

## Übergangsmetall–Silyl-Komplexe

### L\*. Darstellung, Struktur und Reaktivität der Trihydrido–Silyl- und –Stannyl-Komplexe $L_3FeH_3(ER_3)$ (E = Si, Sn)

Steffen Gilbert, Michael Knorr, Stefan Mock und Ulrich Schubert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1993)

#### Abstract

Photochemical reaction of  $(CO)_2(dppe)Fe(H)(SiR_3)$  with  $HSiR_3$  ( $SiR_3 = Si(OMe)_3, Si(OEt)_3, SiMe_3, SiMe_2Ph, SiPh_3$ ) yields the trihydrido silyl complexes  $(CO)(dppe)FeH_3(SiR_3)$ . The analogous complexes  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(ER_3)$  are prepared by reaction of the  $H_2$ -complexes  $(PR'Ph_2)_3FeH_2(H_2)$  with  $HER_3$  ( $ER_3 = SiMe_3, SiMe_2Ph, SiMePh_2, SiPh_3, Si(Me_2)OSi(Me_2)H, SnPh_3, SnEt_3$ ). Additional derivatives of  $(CO)(dppe)FeH_3(SiR_3)$  ( $SiR_3 = SiMePh_2$ ) and  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiR_3)$  ( $SiR_3 = Si(OMe)_3, SiH_2Ph, SiHPh_2, Si(OEt)_3, SiMePhCl$ ) are accessible by silane exchange starting from  $(CO)(dppe)FeH_3(SiMe_3)$  and  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiMe_3)$ .  $(PBU_2)_3FeH_3(SiMePh_2)$  was also prepared from  $(PBU_2)_3FeH_2(N_2)$  and  $HSiMePh_2$ , and  $(PBU_2)_3FeH_3(SnMe_3)$  from  $(PBU_2)_3FeH_2(H_2)$  and  $Me_3SnCl$ . The complex  $(PBU_2)_3FeH_3(SnMe_3)$  crystallizes as a toluene solvate in the cubic space group  $I43d$  and shows crystallographically imposed  $C_3$ -symmetry. The complexes  $(CO)_2(dppe)Fe(H)(SiR_3)$  and  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(ER_3)$  are highly dynamic in solution. Low temperature NMR measurements and the E, Fe, H coupling constants strongly indicate that the exchange mechanism involves  $\eta^2-HER_3$  ligands.

#### Zusammenfassung

Bei der photochemischen Umsetzung von  $(CO)_2(dppe)Fe(H)(SiR_3)$  mit  $HSiR_3$  ( $SiR_3 = Si(OMe)_3, Si(OEt)_3, SiMe_3, SiMe_2Ph, SiPh_3$ ) entstehen die Trihydrido-Silyl-Komplexe  $(CO)(dppe)FeH_3(SiR_3)$ . Analoge Komplexe  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(ER_3)$  können durch Reaktion der  $H_2$ -Komplexe  $(PR'Ph_2)_3FeH_2(H_2)$  mit  $HER_3$  ( $ER_3 = SiMe_3, SiMe_2Ph, SiMePh_2, SiPh_3, Si(Me_2)OSi(Me_2)H, SnPh_3, SnEt_3$ ) dargestellt werden. Weitere Derivate von  $(CO)(dppe)FeH_3(SiR_3)$  ( $SiR_3 = SiMePh_2$ ) und  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiR_3)$  ( $SiR_3 = Si(OMe)_3, SiH_2Ph, SiHPh_2, Si(OEt)_3, SiMePhCl$ ) sind durch Silan-Austausch, ausgehend von  $(CO)(dppe)FeH_3(SiMe_3)$  und  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiMe_3)$  zugänglich.  $(PBU_2)_3FeH_3(SiMePh_2)$  wurde auch aus  $(PBU_2)_3FeH_2(N_2)$  und  $HSiMePh_2$  erhalten, und  $(PBU_2)_3FeH_3(SnMe_3)$  aus  $(PBU_2)_3FeH_2(H_2)$  und  $Me_3SnCl$ . Der Komplex  $(PBU_2)_3FeH_3(SnMe_3)$  kristallisiert als Toluol-Solvat in der kubischen Raumgruppe  $I43d$  und besitzt kristallographische  $C_3$ -Symmetrie. In Lösung sind die Komplexe  $(CO)_2(dppe)Fe(H)(SiR_3)$  und  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(ER_3)$  fluktuierend. Tieftemperatur-NMR-Messungen und die E, Fe, H-Kopplungskonstanten liefern starke Hinweise darauf, daß der Austausch über  $\eta^2-HER_3$ -Liganden erfolgt.

**Key words:** Iron; Silyl; Stannyl; Agostic; Crystal structure; Nuclear magnetic resonance

#### 1. Einleitung

Es gibt mittlerweile etliche gut gesicherte Beispiele für Hydrido–Silyl- oder Hydrido–Stannyl-Komplexe, in denen Hydrid- und Silyl- bzw. Stannyl-Liganden nicht auf klassische Weise ans Metall gebunden sind, sondern als  $\eta^2-HSiR_3$ - oder  $\eta^2-HSnR_3$ -Liganden [2]. Be-

sonders interessante Struktur- und Bindungs-Phänomene sind zu erwarten, wenn mehr als ein Hydrido- oder Silyl/Stannyl-Ligand vorhanden ist. So wird das fluktuierende Verhalten einiger derartiger Komplexe durch das Auftreten von  $\eta^2-ER_3$ -Zwischenstufen erklärt [3]. Bei Komplexen des Typs  $L_mM(H)_nER_3$  ist neben klassisch gebundenen Liganden das Auftreten sowohl von  $\eta^2-H_2$ - als auch von  $\eta^2-HER_3$ -Liganden denkbar. Komplexe des Typs  $L_mM(H)_nER_3$  mit  $n > 1$  sind fast nur von den schwereren Übergangsmetallen bekannt. Entsprechende Komplexe der Metalle der 3. Periode zeigen aber eine stärkere Neigung zur  $\eta^2$ -

\* IL. Mitteilung siehe Ref. 1.

Correspondence to: Prof. Dr. U. Schubert. Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich.

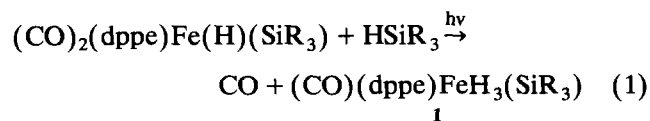
Koordination von Element-Wasserstoff-Bindungen, da oxidative Addition weniger leicht erfolgt.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Chemie der Komplexe  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$  und  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{ER}_3)$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$ ), die bereits in Kurzmitteilungen vorgestellt wurden [4,5]. Entsprechende Ruthenium-Verbindungen  $(\text{PR}'_3)_3\text{RuH}_3(\text{SiR}_3)$  wurden schon vor längerer Zeit durch Umsetzung von  $(\text{PPh}_3)_4\text{RuH}_2$  mit  $\text{HSiR}_3$  dargestellt [6]. Kürzlich fanden Procopio und Berry, daß diese Komplexe die Umsetzung von  $\text{HSiMe}_3$  zu  $\text{H}_2$  und Carbosilanen katalysieren, wobei möglicherweise  $\eta^2$ -Silan-Komplexe als Zwischenstufen durchlaufen werden [7].

## 2. Darstellung der Komplexe $\text{L}_3\text{FeH}_3(\text{ER}_3)$

Setzt man die Komplexe  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiCl}_2\text{R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$ ;  $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) photochemisch mit dem entsprechenden Silan  $\text{HSiCl}_2\text{R}$  um, werden die Bis(silyl)-Komplexe  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{R})_2$  gebildet [8]. Im Unterschied dazu reagieren die dppe-substituierten Hydrido-Silyl-Komplexe mit weniger elektronenziehenden Silyl-Substituenten mit einem ca. 5–10-fachen Überschuß des jeweiligen Silans unter gleichen Bedingungen sehr langsam zu den Trihydrido-Silyl-Komplexen  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$  (**1**) (Gl. 1). Die Reaktionsdauer wird von sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt. Mit den Trialkoxysilanen  $\text{HSi}(\text{OR})_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) erfolgt vollständige Umsetzung in 1–1.5 d, mit  $\text{HSiMe}_3$  dagegen nur in 2 d. Mit zunehmender Substitution der Methyl- gegen Phenyl-Gruppen läuft die Reaktion immer langsamer und unvollständiger ab und dauert dann mehrere Tage.

Wegen der langen Bestrahlungsdauer entstehen immer große Mengen an teilweise unlöslichen Nebenprodukten. Außerdem laufen unerwünschte Konkurrenzreaktionen ab. Die Isolierung von **1** ist daher im allgemeinen schwierig.



	SiR <sub>2</sub>
a	Si(OEt) <sub>3</sub>
b	Si(OMe) <sub>3</sub>
c	SiMe <sub>3</sub>
d	SiMe <sub>2</sub> Ph
e	SiPh <sub>3</sub>

Sämtliche Derivate von **1** können als farblose Feststoffe analysenrein erhalten werden. Sie sind in Petrol-

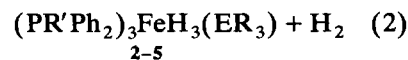
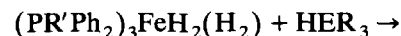
ether nur schlecht, in Benzol, Toluol oder Aceton aber gut löslich.

Wie bei anderen Hydrido-Silyl-Komplexen, z.B. den Ausgangs-Verbindungen  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ , wirken elektronenziehende Silyl-Gruppen stabilisierend. Deswegen ist das Derivat **1a** mit Abstand am stabilsten; es kann kurzfristig auf über 100°C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Die anderen Derivate, insbesondere das SiMe<sub>3</sub>-Derivat, unterliegen schon zwischen 60°C und 80°C einem schnellen Zerfall.

Die Komplexe **1** entstehen vermutlich durch eine Folge mehrerer Additions- und Eliminierungs-Schritte. An die durch Abspaltung von CO photochemisch gebildeten 16-Elektronen-Komplexe  $[(\text{CO})(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiR}_3)]$  könnte  $\text{HSiR}_3$  oxidativ addiert werden. Durch anschließende Disilan-Abspaltung aus dem so gebildeten Dihydrido-Bissilyl-Komplex  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{FeH}_2(\text{SiR}_3)_2$  und erneute oxidative Addition von  $\text{HSiR}_3$  könnte **1** resultieren. Gegen diesen Mechanismus spricht, daß photochemische Reaktion von  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{Si}(\text{OMe})_3)$  mit  $\text{H}_2$  nicht zu **1a** führt. Denkbar ist aber auch die primäre Bildung von  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{FeH}_2$  durch  $\text{SiR}_3/\text{H}$ -Austausch, wie er von uns bei der Umsetzung des verwandten Komplexes *trans*- $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})$  mit  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  gefunden wurde [9]. Ein starker Hinweis auf diesen Mechanismus ist die Möglichkeit, Komplex **1e** durch photochemische Umsetzung von isoliertem  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{FeH}_2$  mit  $\text{HSiPh}_3$  darzustellen [4].

