

Ferriomethyl- und Wolframiomethyl-substituierte Silane, Silanole und Siloxane – Synthese und Reaktivität

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Marco Hofmann

aus

Erlenbach am Main

Würzburg 2001

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

**Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Oktober 1998 bis September 2001
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
unter der Leitung von Prof. Dr. W. Malisch durchgeführt.**

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Kenntnisstand	1
A. Synthese von Ferriomethyl-diorganosilanolen	
Kenntnisstand und Aufgabenstellung	22
I. Präparative Ergebnisse	24
1. <i>Ferriomethyl-chlorsilane</i>	24
1.a. $C_5R_5(OC)_2Fe-CH_2-Si(Me)(R')Cl$ ($R = H, R' = Me, Ph; R = R' = Me$)	24
1.b. $Cp(L)(L')Fe-CH_2-SiMe_2Cl$ ($L = CO, L' = PPh_3; L = L' = PMe_3$) durch photochemischen CO/Phosphan-Austausch	26
2. <i>Ferriomethyl-silanole</i>	27
2.a. $C_5R_5(OC)_2Fe-CH_2-Si(Me)(R')OH$ ($R = H, R' = Me, Ph; R = R' = Me$)	27
2.b. $Cp(L)(L')Fe-CH_2-SiMe_2OH$ ($L = CO, L' = PPh_3; L = L' = PMe_3$)	29
3. <i>Versuche zur thermisch induzierten CO-Insertion in die Fe-CH₂-Bindung von $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2X$ ($X = Cl, OH$)</i>	31
II. Spektroskopische Befunde	33
III. Spektroskopische Daten	37
IV. Röntgenstrukturanalysen	41
V. Experimenteller Teil	50
Literatur	60

B.	Zur Kondensation von Ferriomethyl-dimethylsilanolen mit Organochlorsilanen bzw. Dicyclopentadienyltitan/zirkon-dichlorid	
	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	66
I.	Präparative Ergebnisse	69
	1. <i>Ferriomethyl-disiloxane</i>	69
	1.a. $Cp(OC)(L)Fe-CH_2-SiMe_2-OSi(R)(Me)H$ ($L = CO, PPh_3$; $R = Me, p-Tol$)	69
	1.b. $[Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2]_2O$	71
	1.c. $[Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2O]Li$ und Umsetzung zu $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-OSiMe_2H$	72
	2 <i>Reaktionen von $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-OSiMe_2H$ unter Beanspruchung der Si-H-Funktion</i>	74
	2.a. <i>Reaktion mit Dimethyldioxiran</i>	74
	2.b. <i>Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl</i>	75
	2.c. <i>Photoinduzierte Reaktionen</i>	76
	3. <i>Ferriomethyl-substituierte Heterosiloxane der 4. Gruppe</i>	80
II.	Spektroskopische Befunde	82
III.	Spektroskopische Daten	85
IV.	Röntgenstrukturanalysen	90
V.	Experimenteller Teil	96
	Literatur	107

C.	Ferriomethyl-silandiole und -triole – Synthese und Cyclisierungsreaktionen davon abgeleiteter Si-H-funktioneller Ferriomethyl-tri- und -tetrasiloxane	
	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	113
I.	Präparative Ergebnisse	117
1.	<i>Ferrioalkyl-hydrogensilane</i>	117
1.a.	$C_5R_5(OC)_2Fe-(CH_2)_n-Si(R')H_2$ ($R = R' = H, Me, n = 1; R = R' = H, n = 3$)	117
1.b.	<i>Si-H/Si-Cl-Austausch an $C_5R_5(OC)_2Fe-(CH_2)_n-SiH_3$ ($R = H, n = 1,3; R = Me, n = 1$)</i>	118
2.	<i>Ferrioalkyl-trialkoxysilane</i>	119
3.	<i>Triphenylphosphan-substituierte Ferriomethyl-dichlor- und -trichlorsilane bzw. -trimethoxysilane</i>	120
4.	<i>Ferriomethyl-silandiole und -silantriole</i>	121
4.a.	$Cp(OC)(L)Fe-CH_2-Si(R)(OH)_2$ ($L = CO, PPh_3, R = Me; L = CO, R = OH$) <i>durch Hydrolyse von Ferriomethyl-chlorsilanen</i>	122
4.b.	$Cp(OC)_2Fe-CH_2-Si(R)(OH)_2$ ($R = Me, OH$) <i>durch Oxofunktionalisierung von Ferriomethyl-hydrogensilanen</i>	124
4.c.	$Cp(OC)_2Fe-CH_2-Si(OH)_3$ <i>durch Hydrolyse von Ferriomethyl-trimethoxysilanen in Gegenwart von Eisessig</i>	125
5.	<i>Si-H-funktionelle Ferriomethyl-tri- bzw. -tetrasiloxane</i>	127
5.a.	$Cp(OC)(L)Fe-CH_2-Si(R)(OSiMe_2H)_2$ ($L = CO, PPh_3, R = Me; L = CO, R = OSiMe_2H$)	127
5.b.	$Cp(OC)_2Fe-CH_2-Si(OSiMe_2OEt)_3$	128
6.	<i>Cyclo(ferra)-trisiloxane</i>	129
II.	Spektroskopische Befunde	131
III.	Spektroskopische Daten	134
IV.	Röntgenstrukturanalyse	142
V.	Experimenteller Teil	147
	Literatur	162

D.	Wolframiomethyl-substituierte Silane, Silanole und Siloxane	
	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	169
I.	Präparative Ergebnisse	172
1.	<i>Wolframiomethyl-hydrogensilane</i>	172
2.	<i>Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-substituierte Chlor- und Alkoxysilane</i>	174
2.a.	<i>Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiX₃ [SiX₃ = SiMe₂Cl, SiMeCl₂, Si(OMe)₃] sowie Cp(OC)₂(Me₃P)W-Si(Cl)(R)CH₂Cl (R = Me, Cl) durch Metallierungsreaktionen</i>	174
2.b.	<i>Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(R)(R')Cl (R = R' = Me, R = H, R' = Cl) durch Si-H/Si-Cl-Austausch an Si-H-funktionellen Wolframiomethyl-silanen</i>	176
3.	<i>Wolframiomethyl-silanole und -siloxane</i>	178
3.a.	<i>Cp(OC)₂(R₃P)W-CH₂-SiMe₂OH (R = Me, Ph)</i>	178
3.b.	<i>Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H</i>	181
II.	Spektroskopische Befunde	183
III.	Spektroskopische Daten	188
IV.	Röntgenstrukturanalyse	195
V.	Experimenteller Teil	198
	Literatur	214
	Zusammenfassung	218
	Anhang	227

Erläuterungen

- ◆ Die vorliegende Arbeit ist in vier abgeschlossene Kapitel unterteilt.
- ◆ Im Text weisen hochgestellte, arabische Zahlen in eckigen Klammern auf das Literaturverzeichnis am Ende jeden Kapitels hin.
- ◆ Im Text beziehen sich hochgestellte, arabische Zahlen auf Fußnoten.
- ◆ Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf synthetisierte Verbindungen.
- ◆ Fettgedruckte Großbuchstaben beziehen sich auf postulierte Zwischenstufen.
- ◆ Auf Gleichungen und Reaktionsmechanismen wird durch arabische Zahlen in runden Klammern verwiesen.
- ◆ Aus den in den Gleichungen dargestellten Strukturen ist die absolute Konfiguration nur bei entsprechenden Vermerken direkt zu entnehmen.
- ◆ Folgende Abkürzungen werden verwendet:

Me	=	Methyl
Et	=	Ethyl
<i>i</i> -Pr	=	<i>iso</i> -Propyl
<i>t</i> -Bu	=	<i>tert.</i> -Butyl
Ph	=	Phenyl
<i>o</i> -Tol	=	2-Methyl-phenyl
<i>p</i> -Tol	=	4-Methyl-phenyl
Mes	=	2,4,6-Trimethyl-phenyl
Cy	=	Cyclohexyl
Cp	=	η^5 -Cyclopentadienyl
C ₅ Me ₅	=	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
<i>c</i>	=	Cyclo
Fc	=	Ferrocenyl
THF	=	Tetrahydrofuran
VACP	=	Variable amplitude cross polarization
MAS	=	Magic angle spinning
VE	=	Valenzelektronen
d	=	Tage
h	=	Stunden
min.	=	Minuten

Publikationen

1. Photochemistry studies of matrix isolated carbonyl iron silyl complexes by FT-IR spectroscopy.
V. Nagel, C. Fickert, M. Hofmann, M. Vögler, W. Malisch, W. Kiefer, J. Mol. Struct. **1999**, 480-481, 511-514.
2. Novel Silanols and Siloxanes Substituted with the Ferriomethyl Fragment $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2$.
W. Malisch, M. Hofmann, M. Nieger, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 4 (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **2000**, S. 446-450.
3. Oxofunctionalization of Ferriomethyl-substituted silanes with dimethyldioxirane.
M. Hofmann, W. Malisch, XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (München **1998**), Abstract B 68.
4. Ferriomethyl-Substituted Silanols and Siloxanes.
M. Hofmann, A. Sohns, W. Malisch, XIIIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Lissabon **1999**), Abstract P 123.
5. Novel Metallo-silanols and Metallo-Disilanols of the Chromium- and Iron group.
W. Malisch, H. Jehle, M. Vögler, M. Hofmann, XIIIth FECHEM Conference on Organometallic Chemistry (Lissabon **1999**), Abstract O 6
6. The Ferriomethyl-silanetriol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OH})_3$ – Conversion to a six-membered Ferriocyclosiloxane by reaction with dimethylchlorosilane and photoinduced decarbonylation.
M. Hofmann, A. Breuning, W. Malisch, IXth International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS, Saarbrücken **2000**), Abstract P 98.

-
7. Cyclization of Si-H-Functionalized Metallo-siloxanes.
W. Malisch, M. Hofmann, J. Reising, R. Lankat, G. Kaupp, IXth International Conference on Inorganic Ring Systems (IRIS, Saarbrücken **2000**), Abstract O 20.

 8. Novel Heterosiloxanes of Titanium and Zirconium Starting from Ferrio- and Ferriomethyl-substituted Silanols.
W. Malisch, M. Hofmann, M. Lager, D. Schumacher, A. Sohns, M. Nieger, 1st European Silicon Days (München **2001**), Abstract P 69.

ALLGEMEINER KENNTNISSTAND

Das Interesse an Übergangsmetall-substituierten Siloxanen ist in den vergangenen Jahren stark angewachsen. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass diesen Systemen eine wichtige Modellfunktion für auf Silica-Oberflächen verankerte, katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe zukommt^[1]. Solche immobilisierten bzw. heterogenisierten Homogenkatalysatoren können eine Vielzahl organischer Reaktionen katalysieren und dabei sowohl die Vorteile der Homogenkatalyse (hohe Aktivität, Spezifität und Selektivität) als auch der Heterogenkatalyse (hohe thermische und mechanische Stabilität, leichte Katalysatorabtrennung und -rückgewinnung, niedrige Kosten durch geringe Katalysatorkonzentrationen) in einem einzigen System vereinen. Allerdings sind die komplexen Abläufe, die an der Oberfläche dieser unlöslichen Systeme ablaufen und somit auch die Reaktionsmechanismen der katalysierten Reaktionen oft nur ungenügend verstanden.

