

JOM 23481

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XLVII *. Deprotonierung der elektronenreichen Hydrido-Silyl-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ und $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_3(\text{SiR}_3)$; Darstellung der Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{EMe}_3)(\text{SiR}_3)$ und $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2(\text{EMe}_3)(\text{SiR}_3)$ (E = Sn, Pb) aus den korrespondierenden anionischen Komplexen

Ulrich Schubert, Steffen Gilbert und Michael Knorr

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

(Eingegangen den 13. November 1992)

Abstract

The hydridosilyl complexes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{H})(\text{Si}(\text{OR})_3)$ (R = Me, Et) and $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_3[\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) were deprotonated with KH/18-crown-6 to give the anionic silyl complexes $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{Si}(\text{OR})_3)]$ (**2**) and $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2[\text{Si}(\text{OEt})_3]]$ (**4**), respectively. Reaction of **2** with Me_3ECl (E = Sn or Pb) affords the octahedral complexes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{EMe}_3)(\text{Si}(\text{OR})_3)$ with *trans*-CO ligands. From **4** and Me_3ECl the complexes $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2(\text{EMe}_3)(\text{Si}(\text{OEt})_3)$ are formed. Spectroscopic data suggest that those complexes have a capped octahedral geometry, in which the dppe ligand, ER_3 and CO are in plane, one hydride ligand is in an axial position and the other hydride caps a triangular face.

Zusammenfassung

Deprotonierung der Hydrido-Silyl-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{H})(\text{Si}(\text{OR})_3)$ (R = Me, Et) oder $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_3[\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) durch KH/18-crown-6 ergibt die anionischen Silyl-Komplexe $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{Si}(\text{OR})_3)]$ (**2**) oder $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2[\text{Si}(\text{OEt})_3]]$ (**4**). Bei der Umsetzung von **2** mit Me_3ECl (E = Sn oder Pb) entstehen die oktaedrischen Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{EMe}_3)(\text{Si}(\text{OR})_3)$, in denen die CO Liganden *trans* zueinander sind. Reaktion **4** mit Me_3ECl führt zu den Komplexen $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2(\text{EMe}_3)(\text{Si}(\text{OEt})_3)$. Anhand spektroskopischer Daten läßt sich für diese Komplexe eine überkappt-oktaedrische Geometrie ableiten, in der der dppe Ligand, ER_3 und CO in einer Ebene liegen, ein Hydrid-Ligand eine axiale Position einnimmt und der andere Hydrid-Ligand eine Dreiecksfläche überkappt.

1. Einleitung

Am Beispiel der Komplexe $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnER}_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{ER}_3]^-$ (E = Si, Sn) und $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$ haben wir und andere gezeigt, daß anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe, $[\text{L}_n\text{MER}_3]^-$, interessante Synthese-Bausteine in der Komplex-

chemie sind. Sie reagieren beispielsweise mit geminalen organischen Dihalogeniden R_2CX_2 mit polaren C–X-Bindungen oder analogen kationischen Halogeniden $[\text{R}_2\text{CX}]\text{Y}$ zu Carben-Komplexen [2] und gehen mit Metall- oder Metallkomplex-Halogeniden bereitwillig Substitutions-Reaktionen zu mehrkernigen heterometallischen Komplexen ein [1,3].

Anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe werden am besten durch Deprotonierung von Hydrido-Silyl- oder -Stannyl-Komplexen erhalten, die ihrerseits durch oxidative Addition von HER_3 darstellbar sind. Die

Correspondence to: Prof. Dr. U. Schubert.

* XLVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

Acidität von Komplexen $L_nM(H)ER_3$ ist in Abhängigkeit von den übrigen Substituenten am Metall sehr unterschiedlich. Zur Deprotonierung der acideren Komplexe, z.B. $(CO)_4Fe(H)SiCl_3$, sind bereits tertiäre Amine ausreichend [4], bei weniger aciden hat sich KH oder NaH bewährt, bei denen keine Rückreaktion erfolgen kann. Beispielsweise können damit die Komplexe *mer*- $Fe(CO)_3(PR_3)(HER_3)$ oder $Fe(CO)_3[P(OPh)_3](H)SiR_3$ schnell und quantitativ deprotoniert werden [1,3,5]. Mit zunehmender Elektronendichte am Zentralmetall, z.B. durch zunehmende Phosphan-Substitution, sinkt erwartungsgemäß die Acidität der Komplexe und die Deprotonierung wird schwieriger: die Komplexe $Fe(CO)_2(dppe)(H)(SiR_3)$ und $Fe(CO)(dppe)H_3(SiR_3)$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) verhalten sich gegenüber KH völlig inert.

Wir berichten in dieser Arbeit über eine Reaktions-Variante, die die Deprotonierung derartiger elektronenreicher Komplexe erlaubt. Exemplarisch für das Reaktionsverhalten der so erhaltenen anionischen Komplexe wird über deren Umsetzung mit Me_3SnCl und Me_3PbCl berichtet.