Die relativ aufwendige Synthese von **1** veranlaßte uns nach alternativen Syntheserouten für ähnlich gebaute Eisen-Komplexe zu suchen. Dabei bot sich besonders die Verdrängung locker gebundener Liganden durch Silane oder Stannane an. Aus Ausgangsverbindungen kamen besonders die Komplexe  $(\text{PR}'_3)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  in Frage [10,11]. Es ist bekannt, daß sich der  $\text{H}_2$ -Ligand leicht gegen besser koordinierende Liganden austauschen läßt. Auch klassische Polyhydrid-Komplexe reagieren mit Silanen oder Stannanen unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung. So konnten beispielsweise die Komplexe  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{IrH}_2(\text{SiR}_3)$  aus  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{IrH}_3$  [12] oder  $(\text{PR}'_3)_2\text{ReH}_6(\text{SiR}_3)$  aus  $(\text{PR}'_3)_2\text{ReH}_7$  [3b,13] dargestellt werden.

Tatsächlich reagieren Toluol-Lösungen der auch unter Ar-Atmosphäre sehr instabilen [11b] Verbindungen  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  ( $\text{R}' = \text{Et}$  oder  $\text{Bu}$ ) innerhalb weniger Minuten praktisch quantitativ mit einer Reihe von Silanen und Stannanen unter Bildung der Trihydrido-Silyl- und -Stannyl-Komplexe **2–5** (Gl. 2).



ER <sub>3</sub>	R' = Et	R' = Bu
SiMe <sub>3</sub>	<b>2a</b>	<b>3a</b>
SiMe <sub>2</sub> Ph	<b>2b</b>	<b>3b</b>
SiMePh <sub>2</sub>	<b>2c</b>	<b>3c</b>
SiPh <sub>3</sub>	<b>2d</b>	<b>3d</b>
Si(Me <sub>2</sub> )OSi(Me <sub>2</sub> )H	<b>2e</b>	<b>3e</b>
SnPh <sub>3</sub>	<b>4a</b>	<b>5a</b>
SnEt <sub>3</sub>	<b>4b</b>	

Es reicht aus, die Hydrido-Komplexe (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) ohne vorherige Isolierung mit dem Silan oder Stannan umzusetzen. Da die Isolierung der H<sub>2</sub>-Komplexe wegen der Labilität des H<sub>2</sub>-Liganden schwierig und mit Ausbeute-Verlusten verbunden ist, führt diese Variante sogar zu höheren Ausbeuten an **2–5** (25–30% bezogen auf FeCl<sub>2</sub> als Ausgangsverbindung zur Darstellung der H<sub>2</sub>-Komplexe).

Die Komplexe **2–5** sind im festen Zustand gelbe, sehr stabile und einige Zeit durchaus luftbeständige Verbindungen, die sich teilweise monatelang bei –30°C ohne Zersetzungerscheinungen lagern lassen. In Lösung sind sie merklich instabiler. Am instabilsten sind die SiMe<sub>2</sub>-Derivate **2a** und **3a**, die bei 40–50°C rasch zerfallen. Die Stabilität der Stannyl-Derivate **4** und **5** ist höher als die der Silyl-Derivate **2** und **3**. Alle Derivate sind in Petroether nur gering, in Toluol, Benzol oder Dichlormethan aber gut löslich, wobei die Löslichkeit der Stannyl-Komplexe etwas geringer ist als die der analogen Silyl-Komplexe.

Eine Ausnahme bildet **4b**, das nicht als Feststoff, sondern nur als gelbes Öl erhalten werden konnte. Wie die spektroskopischen Daten belegen (siehe unten), liegt in Lösung neben **4b** zu einem sehr geringen Anteil noch eine zweite Verbindung vor, die chromatographisch nicht abgetrennt werden kann.

Die Synthese von **2–5** ist wesentlich weniger aufwendig als die von **1**. Die Methode bietet insbesondere für die Darstellung von Hydrido-Stannyl-Komplexen große Vorteile. Photochemische Umsetzung elektronenreicher Hydrido-Stannyl-Komplexe mit Stannanen führt leichter als bei entsprechenden Silyl-Komplexen zur Bildung von Bisstannyl-Komplexen.

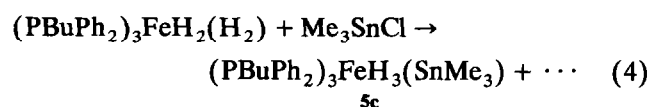
Ein anderer leicht substituierbarer Ligand ist N<sub>2</sub>. Die Komplexe (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) bilden sich beim Aufbewahren einer Lösung von (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) unter Stickstoff-Atmosphäre. Einzelne Vertreter der Komplexe (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) wurden bereits von Parish und Riley mit Silanen umgesetzt [14]. Die unter N<sub>2</sub>-Abspaltung entstandenen Produkte konnten aber nicht isoliert werden.

Wir fanden jedoch, daß (PBuPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) in Toluol mit einem leichten Überschuß an HSiMePh<sub>2</sub>

bei Raumtemperatur langsam zu **3c** reagiert (Gl. 3). Beim Verfolgen der Reaktion durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie beobachtet man innerhalb 10 h das Verschwinden des N<sub>2</sub>-Komplexes und das Entstehen von **3c**, ohne daß andere phosphorhaltige Produkte gebildet werden. Wie dieser Versuch exemplarisch zeigt, lassen sich also durchaus auch die N<sub>2</sub>-Komplexe zur Darstellung der Komplexe **2–5** verwenden. Die Umsetzung verläuft ohne Nebenreaktionen, dauert jedoch erheblich länger als die Umsetzung der H<sub>2</sub>-Komplexe.



Versetzt man eine Ethanol-freie Toluol-Lösung von (PBuPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) bei Raumtemperatur mit ClSiMePh<sub>2</sub>, erfolgt sofortige Reaktion unter heftiger Gasentwicklung. Die Lösung entfärbt sich dabei und reagiert stark sauer, was auf die Entstehung von HCl hindeutet. Es wurden jedoch nur Zersetzungsprodukte gefunden. Unter gleichen Bedingungen erfolgt mit Me<sub>3</sub>SnCl überraschenderweise eine definierte Umsetzung (Gl. 4). Es lassen sich gelbe Kristalle isolieren, deren Identität durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als Komplex **5c** identifiziert wurde.



Es ist auch in diesem Fall nicht nötig vom isolierten H<sub>2</sub>-Komplex auszugehen; geringe Mengen Ethanol stören die Umsetzung nicht. Der Komplex **5c** hat analoge Eigenschaften wie die anderen Stannyl-Komplexe **4** und **5**, allerdings mit einer Besonderheit: Werden die nach Aufarbeitung der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle in bestimmten Lösungsmitteln (z.B. Toluol oder Benzol) gelöst, so lassen sich spektroskopisch zwei Spezies nachweisen (**5cA**, ca. 60%, und **5cB**, ca. 40%). Die spektroskopischen Daten der beiden Verbindungen sind einander sehr ähnlich (siehe unten) und sprechen, ebenso wie die Elementaranalyse, für das Vorliegen von zwei Isomeren. Um sicher zu gehen, daß die bei der Reaktion erhaltenen Kristalle einheitlich sind, wurde von diesen ein Pulverdiagramm angefertigt. Durch Vergleich mit dem anhand der Einkristall-Daten von **5c** (siehe unten) berechneten Pulverspektrum konnte sichergestellt werden, daß die Kristalle einheitlich sind. Damit steht eindeutig fest, daß beim Auflösen von **5c** eine zweite Verbindung (Isomeres) entsteht. Aus einer derartigen Lösung kristallisiert nur eine Verbindung, ohne daß sich die zweite in der Mutterlauge anreichert.

Es handelt sich dabei um ein spezifisches Phänomen der Stannyl-Komplexe (PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>3</sub>Sn(Alkyl)<sub>3</sub>, da sich bei den verwandten Silyl-Komplexen **2** und **3** und bei den triphenylstannyl-substituierten Derivaten **4a** und

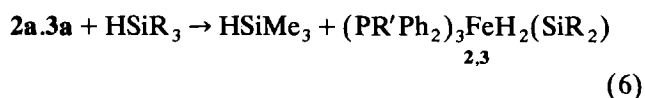
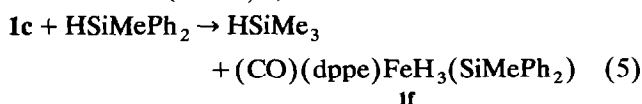
**5a** immer nur eine Spezies in Lösung nachweisen läßt. Komplex **4b** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Hauptsignal bei 67.79 ppm noch ein sehr schwaches Signal bei  $\delta = 67.22$  ppm. Auch im Hydrid-Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4b** findet sich neben dem Hydrid-Signal bei  $-14.54$  ppm ein zweites Quartett bei  $-14.24$  ppm, das teilweise von den Zinn-Satelliten des Hauptsignals verdeckt ist. Im Vergleich zu **5c** ist die Konzentration der zweiten Spezies jedoch wesentlich geringer (weniger als 10%).

### 3. Untersuchungen zur Reaktivität der Komplexe $\text{L}_3\text{FeH}_3(\text{ER}_3)$

Reduktive Eliminierung von  $\text{HER}_3$  ist eine typische Reaktion von Hydrido-Silyl- und -Stannyl-Komplexen, ebenso die Abspaltung von  $\text{H}_2$  aus Polyhydrid-Komplexen, unabhängig davon ob  $\text{HER}_3$  oder  $\text{H}_2$  klassisch oder als  $\eta^2$ -Liganden ans Metall koordiniert sind. Bei den Komplexen 1–5 wäre sowohl  $\text{HER}_3$ - als auch  $\text{H}_2$ -Eliminierung möglich.

Eine benzolische Lösung von **1a** reagiert jedoch weder bei erhöhter Temperatur ( $65^\circ\text{C}$ ) noch bei UV-Strahlung mit  $\text{PMePh}_2$ , das zum Abfangen eines 16-Elektronen-Fragments  $\text{L}_3\text{FeH}_2$  oder  $\text{L}_3\text{FeH}(\text{SiR}_3)$  zugegeben wurde. Bei der photochemischen Umsetzung tritt nur langsam Zersetzung ein. Es erfolgt also weder reduktive Eliminierung von  $\text{HSiR}_3$  noch von  $\text{H}_2$ , ein für Hydrido-Silyl- oder Polyhydrid-Komplexe sehr atypisches Verhalten. Phosphan-Austausch wird ebenfalls nicht beobachtet. Zum gleichen Ergebnis kamen Umsetzungen von **3c** bzw. **3d** mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid bzw. 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)methylethan.

Im Lichte dieser Ergebnisse ist es überraschend, daß bei den Komplexen 1–3 trotzdem Silan-Austausch erfolgt. Diese Reaktion ist zwar bei Hydrido-Silyl-Komplexen nicht ungewöhnlich, wird aber gewöhnlich auf die unterscheidliche Tendenz verschieden substituierter Silane zur reduktiven Eliminierung bzw. oxidativen Addition zurückgeführt. Besonders günstig sind dabei  $\text{SiMe}_3$ -Derivate, da reduktive Eliminierung von Trialkylsilanen aus elektronischen Gründen besonders günstig ist und die Reaktion außerdem durch die Flüchtigkeit von  $\text{HSiMe}_3$  begünstigt wird. So läßt sich z.B.  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiMe}_3)$  mit einer Reihe von Silanen unter Silan-Austausch umsetzen [8]. Setzt man die  $\text{SiMe}_3$ -Derivate **1c**, **2a** oder **3a** mit einem Überschuß eines anderen Silans bei  $40$ – $50^\circ\text{C}$  in Toluol um, erfolgt ebenfalls Silan-Austausch unter Bildung neuer Derivate von 1–3 (Gln. 5, 6).



