C32	0.494(1)	-0.124(1)	0.1117(8)	8.6(4)
C33	0.505(1)	-0.233(1)	0.1126(8)	9.7(5)
C34	0.414(1)	-0.2847(9)	0.1668(8)	8.6(4)
C35	0.317(1)	-0.2314(8)	0.2193(7)	6.6(3)
C40	0.2691(8)	0.4404(6)	0.3173(6)	4.0(2)
C41	0.1623(8)	0.4900(7)	0.3682(6)	5.0(3)
C42	0.1663(9)	0.5360(7)	0.4388(6)	5.5(3)
C43	0.286(1)	0.5359(7)	0.4539(6)	6.0(3)
C44	0.3943(9)	0.4890(8)	0.4044(7)	6.5(3)
C45	0.3887(8)	0.4409(7)	0.3371(6)	5.4(3)
C50	0.3864(7)	0.2327(6)	0.2543(6)	4.8(3)
C51	0.4893(9)	0.1900(8)	0.1956(7)	6.8(3)
C52	0.576(1)	0.0921(8)	0.2180(9)	9.0(4)
C53	0.5540(9)	0.0328(8)	0.303(1)	10.1(4)
C54	0.4542(9)	0.0685(8)	0.3632(8)	7.6(3)
C55	0.3703(8)	0.1684(7)	0.3395(7)	5.8(3)
C60	0.3604(9)	0.4494(8)	0.1224(7)	6.2(3)
C70	-0.170(1)	0.2371(9)	0.1973(8)	9.0(4)
C80	-0.154(1)	0.436(1)	0.0731(8)	11.2(4)
C90	-0.251(1)	0.436(1)	0.252(1)	10.5(5)
C100	0.126(1)	0.023(1)	0.000(1)	12.6(5)
C101	0.128(2)	-0.089(1)	0.016(1)	15.3(6)
C102	0.003(1)	0.101(1)	-0.013(1)	12.0(5)

Tabelle 3

Atomkoordinaten von **5a**

Atom	x	y	z	B
Br	0.5924(3)	-0.03299(8)	0.8689(3)	4.19(5)
Fe	0.6474(4)	0.1367(1)	0.8793(4)	3.37(7)
P	0.8697(8)	0.1282(3)	1.0685(9)	5.2(2)
Si	0.4157(7)	0.1431(2)	0.6726(7)	3.3(1)
O1	0.697(2)	0.2331(6)	0.837(2)	5.6(5)
O2	0.787(2)	0.1007(6)	0.651(2)	6.2(5)
O3	0.435(2)	0.1476(6)	1.072(2)	6.0(5)
C1	0.681(2)	0.1949(8)	0.857(3)	3.8(5)
C2	0.733(3)	0.1149(7)	0.738(3)	4.3(6)
C3	0.513(3)	0.1425(8)	0.992(3)	4.3(6)
C10	0.999(3)	0.081(1)	1.042(3)	6.7(8)
C20	0.836(4)	0.117(1)	1.251(3)	8(1)
C30	0.997(3)	0.180(1)	1.097(5)	10(1)
C40	0.462(3)	0.1655(8)	0.500(3)	3.7(6)
C50	0.319(2)	0.0841(8)	0.625(2)	3.2(5)
C51	0.349(2)	0.0613(8)	0.502(3)	4.0(6)
C52	0.285(3)	0.0160(9)	0.482(2)	4.0(6)
C53	0.193(3)	-0.0039(9)	0.568(3)	4.7(7)
C54	0.168(3)	0.0226(7)	0.683(2)	3.2(5)
C55	0.232(2)	0.0673(7)	0.716(2)	2.8(5)
C60	0.256(2)	0.1829(9)	0.703(2)	3.7(6)
C61	0.289(3)	0.2215(8)	0.790(3)	4.5(6)
C62	0.167(3)	0.255(1)	0.789(3)	5.9(7)
C63	0.013(3)	0.2439(9)	0.709(3)	5.0(7)
C64	-0.023(3)	0.2043(9)	0.634(3)	5.0(7)
C65	0.098(3)	0.1709(9)	0.622(3)	4.5(6)

gen Zweikern-Komplexen mit einem AuPR₃-Fragment gut bekannt und in der Serie der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe erwartungsgemäß bei **3f** und **3h** stärker als bei **5a** (Tab. 1). Während in **5a** die Koordination des Eisen-Atoms nur wenig von einer ideal oktaedrischen Geometrie abweicht, treten bei **3f** und **3h** wegen der Au...CO- bzw. Ag...CO-Wechselwirkung stärkere Verzerrungen der Bindungswinkel am Eisen-Atom auf. Interessanterweise ist beim Gold-Komplex **3f** der Winkel Au-Fe-Si (95.9°) deutlich größer als der Winkel Au-Fe-P (85.7°), beim Silber-Komplex **3h** dagegen Ag-Fe-P (96.08°) größer als Ag-Fe-Si (90.14°).

Verglichen mit *mer*-(CO)₃(Ph₃P)(MePh₂Si)Fe-AuPPh₃ [2b] sind im *PMe*₃-Derivat **3f** alle Bindungslängen am Eisen-Atom verkürzt, was im Einklang damit steht, daß durch den basischeren Phosphin-Liganden die Elektronendichte am Eisen-Atom erhöht ist. In **3f** ist der Fe-Au-Abstand 2.4 pm und der Fe-Si-Abstand 2.7 pm kürzer als im PPh₃-Derivat.