2. Ergebnisse und Diskussion

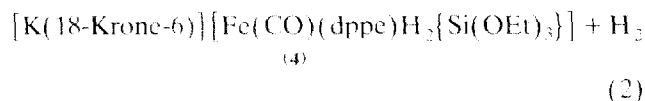
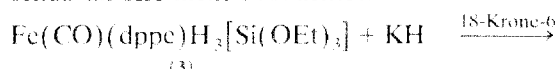
Die Komplexe $Fe(CO)_2(dppe)(H)[Si(OR)_3]$ (**1a**, **b**) [6] reagieren mit KH in THF nicht. Wird jedoch eine etwas mehr als äquimolare Menge an 18-Krone-6 zugegeben, erfolgt spontane H_2 -Entwicklung (Gl. (1)). Für weitere Umsetzungen ist eine Isolierung des Metallats nicht notwendig.

Aus der Beobachtung, daß in den IR-Spektren von **2** die bei tieferen Wellenzahlen auftretende $\nu(CO)$ -Bande deutlich intensiver ist als diejenige bei höheren Wellenzahlen, ist zu folgern, daß der Winkel zwischen den beiden CO-Liganden größer als 90° sein muß. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** und dem analog dargestellten Komplex $[K(18\text{-Krone-6})][Fe(CO)_2(dppe)SiMe_3]$ [7] ($\delta = 98.3$ ppm) zeigen bei Raumtemperatur nur ein Singulett, d.h. die Komplexe sind fluktuierend. Abkühlung einer THF-Lösung des $SiMe_3$ -Komplexes auf

$-30^\circ C$ bewirkt Aufspaltung der ^{31}P -Resonanz in zwei breite, unstrukturierte Signale. Bei $-60^\circ C$ macht das AX-Spin-Muster des nun stereochemisch starren Moleküls ($\delta = 107.1$ und 88.7 ppm; $J(PP) = 14$ Hz) deutlich, daß die Metallate **2** nicht-äquivalente Phosphor-Atome besitzen.

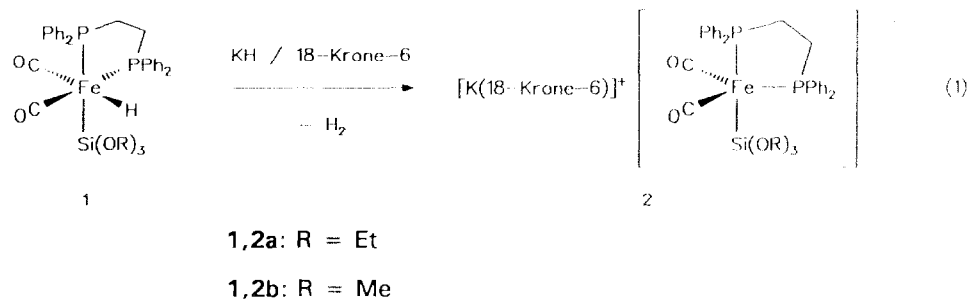
Auch wenn eine quadratisch-pyramidale Geometrie nicht völlig ausgeschlossen werden kann, favorisieren wir eine trigonal-bipyramidale Geometrie für **2**. Der isoelektronische Komplex $Co(CO)_2(PPh_3)_2SiMePh_2$ ist zwar quadratisch-pyramidal mit einem Winkel P-Co-P von $105.30(5)^\circ$ [8], für einen Komplexen mit einem dppe-Liganden sollte dagegen ein P-Metall-P-Winkel von ca. 90° wesentlich günstiger sein.

Auch der Komplex $Fe(CO)(dppe)H_3[Si(OEt)_3]$ (**3**) [9] läßt sich in THF erst dann durch KH deprotonieren, wenn 18-Krone-6 zu der Reaktionsmischung gegeben wird (Gl. (2)). Die Bildung höher negativ geladener Spezies wird dabei auch bei einem Überschuß an KH nicht beobachtet.



Der anionische Komplex **4** ist ebenfalls dynamisch. Bei Raumtemperatur wird im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett gefunden, das unter off-resonance Bedingungen in ein Triplett aufspaltet. Damit ist belegt, daß zwei Hydrid-Liganden an das Eisen-Atom gebunden sind. Im 1H -NMR-Spektrum erscheint das Hydrid-Signal von **4**, gegenüber dem von **3** leicht hochfeldverschoben, ebenfalls als Triplett. Überraschenderweise ergibt die $\nu(CO)$ -Schwingung von **4** keine scharfe Bande wie bei **3** sondern eine sehr breite Bande. Die Ursache für dieses Phänomen, speziell in Anwesenheit von Kronenether, ist noch unbekannt.