$\text{SiR}_3$	$\text{R}' = \text{Et}$	$\text{R}' = \text{Bu}$
$\text{Si}(\text{OMe})_3$	<b>2f</b>	<b>3f</b>
$\text{SiH}_2\text{Ph}$	<b>2g</b>	
$\text{SiHPh}_2$		<b>3h</b>
$\text{Si}(\text{OEt})_3$		<b>3i</b>
$\text{SiMePhCl}$		<b>3j</b>

Der Austausch erfolgt bei der Umsetzung von **2a** und **3a** praktisch quantitativ. Alle Derivate lassen sich als mikrokristalline Feststoffe isolieren und zeigen keine Besonderheiten verglichen mit den übrigen Komplexen 1–3. Es zeigt sich, daß die  $\text{Si}(\text{OR})_3$ -substituierten Komplexe **2f**, **3f** und **3i** thermisch am stabilsten sind. Sie lassen sich ohne Zersetzung auf weit über  $100^\circ\text{C}$  erhitzen.

Da die Umsetzungen mit Phosphanen und Isonitrilen den Schluß nahelegen, daß ausgehend von 1–3 keine reduktive Eliminierung von  $\text{HSiR}_3$  möglich ist, muß der Silan-Austausch nach einem anderen Mechanismus erfolgen. Möglicherweise erfolgt der Silan-Austausch über eine Vierzentren-Übergangszustand, wie er besonders für frühe Übergangsmetalle diskutiert wird [15].

Die Acidität der Hydrid-Liganden in 1–5 ist gering. Über die Deprotonierung der Komplexe **1** wurde bereits an anderer Stelle berichtet [16], es sind dazu sehr starke Basen notwendig. Unter gleichen Reaktionsbedingungen (Verwendung von  $\text{KH}/18$ -Krone-6 oder Butyllithium als Base) war es nicht möglich aus 2–5 entsprechende anionische Komplexe  $[(\text{PRPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{ER}_3)]^-$  zu erhalten. Dies zeigt, daß in diesen Derivaten durch die Gegenwart des dritten  $\text{PR}_3$ -Liganden die Elektronendichte am Metall nochmals deutlich erhöht ist. Die Komplexe 1–5 zeigen auch nicht das für viele Polyhydrido-Komplexe typische Verhalten gegenüber Elektrophilen. So erfolgt keine Reaktion mit  $[(\text{MeCN})_4\text{Cu}]^+$  [17] oder  $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$  [18].

Vom Silan-Austausch abgesehen sind also die Komplexe 1–5 erstaunlich reaktionsträge. Ungewöhnlich ist die bereits früher [19] von uns beschriebene selektive Spaltung der Si-Ph Gruppen von **2b**–**2d** durch  $\text{HBF}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Bildung der Fluorsilyl-Komplexe  $\text{FeH}_3(\text{PEtPh}_2)_3\text{SiF}_n\text{Me}_{3-n}$  ( $n = 1$ – $3$ ).

Komplexe des Typs  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$  wurden als Zwischenstufen bei der durch  $(\text{PMePh}_2)_4\text{FeH}_2$  oder  $(\text{PEtPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{N}_2)$  katalysierten Umsetzung von  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$  oder  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  mit Alkoholen zu Alkoxysilanen postuliert [20]. Aufgrund kinetischer Messungen wurde angenommen, daß entweder ROH das Silicium-Atom in  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$  nucleophil an-

greift oder daß  $H_2$  eliminiert wird und sich der Alkohol an den 16-Elektronen-Komplex  $(PR'Ph_2)_3FeH(SiR_3)$  addiert. Zur Überprüfung dieser Vorschläge wurde eine Lösung von **3i** in Toluol mit dem zehnfachen Überschuß Ethanol versetzt. Spektroskopisch finden sich jedoch auch nach 2 h Reaktionsdauer keinerlei Hinweis auf eine Reaktion. Auch für eine Dissoziation von  $H_2$  gibt es keine Hinweise. Es ist deshalb auszuschließen, daß bei der metallkatalysierten Reaktion von Silanen mit Alkoholen Komplexe des Typs  $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiR_3)$  auftreten.

#### 4. Struktur der Komplexe $L_3FeH_3(ER_3)$ im kristallinen Zustand

Die Komplexe **1a**, **4a** und **5c** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Figures 1–3 zeigen die zentralen Struktur-Einheiten der drei Komplexe in ähnlicher Orientierung. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 gegenüber gestellt. Die Strukturparameter von **1a** [4] und **4a** [5] wurden bereits an anderer Stelle publiziert, werden aber zum Vergleich hier teilweise wiederholt.

Der Komplex **5c** kristallisiert als Toluol-Solvat in der kubischen Raumgruppe  $I\bar{4}3d$ . Die Schweratome Eisen und Zinn sind auf einer kristallographischen dreizähligen Drehachse lokalisiert, der Komplex besitzt also Raumgruppen-bedingte  $C_3$ -Symmetrie.

Das Schweratomgerüst von **5c** ist dem des  $SnPh_3$ -substituierten Derivats **4a** sehr ähnlich. Die drei Phosphan-Liganden sowie der Stannyl-Ligand sind etwa tetraedrisch um das zentrale Eisen-Atom koordiniert. Im Unterschied zu **4a** sind die drei Sn–Fe–P-Winkel in **5c** aufgrund der kristallographischen Symmetrie identisch und mit  $114.9^\circ$  dem Mittelwert von **4a** ( $115.5^\circ$ ) sehr ähnlich. Wegen der Methyl-Substituenten am Zinn-Atom ist der Fe–Sn-Abstand in **5c** (250.8(1) pm) gegenüber dem in **4a** (252.7(1) pm) leicht verkürzt. Er gehört zu den kürzesten bekannten Fe–Sn-Abständen.

Aufgrund der idealen  $C_3$ -Symmetrie kann eine spezielle Lage eines der drei Hydrid-Liganden nahezu sicher ausgeschlossen werden. Im kristallinen Zustand gibt es bei **5c** keine Hinweise für die  $\eta^2$ -Koordination entweder von  $H_2$  oder  $H_2SnMe_3$ . Die Hydrid-Position konnte durch eine Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert werden (Fe–H 140(20) pm, Sn–H 250(20) pm). Unter Einschluß der Hydrid-Liganden kann die Geometrie von **5c** im Kristall als ein überkapptes Oktaeder beschrieben werden, in dem der  $SnMe_3$ -Ligand die aus drei Wasserstoff-Atomen gebildete Fläche eines *fac*- $P_3FeH_3$ -Oktaeders überkappt. Obwohl die Hydrid-Liganden in der Struktur von **4a** nicht lokalisiert werden konnten, sprechen alle Anzeichen für eine ganz analoge, wegen der fehlenden

$C_3$ -Symmetrie leicht verzerrte Geometrie. Die Strukturen von **4a** und **5c** sind der des Zweikern-Komplexes *fac*-(PEtPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Fe( $\mu$ -H<sub>3</sub>)CuPEtPh<sub>2</sub> [21] sehr ähnlich, der durch Umsetzung von (PEtPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) mit Kupfer-Alkoxiden dargestellt wurde.

Die Struktur von **1a** kann als eine noch stärker verzerrte Variante von **5c** und **4a** betrachtet werden. Wegen des Chelat-Liganden und der Substitution des dritten  $PR_3$ -Liganden durch CO ist naturgemäß eine stärkere Verzerrung zu erwarten. Der Mittelwert der drei Winkel Si–Fe–Ligand (Ligand = dppe oder CO) ist mit  $121.9^\circ$  in der gleichen Größenordnung wie bei **5c** und **4a**.

Auch bei **1c** konnten die Wasserstoff-Atome nicht sicher lokalisiert werden. Da aber bei allen drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit Restelektronendichte zwischen Fe und Si annähernd *trans* zu P(2) zu beobachten ist, die sich als Wasserstoff-Atom verfeinern läßt, könnte eines der drei Wasserstoff-Atome in Form eines  $\eta^2$ -HSiR<sub>3</sub>-Liganden gebunden sein.

#### 5. Struktur der Komplexe $L_3FeH_3(ER_3)$ in Lösung

Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen für alle Derivate bei Raumtemperatur jeweils ein Sin-

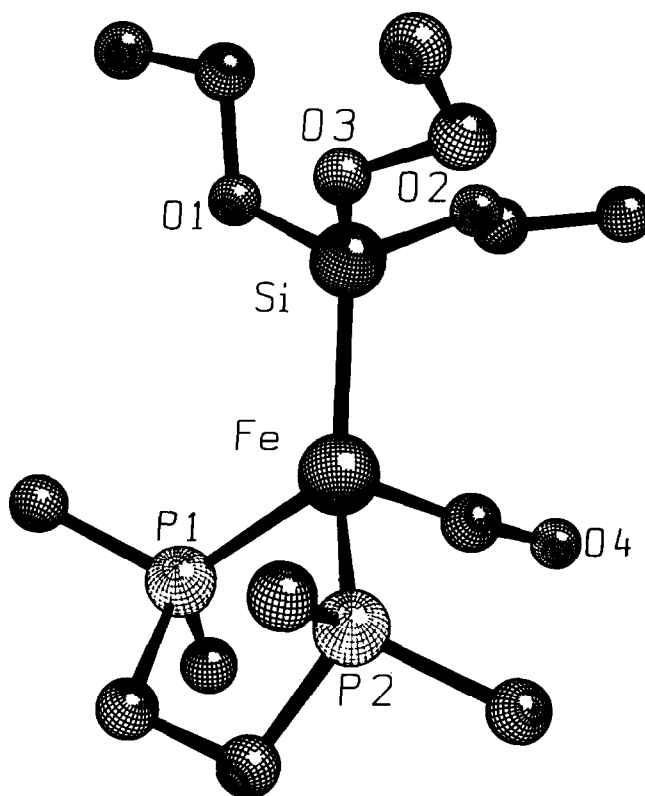


Fig. 1. SCHAKAL-Plot des Grundgerüsts von **1a**.

gulett, das relativ zu  $(\text{PR}_3)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  um 5–15 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Unter off-resonance Bedingungen spaltet das Signal in ein Dublett von Triplets auf. Ein solches Muster ist bei einer Geometrie zu erwarten, in der jeder Phosphor-Kern mit zwei *cis*- und einem *trans*-ständigen Hydrid-Liganden koppelt. Dies entspräche einem stereochemisch starren *fac*- $\text{P}_3\text{FeH}_3$ -Grundgerüst. Beim Ersatz des  $\text{H}_2$ -Liganden durch  $\text{HER}_3$  nach Gl.(2) ändert sich also die Geometrie des  $\text{FeP}_3$ -Gerüsts. Bei Abkühlen einer Toluol- $d_8$ -Lösung von **3c** und **2d** werden die Singulets zunächst breiter. Bei **3c** wurde bei  $-57^\circ\text{C}$  die Koaleszenztemperatur fast erreicht; das Signal erscheint nunmehr extrem stark verbreitert. Bei  $-77^\circ\text{C}$  werden die  $^{31}\text{P}$ -Kerne schließlich anisochron. Man erhält zwei unterschiedliche Resonanzen mit einem ungefähren Intensitäts-Verhältnis von 2:1. Die Temperatur-Abhängigkeit des Signalmusters zeigt, daß das Raumtemperatur-Spektrum nicht auf eine statische Struktur zurückzuführen ist, sondern daß vielmehr die Hydrid-Liganden durch einen dynamischen Prozeß magnetisch äquivalent werden.