Molekulare Metallosiloxane sind diesen modifizierten Silica-Oberflächen strukturell oft sehr ähnlich und stellen somit lösliche Modellsysteme für heterogenisierte, katalytisch aktive Übergangsmetall-Komplexe dar^[2]. Sie erlauben eine Untersuchung der katalytisch wirksamen Prozesse auf molekularer Ebene, um Parameter wie die Selektivität, Aktivität und Lebensdauer der Katalysatorsysteme weiter zu verbessern. Oft sind diese löslichen Metallosiloxane selbst effektive Katalysatoren für eine Reihe von auch großtechnisch bedeutsamen Reaktionen^[3].

Weiterhin kommt diesen Systemen auch eine wichtige Bedeutung als Vorstufen zur Darstellung von Silicon-Polymeren und Keramiken zu, die definierte Metallzentren in ihrem Polymer-Grundgerüst enthalten und somit als neue Werkstoffe mit hoher mechanischer und thermischer Stabilität sowie ausgezeichneten leitenden Eigenschaften dienen können^[4].

Aus diesem Grund gab es in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Untersuchungen mit dem Ziel, geeignete Synthesestrategien zur Darstellung von Metallo-siloxanen mit definierter Struktur zu entwickeln. Nachfolgend wird ein Überblick über die wichtigsten Vorstufen sowie die neuesten Entwicklungen bezüglich dieser Verbindungsklasse gegeben.

1. Organosilanole

Organosilanole vom Typ $R_{4-n}Si(OH)_n$ ($n = 1 - 3$) spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von vielen industriell äußerst bedeutsamen Materialien mit unterschiedlichem Anwendungsprofil. So sind sie u.a. die entscheidenden Intermediate bei der Synthese von Organopolysiloxanen, meist "Silicone" genannt, die 1901 von *Kipping* erstmals beschrieben wurden^[5].

Bei der industriellen Siliconherstellung werden im Primärschritt Organochlorsilane zu den entsprechenden Organosilanolen hydrolysiert, die jedoch nur intermediär gebildet werden und aufgrund des bei dieser Reaktion freigesetzten Chlorwasserstoffs sofort unter Wassereliminierung zu cyclischen und linearen Oligo- und Polysiloxanen kondensieren.

Durch geeignete Wahl der organischen Substituenten am Siliciumatom und sorgfältige Steuerung der Kettenlänge (z.B. durch nachträgliche Ringöffnungspolymerisation cyclischer Oligosiloxane) sowie des Vernetzungsgrades lassen sich Silicone mit höchst unterschiedlichen Konsistenzen und Eigenschaften darstellen, die eine weite Anwendungsbreite in der Technik als Werkstoffe (z.B. Siliconharze als Elektroisolierstoffe, Siliconöle als hydraulische Flüssigkeiten oder Siliconfette als Schmiermittel) oder als Hilfsmittel (z.B. als Lacke zum Oberflächenschutz von Metallen, als Formentrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie, als Entschäumer oder Poliermittel) und auch in der Medizin (z.B. als Prothesen, künstliche Gelenke, Schnuller oder Kontaktlinsen) gefunden haben^[6].

Silicone verknüpfen in beeindruckender Weise die Charakteristika anorganischer und organischer Verbindungen. So läßt sich die ölige bzw. kautschukartige Beschaffenheit und die hydrophobe Eigenschaft der Silicone auf die organische Matrix zurückführen, wohingegen die Wärme- und z.T. auch Kältebeständigkeit sowie die ausgeprägte chemische Inertheit auf dem anorganischen Si-O-Si-Grundgerüst des Polymers beruht.

In jüngerer Zeit hat insbesondere die Erzeugung von Fasern und optischen Gläsern durch den Sol-Gel-Prozess hohe Aufmerksamkeit erlangt^[7]. Der Prozess basiert auf der hydrolytischen Polykondensation von Alkoxysilanen, z.B. $(EtO)_4Si$, bei der sich die reaktiven Silanole $(EtO)_{4-n}Si(OH)_n$ ($n = 1-3$) als Intermediate bilden. Diese werden anschließend einer säure- bzw. basenkatalysierten Kondensation unter Wasser- und

Alkoholabspaltung unterzogen, die am Ende in einem hochvernetzten Festkörper resultiert.

Die Tendenz zur intermolekularen Wasserabspaltung bei Organosilanolen steigt sowohl mit der Temperatur, der Anzahl der OH-Gruppen als auch mit abnehmendem Raumbedarf der organischen Reste R am Silicium-Atom.

Zur Darstellung von kondensationsempfindlichen Silanolen mit sterisch anspruchslosen Substituenten am Silicium wie Me_3SiOH , Et_3SiOH oder auch $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, die schon in Anwesenheit von Spuren an Säure oder Base zu den entsprechenden Siloxanen kondensieren, bedarf es somit spezieller präparativer Maßnahmen (niedrige Reaktionstemperatur, neutrales Reaktionsmedium, Arbeiten in verdünnter Lösung), um sie in Substanz zu isolieren^[8]. In vielen Fällen wird zur Wahrung des neutralen Reaktionsmediums nicht das entsprechende Chlorsilan hydrolysiert, sondern die korrespondierenden Alkoxysilane^[9], Acetoxysilane^[10] und Silazane^[11].

In der Literatur finden sich eine Reihe kondensationsstabiler Organosilanole, -silandiole und auch -silantriole beschrieben, die durch geeignete organische Substituenten am Siliciumatom stabilisiert werden. Bei der Wahl der Substituenten sind oft sterische und elektronische Einflüsse auf die Silanoleinheit gleichermaßen wichtig.

So gelang es in den letzten 10 Jahren der Gruppe von *Roesky*, eine Reihe von Silantriole $\text{ArN}(\text{SiMe}_3)\text{-Si}(\text{OH})_3$ ^[12] ($\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2$, $2\text{-}i\text{-Pr-6-Me-C}_6\text{H}_3$) sowie $2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-O-Si}(\text{OH})_3$ ^[2e] mit sehr sperrigen Amino- bzw. Alkoxysubstituenten am Silicium darzustellen. Erst kürzlich wurde das sterisch noch anspruchsvollere Silantriole $2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}(\text{SiMe}_2i\text{-Pr})\text{Si}(\text{OH})_3$ dargestellt und auch röntgenstrukturanalytisch untersucht^[13].

In der Gruppe von *Jutzi* konnten die Cyclopentadienyl-substituierten Silantriole $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ ^[14a], $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]\text{-Si}(\text{OH})_3$ ^[14b] sowie 9-Methyl-fluoren-9-yl-silantriole^[14c] erhalten werden.

Von *Lickiss et al.* wurden die Triole $(\text{RMe}_2\text{Si})_3\text{C-Si}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)^[15a,b], $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-Si}(\text{OH})_3$ ^[15c] sowie $(\text{SiMe}_2\text{OH})_3\text{C-Si}(\text{OH})_3$ ^[15d] erhalten, wobei letztgenannter Vertreter, der sowohl eine Silantriole- als auch drei Silanoleinheiten besitzt, durch Oxygenierung von $(\text{SiMe}_2\text{H})_3\text{C-SiH}_3$ mit Dimethyldioxiran dargestellt wurde.

Schon seit längerer Zeit sind die kondensationsanfälligen Silantriole PhSi(OH)_3 ^[16,17], ThexSi(OH)_3 (Thex = 1,1,2-trimethylpropyl)^[17], $t\text{-BuSi(OH)}_3$ ^[2b] und Cy-Si(OH)_3 ^[18] bekannt, deren Stabilisierung allein auf sterischen Aspekten beruht. Einen äußerst kondensationsstabilen Vertreter stellt dagegen das Tricobaltnonacarbonyl-methylidin-substituierte Silantriole $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C-Si(OH)}_3$ ^[19] dar, das erstmals 1977 von *Seyferth et al.* beschrieben wurde.

Der Gruppe von *Corriu* gelang es schliesslich, Bis(dihydroxymethylsilyl)benzol^[20a] sowie Bis(trihydroxysilyl)benzol^[20b] zu synthetisieren, wobei letztgenannte die erste molekulare Verbindung mit zwei Si(OH)_3 -Einheiten darstellt.

Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit Si-OH-funktionellen Verbindungen sind die durch Wasserstoffbrückenbindungen resultierenden Überstrukturen, die wesentlich zur Stabilisierung der Silanole beitragen. Bei den inzwischen strukturell charakterisierten Organosilanolen, -diolen und -triole fällt die große Strukturvielfalt auf^[15b]. So kommt es beispielsweise bei Organosilantriole RSi(OH)_3 für $\text{R} = t\text{-Bu}$, $c\text{-Hex}$ und C_5Me_5 zur Ausbildung von Schichtstrukturen mit abwechselnd hydrophoben und hydrophilen Schichten, für $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3(\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ und $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)$ werden schachtartige Strukturen mit hydrophilen Schichten und hydrophoben Hüllen beobachtet. Für die sterisch besonders stark gehinderten Silantriole $\{\text{R} = [\text{Co}_3(\text{CO})_9]\text{C}, (\text{SiMe}_3)_3\text{C}, (\text{SiMe}_3)_3\text{Si}, \text{SiMe}_2\text{Ph}\}_3\text{C}$ werden dagegen dreidimensionale Käfigstrukturen gefunden.

2. Organosiloxane und Silsesquioxane

Bei der Kondensation von Organosilandiolen und -triole entstehen Si-OH-funktionelle Siloxane, die in vielen Fällen in guten Ausbeuten isolierbar sind^[21]. Im einfachsten Fall resultieren aus Organosilandiolen die entsprechenden Disiloxane, wie z.B. das seit langem bekannte $[\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2]_2\text{O}$ ^[15b], das aus der Kondensation von Diphenylsilandiol hervorgeht. Oft werden diese Verbindungen auch als Hauptprodukte bei der Hydrolyse der entsprechenden mehrfach chlorierten Organosilane isoliert, wenn die Hydrolyse im sauren Medium stattfindet. So stellte sich beispielsweise das ursprünglich in der Literatur^[22] als Hydrolyseprodukt von $(t\text{-BuO})_3\text{SiOSiCl}_3$ beschriebene Disiloxantriole $(t\text{-BuO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$ in einer neueren

Arbeit von *Tilley et al.* als das Kondensationsprodukt $[(t\text{-BuO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ heraus^[23].

Eine spezielle Klasse von Siloxanolen stellen Silsesquioxane dar, unvollständig kondensierte Silsesquioxane, die als kleine, molekulare Modelle für Silicaoberflächen angesehen werden^[3,24]. Es handelt sich dabei um von den symmetrischen Silsesquioxanen $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ ^[25] abgeleitete, dreidimensionale Siloxangerüste mit käfigartigen Strukturen, in denen eine oder mehrere „Ecken“ entfernt sind, womit OH-Funktionen an unterschiedlichen Siliciumatomen resultieren. Weiterhin ist es möglich, bei den Trisilanolvertretern selektiv eine oder zwei Si-OH-Funktionen mit ClSiMe_3 zu deaktivieren (Abb. 1).