Die M-Si- und M-P-Bindungslängen werden von **5a** über **3f** nach **3h** kürzer. Parallel dazu verschieben sich die $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren zu tieferen Wellenzahlen. Da das Eisen-Atom in allen drei Komplexen die gleichen Liganden trägt, muß das Anwachsen der Elektronendichte am Metall-Atom von **5a** über **3f** nach **3h** mit einer Zunahme der Polarität der Eisen-Metall-Bindung erklärt werden. In Übereinstimmung damit ist der Fe-Au-Abstand in **3f** (252.7(3) pm)

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in **3f**, **3h** und **5a**

	3f (M = Au)	3h (M = Ag)	5a (M = Hg)
Fe–M	252.7(3)	258.1(1)	251.5(3)
Fe–P	223.1(9)	219.9(3)	226.1(7)
Fe–Si	233 (1)	232.7(3)	239.9(6)
Fe–C _{trans-M}	173 (1)	175.4(9)	175(2)
Fe–C _{ax}	172 (3)	172.0(8)	180 (3)
	188 (3)	171.6(9)	180 (3)
M–P	228.2(7)	239.3(2)	–
Hg–Br	–	–	253.5(3)
Hg–Br*	–	–	306.3(1)
Hg···Hg*			413.85(7)
M–Fe–P	85.7(2)	96.08(9)	89.3(2)
M–Fe–Si	95.9(2)	90.14(7)	89.2(2)
M–Fe–C _{CO}	177 (1)	173.2(3)	177.2(6)
	72.3(7)	69.6(3)	81.4(7)
	74.1(7)	70.7(3)	82.0(7)
P–Fe–Si	177.2(4)	173.7(1)	177.4(4)
C _{ax} –Fe–C _{ax}	143 (1)	140.0(4)	159 (1)
Fe–M–P	178.1(2)	175.40(7)	–
Fe–Hg–Br	–	–	161.0(1)
Fe–Hg–Br*	–	–	113.5(1)
Br–Hg–Br*	–	–	85.14(3)
Hg–Br–Hg*	–	–	94.86(3)

kürzer als der Fe–Ag-Abstand in **3h** (258.1(1) pm), obwohl aufgrund der Bindungsradien das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre. Auch der längere Ag–P-Abstand deutet auf eine Positivierung des Silber-Atoms hin. Ähnliche Effekte bei einander entsprechenden Gold- und Silber-Verbindungen sind von MRu₃-Clustern (M = Ag, Au) bekannt [10].

Während **3f** und **3h** im Kristall eindeutig monomer vorliegen, ist **5a** locker über Br-Brücken dimerisiert (Fig. 4). Auch wenn sich die Hg–Br-Abstände deutlich voneinander unterscheiden (Hg–Br 253.5(3) und Hg–Br* 306.3(1) pm) und der Fe–Hg–Br-Winkel (161.0(1)°) nur wenig gestaucht ist, ist eine schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Monomer-Einheiten offensichtlich. Der Assoziationsgrad in Lösung wurde nicht bestimmt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Das verwendete Kieselgel (mesh, 63–200, Firma Woelm) wurde 1–2 h im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gesättigt. Für die UV-Bestrahlung wurde eine gekühlte Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (180 W) der Firma Heraeus benutzt. Verwendete Geräte: IR: Perkin–Elmer Modelle 283 und 1310 (CaF₂-Küvetten); ¹H-NMR: Varian T60 (60 MHz) und Bruker AC200 (200 MHz). Bei

Zinn-haltigen Verbindungen sind nur die Kopplungskonstanten zum Isotop ^{119}Sn angegeben; die Werte für ^{117}Sn sind entsprechend kleiner. ^{13}C -NMR: Bruker AC200 (50.32 MHz); ^{31}P -NMR: JEOL FX-90Q (36.23 MHz) rel. ext. H_3PO_4 . Massenspektroskopie: Varian MAT-SM-CH 7 (70 eV). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem DuPont Thermal Analyzer 990 bestimmt. Die Metall-Analysen wurden mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie durchgeführt.

Darstellung von mer-Fe(CO)₃(PR'₃)(H)SiR₃ (R' = Me, ⁿBu) (1a–1c)

Zu einer Lösung von 4–6 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$ in 250 ml Toluol gibt man 8–9 mmol des entsprechenden Silans und bestrahlt 4–6 h bei -15°C . Die Bestrahlung wird abgebrochen, wenn sich IR-spektroskopisch kein $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PR}'_3$ mehr nachweisen läßt. Nach Filtration wird die Toluol-Lösung im Vakuum auf 4–7 ml eingengt und mit Petrolether (30–50) überschichtet. Nach 24 h bei -78°C fällt das Produkt als hell-beiger Feststoff aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml kaltem Pentan gewaschen und im Hochvak. mehrere Stunden getrocknet.

1a: Ausb. 2.64 g (91%). Schmp. 34°C (Zers.). Gef.: C, 55.12; H, 5.56; Fe, 13.97. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (414.30) ber.: C, 55.08; H, 5.60; Fe, 13.48%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2030w, 1975sh, 1961vs cm^{-1} . ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -9.58$ (d, 1H, FeH, $^2J(\text{PFeH})$ 33.0 Hz), 0.97 (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 10.4 Hz), 1.37 (s, 3H, SiMe), 8.07–7.28 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.22$ (s, SiMe), 20.39 (d, PMe_3 , $^1J(\text{PC})$ 30.3 Hz), 212.22 (d, CO, $^2J(\text{PFeC})$ 14.2 Hz). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 10.40$ (s).