Die Resonanzen der Hydrid-Liganden in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur bestätigen den

Strukturvorschlag eines *fac*- $\text{P}_3\text{FeH}_3$ -Grundgerüst. Es handelt es sich um ein  $\text{AAA}'\text{XX}'\text{X}''$ -Spin-System, in dem die Phosphor-Kerne den A-Teil und die Hydrid-Liganden den X-Teil bilden. Wird der A-Teil dieses Sechs-Spin-Systems selektiv entkoppelt, erhält man eine Singulett-Resonanz als  $\text{X}_3$ -System. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Hydrid-Liganden im Komplex *fac*- $(\text{PEtPh}_2)_3\text{Fe}(\mu\text{-H}_3)\text{CuPEtPh}_2$ , der dreizählige Symmetrie und drei verbrückenden Hydrid-Liganden besitzt [21], stellt ebenfalls ein  $\text{AAA}'\text{XX}'\text{X}''$ -Spin-System dar, wenn der am Kupfer gebundenen Phosphan-Ligand selektiv entkoppelt wird. Die Raumtemperatur-NMR-Spektren von **2** und **3** entsprechen also auch den in kristallinem **4a** und **5c** gefundenen Strukturen.

An **3c** wurden exemplarisch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur durchgeführt (Fig. 4). Beim Abkühlen fällt das Signalmuster der Hydrid-Liganden in sich zusammen, bis bei  $-30^\circ\text{C}$  nur noch ein sehr stark verbreitertes Signal ohne erkennbare Feinstruktur vorhanden ist. Bei Temperatur-Erniedrigung auf  $-60^\circ\text{C}$  spaltet dieses Signal unsymmetrisch auf. Man erhält zwei sich überlappende Signale mit der ungefähren Intensitäts-Verhältnis von 2:1. Bei dieser Temperatur werden im Falle des

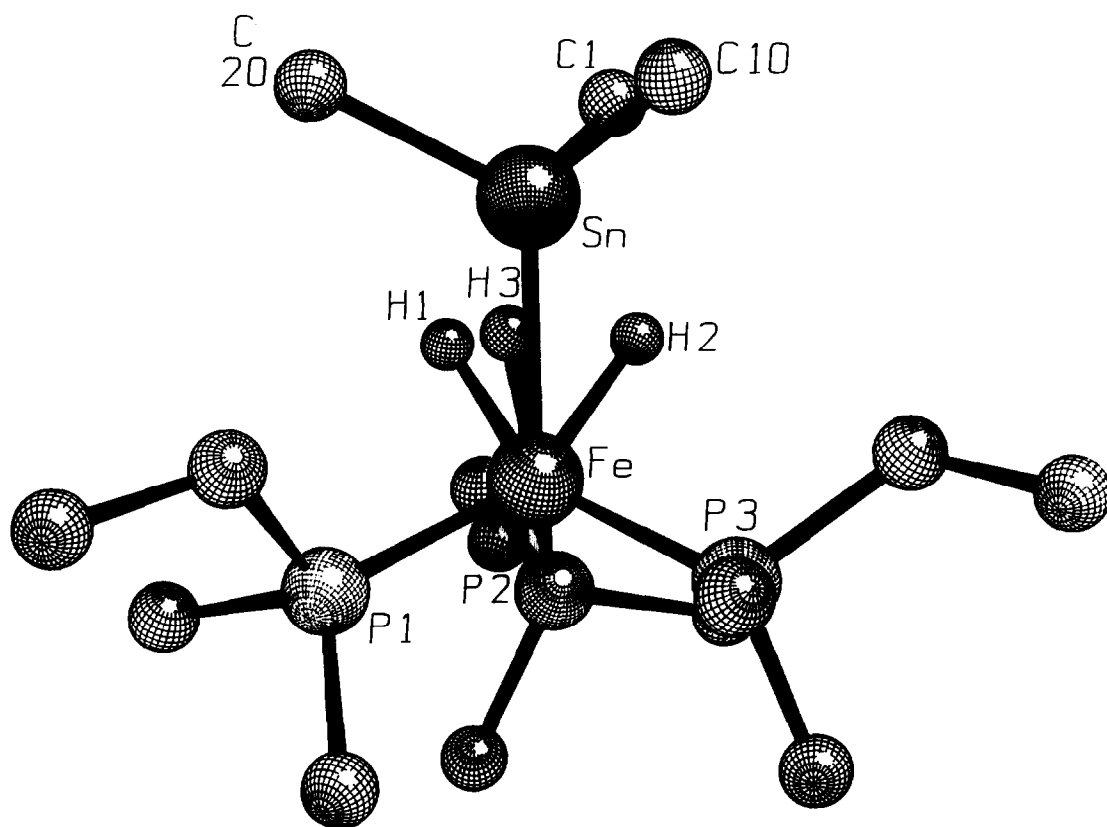


Fig. 2. SCHAKAL-Plot des Grundgerüsts von **4a**.

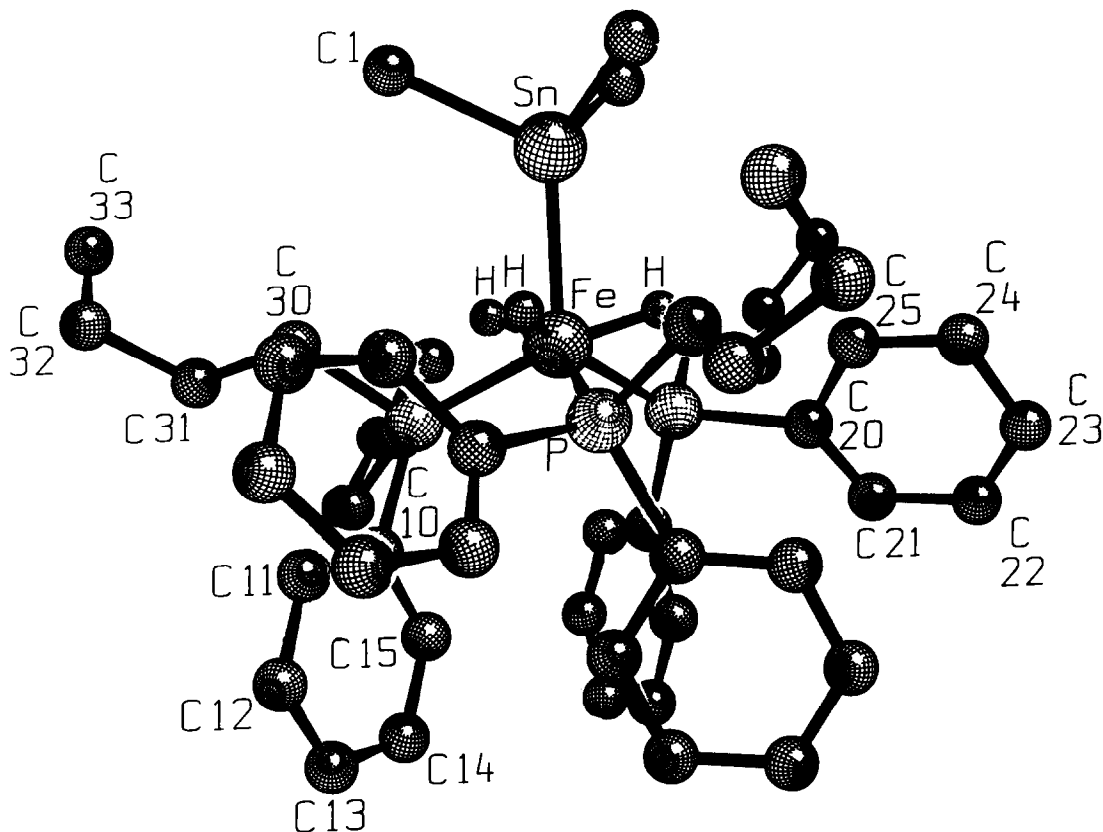


Fig. 3. SCHAKAL-Plot von 5c. Das Lösungsmittel-Molekül ist nicht gezeichnet.

Derivats 3c die Hydrid-Liganden nicht nur magnetisch, sondern auch chemisch inäquivalent. Die schlechte Löslichkeit der Komplexe in geeigneten Lösungsmitteln verhindert eine Untersuchung bei tieferen Temperaturen.

Die Signale der  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen von 2 und 3 erscheinen zwischen 1.0 ppm und 1.5 ppm. Dadurch wird bei den  $\text{PPh}_2\text{Bu}$ -Derivaten eine genaue Zuordnung

schwierig. Eine solche Tieffeld-verschiebung ist ungewöhnlich. Sie wurde z.B. kürzlich bei den Polyhydrido-Komplexen  $(\text{PPh}_3)_2\text{ReH}_6(\text{SiEt}_3)$  und  $(\text{PPh}_3)_2\text{ReH}_6\text{SiHEt}_2$  beobachtet [3b,13]. Als Erklärung für diese Tieffeld-Verschiebung bietet sich der Ringstrom-Effekt der benachbarten Phenylgruppen am Phosphor an. Da sich der Ringstrom-Effekt nur auf die chemische Verschiebung von Protonen signifikant auswirkt,

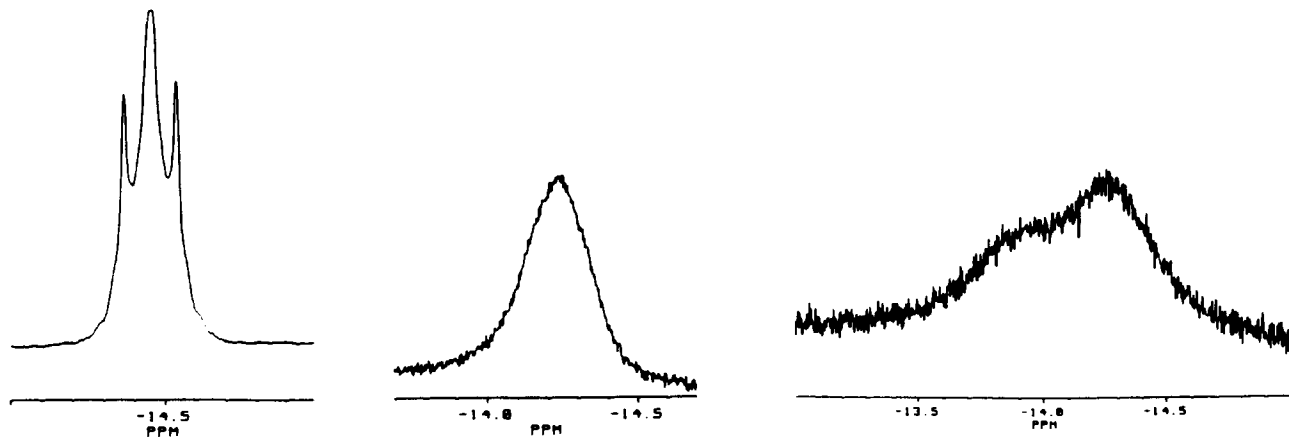


Fig. 4. Hydrid-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3c (Toluol- $d_8$ , 400 MHz) bei variabler Temperatur (links: 25°C, Mitte: -30°C, rechts: -60°C).