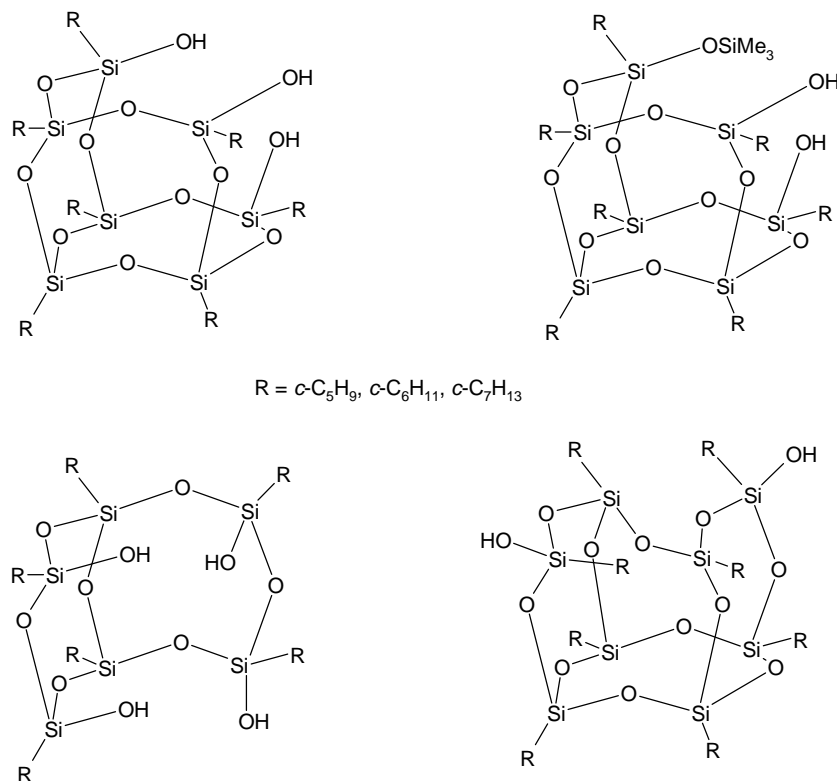


Abb. 1: Beispiele für Silsesquioxane

Bei der Darstellung von Silsesquioxanen ging man ursprünglich von dem entsprechenden Organotrichlorsilan aus, das ohne weiteren Zusatz hydrolysiert wird

und zu einem Silsesquioxanol weiterkondensiert^[26]. Allerdings gibt es bei dieser Methode oft Probleme mit zum Teil extrem langen Reaktionszeiten. Nach neueren Arbeiten von *Feher et al.*^[27] sind unvollständig kondensierte Silsesquioxane wesentlich schneller durch selektive Spaltung einer oder mehrerer Si-O-Si-Bindungen an cubanartigen $R_8Si_8O_{12}$ -Silsesquioxanen erhältlich. Eine Reihe von Silsesquioxanolen ist inzwischen auch kommerziell erhältlich.

3. Metallo-silanole

Die Chemie Übergangsmetall-substituierter Silanole des Typs $L_nM-Si(R)_{3-n}(OH)_n$ mit direkter Metall-Silicium-Bindung erfährt seit Beginn der 90er Jahre eine intensivere Bearbeitung, nachdem 1978 von *Lappert et al.* mit $Cp(OC)_2Fe-Si(Me)(n-Pr)(OH)$ das erste Metallo-silanol beschrieben wurde^[28]. Das Hauptaugenmerk galt vor allem dem Einfluss des Metallfragments auf die Stabilität und die Kondensationsneigung der Si-OH-Einheit.

Bisher wurden vor allem Silanole, Silandiole und Silantriole mit Metallfragmenten aus der Chrom- und Eisenreihe realisiert.

1992 beschrieben *Roper et al.* das erste Metallo-silantriol $(Ph_3P)_2(OC)(Cl)Os-Si(OH)_3$, das auch röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte^[29]. Hierbei überrascht vor allem das Fehlen jeglicher Aggregation über intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die normalerweise für Silanole charakteristisch sind^[15b]. In der Folgezeit konnten eine Reihe weiterer Metallo-silanole, -silandiole und -silantriole mit den Übergangsmetallfragmenten $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)M$ ($M = Mo, W$; $R = H, Me$)^[30, 31] sowie $C_5R_5(OC)_2M$ ($M = Fe, Ru$; $R = H, Me$)^[31, 32] synthetisiert werden, wobei für $C_5Me_5(OC)_2Fe-Si(OH)_3$ auch die strukturelle Aufklärung gelang^[32g]. Für diesen Vertreter findet man im Gegensatz zum Osmium-silantriol die Ausbildung einer „Überstruktur“ durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich in Form von dreidimensionalen Schächten ausdrückt.

Jutzi et al. konnten das Molybdänocen-substituierte Silanol $Cp_2Mo(H)Si(L^N)_2OH$ [$L^N = N(t-Bu)-CH=CH-N(t-Bu)$] durch Addition von Wasser an den Molybdän-silandiylkomplex $Cp_2Mo-Si(L^N)_2$ erhalten^[33a]. Ein weiterer Vertreter der Chromreihe

wurde mit $(OC)_5Cr-Si[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4][2-(HNMe_2CH_2)C_6H_4]OH$ von *Zybill et al.* beschrieben^[33b]. Außerdem konnten mit $(Et_3P)_2(Cl)(H)Ir-SiR_2OH$ ($R = i-Pr, t-Bu$)^[34a] und $(dcpe)(Ph)Pt-Si(SiMe_3)_2OH$ ^[34b] auch Metallo-silanole der Cobalt- und Nickelreihe realisiert werden. Einen Vertreter mit nicht direkt metall-gebundener Si-OH-Einheit stellt das von *Manners et al.* synthetisierte Diferrocenyl-substituierte Silandiol $Fc_2Si(OH)_2$ dar^[35].

Fast alle dieser Metallfragment-substituierten Silanole zeigen eine bemerkenswerte Stabilität bezüglich einer Eigenkondensation, da das Übergangsmetallfragment als starker Elektronen-Donor die Acidität der Si-OH-Funktion herabsetzt.

Darstellung von Metallo-silanolen

Die am häufigsten angewandte Darstellungsmethode für Metallo-silanole stellt die Hydrolyse der entsprechenden halogenfunktionellen Metallo-silane in Gegenwart einer Hilfsbase dar. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist ein hinreichend elektrophiles Siliciumatom, das den Angriff von H_2O gestattet. Bei manchen Systemen, insbesondere mit sehr elektronenreichen Metallfragmenten, ist dies nicht mehr gegeben, weshalb auch alternative Darstellungsmöglichkeiten, wie die Hydrolyse mit wässriger KOH ^[29,32d,j], z.T. bei erhöhter Reaktionstemperatur sowie die Oxygenierung von Si-H-funktionellen Metallo-silanen mit Dimethyldioxiran zum Einsatz kamen^[30,32a-e]. Mit der letztgenannten Methode konnten insbesondere Metallo-silandiole und -triole mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe vom Typ $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)M-Si(OH)_2R$ ($M = Mo, W; R = Me, OH$) realisiert werden^[30a,b], die über die Hydrolyseroute nicht zugänglich sind. Weitere Darstellungsmethoden für Metallo-silanole, auch katalytischer Art, wurden für spezielle Systeme untersucht und beinhalten die selektive, hydrolytische Spaltung der Co-Si-Bindung in Co-Si-Fe-Einheiten^[36] sowie die Oxygenierung von Metall-gebundenen Si-H-Einheiten mit dem Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt unter katalytischer Assistenz von Methyltrioxorhenium^[30d].

4. Metallo-siloxane

Bei den Verbindungen, die mit dem Begriff Metallo-siloxane in der Literatur bezeichnet werden, muß man prinzipiell zwischen den Systemen mit einer Metall-Silicium-Bindung (Metallfragment-substituierte Siloxane) und den Vertretern, die durch eine Si-O-M-Bindung charakterisiert sind (Heterosiloxane bzw. Siloxy-Metall-Komplexe), unterscheiden.

a) Metallfragment-substituierte Siloxane

Für die Systeme mit einer Metall-Silicium-Bindung waren bis Anfang der 90er Jahre überwiegend cyclische Vertreter der späten Übergangsmetalle bekannt, die durch oxidative Addition von Si-H-funktionellen Siloxanen, wie $(\text{HSiMe}_2)_2\text{O}$ an koordinativ ungesättigte Metallzentren resultieren. Typische Vertreter dieser Substanzklasse stellen die viergliedrigen Metallo-siloxane $\text{L}_n\text{M}-\overline{\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2}$ [$\text{L}_n\text{M} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^{[37\text{a,b}]}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}^{[37\text{c}]}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}^{[37\text{d}]}$] sowie die fünfgliedrigen Zweikernkomplexe $(\text{OC})_4\overline{\text{M}-\text{M}(\text{CO})_4-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$)^[38] dar. Acyclische Metallo-disiloxane konnten mit $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{X})\text{Pt}-\text{SiH}_2)_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[39a], $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{I})(\text{OC})\text{Ir}(\text{H})\text{SiH}_2\text{OSiH}_3$ ^[39b], $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{I})(\text{OC})\text{Ir}(\text{H})\text{SiH}_2)_2\text{O}$ ^[39b], $[(\text{OC})_4\text{Co}-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ ^[38] sowie $\text{L}_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{MeP}$)^[39c] realisiert werden. Erst der Zugang zu Metallo-silanolen gestattete die Darstellung einer größeren Anzahl an Metallfragment-substituierten Di-, Tri- und Tetrasiloxanen, die bei Anwesenheit reaktiver Substituenten am Silicium weiterführende Reaktionen gestatten.

b) Siloxy-Metall-Komplexe bzw. Heterosiloxane

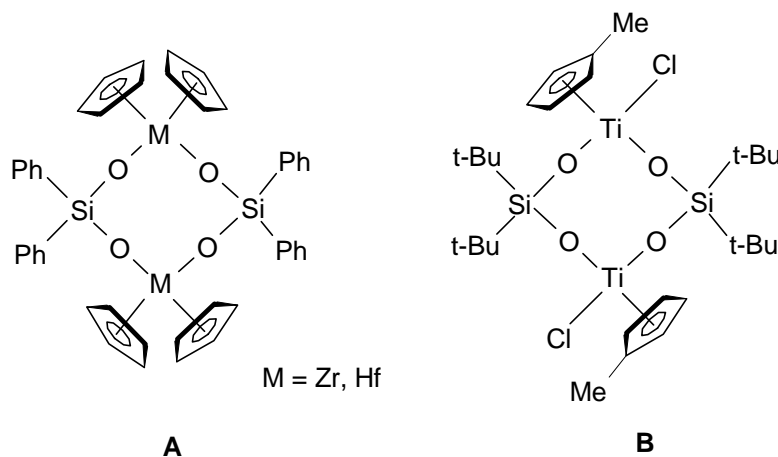
Als universellste Methode zur Synthese metallsubstituierter Siloxane mit einer Si-O-M-Einheit hat sich die Umsetzung von stabilen Silanolen und Siloxanolen (vgl. Abschnitt 2 und 3) mit entsprechenden Halogen-Metallverbindungen unter Zusatz einer Hilfsbase erwiesen. Diese Methode versagt bei den Halogenverbindungen der

späten Übergangsmetalle, wobei beispielsweise bei der Umsetzung von Silsesquioxanolen oft eine durch die Hilfsbase induzierte Cyclodehydratisierung beobachtet wird, die zu metallfreien Silsesquioxanen führt^[40a]. In diesen Fällen haben sich anionische Silsesquioxanolate bewährt, insbesondere in Form ihrer Thallium- bzw. Tetramethylantimonsalze^[40b]. Im Falle von Organosilantrien kommen dagegen neben den entsprechenden Alkalisilanolaten auch Tris(triorganostannyl)-modifizierte Vertreter zum Einsatz.