1b ist bei Raumtemp. ein Öl und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2022w, 1970sh, 1958vs cm^{-1} . ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -10.19$ (d, 1H, FeH, $^2J(\text{PFeH})$ 34.0 Hz), 0.71 (s, 9H, SiMe), 0.95 (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 10.0 Hz). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 10.82$ (s).

1c: Ausb. 1.83 g (85%). Hell-beiger Feststoff. Schmp. 53°C . Gef.: C, 62.66; H, 8.13; Fe, 10.05. $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (540.5) ber.: C, 62.22; H, 7.65; Fe, 10.33%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2020w, 1970sh, 1955vs cm^{-1} . ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -9.45$ (d, 1H, FeH, $^2J(\text{PFeH})$ 29.5 Hz); 2.00–0.68 (m, 30H, CH_2 , CH_3); 8.09–7.27 (m, 10H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 39.10$ (s).

Darstellung von mer-Fe(CO)₃(PPh₂H)(H)SiR₃ (1d–1f)

Zu einer Lösung von 3–4 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})\text{SiR}_3$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$, SiMePh_2 , SiMe_2Ph) in 50 ml Toluol tropft man langsam eine äquimolare Menge Diphenylphosphan in 15 ml Toluol bei 0°C zu. Man rührt anschließend bei Raumtemp. bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Die Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, ist beendet, wenn die CO-Banden der Edukte verschwunden sind. Nach Filtration wird die Toluol-Lösung im Vak. stark eingengt und mit Petrolether (30–50) überschichtet. Dabei fällt **1d** schon bei -30°C und **1e** erst bei -78°C nach 24 h. Die Verbindung **1f** ist auch bei -78°C ein Öl.

1d: Ausb. 87%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 80°C (Zers.). Gef.: C, 67.61; H, 4.52. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (586.5) ber.: C, 67.58; H, 4.64%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2040w, 1995sh, 1978vs, $\nu(\text{PH})$ 2318w,br cm^{-1} . ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -8.72$ (d, 1H, FeH, $^2J(\text{HFeP})$ 29.3 Hz), 5.42 (s, 0.5H, PH, die zweite Hälfte des Dubletts wird von den C_6H_5 -Signalen überdeckt), 8.08–6.97 (m, 25H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol-

d_6): $\delta = 211.39$ (d, CO, $^2J(\text{CFeP})$ 12.6 Hz), 142.41–127.52 (C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 30.91$ (s).

1e: Ausb. 90%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 70°C (Zers.). Gef.: C, 64.51; H, 4.97. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (524.42) ber.: C, 64.13; H, 4.81%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2038w, 1991sh, 1972vs, $\nu(\text{PH})$ 2315w,br cm^{-1} . ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -8.92$ (d, 1H, FeH, $^2J(\text{HFeP})$ 31.8 Hz), 1.35 (s, 3H, SiCH₃), 5.47 (s, 0.5H, PH, die zweite Hälfte des Signals wird von den C_6H_5 -Signalen überdeckt), 8.06–7.04 (m, 20H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 29.89$ (s).

1f: Ausb. 72%. Braunes Öl, nur spektroskopisch identifiziert. IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2042w, 1985sh, 1974vs, $\nu(\text{PH})$ 2313w,br cm^{-1} . ^1H -NMR (60 MHz, C_6H_6): $\delta = -9.23$ (dd, 1H, FeH, $^2J(\text{HFeP})$ 30.0 Hz, $^3J(\text{HFePH})$ 2.0 Hz), 1.08 (s, 6H, CH₃), 3.38 (d, 0.5H, PH, $^3J(\text{HPFeH})$ 2.0 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 29.53$ (s).

Darstellung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{SiR}_3]$ (2)

Zu einer Suspension von überschüssigem NaH in 70 ml THF gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 3 mmol des entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexes **1a–f** in 30 ml THF. Die Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, verläuft quantitativ und ist beendet, wenn keine H₂-Entwicklung mehr beobachtet wird. Anschließend filtriert man das überschüssige Metallhydrid über Filterflocken ab. Eine Isolierung der anionischen Komplexe ist für die folgenden Umsetzungen nicht notwendig. Die Charakterisierung erfolgt IR-spektroskopisch. (**2a**) ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$): IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1833vs, 1782vs cm^{-1} . (**2b**) ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$): IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1818vs, 1765vs cm^{-1} . (**2c**) ($\text{PR}_3 = \text{P}^n\text{Bu}_3$, $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$): IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1820s, 1765s cm^{-1} . (**2d**) ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$): IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1845vs, 1795vs, $\nu(\text{PH})$ 2270w,br cm^{-1} . (**2e**) ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$): IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1843vs, 1797vs, $\nu(\text{PH})$ 2270w,br cm^{-1} . (**2f**) ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$): IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1838\text{s}$, 1790s, $\nu(\text{PH})$ 2260 w,br cm^{-1} .