Wie die Beispiele in Gl. (1) und Gl. (2) zeigen, kann durch Zugabe des Kronenethers die Reaktivität des Hydrids so gesteigert werden, daß auch die elektronen-

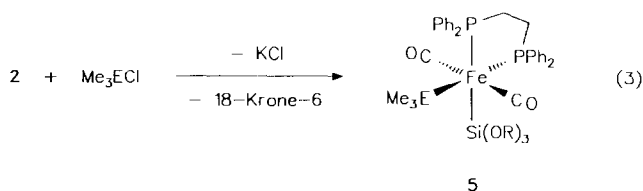


reichen Komplexe **1** und **3** deprotoniert werden können. Es blieb zu prüfen, ob die Gegenwart des $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$ -Ions in den Komplexen **2** und **4** einen Einfluß auf nachfolgende Substitutions-Reaktionen mit organischen oder anorganischen Halogeniden hat. Einerseits könnte die Abschirmung von K^+ durch den Kronenether eine Steigerung der Reaktivität des anionischen Komplexes bewirken, andererseits könnte aber Substitutions-Reaktionen thermodynamische Triebkraft dadurch verloren gehen, daß durch den Kronenether die Ausfällung von Kaliumhalogenid verhindert wird.

Die Reaktivität der anionischen Komplexe wurde exemplarisch an der Umsetzung mit Me_3ECl (E = Sn, Pb) untersucht. Komplexe mit zwei Liganden der 4. Hauptgruppe sind auch im Zusammenhang mit der Untersuchung der reduktiven Eliminierung von E-E'-Bindungen (E, E' = Element der 4. Hauptgruppe) interessant.

Die ersten Eisenkomplexe mit zwei unterschiedlichen ER_3 -Liganden, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{ER}_3)(\text{SiCl}_3)$ wurden von Jetz und Graham durch Reaktion von $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_3)]$ mit Zinnhalogeniden erhalten [4]. Durch Umsetzung der Phosphan-substituierten Derivate $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{ER}_3)]^-$ mit $\text{R}''\text{E}'\text{Cl}$ sind die Komplexe *mer*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)(\text{ER}_3)(\text{E}'\text{R}''_3)$ zugänglich, ebenso die relativ instabilen Phosphit-Derivate *trans*- $(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{P}(\text{OPh})_2]_2[\text{Si}(\text{OEt})_3]\text{SnMe}_2\text{R}$ (R = Me, Cl) aus dem entsprechenden anionischen Komplex [10].

Wie die erfolgreiche, in wenigen Minuten quantitativ verlaufende Umsetzung von **2a** mit Me_3SnCl oder **2b** mit Me_3PbCl in THF zeigt (Gl. (3)), können auf analoge Weise auch dppe-substituierte Silyl-Stannyl-Komplexe (**5a**) bzw. Silyl-Plumbyl-Komplexe (**5b**) in guter Ausbeute dargestellt werden.



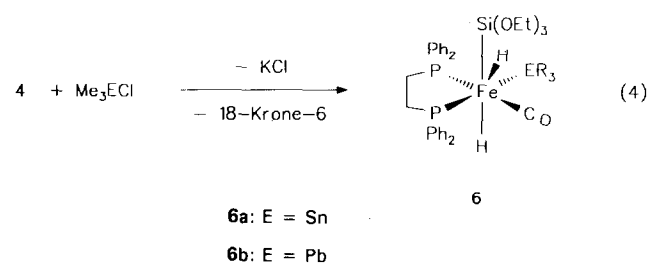
5a: R = Et, E = Sn

5b: R = Me, E = Pb

Das Auftreten nur einer $\nu(\text{CO})$ -Bande in den IR-Spektren der Komplexe **5** beweist, daß die beiden CO-Liganden wie bei den entsprechenden, auf anderem Weg dargestellten Bis(silyl)-Komplexen $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{SiR}_3)_2$ [6] *trans*-ständig sind. Es ist also bei **5** die bevorzugte *trans*-Stellung von PR_3 zu ER_3 (E = Si und Sn bzw. Pb) realisiert. Während die Hydrido-Silyl-Komplexe **1** bei Raumtemperatur dynamisch sind [6], haben die Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{SiR}_3)(\text{ER}'_3)$ (E = Si, Sn, Pb) ein stereochemisch star-

res Molekülgerüst. Infolge der Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne wird im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils ein AB-Spinsystem gefunden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5b** zeigt zusätzlich noch zwei AB-Subspektren infolge der Kopplung zu ^{207}Pb . Der X-Teil des ABX-Spinsystems findet sich im ^{207}Pb -NMR-Spektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5a** fallen die beiden inneren Linien des zu erwartenden Dubletts von Dubletts des CO-Signals zusammen, so daß die Resonanz als Tripletts erscheint. Das bei Raumtemperatur stereochemisch starre Verhalten von **5a** hat jedoch zu Folge, daß die Signale für die magnetisch nicht-äquivalenten Methylen-Kohlenstoff-Atome des dppe-Liganden durch Kopplung zu den beiden Phosphor-Atomen jeweils in ein Dublett von Dubletts aufgespalten werden.