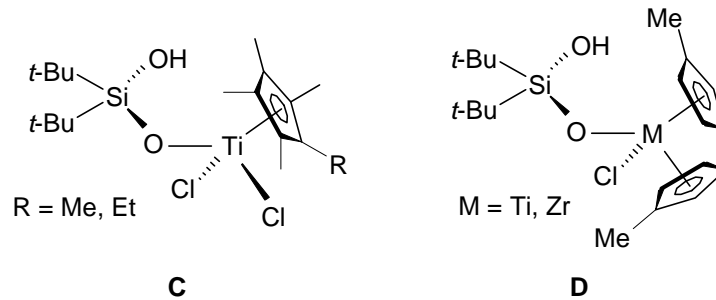
Eine weitere ergiebige Methode stellt die Umsetzung von stabilen Si-OH-funktionellen Verbindungen mit basischen Metall-alkoxiden, -amiden und -alkylen unter Abspaltung von Alkohol, Amin bzw. Alkan dar. Diese Route erweist sich als besonders effektiv bei den elektropositiveren, frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr, etc.) oder den Vertretern der 3. Hauptgruppe (Al, Ga, etc.).

Neben den aus stabilen Triorganosilanolen erhältlichen, einfachen Metallo-siloxanen vom Typ $M(OSiR_3)_n$ (z.B. $M = Ti, Zr$)^[41], haben in jüngerer Zeit vor allem Metallo-siloxane Beachtung gefunden, die aus der Umsetzung von Organosilandiolen und -silantrien bzw. -silsesquioxanolen resultieren^[3,24,42].

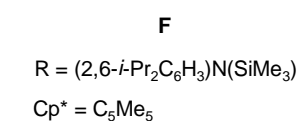
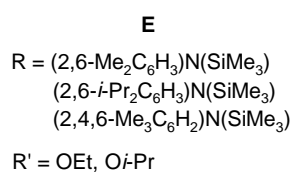
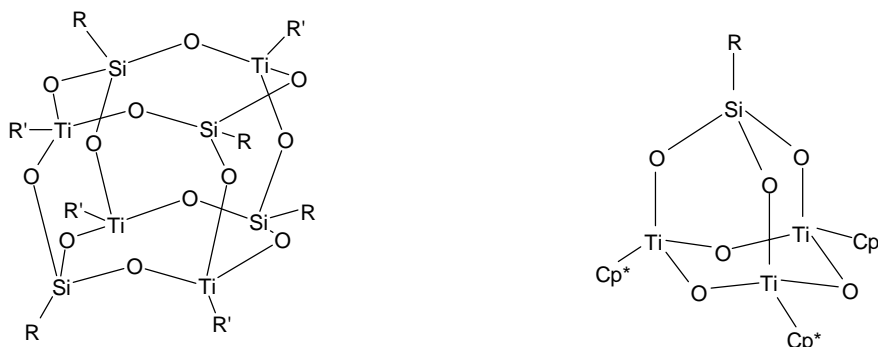
So konnten *Samuel et al.* die achtegliedrigen Heterosiloxane vom Typ **A** durch Umsetzung von $Ph_2Si(OH)_2$ mit Cp_2MMe_2 ($M = Zr, Hf$) unter Methaneliminierung erhalten^[43]. *Roesky et al.* synthetisierten das strukturell analoge Heterosiloxan **B** durch Umsetzung von $t-Bu_2Si(OH)_2$ mit $C_5H_4MeTiCl_3$ ^[44].



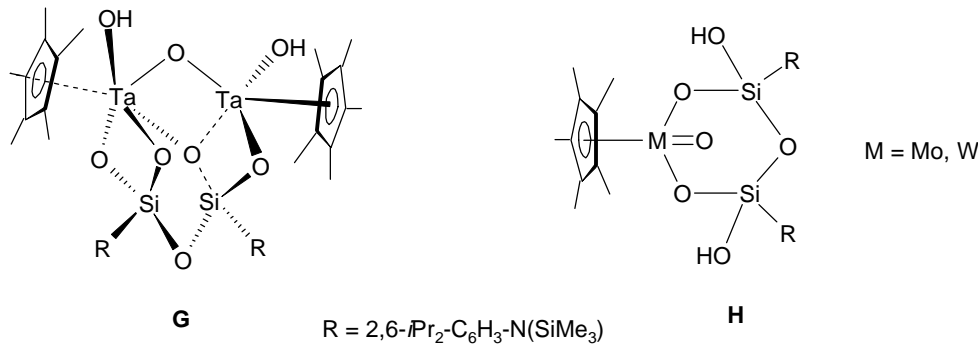
Dagegen erhält man bei der Umsetzung von $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ mit den sterisch anspruchsvolleren $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) die entsprechenden acyclischen Metallo-siloxane **C** und **D** unter Beanspruchung von nur je einer OH- bzw. Cl-Funktion^[44].



Beim Einsatz stabiler Organosilantriole resultieren meist Metallo-siloxane mit dreidimensionaler Struktur. So ergibt die Umsetzung verschiedener amino-substituierter Silantriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$ [$\text{R} = (2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)$; $(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)$; $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)$] mit einem Äquivalent der Titanorthoester $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ ($\text{R}' = \text{Et}, i\text{-Pr}$) unter Abspaltung von Alkohol die kubischen Titano-siloxane vom Typ **E**^[45a]. Die Reaktion von $2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{OH})_3$ mit $\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiCl}_3$ führt zu einem käfigartigen Titano-siloxan der Zusammensetzung $[\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2]_6\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2$ [$\text{R} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-N}(\text{SiMe}_3)$], das weder C_5Me_5 - noch Cl-Liganden besitzt^[45b]. Bei der Umsetzung des gleichen Silantriols mit einem Äquivalent $[\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiMe}(\mu\text{-O})\}_3]$ erhält man dagegen unter Methaneliminierung das Titano-siloxan **F**, das eine Adamantanstruktur aufweist^[45b].



Weitere Umsetzungen des Silantriols 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N(SiMe₃)Si(OH)₃, beispielsweise mit C₅Me₅TaMe₄, führen zu dem Käfigsiloxan **G**^[46]. Mit C₅Me₅MCl₄ (M = Mo, W) in Anwesenheit von Triethylamin resultieren die cyclischen Systeme **H**, die noch freie Si-OH-Funktionen tragen^[47].

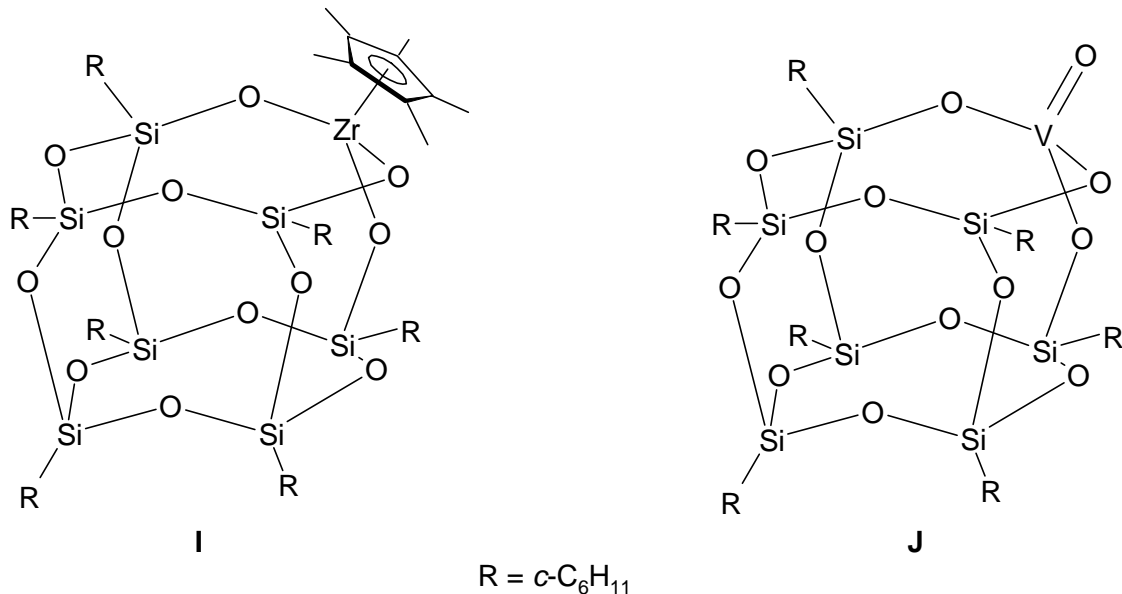


Metallo-silsesquioxane wurden vor allem von der Arbeitsgruppe *Feher* intensiv bearbeitet^[24]. In diesen Systemen zeichnet sich der Silsesquioxanolat-Ligand durch einen stark elektronenziehenden Charakter aus (vergleichbar mit einer CF₃-Gruppe). Ausserdem ist er durch seinen polydentaten Charakter hervorragend dazu geeignet, die Gegebenheiten einer Silica-Oberfläche nachzuahmen.

Viele dieser Metallo-silsesquioxane stellen nicht nur gute Modellsbstanzten für heterogenisierte Katalysatorsysteme dar, sondern sind selbst Vorstufen für katalytisch aktive Systeme. Bereits 1986 gelang es *Feher et al.*, durch Umsetzung des Silsesquioxanols (c-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃ mit C₅Me₅Zr(CH₂C₆H₅)₃ unter Eliminierung von Toluol bzw. auch mit C₅Me₅ZrCl₃ in Anwesenheit der Hilfsbase Piperidin, das kubische Metallosiloxan **I** darzustellen^[48a]. Den gleichen Typ von Verbindung erhält man durch Umsetzung mit CpTiCl₃ und TiCl₃(NMe₃)₂^[48b]. Als Modell für auf Silica-Oberflächen immobilisierte Gruppe 4-Halbsandwichkomplexe des Typs [SiO]M(Cp)X₂ (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, alkyl) wurden in den vergangenen Jahren eine Reihe solcher Gruppe 4-Metallo-silsesquioxane dargestellt^[49].