TABELLE 1. Vergleich von Bindungsabständen (in pm) und -winkeln (in Grad) in den Komplexen **1a** [4]<sup>a</sup> (E = Si), **4a** [5] und **5c** (E = Sn)

	<b>1a</b>	<b>4a</b>	<b>5c</b> <sup>b</sup>
Fe-E	225.0(40)	252.7(1)	250.8(1)
Fe-P(1)	222.1(4)	223.9(2)	222.7(4)
Fe-P(2)	219.8(4)	223.2(2)	-
Fe-P(3)	-	224.7(2)	-
Fe-C(CO)	176(1)	-	-
P(1)-Fe-P(2)	87.1(1)	103.40(8)	103.5
P(1)-Fe-P(3)/C(CO)	101.4(5)	103.31(8)	-
P(2)-Fe-P(3)/C(CO)	96.2(5)	101.78(8)	-
E-Fe-P(1)	127.4(2)	114.02(7)	114.9(1)
E-Fe-P(2)	128.9(2)	118.74(7)	-
E-Fe-P(3)/C(CO)	110.3(4)	113.68(6)	-

<sup>a</sup> Mittelwerte aus drei unabhängigen Molekülen. <sup>b</sup> Die drei Phosphor-Atome sind Symmetrie-äquivalent.

erscheinen die SiCH<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum im "normalen" Bereich, wie das Spektrum von **2e** exemplarisch zeigt.

In den <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **3d** und **3f** finden sich bei Raumtemperatur wegen der Kopplung zu drei magnetisch äquivalenten <sup>31</sup>P-Kernen Quartetts. Geht man von einer dynamischen Struktur aus, muß der Silyl-Ligand daher im zeitlichen Mittel symmetrisch zur FeP<sub>3</sub>-Einheit angeordnet sein. Dies ist in Übereinstimmung mit den Röntgenstruktur-Analysen von **4a** und **5c**.

Als besonders interessant erweist sich ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **2** und **3** mit denen von **4** und **5**. Auch für die stannyl-substituierten Derivate findet man im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum jeweils nur ein Singulett. Es spaltet unter off-resonance-Bedingungen aber nicht in ein Dublett von Triplets auf, sondern in ein Quartett. Die Hydrid-Liganden müssen demnach magnetisch äquivalent sein.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestätigen diese Vermutung. Bei Raumtemperatur findet sich für das Hydrid-Signal von **4** und **5** infolge der Kopplung zu drei scheinbar äquivalenten <sup>31</sup>P-NMR-Kernen jeweils ein Quartett. Während dieses Signal bei den SnPh<sub>3</sub>-Derivaten **4a** und **5a** eine fast ideale Intensitätsverteilung zeigt, sind die inneren Linien des SnEt<sub>3</sub>-Derivats **4b** deutlich verbreitert. Beim Abkühlen einer Toluol-d<sub>8</sub>-Lösung von **5a** werden die inneren Linien des Quartetts zunächst immer breiter. Im Temperaturbereich zwischen 0°C und -20°C schließlich erhält man das AAA'XX'X"-Spin-System, wie es bei den Silyl-Komplexen **2** und **3** bereits bei Raumtemperatur beobachtet wird (siehe Fig. 4). Kühlt man die Lösung von **5a** weiter ab, so kollabiert auch dieses System. Bei -80°C ist die Koaleszenztemperatur für den zweiten dynamischen Vorgang im Falle von **5a** noch nicht erreicht.

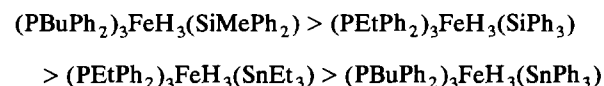
Messungen bei noch tieferer Temperatur waren nicht möglich.

Das exemplarisch untersuchte <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-Spektrum von **4a** zeigt infolge der Kopplung zu den drei <sup>31</sup>P-Kernen ein breites Quartett.

Wie die NMR-Spektren bei variabler Temperatur unzweifelhaft belegen, finden in Lösung zwei dynamische Prozesse statt. Bei sehr tiefer Temperatur liegen die Komplexe **2-5** vermutlich als formell sechsfach koordinierte Fe(II)-Verbindungen mit zwei terminalen Hydriden und einem η<sup>2</sup>-gebundenen Silan oder Stannan, also als L<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-ER<sub>3</sub>) vor. Bei Erhöhung der Temperatur kann jeder der drei Hydrid-Liganden an der η<sup>2</sup>-HER<sub>3</sub>-Koordination beteiligt werden (dreifach entartetes Energie-Minimum), während das P<sub>3</sub>FeH<sub>3</sub>-Grundgerüst stereochemisch starr bleibt. Weitere Temperatur-Erhöhung führt schließlich dazu, daß auch die Hydrid-Liganden untereinander austauschen. Ein analoger Austausch-Mechanismus über alternierende η<sup>2</sup>-HER<sub>3</sub>-Koordination wurde für die Komplexe CpRh(SiR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H [3a] und (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RhH<sub>3</sub>(SnR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [3c] vorgeschlagen.

Das Vorliegen von Spezies L<sub>3</sub>FeH<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-ER<sub>3</sub>) bei tiefen Temperaturen ist kein Widerspruch zu den im kristallinen Zustand gefundenen Strukturen von **4a** und **5c**. Die Energie-Differenz zwischen beiden Isomeren ist sicherlich klein genug, um durch Packungseffekte im kristallinen Zustand bzw. durch Solvatationseffekte in Lösung kompensiert zu werden.

Aufgrund der spektroskopischen Daten der untersuchten Derivate ergibt sich folgende Reihenfolge der Koaleszenztemperaturen:



Stannyl-Komplexe sind also "dynamischer" als Silyl-Komplexe und aryl-substituierte Verbindungen "dynamischer" als alkyl-substituierte. Bei gleichem Metallkomplex-Fragment werden Stannane leichter oxidativ an ein Metallzentrum addiert als Silane und Arylsilane (-stannane) leichter als Alkylsilane (-stannane) [2,22], d.h. die Koaleszenzpunkte korrelieren mit der Bereitschaft der jeweiligen Verbindung EHR<sub>3</sub> zur oxidativen Addition. Dieser Befund unterstützt die Vermutung, daß die Ausbildung von η<sup>2</sup>-HER<sub>3</sub>-Liganden im Zusammenhang mit dem dynamischen Verhalten der Komplexe steht.

Für nicht-klassische Wechselwirkungen zwischen Hydrid- und Stannyl- bzw. Silyl-Liganden sprechen auch die Kopplungskonstanten J(EFeH) in den Stannyl-Komplexen **4a** und **5a** und im Silyl-Komplex **3f**. Im Falle einer M,H,E-Dreizentrenbindung (η<sup>2</sup>-Koordination von HER<sub>3</sub>) ist der Betrag der Kopplungskonstanten



ten größer als in Hydrido-Silyl- oder -Stannyl-Komplexen mit klassischer M-H- und M-E-Bindung (größer als 20 Hz für E = Si [2] und größer als 150 Hz für E = Sn [22]). Für die  $\text{SnPh}_3$ -Derivate **4a** und **5a** beträgt die aufgrund des dynamischen Verhaltens in Lösung über alle drei Hydrid-Liganden gemittelte Kopplung  $J(\text{SnFeH})$  174 Hz. Sie entspricht einem Mittelwert für zwei terminale Hydrid-Liganden ( $J(\text{SnFeH})$  ca. 100 Hz) und einem  $\eta^2\text{-HSnPh}_3$ -Liganden, dessen Kopplungskonstante dann bei 340 Hz läge, also im charakteristischen Bereich für  $\eta^2$ -gebundene Stannane. Bei **3f** liegt der Betrag der gemittelten Kopplungskonstanten (64.8 Hz) bereits im typischen Bereich für M,H,Si-Dreizentrenbindungen [2].

Wie bereits zuvor erwähnt werden beim Lösen von **5c** in Benzol oder Toluol NMR-spektroskopisch zwei Isomere nachgewiesen (**5cA** und **5cB**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur je ein Singulett bei 65.56 ppm (**5cA**) und 62.11 ppm (**5cB**). Beide Signale spalten unter off-resonance Bedingungen in Quartetts auf. Diese Aufspaltung beweist eindeutig die Substitution beider Komplexe mit je drei (schnell austauschenden) Hydrid-Liganden. Die  $^2J(^{117/119}\text{SnFeP})$ -Kopplungskonstanten sind mit 120.2 Hz (**5cA**) und 138.3 Hz (**5cB**) einander sehr ähnlich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man bei Raumtemperatur zwei Quartetts im Hydrid-Bereich. Deutlich ist zu erkennen, daß die hochfeldverschobene Resonanz (zu **5cA** gehörig) eine mäßige Linienverbreiterung aufweist, wie sie beim Übergang in ein  $\text{AAA}'\text{XX}'\text{X}''$ -Spin-System beobachtet wird. Das zweite, zu **5cB** gehörige Quartett zeigt diese Linienverbreiterung nicht. Die Kopplungskonstanten  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH})$  betragen für beide Spezies 170.4 Hz. Im Tieffeld-Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist eine Zuordnung einzelner Signale wegen der Komplexität der teilweise verbreiterten Signale nicht möglich. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **5c** zeigt ein einzelnes, aber sehr breites, nicht aufgelöstes Signal.

Kühlt man eine Lösung von **5c** ab, so läßt sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bis  $-60^\circ\text{C}$  außer einer leichten Linien-Verbreiterung keine Veränderung des Signalmusters erkennen; das Intensitäts-Verhältnis beider Signale ändert sich ebenfalls nicht. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist die Linienverbreiterung der Signale bei tiefen Temperaturen stärker ausgeprägt: ab  $-40^\circ\text{C}$  werden deswegen die beiden Hydrid-Signale nicht mehr aufgelöst. Bei Temperatur-Erhöhung auf  $75^\circ\text{C}$  verschwinden sowohl im Hydrid-Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die der Spezies **5cB** zugeordneten Signale. Die verbliebenen Signale der Spezies **5cA** sind aber sehr breit. Beim Abkühlen dieser Lösung werden die Signale in den NMR-Spektren wieder scharf, Verbindung **5cB** bildet sich aber nicht zurück. Beim Erwärmen der Lösung erfolgt allerdings teilweise Zersetzung, erkenntlich an der Bildung von unkoordiniertem  $\text{PBuPh}_2$ .

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Daten ist es schwierig, dieses merkwürdige Phänomen zu erklären. Wegen der Ähnlichkeit der NMR-Spektren ist es aber denkbar, daß es sich um Konformere handelt, die sich durch unterschiedliche Orientierung der Phosphan-Liganden oder der Butyl-Reste in den Phosphan-Liganden unterscheiden.