Für die Cyclovoltammetrie wird **2a** bzw. **2e** wie folgt isoliert: die Lösung von **2a** bzw. **2e** wird im Vak. auf ca. 4 ml eingengt. Bei Zugabe von Pentan fällt ein gelber Feststoff aus, der mit Pentan farblos gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. **2a:** Ausb. 1.18 g (90%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6 /THF): $\delta = 31.54$. Cyclovoltammetrie (Standard: Cp_2Fe): THF: $E_{\text{pa}} = -0.21$ V, $E_{\text{pc}} = -0.43$ V, $E_{1/2} = -0.32$ V; Acetonitril: $E_{\text{pa}} = -0.22$ V, $E_{\text{pc}} = -0.36$ V, $E_{1/2} = -0.29$ V. **2e:** Ausb. 1.51 g (92%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6 /THF): $\delta = 56.19$ (s). Cyclovoltammetrie: THF: $E_{\text{pa}} = +0.02$ V (irreversibel); Acetonitril: $E_{\text{pa}} = -0.02$ V (irreversibel).

Darstellung von $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{SiMePh}_2)\text{Me}$ und $\text{mer-Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{SiMePh}_2)\text{SnMe}_3$ (3a–3d)

Zu einer Lösung von 2.0–2.5 mmol **2a** bzw. **2c** in 60–80 ml THF gibt man bei Raumtemp. eine Lösung eines leichten Überschusses von MeI bzw. einer äquimolaren Menge von Me_3SnCl in 15 ml THF. Die Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, ist nach 10–15 min beendet. Nach Filtration über Filterflocken wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand dreimal mit je 50 ml Petrolether (30–50) extrahiert. Nach Filtration über 1.5 cm Kieselgel engt man die hellgelbe Lösung stark ein. Dabei fällt ein

hellgelber Feststoff aus. Dieser wird bei 0°C abgetrennt und aus 15 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert.

3a: Ausb. 60%. Schmp. 111°C (Zers.). Gef.: C, 56.18; H, 5.75. $C_{20}H_{25}FeO_3PSi$ (428.3) ber.: C, 56.08; H, 5.88%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2022w, 1968sh, 1956vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -0.07$ (d, 3H, FeMe, $^3J(PFeCH)$ 8.0 Hz), 0.83 (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 7.9 Hz), 1.29 (s, 3H, SiMe), 7.28–8.10 (m, 10H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 7.96$ (s).

3b: Ausb. 68%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 65°C (Zers.). Gef.: C, 64.30; H, 4.96. $C_{29}H_{27}FeO_3PSi$ (538.4) ber.: C, 64.69; H, 5.05%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2026w, 1975sh, 1966vs, $\nu(PH)$ 2310w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.44$ (d, 3H, $FeCH_3$, $^3J(PFeCH)$ 12.6 Hz), 1.53 (d, 3H, $SiCH_3$, $^4J(PFeSiCH)$ 0.7 Hz), 6.09 (d, 1H, PH, $^1J(PH)$ 355.6 Hz), 8.32–7.22 (m, 20H, C_6H_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 44.59$ (s).

Als Nebenprodukt (ca. 5%) kann 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch *mer*- $Fe(CO)_3(PPh_2Me)(SiMePh_2)Me$ nachgewiesen werden.

3c: Ausb. 1.02 g (85%). Schmp. 46°C (Zers.). Gef.: C, 45.67; H, 5.66; Fe, 9.49. $C_{22}H_{31}FeO_3PSiSn$ (577.1) ber.: C, 45.79; H, 5.41; Fe, 9.68%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2000w, 1951sh, 1931vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.37$ (s, 9H, $SnMe_3$, $^2J(^{119}SnCH)$ 44.9 Hz), 0.86 (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 8.8 Hz), 1.18 (d, 3H, SiMe, $^4J(PFeSiCH)$ 0.8 Hz), 7.28–8.07 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -1.79$ (s, $SnMe_3$, $^1J(^{119}SnC)$ 245.8 Hz), 6.55 (s, SiMe), 20.64 (d, PMe_3 , $^1J(PC)$ 28.6 Hz), 212.93 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 15.1 Hz). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 7.31$ (s, $^2J(^{119}SnFeP)$ 126.0 Hz).

3d: Ausb. 75%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 60°C (Zers.). Gef.: C, 54.56; H, 4.92; Fe, 7.98. $C_{31}H_{33}FeO_3PSiSn$ (687.2) ber.: C, 54.18; H, 4.55; Fe, 8.13%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2002w, 1958sh, 1937vs, $\nu(PH)$ 2324w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.54$ (s, 9H, $Sn(CH_3)_3$, $^2J(^{119}SnCH)$ 46.0 Hz), 1.31 (s, 3H, $SiCH_3$), 5.60 (s, 0.5H, PH, $^2J(^{119}SnFePH)$ 20.2 Hz, die zweite Hälfte des Dubletts ist durch die Phenylprotonen verdeckt), 8.01–7.01 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -3.51$ (s, $Sn(CH_3)_3$), 5.98 (s, $SiCH_3$), 143.40–127.54 (C_6H_5), 211.82 (d, CO_{ax} , $^2J(PFeC)$ 10.8 Hz), 211.58 (d, CO_{eq} , $^2J(PFeC)$ 14.7 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 40.92$ (s, $^2J(^{119}SnFeP)$ 94.4 Hz).