Vertreter der 5. und 6. Gruppe wurden beispielsweise durch Umsetzung von (n-PrO)₃V=O mit (c-C₆H₁₁)₇Si₇O₉(OH)₃ erhalten, wobei das kubische Metallosiloxan **J** resultiert, das nach Aktivierung mit AlMe₃ ein katalytisches System für die Ethenpolymerisation darstellt^[50a]. Ein ähnliches System erhält man durch Umsetzung

des Disilanols $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2$ mit CrO_3 , das auch als Modell für den industriell verwendeten Phillips-Katalysator angesehen wird und darüberhinaus selbst als Vorstufe für einen sehr aktiven Ethenpolymerisationskatalysator fungiert^[50b].



Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ resultieren z.B. aus der Umsetzung eines Magnesiumsilsesquioxanolats $[(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})\text{O}_2\text{Mg}]_n$ mit Titan-tetrachlorid und nachfolgender Aktivierung des resultierenden Metallo-silsesquioxans mit AlEt_3 ^[1k].

Für die katalytische Alken-Metathese haben sich vor allem Molybdän- und Wolframkomplexe bewährt. In der Gruppe *Feyer* wurde ein entsprechender Molybdänio-alkyliden-silsesquioxan-komplex dargestellt, der katalytisch aktiv ist^[51].

Schließlich wurde eine Reihe von Titansilsesquioxanen dargestellt, die wie z.B. $[\text{CpTi}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}]$ katalytische Aktivität bei der Alkenepoxidierung zeigen^[52].

Geeignete Alkenepoxidierungskatalysatoren stellen auch verwandte Verbindungen des Typs $[\text{RTi}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, NMe_2 , OSiMe_3 , $\text{O-}i\text{Pr}$)^[53] sowie die dimeren Vertreter $[\text{Ti}(\text{OMe})\text{-}(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}](\text{MeOH})_2$ ^[54,55] dar. Als Oxidationsmittel dient in den meisten Fällen *tert*-butyl-Hydroperoxid. Ein von *van Santen* und *Abbenhuis* aus der Umsetzung von $(\text{c-C}_7\text{H}_{13})_6\text{Si}_6\text{O}_7(\text{OH})_4$ mit Titan-tetrachlorid und nachfolgender Hydrolyse erhaltenes Polyoxotitanat gestattet sogar die Verwendung von wässriger H_2O_2 -Lösung^[3].

5. Metalloalkyl-silanole und -siloxane

Bei einer Durchsicht der Literatur fällt auf, dass bisher gänzlich Silanole und Siloxane fehlen, in denen das Metall- und Siliciumatom durch einen Alkylidenspacer getrennt sind, obwohl diese als aussichtsreiche Vorstufen für die Darstellung Metallfragment-substituierter Oligo- und Polysiloxane anzusehen sind.

Das nachfolgende Kapitel stellt erste Vertreter dieses Typs vor, denen eine Zwischenstellung bezüglich der Metallo-silanole mit M-Si-Bindung und organo-substituierten Silanolen zukommt.

Literatur

- [1] a) G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377. - b) F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Boston **1985**. - c) Y. Iwasawa, *Tailored Metal Catalysts*, Reidel, Dordrecht **1986**. - d) P. Panster, S. Wieland in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B.Cornils, W.A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 605. - e) J. Cermak, M. Kviclova, V. Blechta, M. Capka, Z. Bastl, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 77. - f) M. Capka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 2803. - g) Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, Amsterdam **1981**. - h) D.C. Bailey, S.H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109. - i) M. Capka, J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1974**, *39*, 154. - j) F. R. W. Wild, G. Gubitosa, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 73. - k) J.-C. Liu, *Chem. Commun.* **1996**, 1109.
- [2] a) F.J. Feher, J.F. Walzer, R.L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3618. - b) N. Winkhofer, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, W.T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670. - *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1992**, *31*, 599. - c) F.T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 600. - d) W.A. Herrmann, A.W. Stumpf, T. Priermeier, S. Bogdanovic, V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1996**,

- 108, 2978. - e) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H.W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414. - *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 1352. - f) W.A. Herrmann, R. Anwender, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338. – g) B.J. Hendan, H.C. Marsmann, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 287.
- [3] H.C.L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25.
- [4] a) S. N. Borisov, M.G. Voronkov, E.Y. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Hetero Compounds*, Plenum, New York, **1970**. – b) J.C. Saam, in *Silicon Based Polymer Science* (Eds.: J.M. Zeigler, F.W.G. Fearon), *Advances in Chemistry* 224, American Chemical Society, Washinton DC **1990**. – c) K. W. Terry, C.G. Lugmair, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9745. – d) T. Gunji, T. Kasahara, A. Fujii, Y. Abe, M. Kawano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2975.
- [5] F.S. Kipping, L.L. Lloyd, *J. Chem. Soc. (Transactions)* **1901**, *79*, 449.
- [6] a) W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**. - b) F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Bd. 2, 1. Aufl., Pergamon Press Ltd., Oxford, **1982**, Kap. 2. - c) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIII/5, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1980**. - d) *Römpps Chemie-Lexikon*, Bd. 5, 8. Aufl., Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **1987**. – e) A. Tomanek, in *Silicone und Technik* (Hrsg.: Wacker-Chemie GmbH), München **1990**.
- [7] a) C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego **1990**. - b) C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1205. - c) R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524. – d) H.K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176.

- [8] J.A. Cella, J.C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 23.
- [9] a) J.F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2166. – b) S.W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2712. – c) W.H. Daudt, J.F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3861.
- [10] K.C. Frisch, P.A. Goodwin, R.E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4584.
- [11] R.O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1707.
- [12] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, 14, 5298.
- [13] A. Klemp, H. Hatop, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5832.
- [14] a) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, 15, 2842. – b) P. Jutzi, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1997**, 16, 5377. – c) M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, 33.
- [15] a) R.I. Damja, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 275. – b) P.D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147. – c) S.S. Al-Juaid, N.H. Buttrus, R.I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 287. – d) C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, P.D. Lickiss, P.C. Masangane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2293.
- [16] L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 770.
- [17] T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2359.
- [18] H. Ishida, J.L. Koenig, K.C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 5748.

- [19] a) D. Seyferth, C.L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5209. – b) D. Seyferth, C. N. Rudie, M. O. Nestle, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 227. – c) U. Ritter, N. Winkhofer, H.-G. Schmidt, H.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 591. - *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 524.
- [20] a) F. Carré, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, B. Dabiens, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 354. – b) G. Cerveau, R.J.P. Corriu, B. Dabiens, J.L. Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4707.
- [21] L. King, A.C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19.
- [22] Y. Abe, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 1118.
- [23] R. Rulkens, M.P. Coles, T.D. Tilley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 627.
- [24] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
- [25] M.G. Voronkov, I. Lavrent`yev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 199.
- [26] a) F.J. Feher, T.A. Budzichowski, R.L. Blanski, K.J. Weller, J.W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2526. - b) F.J. Feher, D.N. Newman, J.F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741. – c) T. W. Hambley, T. Maschmeyer, A.F. Masters, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 253. - d) J.F. Brown, L.H. Vogt, P.I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1120. – e) J.F. Brown, L.H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313.
- [27] a) F.J. Feher, S.H. Phillips, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3397. – b) F.J. Feher, D. Soulivong, A.G. Eklund, *Chem. Commun.* **1998**, 399. – c) F.J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen, *Chem. Commun.* **1998**, 1279.
- [28] C.S. Cundy, M.F. Lappert, C.K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427.

- [29] C.E.F. Rickard, W.R. Roper, D.M. Salter, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9682.
- [30] a) W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701. – b) W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1917. – c) W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtel, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1251. – d) W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 259. – e) S. Schmitzer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**. – f) R. Lankat, *Dissertation*, Universität Würzburg **1995**.
- [31] a) W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käß, U. Wachtler, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 1 (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, S. 185. – b) W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey, in: *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 575.
- [32] a) W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585. – b) S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 239. – c) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409. – d) W. Malisch, M. Neumayer, O. Fey, W. Adam, R. Schuhmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1257. – e) W. Malisch, K. Hindahl, H. Käß, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 963. – f) W. Malisch, H. Jehle, M. Lager, M. Nieger, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 4 (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 442. – g) J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**. – h) G. Kaupp, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**. – i) H. Käß, *Dissertation*, Universität Würzburg **1991**. – j) M. Neumayer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [33] a) S.H.A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615. – b) H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P.

- Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprof, E. Herdtweck, J. Blümel, N. Auner, C. Zybille, *Organometallics* **1993**, *12*, 2162.
- [34] a) R. Goikhman, M. Aizenberg, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5865. - b) L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1219.
- [35] M.J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knöll, A.J. Lough, I. Manners, *New. J. Chem.* **1998**, *22*, 1409.
- [36] a) W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob, F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 601. – b) W. Malisch, M. Vögler, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 4 (Eds.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 442. – c) H.-U. Wekel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**. – d) M. Vögler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**.
- [37] a) M.D. Curtis, J. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6362. - b) C. Eaborn, T.N. Metham, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C3. – c) A.-M. Lluch, L. Jordi, F. Sanchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J.M. Moreto, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3021. – d) R.W. Murray, R. Jeyaramann, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2470.
- [38] J. Greene, M.D. Curtis, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2324.
- [39] a) E.A.V. Ebsworth, J.M. Edward, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1667. – b) E.A.V. Ebsworth, H.M. Ferrier, T.E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 836. – c) R.W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *22*, 205.
- [40] a) F.J. Feher, T. A. Budzichowski, *Organometallics* **1991**, *10*, 812. – b) F.J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J.W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3920. – c) F.J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Rahimian, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859.

- [41] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 206. – *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 201. – b) F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 697. – *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 683. – c) K.A. Andrianov, *Inorg. Macromol. Rev.* **1970**, 1, 33. – d) M. Baier, P. Bissinger, J. Blümel, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 947. – e) A.R. Barron, C.C. Landry, L.K. Cheatham, A.N. MacInnes, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 143. – f) A.K. McMullen, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S.J. Geib, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3772. – g) G.A. Sigel, R.A. Bartlett, D. Decker, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1773. – h) M.G. Voronkov, E.A. Maletina, V.K. Roman, in *Heterosiloxanes* (Eds.: M.E. Volpin, K. Gingold), Soviet Scientific Review Supplement, Series Chemistry, Academic Press London **1988**, Vol. 1.
- [42] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205. – b) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H.W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 183.
- [43] E. Samuel, J.F. Harrod, M.J. McGlinchey, C. Cabestaing, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1292.
- [44] F.-Q. Liu, I. Usón, H.W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2453.
- [45] a) A. Voigt, R. Murugavel, V. Chandrasekhar, N. Winkhofer, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, I. Uson, *Organometallics* **1996**, 15, 1610. – b) A. Voigt, R. Murugavel, M.L. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H.W. Roesky, I. Uson, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1020.
- [46] A.I. Gouzyr, H. Wessel, C.E. Barnes, H.W. Roesky, M. Teichert, I. Uson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3392.
- [47] R. Siefken, M. Teichert, D. Chakraborty, H.W. Roesky, *Organometallics* **1999**, 18, 2321.