Die Raumtemperatur NMR-Spektren von **1** lassen ebenfalls auf eine hochdynamische Struktur schließen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird stets ein Singulett beobachtet, das unter off-resonance-Bedingungen in ein Quartett aufspaltet.  $\delta(\text{P})$  wird kaum von den Substituenten am Silyl-Liganden beeinflusst. Beim Abkühlen einer Aceton- $d_6$ -Lösung von **1d** auf  $-95^\circ\text{C}$  wird keine Aufspaltung des Signals gefunden. Für die drei Hydrid-Liganden wird bei Raumtemperatur wegen der Kopplung zu zwei magnetisch äquivalenten Phosphorkernen ein Triplett gefunden. Beim Abkühlen einer Toluol- $d_9$ -Lösung von **1a** kollabiert dieses Triplett zunächst zu einem breiten, nicht aufgelösten Signal ( $-10^\circ\text{C}$ ), um dann bei weiterer Abkühlung auf  $-50^\circ\text{C}$

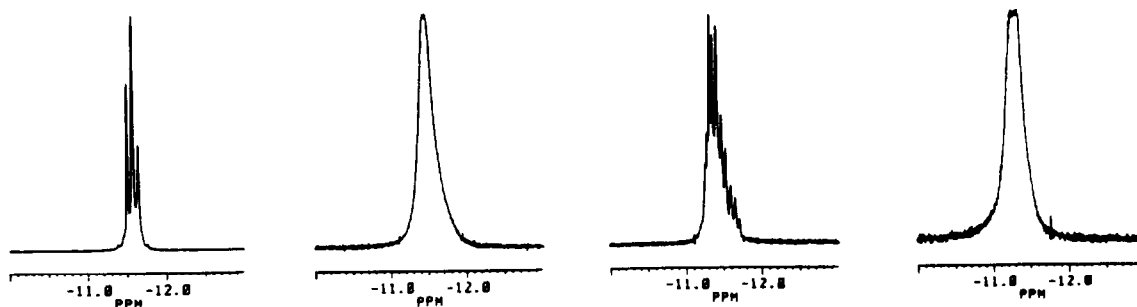


Fig. 5. Hydrid-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1a** (toluol- $d_8$ , 400 MHz) bei variabler Temperatur (links  $20^\circ\text{C}$ , Mitte links:  $-10^\circ\text{C}$ , Mitte rechts:  $-50^\circ\text{C}$ , rechts:  $-90^\circ\text{C}$ ).

in ein kompliziertes Multiplett aufzuspalten (Fig. 5). Ein Spin-System höherer Ordnung ist beim Einfrieren der Molekül-Dynamik zu erwarten. Beim weiteren Abkühlen kollabiert auch dieses Signal, um bei  $-90^\circ\text{C}$  ein breites, kaum aufgelöstes Signal zu ergeben. Da wegen Löslichkeits-Problemen keine Messungen bei noch tieferen Temperaturen durchgeführt werden konnten ist unklar, ob die Veränderung des Hydrid-Signals bei sehr tiefen Temperaturen durch die geringere Auflösung oder durch die Annäherung an einen weiteren Koaleszenzpunkt bedingt ist. Tendenziell ist aber die Entwicklung des Hydrid-Signals sehr ähnlich wie bei den Komplexen 2–5; wegen des unsymmetrischen  $\text{L}_3\text{Fe}$ -Fragments ( $\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$  statt  $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3$ ) ist für eine statische Struktur ein komplizierteres Aufspaltungsmuster zu erwarten.

## 6. Folgerungen

Die Komplexe  $(\text{CO})(\text{dppe})\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$  und  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{ER}_3)$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$ ) besitzen in Lösung fluktuierende Strukturen. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der  $\text{SiR}_3$ - oder  $\text{SnR}_3$ -Ligand mit jedem der drei Hydrid-Liganden unter Ausbildung eines  $\eta^2$ - $\text{HER}_3$ -Liganden in Wechselwirkung treten kann. Dadurch erfolgt ein schneller Austausch der Hydrid-Liganden. Obwohl zumindest die Struktur der Stannyl-Derivate  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{SnR}_3)$  im festen Zustand auf eine symmetrische Anordnung der Hydrid-Liganden relativ zum Stannyl-Rest hindeutet, sprechen die E,Fe,H-Kopplungskonstanten und die Tieftemperatur-NMR-Spektren eher für  $\eta^2$ -koordinierte  $\text{HER}_3$ -Liganden. Für das Auftreten von  $\text{H}_2$ -Liganden, eine denkbare Bindungs-Alternative, gibt es keinerlei Hinweise.

## 7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem  $\text{N}_2$  oder Ar unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff (Argon) gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Darstellung der  $\text{H}_2$ -Komplexe erfolgte ebenso wie die Umsetzungen dieser Verbindungen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre, Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Woelm (mesh 0.063–0.200 mm) verwendet, das vorher unter Erwärmen im Hochvakuum von Sauerstoff und anhaftender Feuchtigkeit befreit und unter  $\text{N}_2$  oder Ar aufbewahrt wurde. Die UV-Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Heraeus TQ 150 (180 W, stärkste Resonanzlinie bei 366 nm) und TQ 718 (500–700 W) in einer Quarzglas-Apparatur durchgeführt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer Mo-

delle 283 (CaF<sub>2</sub>-Küvetten, Schichtdicke 0.1 mm). <sup>1</sup>H-NMR: Varian T60, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200, AC 250, WM 400 und AMX 400. <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz) und AMX 400 (100.6 MHz). <sup>29</sup>Si-NMR: Jeol FX 90Q (17.75 MHz) und Bruker AC 300 (59.6 MHz). <sup>31</sup>P- und <sup>119</sup>Sn-NMR: Jeol FX 90Q (36.3 MHz bzw. 33.35 MHz) und Bruker AMX 400 (162.0 MHz bzw. 149.2 MHz). Wenn nicht anders angegeben, sind nur Kopplungskonstanten zum Isotop <sup>119</sup>Sn angegeben. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem DuPont Thermal Analyzer 9000 bestimmt.

### 7.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(\text{CO})(\text{dppe})\text{FeH}_3(\text{SiR}_3)$ (1)

Zur Lösung von ca. 2 mmol  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})(\text{SiR}_3)$  [8] in 200 ml Toluol (**1a**, **1b**, **1d**) oder Methylcyclohexan (**1c**) wird ein 10- bis 15-facher Überschuß an Silan gegeben. Die Lösungen werden 2–3 d bei  $-5^\circ\text{C}$  bis  $-10^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt, wobei sie sich rötlich färben und Zersetzungsprodukte ausfallen. Zur Darstellung von **1e** bestrahlt man eine Lösung von 176 mg (0.3 mmol)  $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{FeH}_2$  und 234 mg (0.9 mmol)  $\text{HSiPh}_3$  in 5 ml Benzol 10 h lang. Nach Beendigung der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktion wird filtriert, dann werden alle flüchtigen Bestandteile *im Vak.* entfernt. Der verbleibende ölige, rote Rückstand wird mit 5–10 ml Petrolether gewaschen und mit warmem ( $40^\circ\text{C}$ ) Petrolether (**1c**), warmem Methylcyclohexan (**1a**, **1b**, **1b**) oder Toluol (**1e**) extrahiert. Beim Abkühlen der eingeengten Extraktionslösungen fallen die Komplexe **1** als farblose Feststoffe aus.

**1a:** Ausb. 55%. Schmp.:  $114^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 60.97; H, 6.93.  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{FeO}_4\text{P}_2\text{Si}$  (648.6) ber.: C, 61.11; H, 6.51%. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1978$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>31</sup>P-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 94.8$ . <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.2$  (q, 9H, OCH<sub>2</sub>); 1.7–2.3 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>); 1.3 (t, 6H, Me, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.4 Hz); –10.5 (t, 3H, FeH, <sup>2</sup>J(PFeH) = 18.4 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 214.7$  (t, CO, <sup>2</sup>J(PFeC) = 16.5 Hz); 58.1 (s, OCH<sub>2</sub>); 30.3 (t, <sup>1</sup>J(PC) = 22.1 Hz); 18.6 (s, Me).

**1b:** Ausb. 40%. Schmp.  $112$ – $114^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 58.84; H, 5.88.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{FeO}_4\text{P}_2\text{Si}$  (609.5) ber.: C, 59.41; H, 5.98%. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1979$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>31</sup>P-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 94.8$ . <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.8$  (s, 9H, Me); 1.7–2.3 (m, 4H, PCH<sub>2</sub>); –11.5 (t, 3H, FeH, <sup>2</sup>J(PFeH) = 18.0 Hz).

**1c:** Ausb. 45%. Schmp.  $62$ – $66^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 65.14; H, 6.50.  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{FeO}_4\text{P}_2\text{Si}$  (558.0) ber.: C, 64.52; H, 6.45%. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1966$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>31</sup>P-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 97.4$ . <sup>1</sup>H-NMR (Benzol-*d*<sub>6</sub>,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.9$  (m, 4H, PCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(PCH) = 18.7 Hz); 0.7 (s, 9H, Me); –11.4 (t, 3H, <sup>2</sup>J(PFeH) = 20.4 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 215.9$  (t, CO,  $^2J(\text{PFeC}) = 12.5$  Hz); 30.6 (t,  $^1J(\text{PC}) = 22.1$  Hz); 15.3 (s, SiMe).

**1d:** Ausb. 40%. Schmp. 70°C (Zers.). Gef.: C, 67.28; H, 6.31.  $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{FeOP}_2\text{Si}$  (620.6) ber.: C, 67.74; H, 6.17%. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1973$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 96.6$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 2.0$  (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J(\text{PCH}) = 18.5$  Hz); 0.8 (s, 3H, Me); -10.9 (t, 3H,  $^2J(\text{PFeH}) = 20.9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 215.7$  (t, CO,  $^2J(\text{PFeC}) = 11.5$  Hz); 30.4 (t,  $^1J(\text{PC}) = 22.8$  Hz); 14.0 (s, SiMe).

**1e:** Ausb. 50%. Schmp. 78–80°C (zers.). Gef.: C, 71.60; H, 5.63.  $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{FeOP}_2\text{Si}$  (744.7) ber.: C, 72.63; H, 5.68%. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1978$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 95.1$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 2.0$  (m, 4H,  $\text{PCH}_2$ ,  $^2J(\text{PCH}) = 18.5$  Hz); -10.4 (t, 3H,  $^2J(\text{PFeH}) = 20.0$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 214.9$  (t, CO,  $^2J(\text{PFeC}) = 12.0$  Hz); 30.5 (t,  $^1J(\text{PC}) = 21.8$  Hz).

## 7.2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_3(\text{ER}_3)$ (2–5)

Die Darstellung von 2–5 kann grundsätzlich ausgehend von den isolierten  $\text{H}_2$ -Komplexen  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  [11b] erfolgen. Wegen der schwierigen Isolierung dieser Verbindung ist es aber in der Regel sinnvoller sie ohne Isolierung umzusetzen. Nur bei Reaktion mit Alkoxysilanen muß vom isolierten  $\text{H}_2$ -Komplex ausgegangen werden.