Darstellung von mer-Fe(CO)₃(PPh₂Me)(SiMePh₂)Me

Setzt man 3.0 mmol **1e** mit 6.0 mmol nBuLi in 30 ml THF bei Raumtemp. um (die Umsetzung gelingt auch heterogen in Toluol), so beobachtet man nach 5–10 min IR-spektroskopisch die Bildung einer anionischen Verbindung mit IR-Banden $\nu(CO)$ 1840sh, 1826vs, 1765m cm^{-1} . Es ist noch eine schwache $\nu(PH)$ -Bande bei 2280vw cm^{-1} zu finden. Gibt man dann 8.0 mmol MeI in 10 ml THF bei Raumtemp. zu und verfolgt die Reaktion IR-spektroskopisch, so sind nach 10 min die CO-Banden der anionischen Verbindung verschwunden. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit je 40 ml Petrolether und engt die Lösung auf 15 ml ein. Der Komplex $Fe(CO)_3(PPh_2Me)(SiMePh_2)Me$ fällt nach 24 h bei -78°C als hellgelber Feststoff an. Er wird abgetrennt, bei 0°C dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.29 g (78%). Schmp. 89°C (Zers.). Gef.: C, 65.53; H, 5.24; Fe, 10.30. $C_{30}H_{29}FeO_3PSi$ (552.5) ber.: C, 65.22; H, 5.29; Fe, 10.11%. IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2020w, 1965sh, 1953vs

cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 0.22$ (d, 3H, FeCH_3 , $^3J(\text{PFeCH})$ 9.6 Hz), 1.53 (s, 3H, SiCH_3), 1.79 (d, 3H, PCH_3 , $^2J(\text{PCH})$ 7.7 Hz), 8.12–7.14 (m, 2OH, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 36.68$ (s).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Zweikernkomplexe mer-Fe(CO) $_3$ (PR') $_3$ -(SiR $_3$)ML $_n$ (3e–3k)

Zu einer Lösung von 0.5 bis 1 mmol **2a** in 50–100 ml THF gibt man eine äquimolare Menge des entsprechenden Metall-Halogen-Komplexes (Die Tolylphospin-Derivate wurden analog der literaturbekannten Phenylphosphin-Derivate hergestellt [11]). Nach 10–15 min Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit 50–100 ml Toluol extrahiert. Nach Einengen der Toluol-Lösung und Zugabe von 50–80 ml Pentan fallen die Hetero-Zweikernkomplexe **3e–3k** bei -30°C aus. Die Feststoffe werden abgetrennt, viermal mit je 15 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

3e: Ausb. 92%. Gelbes Pulver. Schmp. 86°C (Zers.). Gef.: C, 43.69; H, 4.60. $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{AuFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (748.4) ber.: C, 43.33; H, 4.44%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1957m, 1895s, 1874vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.11$ (s, 9H, SiMe_3), 1.32 (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 8.0 Hz), 7.09–7.62 (m, 15H, C_6H_5). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 42.07$ (d, PPh_3 , $^3J(\text{PAuFeP})$ 17.0 Hz), 16.06 (d, PMe_3 , $^3J(\text{PFeAuP})$ 17.0 Hz).

3f: Ausb. 95%. Gelbes Pulver. Schmp. 146°C (Zers.). Gef.: C, 52.02; H, 4.63. $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{AuFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (886.6) ber.: C, 51.48; H, 4.43%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1959m, 1901s, 1879vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.29$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 8.6 Hz), 1.61 (s, 3H, SiMe), 2.08 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, 3H), 6.93–8.37 (m, 24H, C_6H_5). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 40.84$ (d, PPh_2Tol , $^3J(\text{PAuFeP})$ 14.7 Hz), 16.54 (d, PMe_3 , $^3J(\text{PFeAuP})$ 14.7 Hz).

3g: Ausb. 89%. Blaßgelber Feststoff. Schmp. 95°C (Zers.). Gef.: C, 51.83; H, 4.51. $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{AuFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (1010.7) ber.: C, 52.29; H, 4.29%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1962m, 1900sh, 1880vs, $\nu(\text{PH})$ 2310w,br cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.42$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.32 (s, 9H, OCH_3), 6.03 (s, 0.5H, PH, die zweite Hälfte des Dupletts ist durch die Phenylprotonen verdeckt), 8.31–6.78 (m, 20H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 38.63$ (d, AuP, $^3J(\text{PAuFeP})$ 13.9 Hz), 37.16 (d, FeP, $^3J(\text{PFeAuP})$ 14.6 Hz).

3h: Ausb. 93%. Gelbes Pulver. Schmp. 97°C (Zers.). Gef.: C, 57.57; H, 4.88. $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{AgFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (797.5) ber.: C, 57.23; H, 4.93%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1943m, 1877s, 1850vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.30$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 8.4 Hz), 1.62 (s, 3H, SiMe), 2.07 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 6.90–8.36 (m, 24H, C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 6.60$ (s, SiMe), 21.10 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 23.48 (d, PMe_3 , $^1J(\text{PC})$ 27.3 Hz), 216.16 (s, br, CO). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 19.85$ (d, PMe_3 , $^3J(\text{PFeAgP})$ 13.2 Hz), 7.87 (d, br, PPh_2Tol , $^1J(\text{P}^{109}/^{107}\text{Ag})$ 448.4 Hz).