- [48] a) F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850. – b) F.J. Feher, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3440.
- [49] a) R. Duchateau, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, A. Meetsma, S.K.-H. Thiele, M.F.H. van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5663. – b) R. Duchateau, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, S.K.-H. Thiele, M.F.H. van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5222. – c) Y.K. Gun`ko, L. Nagy, W. Brüser, V. Lorenz, A. Fischer, S. Gießmann, F.T. Edelman, K. Jacob, A. Vertes, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 45.
- [50] a) F.J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1689. – b) F.J. Feher, R.L. Blanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1614.
- [51] F.J. Feher, T.L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2145.
- [52] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, K. Rahimian, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859. – I. E. Buys, T.W. Hambley, D.J. Houlton, T. Maschmeyer, A.F. Masters, A.K. Smith, *J. Mol. Cat.* **1994**, *86*, 309.
- [53] M. Crocker, R.H.M. Herold, G.A. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411.
- [54] T. Maschmeyer, M.C. Klunduk, C.M. Martin, D.S. Shephard, J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1847.
- [55] M. Crocker, R.H.M. Herold, *Pat. Appl.* PCT/EP96/05873

Kapitel A

**Synthese von
Ferriomethyl-diorganosilanolen**

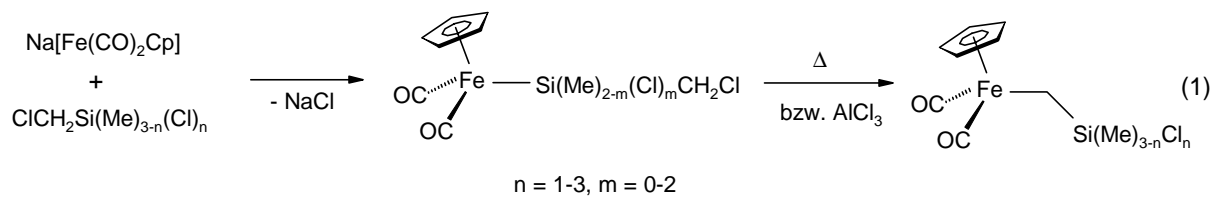
Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Übergangsmetall-Komplexe mit einem (Trimethylsilyl)methyl-Liganden, dem Si-Analogon des Neopentyl-Liganden, finden in der Metallorganischen Chemie breite Anwendung und waren daher schon mehrfach Gegenstand von eingehenden Untersuchungen^[1]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die β -Wasserstoff-Abstraktion, der wichtigste und häufigste Zerfallsweg von Organometallverbindungen, bei Liganden ohne β -Wasserstoffatome, wie sie die (Trimethylsilyl)methyl-Einheit darstellt, entfällt, so dass eine wesentliche kinetische Stabilisierung des metallorganischen Systems gewährleistet ist.

Demgegenüber sind analoge Metallkomplexe, die einen oder mehrere reaktive Substituenten am Silicium-Atom aufweisen, in der Literatur vergleichsweise selten erwähnt, obwohl diese in Bezug auf weiterführende Reaktionen (Hydrosilylierung, Hydrolyse, Metallierung etc.) ein hohes Synthesepotential besitzen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß solche Verbindungen oft thermische und/oder photochemische Labilität zeigen und z.B. im Falle einer Si-H-Funktionalität leicht einer β -Wasserstoff-Eliminierung unterliegen oder umlagern.

So beschreiben *Van Dyke et al.* die Synthese von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$, das bei der Aufarbeitung durch Sublimation, Destillation oder Chromatographie zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_3$ umlagert und nur durch Tieftemperaturkristallisation bei -78°C erhalten werden konnte^[2]. Weiterhin berichten diese Autoren über Silylmethyl-Übergangsmetall-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{X}$ [$\text{X} = \text{CH}=\text{CH}_2$, OMe , NEt_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, Cl , F], mit verschiedenartigen, überwiegend elektronegativen Substituenten X am Silicium-Atom.

Zur gleichen Zeit publizierten *Giering et al.* die Synthese chlorfunktioneller Silylmethyl-Eisenkomplexe $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1 - 3$) über die nucleophile Metallierung der Chlormethylchlorsilane $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})_{3-n}\text{Cl}_n$ mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und anschließende Umlagerung der primär gebildeten Ferriochlorsilane^[3] [Gl. (1)].



Einige dieser Verbindungen mit funktionellen Silylmethyl-Liganden dienten als Vorstufen zur Darstellung von Übergangsmetall-Silen-Komplexen. Dieser Verbindungstyp wurde erstmals von *Pannell* als Intermediat bei der β -H-Eliminierungsreaktion von $\text{Cp(OC)}_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ postuliert^[4] und später von *Wrighton et al.* spektroskopisch durch Tieftemperatur-UV-Photolyse von $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_3\text{W-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$)^[5a] und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ ^[5b] nachgewiesen. Später gelang es *Tilley et al.*, die ersten bei Raumtemperatur stabilen Übergangsmetall-Silen-Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{R}_3\text{P})\text{Ru(H)}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SiPh}_2)$ ($\text{R} = i\text{-Pr, Cy}$) zu isolieren und auch röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren^[6]. Deren Bildung erfolgt ausgehend von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{R}_3\text{P})\text{Ru-Cl}$ und $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ über den nicht nachweisbaren Silylmethyl-Ruthenium-Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{R}_3\text{P})\text{Ru-CH}_2\text{-SiPh}_2\text{H}$. Es wurden bisher keine Versuche unternommen, solche hydrogen- oder chlorfunktionellen Silylmethyl-Übergangsmetall-Komplexe über Austauschreaktionen abzuwandeln.

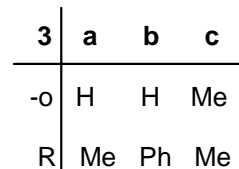
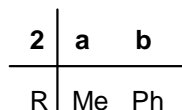
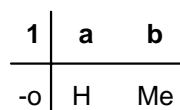
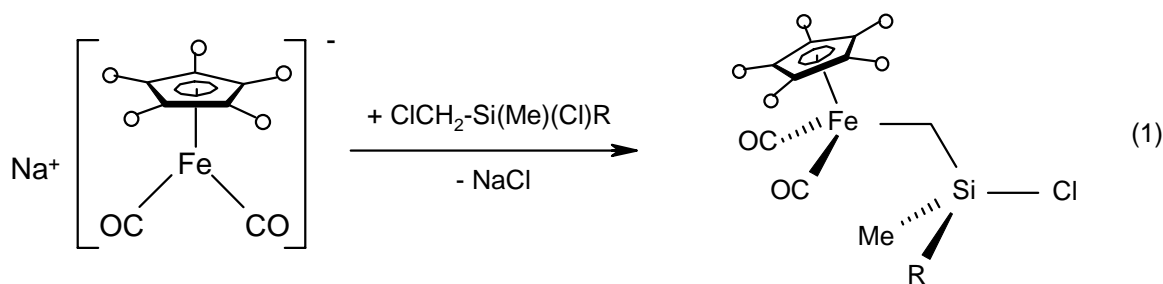
Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es daher, die intensiv untersuchte Substanzklasse der Ferrio-diorganosilanole mit direkter Eisen-Silicium-Bindung $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})(\text{L})\text{Fe-SiR}'_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{L} = \text{CO, PPh}_3$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl, Alkoxy}$)^[7], die sich durch eine hohe Stabilität gegenüber einer Eigenkondensationsreaktion auszeichnen, auf Vertreter auszuweiten, in denen die Si-OH-Einheit von dem Eisenfragment durch eine Methylenbrücke getrennt ist. In diesem Zusammenhang ist von besonderem Interesse, ob der „Übergangsmetalleffekt“, der eine elektronische Stabilisierung der Silanoleinheit durch den elektronendonierenden Charakter des Metallfragments gewährleistet, auch in β -Stellung zur Si-OH-Gruppierung noch wirksam ist, oder ob sich solche Silanole in ihrem Verhalten den „normalen“ Organosilanolen anschließen, deren ausgeprägte Kondensationstendenz die Grundlage der Siliconsynthese bildet. Ein weiterer Schwerpunkt sollte die strukturelle Untersuchung dieser Metallomethyl-silanole bilden, vor allem im Hinblick auf deren Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen.

I. Präparative Ergebnisse

1. Ferriomethyl-chlorsilane

a. $C_5R_5(OC)_2Fe-CH_2-Si(Me)(R')Cl$ ($R = H, R' = Me, Ph; R = R' = Me$)

Die chlorfunktionellen Ferriomethyl-silane **3a-c**¹ werden durch nucleophile Metallierung der Chlormethylsilane **2a,b** mit den Natrium-ferraten **1a,b** in THF oder Cyclohexan nach einer Reaktionsdauer von 16-36 h bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 33 – 62 % erhalten [Gl. (1)].

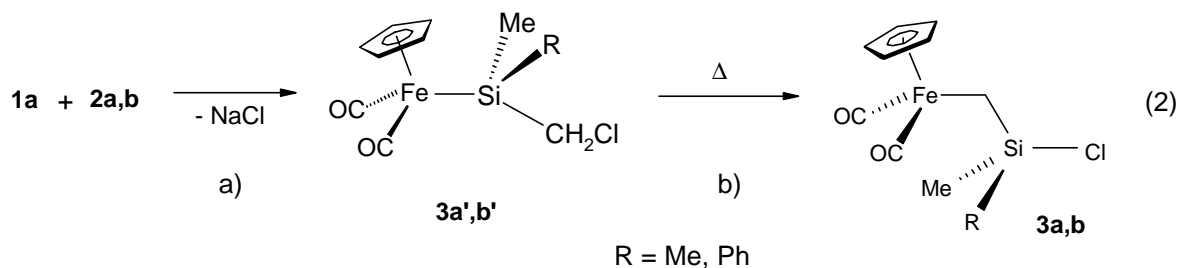


Die heterogene Reaktionsführung in Cyclohexan erweist sich insgesamt als vorteilhafter, da in diesem Fall die Bildung des vermutlich aus Einelektronenübertragungsprozessen resultierenden Eisendimeren $[(C_5R_5(OC)_2Fe)_2]$ ($R = H, Me$) in stärkerem Maße unterbunden wird als beim homogenen Verfahren in THF.

Bei der Synthese von **3a,b** erfolgt die Metallierung von **2a,b** zunächst bevorzugt kinetisch kontrolliert am Siliciumatom, wobei überwiegend die zu **3a,b** isomeren Ferrio-silane $Cp(OC)_2Fe-SiMe(R')(CH_2Cl)$ [$R' = Me$ (**3a'**), Ph (**3b'**)] gebildet werden [Gl. (2a)]. Diese können durch eine thermisch induzierte Umlagerung bei 120 °C in

¹ $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2Cl$ (**3a**) wurde erstmals von *Giering et al.* dargestellt^[3]

Substanz direkt in die entsprechenden Ferriomethyl-chlorsilane **3a,b** umgewandelt werden [Gl. (2b)].