Zu einer Lösung von 820 mg (6.5 mmol) wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  in 60 ml Ethanol werden unter leichtem Rühren 2.6 ml (15 mmol)  $\text{PR}'\text{Ph}_2$  (R = Et, Bu) gegeben. Beim Abkühlen der fahlgelben Lösung auf 0°C fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zu dieser Suspension werden unter bei 0°C innerhalb von 45–60 min 800 mg (21 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in kleinen Portionen gegeben. Anschließend entfernt man das Eisbad und läßt noch ca. 5–6 h einen leichten  $\text{H}_2$ -Strom durch die Reaktionsmischung perlen. Die zunächst braune Suspension färbt sich dabei innerhalb der ersten Stunde hellgelb. Nach beendeter Reaktion wird die überstehende Lösung abpipettiert und der Rückstand mit 50 ml kaltem Ethanol gewaschen. Der so dargestellte Komplex  $(\text{PR}'\text{Ph}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  kann für die folgenden Umsetzungen ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Zur Suspension des gelben  $\text{H}_2$ -Komplexes in wenig Ethanol gibt man eine Lösung von 6 mmol Silan in 40 ml Toluol und rührt bei Raumtemperatur. Wegen des niedrigen Siedepunktes von Trimethylsilan muß die Umsetzung mit diesem Silan bei -30°C erfolgen. Nach beendeter Gasentwicklung wird die dunkle Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel *im Vak.* entfernt. Der erhal-

tene Rückstand wird mehrmals mit je 20 ml Toluol extrahiert und über Celite filtriert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes, im Falle von 2a ein rotes Öl, das bei -30°C mehrmals mit je 10 ml Pentan gewaschen wird. Das Produkt fällt dabei in Form eines gelben Pulvers an. Reinigung der Komplexe erfolgt durch Säulen-Chromatographie einer Toluol-Lösung bei 0°C über Kieselgel. Als Laufmittel dient, je nach Löslichkeit des Komplexes, entweder Toluol oder eine Mischung von Toluol und Petrolether im Verhältnis 1:1. Das gelbe Eluat wird auf 1–2 ml eingengt und mit ca. der doppelten menge Pentan überschichtet. Bei -30°C fallen die Komplexe 2–5, mit Ausnahme von 4b (gelbes Öl), als gelbe, mikrokristalline Verbindungen an.

**2a:** Ausb. 1.21 g (24%). Schmp. 48°C (Zers.). Gef.: C, 70.38; H, 8.04.  $\text{C}_{45}\text{H}_{57}\text{FeP}_3\text{Si}$  (774.8) ber. C, 69.76; H, 7.42%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1921$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 67.80$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.60$  (AAA'XX'X''-System, 3H, FeH); 0.44 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.19 (s, br, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ); 2.33 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).

**2b:** Ausb. 1.36 g (25%). Schmp. 98°C (Zers.). Gef.: C, 71.96; H, 7.33.  $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{FeP}_3\text{Si}$  (836.9) ber. C, 71.76; H, 7.11%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1909$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 66.66$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.53$  (AAA'XX'X''-System, 3H, FeH); 0.35 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.38 (s, br, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ); 2.03 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).

**2c:** Ausb. 171 g (31%). Schmp. 74°C (Zers.). Gef.: C, 72.92; H, 7.01.  $\text{C}_{55}\text{H}_{61}\text{FeP}_3\text{Si}$  (849.0) ber. C, 73.49; H, 6.84%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1900$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 63.86$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.48$  (AAA'XX'X''-System, 3H, FeH); 0.31 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.52 (s, br, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ); 1.92 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).

**2d:** Ausb. 1.75 g (28%). Schmp. 90°C (Zers.). Nur spektroskopisch identifiziert. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 18731$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 60.71$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.39$  (AAA'XX'X''-System, 3H, FeH); 0.37 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.97 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).

**2e:** Ausb. 1.35 g (25%). Schmp. 108°C (Zers.). Gef.: C, 66.40; H, 7.55.  $\text{C}_{46}\text{H}_{61}\text{FeOP}_3\text{Si}_2$  (834.9) ber. C, 66.17; H, 7.36%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1930$  (w, br),  $\nu(\text{SiH}) = 2092$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol/Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 65.76$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.61$  (AAA'XX'X''-System, 3H, FeH); 0.47 und 1.29 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ); 2.42 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ); 5.54 (m, 1H, SiH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 0.0$  (s,  $\text{OSiCH}_3$ ); 7.5 (s,  $\text{FeSiCH}_3$ ); 17.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 29.3 (m,  $\text{PCH}_2$ ).

**3a:** Ausb. 1.45 g (26%). Schmp. 66°C (Zers.). Gef.: C, 71.37; H, 7.81.  $\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{FeP}_3\text{Si}$  (859.0) ber. C, 71.31;

H, 8.10%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1920$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 64.75$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.44$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 2.49–0.76 (m, 18H, PBu und SiMe).

**3b:** Ausb. 1.67 g (28%). Schmp. 73°C (Zers.). Gef.: C, 73.17; H, 7.81.  $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{FeP}_3\text{Si}$  (921.0) ber. C, 73.03; H, 7.77%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1908$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 63.74$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.35$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 2.19–0.76 (m, 15H, PBu und SiMe).

**3c:** Ausb. 1.98 g (31%). Schmp. 82°C (Zers.). Gef.: C, 74.33; H, 7.55.  $\text{C}_{61}\text{H}_{73}\text{FeP}_3\text{Si}$  (983.1) ber. C, 74.53; H, 7.48%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1900$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol/Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 61.88$  (off resonance: dt;  $^2J(\text{SiFeP}) = 44$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei variabler Temperatur (Toluol- $d_8$ ): 30°C: 62.6 (s); -17°C: 63.2 (s); -37°C: 63.4 (s, br); -57°C: 63.2 (s, sehr breit); -77°C: 65.3 (br, 1P); 62.8 (br, 2P).  $^1\text{H}$ -NMR (Toluol- $d_8$ , 25°C):  $\delta = -14.45$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 2.11–0.63 (m, 12H, PBu und SiMe).

**3d:** Ausb. 2.10 g (31%). Schmp. 79°C (Zers.). Nur spektroskopisch identifiziert. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1879$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 58.81$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.11$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.83 (t, br, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.58–0.92 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.12 (m,  $\text{PCH}_2$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -6.3$  (q,  $^2J(\text{PFeSi}) = 63$  Hz).

**3e:** Ausb. 1.43 g (24%). Schmp. 102°C (Zers.). Gef.: C, 68.05; H, 8.27.  $\text{C}_{52}\text{H}_{73}\text{FeOP}_3\text{Si}_2$  (919.1) ber. C, 67.96; H, 8.01%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1939$  (w, br),  $\nu(\text{SiH}) = 2089$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 63.30$  (off resonance: dt).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.40$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 2.63–0.76 (m, 18H, PBu und SiMe); 5.74 (m, br, 1H, SiH).

**4a:** Ausb. 1.85 g (27%). Schmp. 67°C (Zers.). Gef.: C, 68.11; H, 6.17.  $\text{C}_{60}\text{F}_{63}\text{FeP}_3\text{Sn}$  (1051.6) ber. C, 68.53; H, 6.04%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1828$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 62.85$  ( $^2J(^{119}\text{SnFeP}) = 146.5$  Hz, off-resonance: q).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -13.80$  (q, 3H, FeH,  $^2J(\text{PFeH}) = 32.4$  Hz,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH}) = 174.2$  Hz); 0.38 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.05 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 30.3$  (q,  $^2J(\text{SnFeP}) = 146$  Hz).

**4b:** gelbes Öl; nur spektroskopisch identifiziert. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1910$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol/Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 67.79$  ( $^2J(^{117/119}\text{SnFeP}) = 102.6$  Hz, off-resonance: q).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.54$  (q, 3H, FeH,  $^2J(\text{PFeH}) = 29.6$  Hz,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH}) = 141.6$  Hz); 2.10–0.28 (m, 20H, Et).

**5a:** Ausb. 2.21 g (30%). Schmp. 118°C (Zers.). Gef.:

C, 70.14; H, 6.92.  $\text{C}_{66}\text{H}_{75}\text{FeP}_3\text{Sn}$  (1135.8) ber. C, 69.80; H, 6.66%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1822$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 60.55$  ( $^2J(^{119}\text{SnFeP}) = 146.5$  Hz, off-resonance: q).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -13.85$  (q, 3H, FeH,  $^2J(\text{PFeH}) = 32.3$  Hz,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH}) = 174.2$  Hz); 0.71 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.48–0.89 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 2.13 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ).

### 7.3. Umsetzung von $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{N}_2)$ mit $\text{HSiMePh}_2$

Zur Darstellung von  $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{N}_2)$  wird, wie in Ref. 11b beschrieben, eine Lösung von 0.5 mmol  $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  in 25 ml Toluol ohne zu rühren über Nacht unter 1 atm.  $\text{N}_2$  aufbewahrt. Nach Filtration über Celite wird die gelbe Lösung mit 1 ml  $\text{HSiMePh}_2$  versetzt und bei Raumtemperatur bis zum Verschwinden der Signale des  $\text{N}_2$ -Komplexes im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gerührt (ca. 10 h). Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie bei der Darstellung von **3c** aus dem  $\text{H}_2$ -Komplex. Ausb. 69% (bez. auf  $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$ ).

### 7.4. Umsetzung von $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$ mit $\text{Me}_3\text{SnCl}$

Eine Lösung von 0.40 g (0.6 mmol)  $(\text{PBuPh}_2)_3\text{FeH}_2(\text{H}_2)$  in 25 ml Toluol wird mit 0.14 g (0.7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  versetzt und nach beendeter Gasentwicklung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile *im Vak.* entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit je 20 ml Toluol extrahiert, die Extraktionslösungen werden über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl, das bei -30°C zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen wird. Das Produkt (**5c**) fällt hierbei in Form eines gelben Pulvers an. Reinigung von Komplex **5c** erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Petrolether (1:1) bei 0°C. Aus dem eingeeengten Eluat fällt bei -30°C lediglich ein Isomer von **5c** in Form gelber Kristalle aus. Beim Lösen der Kristalle in Benzol oder Toluol lassen sich spektroskopisch wieder zwei Isomere von **5c** (A und B) nachweisen. Eine Trennung der Isomeren gelingt weder durch Chromatographie noch durch fraktionierte Kristallisation.

Ausb. 1.30 g (21%). Schmp. 79°C (Zers.). Gef.: C, 64.74; H, 7.34.  $\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{FeP}_3\text{Sn}$  (949.57) ber. C, 64.51; H, 7.32%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1854$  (w, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 65.56$  (s,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeP}) = 120.2$  Hz, **5cA**); 62.11 (s,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeP}) = 138.3$  Hz, **5cB**).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 31.9$  (br).  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.38$  (q, FeH [**5cA**],  $^2J(\text{PFeH}) = 33.1$  Hz,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH}) = 170.4$  Hz); -13.96 (q, FeH [**5cB**],  $^2J(\text{PFeH}) = 33.1$  Hz,  $^2J(^{117/119}\text{SnFeH}) = 170.4$  Hz); 2.24–0.11 (m,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$ ).

### 7.5. Darstellung von $(CO)(dppe)FeH_3(SiMePh_2)$ (**1f**) durch Silan-Austausch

In einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Blasenzähler werden 230 mg (0.5 mmol) **1c** in 12 ml Benzol gelöst und mit 2.5 mmol  $HSiMePh_2$  versetzt. Die Lösung wird 10 h bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt. Zur Entfernung von freigesetztem  $Me_3SiH$  wird gelegentlich  $N_2$  durch die rötliche Lösung geleitet. Nach Ende der  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktion wird das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen. Nach Waschen des verbleibenden Öls mit Petrolether wird in 3–4 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von Petrolether fällt **1f** in der Kälte aus.

Ausb. (60%). Schmp. 76°C (Zers.). Gef.: C, 70.62; H, 6.22.  $C_{40}H_{40}FeOP_2Si$  (682.6) ber.: C, 70.38; H 5.91%. IR ( $C_6H_{12}$ ):  $\nu(CO) = 1972$  (vs)  $cm^{-1}$ .  $^{31}P$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 95.9$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 2.0$  (m, 4H,  $PCH_2$ ,  $^2J(PCH) = 18.5$  Hz); 0.9 (s, 6H, Me);  $-10.7$  (t, 3H,  $^2J(PFeH) = 20.2$  Hz).