3i: Ausb. 87%. Gelbes Pulver. Schmp. 101°C (Zers.). Gef.: C, 60.54; H, 5.45; Fe, 7.40. $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{CuFeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (753.2) ber.: C, 60.60; H, 5.22; Fe, 7.42%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1941m, 1870s, 1838vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.25$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(\text{PCH})$ 8.6 Hz), 1.58 (s, 3H, SiMe), 2.07 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.07–8.40 (m, 24H, C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 6.77$ (s, SiMe), 21.17 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 22.83 (d, PMe_3 , $^1J(\text{PC})$ 28.1 Hz), 214.48 (d, CO, $^2J(\text{PFeC})$ 16.1 Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 18.21$ (s, PMe_3), -2.55 (breit, PPh_2Tol).

3j: Ausb. 89%. Gelbes Pulver. Schmp. 88°C (Zers.). Gef.: C, 60.49; H, 4.86.

$C_{37}H_{37}CuFeO_3P_2Si$ (739.1) ber.: C, 60.13; H, 5.05%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1941m, 1869s, 1838vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.20$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 8.5 Hz), 1.59 (s, 3H, SiMe), 6.98–8.66 (m, 25H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 18.46$ (s, PMe_3), -2.68 (br, PPh_3). MS (70 eV, 220°C): $m/e = 414$ ($[M - CuPPh_3]^+$, 0.42%), 325 ($[CuPPh_3]^+$, 0.16%), 338 ($[M - PMe_3 - CuPPh_3]^+$, 0.15%), 262 ($[PPh_3]^+$, 100%), 198 ($[SiPh_2Me]^+$, 9.3%), 183 ($[SiPh_2]^+$, 51%).

3k: Ausb. 92%. Gelbes Pulver. Schmp. 53°C (Zers.). Gef.: C, 61.19; H, 5.23. $C_{45}H_{46}CuFeO_3P_3Si$ (875.3) ber.: C, 61.75; H, 5.30%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1939m, 1866s, 1835vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.34$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 10.0 Hz), 1.51 (s, 3H, SiMe), 2.02 (m, br, 4H, CH_2), 7.06–8.14 (m, 30H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 19.91$ (s, br, PMe_3), -5.80 (br, dppe).

3l: Ausb. 91%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 42°C (Zers.). Gef.: C, 65.10; H, 4.80. $C_{47}H_{41}CuFeO_3P_2Si$ (863.3) ber.: C, 65.39; H, 4.79%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1949m, 1880s, 1846vs cm^{-1} , $\nu(PH)$ 2329w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.61$ (s, br, 3H, $SiCH_3$), 2.05 (s, br, 3H, $PhCH_3$), 6.10 (s, PH, 0.5H, die zweite Hälfte des Dubletts ist durch die Phenylprotonen verdeckt), 8.31–8.86 (m, 34H, C_6H_5 und C_6H_4). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.98$ (s, $SiCH_3$), 21.32 (s, $PhCH_3$), 142.59–127.53 (C_6H_5 und C_6H_4), 213.72 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 15.1 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 39.30$ (s, FeP), -2.58 (s, br, CuP).

3m: Ausb. 84%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 45°C (Zers.). Die Verbindung ist in Lösung instabil. Gef.: C, 66.54; H, 5.10; Fe, 5.81; Cu, 6.38. $C_{54}H_{48}CuFeO_3P_3Si$ (985.4) ber.: C, 65.83; H, 4.91; Fe, 5.67; Cu, 6.45%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1945m, 1872sh, 1842vs, $\nu(PH)$ 2330w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.59$ (s, br, 3H, $SiCH_3$), 2.20–1.90 (m, br, 4H, CH_2), 6.20 (s, br, PH, 0.5H, die zweite Hälfte des Dubletts ist durch die Phenyl-Protonen verdeckt), 8.43–7.04 (m, 40H, C_6H_5).

3n: Ausb. 88%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 71°C (Zers.). Gef.: C, 42.95; H, 4.08. $C_{25}H_{27}FeHgO_3PSi$ (691.0) ber.: C, 43.45; H, 3.94%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1990m, 1935sh, 1916vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.98$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 8.3 Hz), 1.40 (s, 3H, SiMe), 7.00–8.01 (m, 15H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.20$ (s, SiMe), 21.84 (d, PMe_3 , $^1J(PC)$ 29.3 Hz), 214.05 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 12.6 Hz). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 13.77$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 211.0 Hz).

3o: Ausb. 90%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 62°C (Zers.). Gef.: C, 67.30; H, 5.00. $C_{53}H_{45}CuFeO_3P_2Si$ (939.4) ber.: C, 67.76; H, 4.83%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1947m, 1878m, 1844vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.56$ (s, 3H, $SiCH_3$), 2.07 (s, 3H, $PhCH_3$), 8.33–6.97 (m, 39H, C_6H_5 und C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 7.67$ (s, $SiCH_3$), 22.65 (s, $PhCH_3$), 147.20–127.51 (C_6H_5), 214.87 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 16.0 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 70.12$ (s, FeP), -2.95 (s, br, CuP).

3p: Ausb. 87%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 63°C (Zers.). Gef.: C, 67.52; H, 5.22. $C_{60}H_{52}CuFeO_3P_3Si$ (1061.5) ber.: C, 67.89; H, 4.94%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1944m, 1871m, 1834vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.58$ (s, br, 3H, $SiCH_3$), 2.20–1.90 (m, br, 4H, CH_2), 8.19–6.98 (m, 45H, C_6H_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 70.61$ (s, br, FeP), -5.72 (s, br, CuP).