Im Falle von **3a** ist diese Umlagerung nach 1 h nahezu quantitativ^[3], während bei **3b** nach 3 h Erhitzen ein Gemisch der zwei Isomere im Verhältnis **3b/3b'** \approx 80:20 resultiert, aus dem **3b** durch Tieftemperaturkristallisation bei -78 °C aus *n*-Pentan in reiner Form isoliert werden kann. Längeres Erhitzen bzw. eine erhöhte Reaktionstemperatur führen zur überwiegenden Zersetzung von **3b**.

Bei der Metallierung von **2a** mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Ferrat **1b** wird kein zu **3c** isomeres Ferrio-silan $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ detektiert, d.h. es wird schon bei Raumtemperatur nach einer Reaktionsdauer von 20 h das thermodynamisch stabilere **3c** gebildet. Eine mögliche Ursache dafür könnte eine wesentlich niedrigere Aktivierungsbarriere der Umlagerung sein, vorausgesetzt, daß das entsprechende Ferrio-silan $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ zunächst gebildet wird. Möglicherweise erfährt die Fe-CH₂-Bindung in **3c**, im Vergleich zu **3a**, durch den C₅Me₅-Liganden am Eisen eine wesentliche Verstärkung, so daß der Energieunterschied zwischen **3c** und dem isomeren Ferrio-silan $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ stark anwächst und sich deshalb **3c** sofort bildet. Eine andere Erklärung wäre z.B. ein aus sterischen Gründen begünstigter Angriff des C₅Me₅-substituierten Ferrats **1b** am Chlormethyl-Kohlenstoff von **2a**, womit die Bildung eines Ferrio-silans $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ unterbunden wird.

Allerdings kommt es bei der Umsetzung von **2a** mit **1b** zur Bildung erheblicher Mengen von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$ ^[8], das zusammen mit dem weiteren Nebenprodukt $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ nur durch wiederholte fraktionierende Kristallisation bei -20 °C aus *n*-Pentan abgetrennt werden kann, wodurch sich die mäßige Ausbeute an **3c** von 33 % erklärt.

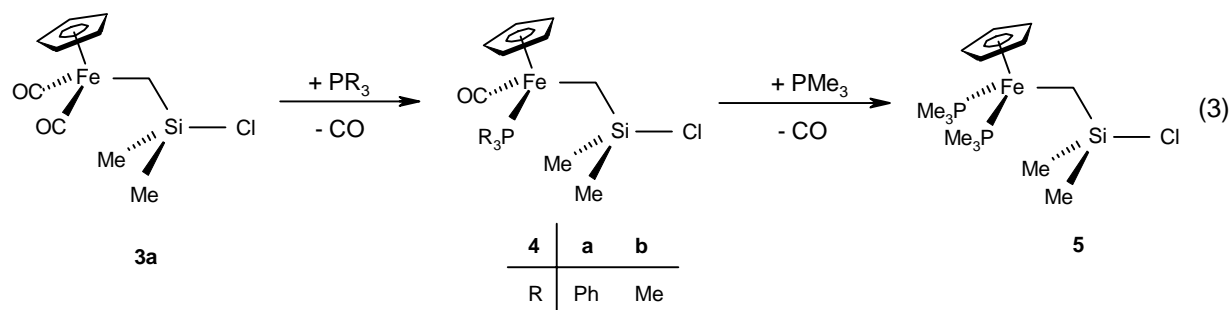
Die Ferriomethyl-chlorsilane **3a-c** fallen als gelb- bis orange-braune Feststoffe an, die an Luft kurzzeitig handhabbar sind und sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen

gut, in Toluol und Diethylether sehr gut lösen. **3a,b** können bei Raumtemperatur über mehrere Wochen ohne signifikante Zersetzung gelagert werden, während bei **3c** langsame Zersetzung zu $C_5Me_5(OC)_2Fe-Cl$ beobachtet wird. In Lösung (C_6D_6) ist diese Umwandlung bereits nach wenigen Tagen nahezu vollständig.

b. $Cp(L)(L')Fe-CH_2-SiMe_2Cl$ ($L = CO$, $L' = PPh_3$; $L = L' = PMe_3$) durch photochemischen CO/Phosphan-Austausch

Eine Möglichkeit, Einfluß auf den elektronischen Charakter des β -Siliciumatoms zu nehmen, besteht in der Erhöhung des σ - und π -Donorvermögens der Übergangsmetalleinheit, wobei jedoch der Effekt nicht so ausgeprägt sein sollte wie bei den entsprechenden Silyl-Eisen-Komplexen mit direkter Fe-Si-Bindung. Die gewünschte Modifikation am Eisenzentrum läßt sich besonders leicht über den photo-induzierten Austausch von Kohlenmonoxid gegen Liganden mit einem höheren σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis, wie z. B. tertiäre Phosphane, erzielen, der für Alkyl-Eisen-Komplexe $Cp(OC)_2Fe-R$ bekannt ist^[9].

Im Einklang damit führt die Belichtung einer Lösung von **3a** und Triphenylphosphan in Benzol nach 13 h zum phosphan-substituierten Ferriomethyl-chlorsilan **4a** in einer Ausbeute von 81 %. Die zweifach trimethylphosphan-substituierte Verbindung **5** erhält man analog in *n*-Pentan in einer Ausbeute von 49 %, wobei das Monosubstitutionsprodukt **4b** nur IR-spektroskopisch nachweisbar ist [Gl. (3)].



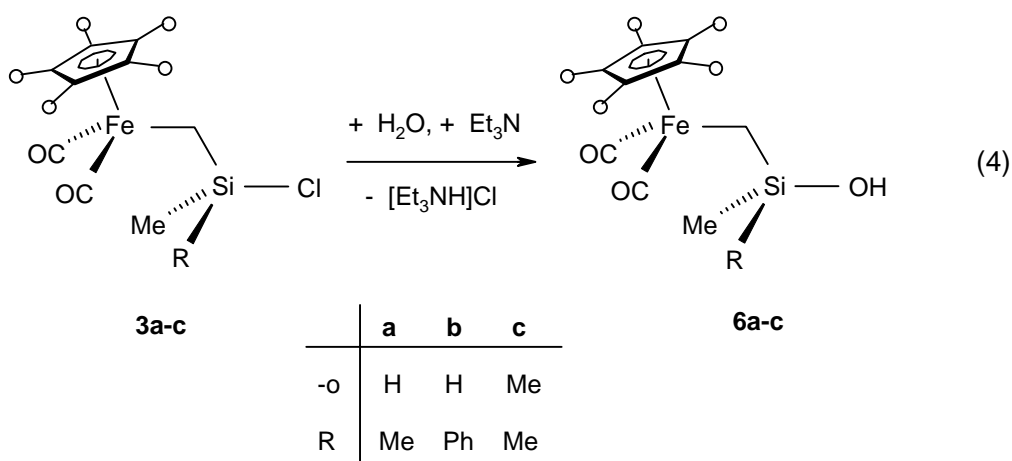
4a liegt als hellbrauner Feststoff vor, der bei 40 °C unter Zersetzung schmilzt. Er ist bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre mehrere Wochen unzersetzt lagerfähig. In

Lösung (C₆D₆) tritt jedoch bereits innerhalb von 1 – 2 Wochen Umwandlung u.a. zum Chloro-eisen-komplex Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Cl ein^[10]. Die Löslichkeit von **4a** ist in Diethylether und Benzol gut, in *n*-Pentan jedoch nur mäßig. Das zweifach trimethylphosphan-substituierte Ferriomethyl-chlorsilan **5**, das als rotbrauner Feststoff isoliert wird, ist dagegen sowohl in *n*-Pentan als auch in Diethylether gut löslich. Bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre zersetzt sich **5** in Substanz bereits nach etwa zwei Tagen nahezu quantitativ zu einem schwarz-braunen Feststoff, der laut ³¹P-NMR-Spektrum aus mindestens drei Komponenten besteht, von denen nur Cp(Me₃P)₂Fe-Cl identifizierbar ist^[11]. Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** ist das Signal der verbrückenden CH₂-Einheit im Vergleich zum Edukt **3a** (-0.26 ppm) signifikant zu höherem Feld verschoben und erscheint als Triplettssignal bei -1.41 ppm, was den starken Donoreffekt der beiden Trimethylphosphan-Liganden am Eisenzentrum belegt.

2. Ferriomethyl-silanole

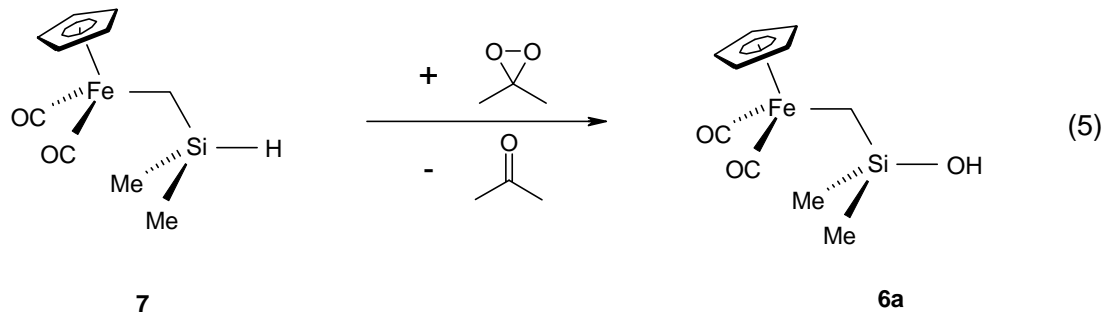
a. C₅R₅(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(R')OH (R = H, R' = Me, Ph; R = R' = Me)

Die Ferriomethyl-silanole **6a-c** sind durch Hydrolyse der Ferriomethyl-chlorsilane **3a-c** in Diethylether in Gegenwart der Hilfsbase Et₃N erhältlich. **6a-c** werden nach einer Reaktionsdauer von 2-4 h bei Raumtemperatur nach Abtrennen von [Et₃NH]Cl als wenig luftempfindliche, gelb-braune, wachsartige Feststoffe [Schmp. 38 °C (**6a**) – 89 °C (**6c**)] in Ausbeuten von 40 - 89 % isoliert [Gl. (4)].



6a-c zeigen gute Löslichkeit in Diethylether, Benzol, Toluol und auch *n*-Pentan.