Das Silyl-Metallat **4** leitet sich von den Dicarboxylaten **2** formal nur durch Austausch eines CO-Liganden gegen zwei Hydrid-Liganden ab. Tatsächlich reagiert auch der anionische Komplex **4** mit Me_3SnCl bzw. Me_3PbCl in THF innerhalb weniger Minuten zu dem dppe-substituierten Silyl-Stannyl- bzw. Silyl-Plumbyl-Dihydrid-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_2(\text{EMe}_3)[\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (**6**, E = Sn, Pb) (Gl. (4)).



Die Dihydrid-Komplexe **6** sind wesentlich instabiler als die Dicarboxyl-Komplexe **5**. In Lösung erfolgt auch bei -25°C rasche Zersetzung, besonders in polaren Lösungsmitteln. Der Plumbyl-substituierte Komplex **6b** ist so instabil, daß eine analysenreine Isolierung nicht möglich war.

Auch bei den Komplexen **6** tritt das Phänomen auf, daß Austausch eines Hydrid-Liganden in einem dynamischen Hydrido-Silyl-Komplex gegen einen ER_3 -Liganden zu einem Komplex mit statischer Struktur führt. In Analogie zu den Komplexen $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3\text{H}_3(\text{SiR}_3)$ [11] läßt sich die Struktur der Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})(\text{dppe})\text{H}_3(\text{SiR}_3)$ [9] derart beschreiben, daß die aus drei Hydrid-Liganden gebildete Fläche eines *fac*- FeL_3H_3 -Oktaeders ($\text{FeL}_3 = \text{Fe}(\text{PR}_3)_3$ oder $\text{Fe}(\text{dppe})\text{CO}$) durch eine SiR_3 -Gruppe überkappt wird. Bei Raumtemperatur sind aber wegen des fluktuierenden Verhaltens alle Hydrid- und alle Phosphan-Liganden äquivalent.

Wie die nachfolgend diskutierten spektroskopischen Daten belegen, ist die bei Raumtemperatur statische

Struktur von **6** als Hydrid-überkappter Oktaeder mit einer meridionalen Anordnung von dppe und CO zu beschreiben. Wie auch bei **5** wird also die Stereochemie des Komplexes beim Austausch eines Hydrid-gegen einen ER_3 -Liganden nicht konserviert.

Infolge der Nicht-Äquivalenz der beiden Phosphor-Atome findet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beider Derivate jeweils ein AB-Aufspaltungsmuster. Eine Analyse des $^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **6b** zeigt, daß es sich um die vier Signale des X-Teils eines ABX-Systems handelt. Der AB-Teil dieses Dreispin-Systems höherer Ordnung wird durch die AB-Subspektren ("Blei-Satelliten") im ^{31}P -NMR-Spektrum gebildet. Eine vollständige Analyse des ABX-Spinsystems findet sich im Experimentellen Teil. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung **6a** zeigt ein ähnliches Aufspaltungsmuster wie das ^{207}Pb -NMR-Spektrum des Komplexes **6b**. Auch in diesem Fall handelt es sich um den X-Teil eines ABX-Dreispin-Systems. Eine vollständige Analyse des ^{119}Sn -NMR-Spektrums konnte aber nicht durchgeführt werden, da im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6a** der dazugehörige AB-Teil ("Zinn-Satelliten") nicht ausreichend aufgelöst ist.

^{31}P -, ^{119}Sn - und ^{207}Pb -NMR-Spektren der Komplexe **5** und **6** zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster, in beiden Komplex-Typen ist also der ER_3 -Ligand *trans* zu einem der beiden Phosphor-Atome. Völlig unterschiedlich sind dagegen die Kopplungskonstanten $^2J(\text{EFeP})$; sie sind bei den Dihydrid-Komplexen etwa doppelt so groß wie bei den Dicarboxyl-Verbindungen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **6** spaltet das Signal des CO-Liganden infolge der Kopplung zu zwei magnetisch inäquivalenten Phosphor-Kernen in ein Dublett von Dubletts auf. Auch die anisochronen Methylenkohlenstoff-Atome des dppe-

Liganden werden infolge der Kopplung zu P_A und P_B jeweils in ein Dublett von Dubletts aufgespalten.

Als besonders interessant erweisen sich die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6** im Hydrid-Bereich (Abb. 1). Während man bei **6a** bei Feldstärken bis 90 MHz nur eine schlecht aufgespaltene Signalgruppe erhält, findet man bei höheren Feldstärken (ab 200 MHz) zwei Signalgruppen: ein Tripletts bei -9.17 ppm sowie ein Vierlinien-Muster bei -10.95 ppm. Unter der Voraussetzung, daß es sich beim Komplex **6a** um eine bei Raumtemperatur stereochemisch starre Verbindung handelt und diese zwei Hydrid-Liganden besitzt, läßt sich das in vier Linien aufgespaltene Signal als Dublett von Dubletts interpretieren. Durch Messungen bei verschiedenen Feldstärken konnte ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um zwei Dubletts handelt, also um zwei verschiedene Resonanzen. Ein Hydrid-Ligand von **6a** (H^a) koppelt also mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphor-Kernen. Das Signal des zweiten Hydrid-Liganden (H^b) spaltet in ein Tripletts auf. H^b ist also symmetrisch zum dppe-Liganden angeordnet.