Darstellung von $fac\{-[Fe(CO)_3(PR'_3)(SiR_3)]_2Hg$ (4)

Man setzt 1–2 mmol **2a**, **2c** oder **2e** mit einem halben Äquivalent $HgBr_2$ in *ca.* 50 ml THF um. Die Reaktion ist nach 10–15 min beendet. Aufarbeitung wie bei **3e–3n**.

4a: Ausb. 91%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 61°C (Zers.). Gef.: C, 44.59; H, 4.16. $C_{38}H_{44}Fe_2HgO_6P_2Si_2$ (1027.2) ber.: C, 44.43; H, 4.32%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 1983vs, 1925vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.00$ (d, 18H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 8.8 Hz), 1.42 (s, 6H, SiMe), 7.28–8.13 (m, 20H, C_6H_5). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 9.89$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 240.3 Hz).

4b: Ausb. 89%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 90°C. Gef.: C, 53.07; H, 6.59. $C_{56}H_{80}Fe_2HgO_6P_2Si_2$ (1279.7) ber.: C, 52.56; H, 6.30%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1975s, 1912s cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.84$ –0.81 (m, 60H, CH_2 , CH_3), 8.17–7.17 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 9.79$ (s, $SiCH_3$), 13.81 (s, $P-C_\delta$), 24.38 (d, $P-C_\beta$, $^2J(PCC)$ 13.0 Hz), 25.88 (s, $P-C_\gamma$), 30.42 (d, $P-C_\alpha$, $^1J(PC)$ 25.2 Hz), 144.85–127.19 (C_6H_5), 215.83 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 13.8 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 34.82$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 205.0 Hz).

4c: Ausb. 88%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 69°C (Zers.). Gef.: C, 54.21; H, 4.01. $C_{56}H_{48}Fe_2HgO_6P_2Si_2$ (1247.4) ber.: C, 53.92; H, 3.88%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1985s, 1930s, $\nu(PH)$ 2325w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.39$ (s, 3H, CH_3), 6.02 (d, 1H, PH, $^1J(HP)$ 358.2, $^3J(HPFe^{199}Hg)$ 60.0 Hz), 8.15–6.95 (m, 40H, C_6H_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 23.19$ (s, br, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 311.6 Hz).

Darstellung von $mer-Fe(CO)_3(PR'_3)(SiR_3)HgBr$ (5)

Setzt man 0.5–1.0 mmol **4a–c** mit einer äquimolaren Menge an $HgBr_2$ oder $HgCl_2$ in 40 ml Toluol um (je 0.6 mmol) bildet sich nach 2 h **5a–d**. Aufarbeitung wie bei **3e–3n**.

5a: Ausb. 91%. Hell-beiger Feststoff. Schmp. 90°C (Zers.). Gef.: C, 33.45; H, 3.09. $C_{19}H_{22}BrFeHgO_3PSi$ (693.8) ber.: C, 32.89; H, 3.20%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 2010w, 1965sh, 1952vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.77$ (d, 9H, PMe_3 , $^2J(PCH)$ 8.8 Hz), 1.28 (s, 3H, SiMe), 7.27–8.04 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.40$ (s, SiMe), 21.52 (d, PMe_3 , $^1J(PC)$ 29.7 Hz), 212.87 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 12.9 Hz). ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.78$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 570.0 Hz).

5b: Ausb. 92%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 102°C. Gef.: C, 43.16; H, 5.15. $C_{28}H_{40}ClFeHgO_3PSi$ (775.6) ber.: C, 43.36; H, 5.20%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 2014m, 1970sh, 1956vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.56$ –0.93 (m, 30H, CH_2 , CH_3), 8.07–7.27 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.28$ (s, $Si-CH_3$), 13.60 (s, $P-C_\delta$), 24.29 (d, $P-C_\beta$, $^2J(PCC)$ 13.0 Hz), 25.65 (s, $P-C_\gamma$), 30.46 (d, $P-C_\alpha$, $^1J(PC)$ 24.4 Hz), 145.79–127.52 (C_6H_5); 213.74 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 11.2 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 33.25$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 551.2 Hz).

5c: Ausb. 93%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 40°C (Zers.). Gef.: C, 41.69; H, 3.18. $C_{28}H_{24}BrFeHgO_3PSi$ (803.9) ber.: C, 41.83; H, 3.01%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2005w, 1970sh, 1959vs, $\nu(PH)$ 2356w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.29$ (s, 3H, CH_3), 5.30 (s, br, PH, 0.5H, $^3J(^{199}HgFePH)$ 56.0 Hz, die zweite Hälfte des Dubletts wird von den Phenylprotonen verdeckt), 8.02–6.87 (m, 20H, C_6H_5). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 6.64$ (s, CH_3), 145.56–127.35 (C_6H_5), 212.92 (d, CO, $^2J(PFeC)$ 9.9 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 24.52$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 621.4 Hz).