### 7.6. Darstellung von $(PR'Ph_2)_3FeH_3(SiR_3)$ (**2f**, **2g**, **3f**, **3h–3j**) durch Silan-Austausch

Eine Lösung von 1 mmol **2a** oder **3a** in 40 ml Toluol wird mit 5–10 mmol  $HSiR_3$  versetzt und 4–5 h bei 45–50°C gerührt. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man abkühlen und filtriert die gelbe Lösung über Celite ab. Das Filtrat wird *im Vak.* von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend mehrmals mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen. Die Produkte fallen entweder als analysenreine Feststoffe an oder, mit überschüssigem Silan verunreinigt, als gelbe, ölige Rückstände. In diesem Fall ist es zweckmäßig, die Komplexe wie oben beschrieben chromatographisch zu reinigen. Alle Verbindungen lassen sich als analysenreine, gelbe Feststoffe erhalten.

**2f**: Ausb. 0.78 g (98%). Schmp. 134°C (Zers.). Gef.: C, 65.21; H, 7.01.  $C_{45}H_{57}FeO_3P_3Si$  (822.8) ber.: C, 65.69; H, 6.98%. IR (Toluol):  $\nu(FeH) = 1921$  (m, br)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.90$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.54 (t, br, 3H,  $PCH_2CH_3$ ); 2.56 (m, 2H,  $PCH_2CH_3$ ); 4.08 (s, 9H,  $OCH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 64.92$ .

**2g**: Ausb. 0.71 g (88%). Schmp. 114°C (Zers.). Gef.: C, 71.45; H, 7.01.  $C_{48}H_{55}FeP_3Si$  (808.8) ber.: C, 71.28; H, 6.85%. IR (Toluol):  $\nu(FeH) = 1895$  (m, br)  $cm^{-1}$ ;  $\nu(SiH) = 1997, 2010$  (m)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.29$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.44 (t, br, 3H,  $PCH_2CH_3$ ); 2.12 (m, 2H,  $PCH_2CH_3$ ); 6.51 (s, br, 2H, SiH).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ /Toluol, 25°C):  $\delta = 64.31$ .

**3f**: Ausb. 0.87 g (96%). Schmp. 132°C (Zers.). Gef.: C, 67.69; H, 7.85.  $C_{51}H_{69}FeO_3P_3Si$  (907.0) ber.: C, 67.54; H, 7.67%. IR (Toluol):  $\nu(FeH) = 1925$  (m, br)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -15.05$

(AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.60 (t, br, 3H,  $CH_2CH_3$ ); 0.80 (m, 2H,  $CH_2CH_3$ ); 1.07 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 2.42 (m, 2H,  $PCH_2$ ); aus  $^1H\{^{31}P\}$ -NMR:  $J(HFeSi) = 64.8$  Hz,  $^1J(FeH) = 10.4$  Hz.  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ , 25°C):  $\delta = 13.73$  (s,  $CH_2CH_2CH_3$ ); 24.54 (s,  $CH_2CH_2CH_3$ ); 27.34 (s,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 36.4 (d,  $PCH_2$ ,  $^1J(PC) = 30.5$  Hz); 51.11 (s,  $OCH_3$ ).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 60.60$ .  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ , 25°C):  $\delta = -16.0$  (q,  $^2J(PFeSi) = 27.1$  Hz).

**3h**: Ausb. 0.95 g (98%). Schmp. 99°C (Zers.). Gef.: C, 74.03; H, 7.50.  $C_{60}H_{71}FeP_3Si$  (969.1) ber.: C, 74.37; H, 7.39%. IR (Toluol):  $\nu(FeH) = 1939$  (m, br)  $cm^{-1}$ ;  $\nu(SiH) = 1996$  (m)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.12$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.61 (t, br, 3H,  $CH_2CH_3$ ,  $^2J(HCH) = 7.4$  Hz); 0.75 (m, 2H,  $CH_2CH_3$ ); 0.99 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 2.07 (m, 2H,  $PCH_2$ ); 5.07 (s, 1H, SiH,  $^1J(SiH) = 198.4$  Hz).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 61.72$ .

**3i**: Ausb. 0.94 g (96%). Schmp. 148°C. Gef.: C, 67.95; H, 7.98.  $C_{54}H_{75}FeO_3P_3Si$  (949.0) ber.: C, 68.34; H, 7.97%. IR (Toluol):  $\nu(FeH) = 1925$  (m, br)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.90$  (AAA'XX'X"-System, 3H, FeH); 0.7 (m, br, 3H,  $CH_2CH_3$ ); 0.9 (m, 2H,  $CH_2CH_3$ ); 1.3 (m, 2H,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 1.6 (t, 9H,  $OCH_2CH_3$ ); 2.5 (m, 2H,  $PCH_2$ ); 4.41 (q, 6H,  $OCH_2$ ).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ /Toluol, 25°C):  $\delta =$

TABELLE 2. Atomkoordinaten von **5c**

Atom	x	y	z
P1	0.0624(2)	0.0926(1)	-0.0057(2)
Sn1	0.11994	0.11994(4)	0.11994
Fe1	0.0688	0.0688(6)	0.0688
C1	0.0944(6)	0.1356(6)	0.1932(5)
C10	0.0079(5)	0.0802(5)	-0.0387(5)
C11	-0.0289(6)	0.1115(6)	-0.0419(6)
C12	-0.0707(6)	0.1001(6)	-0.0642(7)
C13	-0.0763(6)	0.0574(7)	-0.0852(6)
C14	-0.0387(6)	0.0250(6)	-0.0834(5)
C15	0.0025(6)	0.0356(5)	-0.0602(5)
C20	0.1086(5)	0.0749(5)	-0.0480(6)
C21	0.1014(6)	0.0676(7)	-0.0964(6)
C22	0.1380(7)	0.0566(6)	-0.1262(6)
C23	0.1833(6)	0.0545(6)	-0.1082(7)
C24	0.1921(6)	0.0661(8)	-0.0603(8)
C25	0.1549(6)	0.0747(7)	-0.0308(7)
C30	0.0688(8)	0.1562(6)	-0.0115(7)
C31	0.0684(9)	0.1779(6)	-0.0593(8)
C32	0.068(1)	0.233(1)	-0.0655(9)
C33	0.114(1)	0.246(2)	-0.062(1)
C39	0.5	0.25	0.421(2)
C40	0.5	0.25	0.470(3)
C41	0.500(2)	0.209(1)	0.501(1)
C42	0.501(2)	0.216(2)	0.549(2)
C43	0.5	0.25	0.570(3)
H0	0.089(7)	0.039(6)	0.103(6)

61.68.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 13.8$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 19.3 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 24.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 27.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 36.4 (d,  $\text{PCH}_2$ ); 58.6 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

**3j**: Ausb. 0.93 g (91%). Schmp. 94°C (Zers.). Gef.: C, 70.22; H, 7.52.  $\text{C}_{55}\text{H}_{68}\text{ClFeP}_3\text{Si}$  (941.5) ber.: C, 70.17; H, 7.28%. IR (Toluol):  $\nu(\text{FeH}) = 1909$  (m, br)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = -14.29$  (AAA'XX'4-X''-System, 3H, FeH); 2.3–0.6 (m, 12H, PBU und SiMe).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 25°C):  $\delta = 60.39$ .

### 7.7. Röntgenstrukturanalyse von **5c** · 0.75 Toluol

Gelbe Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.3 mm) wurden durch langsames Auskristallisieren aus einer Toluol-Lösung bei –30°C erhalten.

#### 7.7.1. Zellparameter

Kubisch,  $a = 2835.7(3)$  pm,  $V = 22803 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  (Nr. 220),  $Z = 16$ ,  $d(\text{ber}) = 1.106$  g  $\text{cm}^{-3}$ .

#### 7.7.2. 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  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer bei bei –30°C mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator) nach der  $\omega/\theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations-, einer empirischen Absorptions-Korrektur ( $\mu = 8.03$   $\text{cm}^{-1}$ , min. Transmission 95%) sowie einer Zerfallskorrektur (1.1% Intensitätsverlust) wurden 1976 unabhängige Strukturparameter erhalten.

#### 7.7.3. Lösung der Struktur

Patterson-Methode. Die Lagen aller Wasserstoff-Atome mit Ausnahme der Hydride wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Enraf-Nonius SDP) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoff-Atome mit Ausnahme der Kohlenstoff-Atome des Lösungsmittels (C(39) bis C(43)) sowie zweier Kohlenstoff-Atome der Butylgruppe (C(32) und C(33)). Die Hydridpositionen wurden isotrop verfeinert.  $R = 0.075$ ,  $R_w = 0.088$  für 1086 Reflexe jeweils mit  $I \geq \sigma(I)$ ;  $w = 1/\sigma(F)^2$ .

In Tabelle 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tabelle 2 sind die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoff-Atome und der Hydrid-Liganden wiedergegeben.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie für Chemikalienspenden und Prof. Dr. B. Wrackmayer, Bayreuth, für die Anfertigung von NMR-Spektren.

## Literatur

- U. Schubert und S. Seebald, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994) C15.
- U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.*, **30** (1990) 151.
- Zum Beispiel: (a) S.B. Duckett und R.N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 28; (b) X.-L. Luo und R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 4813; (c) L. Carlton und R. Weber, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 4169.
- M. Knorr, S. Gilbert und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **347** (1988) C17.
- U. Schubert, S. Gilbert und S. Mock, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 835.
- H. Kono und Y. Nagai, *Chem. Lett.*, **931** (1974); H. Kono, N. Wakao, K. Ito und Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, **132** (1977) 53; R.N. Haszeldine, L.S. Malkin und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, **182** (1979) 323.
- L.J. Procopio und D.H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 4039.
- M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 879.
- U. Schubert und M. Knorr, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 17.
- M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, **1** (1971) 115.
- (a) R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 3124; (b) L.S. Van Der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J.H. Hall, J.C. Huffman, S.A. Jackson, T.F. Koetzle, G.J. Kubas, P.J. Vergamini und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 4831.
- M.K. Hays und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 2623.
- X.-L. Luo, D. Baudry, P. Boydell, P. Charpin, M. Nierlich, M. Ephritikhine und R.H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 1511.
- R.V. Parish und B.F. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **482** (1979).
- H.-G. Woo, J.F. Walzer und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 7047.
- U. Schubert, S. Gilbert und M. Knorr, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 79.
- L.F. Rhodes, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5137; **106** (1984) 6874; **107** (1985) 1759.
- H. Lehner, D. Matt, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi und A.J. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 6825; A. Albinati, C. Anklin, P. Janser, H. Lehner, D. Matt, P.S. Pregosin und L.M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 1105.
- S. Gilbert und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **444** (1993) C12.
- R.N. Haszeldine, R.V. Parish und B.F. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **705** (1980).
- L.S. Van Der Sluys, M.M. Miller, G.J. Kubas und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2513.
- H. Piana, U. Kirchgäßner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 743; U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker und J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 2572; U. Schubert in B. Marciniak und J. Chojnowski (eds.), *Advances of Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach, Yverdon-les-Bains, 1994.