Die Größe der Kopplungskonstanten $J(\text{PFeH})$ weist mit Werten zwischen 34 und 37 Hz darauf hin, daß die Hydrid-Liganden zu den Phosphorkernen *cis*-ständig sind. So findet man z.B. bei den Verbindungen *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{H})(\text{SiR}_3)$ Kopplungskonstanten im Bereich zwischen 35 und 40 Hz [6]. Bisher unverständlich ist die Tatsache, warum die beiden Hydrid-Liganden nicht untereinander koppeln, bzw. die Kopplung so klein ist, daß sie nicht mehr aufgelöst wird. Möglicherweise ist dies aber auf die Winkelabhängigkeit von Kopplungen zurückzuführen.

Das Signalmuster der Hydrid-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum von **6b** ist völlig analog, allerdings ist das Tripletts relativ zum dd-Signal hochfeldverschoben.

Infolge der Kopplung des ^1H -Kerns mit ^{119}Sn und ^{117}Sn bzw. ^{207}Pb findet man im Hydrid-Bereich noch die zu der dd-Resonanz symmetrischen Subspektren ("Satelliten"). Für das Derivat **6a** beträgt die gemittelte Kopplung $^2J(^{119,117}\text{SnFeH})$ 96.7 Hz, ein Wert, der eindeutig gegen eine Fe,H,Sn-Dreizentrenbindung und für einen klassisch gebundenen Stannyl-Rest spricht [12]. Bei der Triplettsresonanz beider Derivate sind die Satelliten nur schlecht aufgelöst (siehe Abb. 1). Die Kopplung ist aber viel kleiner als beim dd-Signal.

Bei den Komplexen **6** handelt es sich um formal 7-fach koordinierte Komplexe mit fünf verschiedenen Liganden; sie sind wahrscheinlich die zur Zeit am höchsten funktionalisierten Eisenkomplexe überhaupt. Einige Strukturmerkmale lassen sich aus den spektroskopischen Daten ableiten: Geht man in erster Näherung von einer oktaedrischen Geometrie aus, so müssen sich in einer tetragonalen Ebene der dppe-

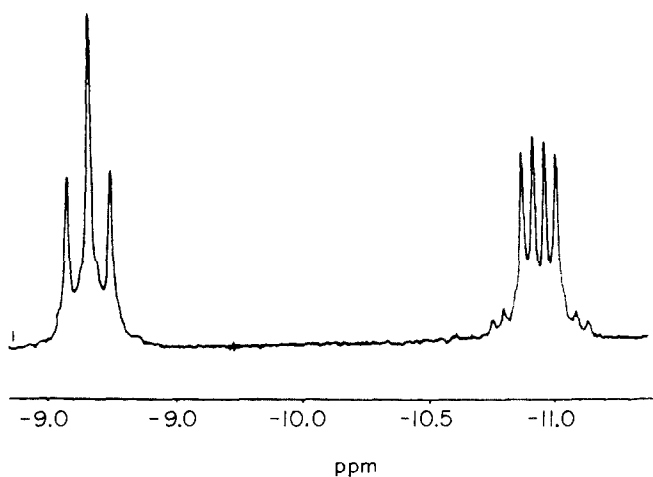


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **6a** im Hydrid-Bereich.

Ligand und der Stannyl- (Plumbyl-) Rest befinden, wie aus dem ABX-System der drei Kerne hervorgeht. Da das Carbonyl-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum in ein Dublett von Dubletts aufgespalten wird, muß auch der CO-Ligand unsymmetrisch zum dppe-Liganden angeordnet sein, also die vierte Position in der tetragonalen Ebene besetzen.

Da das Signal eines Hydrid-Ligand im 1H -NMR-Spektrum ein Triplet ist, besetzt er eine apikale Position des Oktaeders. Die verbleibende Oktaeder-Ecke muß daher vom Hydrid-, dem Silyl- oder einem η^2 - $HSiR_3$ -Liganden besetzt sein. Falls keine η^2 - $HSiR_3$ -Koordination vorliegt, muß H oder SiR_3 eine Oktaeder-Fläche überkappen. Da die SiFeH-Kopplungskonstante nicht bestimmt werden konnte, läßt sich zwischen diesen Möglichkeiten nicht entscheiden.