5d: Ausb. 87%. Hellgelber Feststoff. Schmp. 73°C (Zers.). Gef.: C, 43.83; H, 3.24. $C_{28}H_{24}ClFeHgO_3PSi$ (759.5) ber.: C, 44.28; H, 3.19%. IR (THF): $\nu(CO)$ 2019w, 1978sh, 1964vs, $\nu(PH)$ 2340w,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.18$ (s, 3H, CH_3), 5.47 (s, PH, 0.5H, $^3J(^{199}HgFePH)$ 64.0 Hz, die zweite Hälfte des Dubletts wird von den Phenylprotonen verdeckt), 7.85–7.18 (m, 20H, C_6H_5). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 22.99$ (s, $^2J(PFe^{199}Hg)$ 588.3 Hz).

Darstellung von mer-[Fe(CO)₃(PPh₂H)Hg]_n

Zu einer Lösung von 0.5 mmol **5d** in 40 ml THF gibt man bei Raumtemp. 0.6 mmol HgCl₂. Nach 2 h sind die CO-Banden von **5d** vollständig verschwunden. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt. Den Rückstand nimmt man in 20 ml CH₂Cl₂ auf, filtriert erneut und engt die Lösung auf 2–4 ml ein. Nach Zugabe von 20 ml Pentan fällt das Produkt als gelber Feststoff an. Gef.: C, 31.40; H, 1.87. [C₁₅H₁₁FeHgO₃P · CH₂Cl₂]_n (611.6) ber.: C, 31.42; H, 2.14%. IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2020w, 1992sh, 1978vs, $\nu(\text{PH})$ 2300w,br cm⁻¹. ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆): $\delta = 36.47$ (s, ²J(PFe¹⁹⁹Hg) 268.7 Hz).

Röntgenstrukturanalysen

3f: Schwach gelbe Kristalle (0.1 × 0.1 × 0.1 mm). Zellparameter: monoklin, *a* 1051.3(7), *b* 1613.7(6), *c* 2211.0(5) pm, β 90.75(3)°, *V* 3750 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*_{2₁/n (*Z* 4), *d*(ber.) 1.57 g cm⁻³. **3h**: Schwach gelbe Kristalle (0.2 × 0.2 × 0.1 mm). Zellparameter: triklin, *a* 1093.1(2), *b* 1283.7(4), *c* 1586.3(7) pm, α 74.95(3), β 76.63(2), γ 74.31(2)°, *V* 2038 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*1 (*Z* 2), *d*(ber.) 1.30 g cm⁻³. **5a**: Hellgelbe Kristalle (0.2 × 0.1 × 0.2 mm). Zellparameter: monoklin, *a* 883.0(4), *b* 2921.7(8), *c* 929.2(6) pm, β 105.9(5)°, *V* 2305 × 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*_{2₁/n (*Z* 4), *d*(ber.) 2.00 g cm⁻³.}}

Datensammlung. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich 3° ≤ 2θ ≤ 40° (**3f**), 46° (**3h**) bzw. 44°C (**5a**) erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer bei Raumtemperatur (**3f,h**) bzw. -50°C (**5a**) mit Mo-K_α-Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Mono-chromator) nach der ω/θ-Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur (**3f**: μ 44.4 cm⁻¹, min. Transmission 91.8%; **3h**: μ 9.7 cm⁻¹, min. Transmission 70.8%; **5a**: μ 91.3 cm⁻¹, min. Transmission 81.3%) wurden 5683 (**3f**), 5636 (**3h**) bzw. 2912 (**5a**) unabhängige Strukturaktoren erhalten.

Lösung der Struktur: SHELXS. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome (bei **3h** und **5a**) bzw. die Schweratome und ein Teil der Kohlenstoffatome (bei **3f**) wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). **3f**: *R* 0.074, *R_w* 0.061 für 2166 Reflexe mit *F_o* ≥ 2.8 σ(*F_o*); *w* = 1. **3h**: *R* 0.060, *R_w* 0.059 für 3463 Reflexe mit *F_o* ≥ 2.0 σ(*F_o*); *w* = 1. **5a**: *R* 0.047, *R_w* 0.055 für 1949 Reflexe mit *F_o* ≥ 1.0 σ(*F_o*); *w* = 1.

In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2–4 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben [12*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 U. Schubert und Ch. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) C6.
- 2 (a) E. Kunz und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 231; (b) U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1079.
- 3 E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker und U. Schubert, *New J. Chem.*, 12 (1988) 467.
- 4 P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1414; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1361; P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya und J. Fischer, *New J. Chem.*, 14 (1990) 583; P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana und U. Schubert, *Organometallics*, 10 (1991) 828; P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi und A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 1507; P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, A. DeCian und J. Fischer, *Organometallics*, 10 (1991) 3714.
- 5 M. Knorr und U. Schubert, *Trans. Met. Chem.*, 11 (1986) 268.
- 6 U. Kirchgäßner, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.
- 7 U. Kirchgäßner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2228.
- 8 Die Werte der $\nu(\text{CO})$ -Banden der Komplexe $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{M}-\text{PPh}_3$ (M = Au und Ag) in Lit. 2b (Tab. 1) wurden versehentlich vertauscht.
- 9 Mit dem Vorliegen von mehr IR-Daten erscheint die in Lit. 2a für $[(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}]_2\text{Hg}$ getroffene Zuordnung einer meridionalen Anordnung der drei CO-Liganden unsicher. Möglicherweise liegt auch in diesem Komplex eine faciale Geometrie vor.
- 10 I.D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 249.
- 11 F. Cariati und L. Naldine, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 3.
- 12 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55580, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.