Wir favorisieren aufgrund der spektroskopischen Daten die in Gl. 4 gezeigte überkappt-oktaedrische Geometrie mit dem Hydrid-Liganden über der P,Si,E- oder P,Si,CO-Fläche. Drei andere Koordinations-Geometrien, die sich aber von der von uns vorgeschlagenen nur durch kleinere Winkeländerungen unterscheiden, können nicht völlig ausgeschlossen werden: (i) Eine 4:3-Geometrie, in der die beiden Hydrid-Liganden und der Silyl-Rest die trigonale Ebene bilden, wobei ein H-Atom symmetrisch zum dppe-Liganden angeordnet sein müßte. Bei einer derartigen Geometrie sollte man allerdings einen leichten Austausch zwischen H^a und H^b erwarten, was aber nicht beobachtet wird. (ii) Eine pentagonal bipyramidale Geometrie mit H^b und SiR_3 in den axialen Positionen und H^a in der pentagonalen Ebene. Der dem dppe-Liganden gegenüberliegende Ligand müßte dann allerdings sehr unsymmetrisch lokalisiert sein, um die Signalmuster in den NMR-Spektren zu erklären. (iii) Ein trigonal-bipyramidales Schweratomgerüst mit einem Phosphor-Atom, dem CO-Liganden und dem SiR_3 - oder EMe_3 -Liganden in der äquatorialen Ebene. Die Hydrid-Liganden müßten zwei Dreiecksflächen überkappen und zwar H^b die E,CO,Si-Fläche und H^a eine Fläche an der beide Phosphor-Atome beteiligt sind.

Siebenfach koordinierte Komplexe mit bei Raumtemperatur statischen Strukturen, wie bei **6** zu beobachten, sind selten. Ein anderer derartiger Komplex ist $Re(CO)(PMePh_2)_3H_2(SiPh_3)$ [13], der mit **6** formal verwandt ist (Ersatz eines $PMePh_2$ -Liganden gegen EMe_3). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein annähernd trigonal-bipyramidales Schweratomgerüst mit zwei PR_3 - und dem $SiPh_3$ -Liganden in der trigonalen Ebene. Die Hydrid-Liganden konnten nicht lokalisiert werden, doch sprechen quantenmechanische Rechnungen [14] für eine schwache Si-H-Wechselwirkung, so daß möglicherweise ein pseudo-oktaedrischer Komplex vorliegt.

3. Experimentelles

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, CaF_2 -Küvetten. NMR-Spektren: 1H -NMR: Varian T60, JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200, WM 400 und AMX 400. ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz) und AMX 400 (100 MHz). ^{31}P -NMR: JEOL FX 90 Q (36.3 MHz) und Bruker AMX 400 (162.0 MHz). ^{119}Sn -NMR: JEOL FX 90 Q (35.35 MHz) und Bruker AMX 400 (149.2 MHz). Wenn nicht anders vermerkt, sind gemittelte Kopplungskonstanten der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn angegeben.

3.1. Darstellung von $K[Fe(CO)_2(dppe)\{Si(OR)_3\}]$ (**2a, b**)

Zu einer Suspension von 10 mmol KH in 20 ml THF wird 1 mmol **1a, b** [6] gegeben. Unter kräftigem Rühren gibt man dann die 1.1–1.5-fache molare Menge an 18-Krone-6 dazu, wobei sich die Lösung unter starker H_2 -Entwicklung tief orange färbt. Nach 2 h wird die Lösung des Metallat-Komplexes von überschüssigem KH abfiltriert. Um in Lösung befindliches, durch Kronenether komplexiertes KH zu zerstören, ist es für weitere Umsetzungen nötig, dieses durch Zugabe geringer Mengen Aceton (*ca.* 0.05–0.1 ml) zu zersetzen. Die so erhaltene Lösung kann für die weiteren Umsetzungen direkt verwendet werden; es ist nicht nötig **2** zu isolieren.

IR (THF): **2a**: $\nu(CO)$ 1855s, 1798vs; **2b**: $\nu(CO)$ 1856s, 1802vs. ^{31}P -NMR (THF/Benzol- d_6 , 298 K) **2a**: δ 96.89 ppm.

3.2. Darstellung von $K[Fe(CO)(dppe)H_2\{Si(OEt)_3\}]$ (**4**)

Zur Suspension von 10 mmol KH in 10 ml THF werden unter Rühren 324 mg (0.5 mmol) **3** [9] gegeben. Nach Zugabe von 2 mmol 18-Krone-6 erfolgt langsame Gasentwicklung, wobei die zunächst hellgelbe Lösung einen orangen Farbton annimmt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn IR-spektroskopisch keine Eduktbanden mehr zu erkennen sind. Anschließend wird die Lösung filtriert und noch in Lösung befindliches KH, durch Zugabe geringer Mengen Aceton zerstört. Die so erhaltene Lösung kann für die weiteren Umsetzungen direkt verwendet werden; es ist nicht nötig **4** zu isolieren.

IR (THF): $\nu(CO)$ 1875m, br. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF/Toluol- d_8) δ 101.4 ppm. 1H -NMR (THF- d_8) δ –12.1 (t, FeH, $^2J(PFeH)$ 21.8 Hz).

3.3. Darstellung von $Fe(CO)_2(dppe)(SnMe_3)/Si(OEt)_3$ (**5a**)

Zu einer Lösung von 1 mmol **2a** in 20 ml THF gibt man unter Eiskühlung 259 mg (1.3 mmol) Me_3SnCl . Dabei erfolgt ein Farbumschlag von orange nach gelb. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der gelbe, feste Rückstand wird mit 10 ml Petrolether und 3 ml Diethylether gewaschen und dann mit warmem Diethylether extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf 10 ml kristallisiert **5a** bei $-25^\circ C$ als gelber Feststoff aus. Ausb. 0.71 g (85%). Schmp. $87^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 52.74; H, 5.82. $C_{37}H_{48}FeO_5P_2SiSn$ (837.4) ber.: C, 53.07; H, 5.78%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1899 cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): δ 0.4 (s, 9H, $SnCH_3$, $^3J(^{117,119}SnCH) = 44.4, 46.4$ Hz); 0.9 (t, 9H, CCH_3 , $^3J(HCCH) = 7.2$ Hz); 1.90 (m, 2H, PCH_2); 2.0 (m, 2H, PCH_2); 3.7 (q, 6H, OCH_2 , $^3J(HCCH) = 7.2$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 80.8 ($J(AB) = 13.4$, $^2J(SnFeP_{cis}) = 79$, $^2J(SnFeP_{trans}) = 165$ Hz). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ -1.8 (s, $SnCH_3$, $^2J(SnC) = 227.7, 237.9$ Hz); 18.3 (s, CCH_3); 31.7 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 24.3$; $^2J(PC) = 18.4$ Hz); 33.2 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 26.1$, $^2J(PC) = 20.2$ Hz); 59.0 (s, OCH_2); 214.7 (t, CO, $^2J(PFeC) = 10$ Hz).

3.4. Darstellung von $Fe(CO)_2(dppe)(PbMe_3)/Si(OMe)_3$ (**5b**)

Zu einer Lösung von 1 mmol **2b** in 20 ml THF gibt man unter Eiskühlung 374 mg (1.3 mmol) Me_3PbCl . Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der feste Rückstand wird 3-mal mit je 5 ml Petrolether und dann mit 20 ml Diethylether gewaschen und mit warmem Toluol extrahiert. Beim Abkühlen der Extraktionslösung auf $-20^\circ C$ fällt das Produkt in Form hellgelber Kristalle aus. Ausb. 0.70 g (80%). Schmp. $148^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 45.76; H, 4.73. $C_{34}H_{42}FeO_5P_2SiPb$ (883.8) ber.: C, 46.21; H, 4.79%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1906 cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): δ 1.0 (s, 9H, $PbCH_3$, $^3J(PbCH) = 35.2$ Hz); 1.8–2.1 (m, 4H, PCH_2); 3.4 (s, 9H, OCH_3). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 80.1 ($J(AB) = 10.4$, $^2J(PbFeP_{cis}) = -125$, $^2J(PbFeP_{trans}) = 244$ Hz); vollständige Analyse des ABX-Systems: $\nu_A = 2969.2$, $\nu_B = 2849.4$, $\nu_X = 2388.9$ Hz, $J(AX) = -123.3$, $J(BX) = 243.5$, $J(AB) = 10.3$ Hz. $^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 127.5 (X-Teil eines ABX-Systems).

3.5. Darstellung von $Fe(CO)_2(dppe)H_2(EMe_3)/Si(OEt)_3$ (**6**)

Variante 1: Zu einer Lösung von 0.5 mmol **4** in 10 ml THF gibt man unter Eiskühlung und Lichtausschluß 0.7 mmol Me_3SnCl bzw. Me_3PbCl . Die Reaktions-

mischung wird 10 min gerührt und anschließend im Vak. von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der gelbe Rückstand wird zweimal mit je 5 ml kaltem Petrolether gewaschen und dann mit Diethylether extrahiert. Nach Einengen der Etherlösung auf 5–10 ml und Zugabe der etwa doppelten Menge Pentan, fällt **6a** als fahlgelbes Pulver bei $-30^\circ C$ aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Diethylether/Pentan kann **6a** analysenrein erhalten werden.

Variante 2: Eine Suspension von 0.3 mmol **4** in 25 ml Methylcyclohexan wird bei $-40^\circ C$ mit 0.4 mmol Me_3PbCl versetzt und unter Lichtausschluß 4 h magnetisch gerührt. Anschließend wird die Lösung über Filterflocken filtriert und im Vak. von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene Rückstand wird mit 5 ml kaltem Pentan gewaschen und spektroskopisch untersucht.

6a: Ausb. 0.18 g (45%). Schmp. $92^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 53.76; H, 6.31. $C_{36}H_{50}FeO_4P_2SiSn$ (811.4) ber.: C, 53.29; H, 6.21%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1938 cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): δ -10.95 (dd, 1H, FeH, $^2J(PFeH) = 36.3$ und 36.7 , $^2J(SnFeH) = 96.7$ Hz); -9.17 (t, FeH, 1H, $^2J(PFeH) = 34.4$ Hz); -0.23 (s, $SnCH_3$, 9H, $^2J(SnCH) = 19.5$ Hz); 1.14 (t, CCH_3 , 9H, $^3J(HCCH) = 7.0$ Hz); 3.97 (q, OCH_2 , 6H, $^3J(HCCH) = 7.0$ Hz). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ -3.20 (s, $SnCH_3$, $^1J(^{117}SnC) = 180.0$, $^1J(^{119}SnC) = 189.3$ Hz); 19.04 (s, CCH_3); 28.18 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 26.6$, $^2J(PCC) = 17.6$ Hz); 33.14 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 29.8$, $^2J(PCC) = 18.6$ Hz); 59.37 (s, OCH_2); 214.73 (dd, CO, $^2J(PFeC) = 28.6$ und 26.2 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 92.1 (AB, $J(AB) = 39.6$ Hz). $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 26.89 (dd, $SnMe_3$, $^2J(SnFeP_{cis}) = 188$, $^2J(SnFeP_{trans}) = 299$ Hz) (nach 1. Ordnung).

6b ist wesentlich labiler als **6a** und konnte deswegen nur spektroskopisch identifiziert werden. IR (THF): $\nu(CO)$ 1941 cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol- d_6): δ -11.9 (t, FeH, 1H, $^2J(PFeH) = 35.4$ Hz); -10.65 (dd, FeH, 1H, $^2J(PFeH) = 37.0$ und 20.2 , $^2J(PbFeH) = 124.5$ Hz); 0.61 (s, 9H, $PbCH_3$, $^2J(PbCH) = 21.2$ Hz); 1.35 (t, CCH_3 , 9H, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz); 4.23 (q, OCH_2 , 6H, $^3J(HCCH) = 6.9$ Hz). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): δ -0.63 (s, $PbCH_3$, $^1J(PbC) = 85.15$ Hz); 18.51 (s, CCH_3); 28.20 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 26.7$, $^2J(PCC) = 17.5$ Hz); 33.40 (dd, PCH_2 , $^1J(PC) = 30.5$, $^2J(PCC) = 18.3$ Hz); 58.99 (s, OCH_2); 213.70 (dd, CO, $^2J(PFeC) = 32.0$, $^2J(PFeC) = 25.9$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 91.7 (AB, $J(AB) = 39.6$, $^2J(PbFeP_{cis}) = 295.2$, $^2J(PbFeP_{trans}) = 459.5$ Hz). $^{207}Pb\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 61.93 (dd, $PbMe_3$, $^2J(PbFeP_{cis}) = 295$, $^2J(PbFeP_{trans}) = 459$ Hz) (nach 1. Ordnung). Vollständige Analyse des ABX-Systems: $\nu_A = 3473.45$ (^{31}P -Kern), $\nu_B = 3185.51$ (^{31}P -Kern), $\nu_X = 1158.71$ Hz (^{119}Sn -Kern), $J(AX) = 295.17$, $J(BX) = 459.48$, $J(AB) = 39.57$ Hz.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, M. Knorr, P. Braunstein, A. DeCian und J. Fischer, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 2 U. Kirchgässner und U. Schubert, *Organometallics*, 7 (1988) 784; U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen und H. Piana, *Polyhedron*, 8 (1989) 1589; U. Kirchgässner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2228; U. Schubert und J. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 434 (1992) 169; J. Schubert, S. Mock und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 835.
- 3 E. Kunz und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 231; U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1079; E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker und U. Schubert, *New J. Chem.*, 12 (1989) 467; G. Reinhard, B. Hirle und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 173; 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; P. Braunstein, L. Douce, M. Knorr, M. Strampfer, M. Lanfranchi und A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 331.
- 4 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1647.
- 5 M. Knorr und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 151.
- 6 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.
- 7 M. Knorr, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1988.
- 8 U. Schubert und J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 101.
- 9 M. Knorr, S. Gilbert und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) C17.
- 10 U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1070; M. Knorr und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 151; M. Knorr, H. Piana, S. Gilbert und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 327; G. Reinhard, B. Hirle und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 173.
- 11 U. Schubert, S. Gilbert und S. Mock, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 835.
- 12 U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.*, 30 (1990) 151; H. Piana, U. Kirchgässner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 743.
- 13 X.-L. Luo, G.K. Schulte, P. Demou und R.H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4268.
- 14 Z. Lin und B. Hall, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2569.