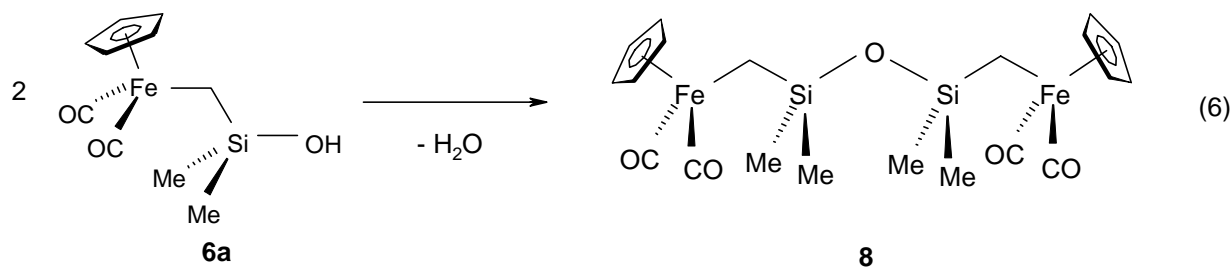
Ein zweiter Zugang zu Ferriomethyl-silanolen ist durch die Oxofunktionalisierung Si-H-funktionaler Ferriomethyl-silane gegeben, wie die Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**7**) mit Dimethyldioxiran zu **6a** belegt, das in Aceton bei einer Reaktionsdauer von 2 h (-78 °C - RT) in einer Ausbeute von 67 % anfällt [Gl. (5)].



Die Oxygenierungsrouten bietet zwar den Vorteil einer leichteren Isolierung des Ferriomethyl-silanols **6a**, ist aber bezüglich der Ausbeute der Hydrolyseroute (67 vs. 89 %) unterlegen, wofür Zersetzungsprozesse unter Oxidation des Metallatoms verantwortlich sein dürften.

Die $\delta^{-29}\text{Si}$ -NMR-Werte von 21.77 (**6a**), 11.67 (**6b**) und 21.13 (**6c**) ppm spiegeln den abgeschwächten Einfluß des Übergangsmetallfragments auf das β -ständige Siliciumatom wider. So ist z.B. im Falle von **6a** das Signal im Vergleich zu $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (66.1 ppm)^[7c], der analogen Verbindung ohne CH_2 -Brücke, um ca. 44 ppm zu höherem Feld verschoben und liegt damit im Bereich von Triorganosilanolen (z.B. Et_3SiOH 19.3 ppm)^[12].

Die Ferriomethyl-silanole **6a-c** können bei -20 °C über mehrere Wochen hinweg unverändert gelagert werden, ohne dass Zersetzungs- oder Kondensationsreaktionen zu beobachten sind. Bei Raumtemperatur zeigt das Ferriomethyl-dimethylsilanol **6a** gemäß Gl. (6) eine sehr langsam verlaufende Eigenkondensation zum zweikernigen Disiloxan **8**, und zwar sowohl in Lösung als auch in Substanz.



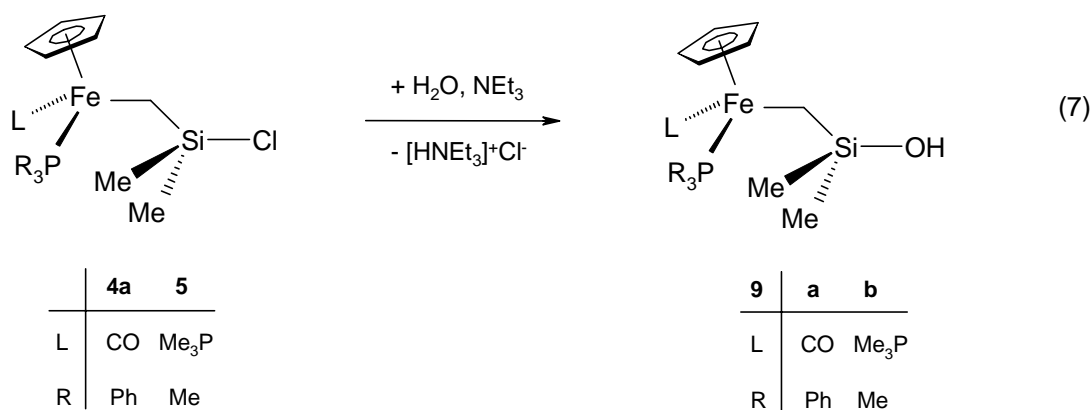
Laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ist in C_6D_6 nach drei Wochen eine 30%-ige Umwandlung eingetreten. Das Silanol **6a** und das Disiloxan **8** zeigen den von Triorganosilanolen und den entsprechenden Disiloxanen^[12a] bekannten Unterschied ihrer $\delta\text{-}^{29}\text{Si-NMR}$ -Werte [21.77 (**6a**) vs. 12.84 (**8**) ppm]. Das 1,3-Bisferrio-disiloxan **8** kann außerdem gezielt durch Umsetzung von **6a** mit dem chlorfunktionellen Ferriomethyl-silan **3a** erhalten werden (siehe Kapitel B).

Im Falle von **6b,c** wird eine Eigenkondensation auch nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur nicht beobachtet, was eine gegenüber **6a** erhöhte Stabilität aufgrund sterischer (**6b**) bzw. elektronischer (**6c**) Einflüsse anzeigt. Auch Erhitzen von **6c** in C_6D_6 auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 2 d zu keiner nennenswerten Veränderung.

b. $\text{Cp(L)(L')Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ ($L = \text{CO}$, $L' = \text{PPh}_3$; $L = L' = \text{PMe}_3$)

Um den Einfluß des Eisenfragments auf das Kondensationsverhalten der Ferriomethyl-silanole zu überprüfen, wurden auch Ferriomethyl-silanole erzeugt, die sich von **6a** durch den Ersatz der Kohlenmonoxidliganden am Eisenatom gegen Triorganophosphane R_3P ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) ableiten. Erwartet wird in diesem Zusammenhang eine elektronische Stabilisierung der Silanoleinheit durch den donierenden Phosphanliganden.

Die triphenylphosphan- bzw. zweifach trimethylphosphansubstituierten Ferriomethyl-chlorsilane **4a** und **5** können analog zu **3a-c** in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin hydrolysiert werden. Allerdings ist die Hydrolysedauer mit ca. 20 h deutlich verlängert, was eine verringerte Elektrophilie des Siliciumatoms anzeigt, als Folge des stärkeren Elektronendonorumvermögens des Eisenfragments [Gl. (7)].

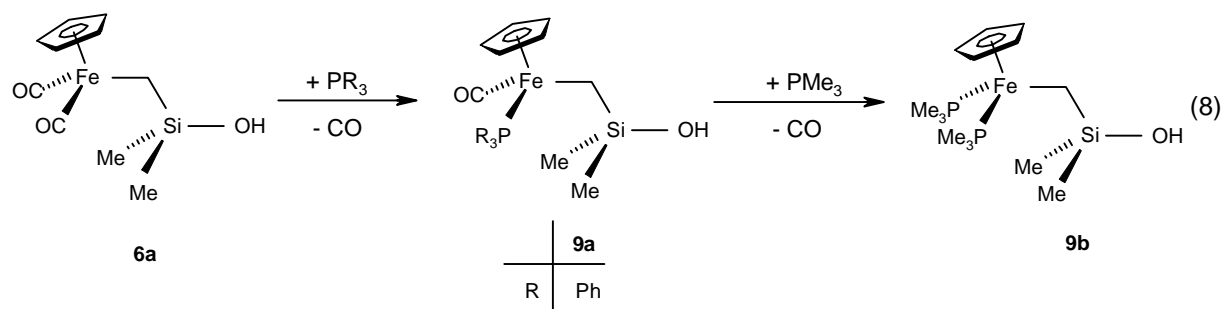


Die Hydrolyse von **4a** in Diethylether liefert das Silanol **9a** nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 77 %. **9a** wird als orange-rotes Pulver isoliert, das in Solventien wie Diethylether und Benzol gut, in *n*-Pentan nur mäßig löslich ist und unter Luftausschluß mehrere Wochen lang haltbar ist.

Das zweifach trimethylphosphan-substituierte Ferriomethylsilanol **9b** erhält man in analoger Weise als rot-braunen Feststoff, allerdings stark durch bislang nicht identifizierbare Nebenprodukte verunreinigt. **9b** kann auch unter N₂-Atmosphäre nur wenige Tage unzersetzt gelagert werden.

Bezüglich des Kondensationsverhaltens von **9a,b** ist hervorzuheben, dass kein kontrollierter Prozess beobachtet wird. Stattdessen erfolgt bei Raumtemperatur, sowohl in Lösung als auch in Substanz, Zersetzung unter Bildung braunschwarzer Feststoffe, die bei **9b** innerhalb weniger Tage (siehe oben), bei **9a** erst nach mehreren Wochen eintritt.

Eine zweite Methode zur Darstellung der phosphansubstituierten Ferriomethylsilanole **9a,b** ergibt sich ausgehend von dem Ferriomethylsilanol **6a** durch photoinduzierten Austausch der CO-Liganden gegen PR₃ (R = Ph, Me). Belichtet man eine Lösung von **6a** und Triphenylphosphan bzw. Trimethylphosphan in Benzol bzw. *n*-Pentan, so erhält man **9a,b** nach einer Reaktionsdauer von 8 bzw. 7 h in Ausbeuten von 65 bzw. 54 % [Gl. (8)].



Das Ferriomethylsilanol **6a** zeigt demzufolge bezüglich des Fe-C-Si-OH-Bindungssystems eine hinreichende photochemische Stabilität, um Modifikationen am Eisen unter photoinduziertem Ligandenaustausch zuzulassen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Beobachtungen am entsprechenden Ferrio-silanol Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OH mit direkter Fe-Si-Bindung, das sich bei Bestrahlung unter formaler β-H-Eliminierung zu Cp(OC)₂Fe-H und Polysiloxanen zersetzt^[13].

Im Falle von **9b** ist der Ligandenaustausch nach Gl. (8) wesentlich vorteilhafter als die Hydrolyseroute nach Gl. (7), da es hierbei zu einer verringerten Bildung von Nebenprodukten kommt und **9b** in NMR-spektroskopisch reiner Form isoliert werden kann. **9b** fällt dabei als rot-brauner Feststoff an, der in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan recht gut löslich ist. Jedoch verhindert die hohe Zersetzungstendenz bei Raumtemperatur eine Charakterisierung von **9b** durch Elementaranalyse.

3. Versuche zur thermisch induzierten CO-Insertion in die Fe-CH₂-Bindung von Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂X (X = Cl, OH)

In Anlehnung an die an Alkyl-Eisenverbindungen C₅R₅(OC)₂Fe-CH₂R' (R = H, Me; R' = Alkyl) eingehend studierte CO-Insertion in die Eisen-Kohlenstoff-σ-Bindung^[14] sollten aus dem Ferriomethyl-chlorsilan **3a** bzw. -silanol **6a** Acyl-Eisenkomplexe Cp(OC)(R₃P)Fe-C(O)CH₂-SiMe₂X (X = Cl, OH) zugänglich sein, die durch eine terminale Si-Cl- bzw. Si-OH-Funktion charakterisiert sind.

Die Umsetzung von **3a** bzw. **6a** mit PPh₃ bzw. PMe₃ wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (C₆D₆, *n*-Hexan, THF und Acetonitril) bei Temperaturen von 53 - 81 °C durchgeführt. In keinem Fall ist das entsprechende CO-Insertionsprodukt

nachweisbar. Stattdessen fallen nicht vollständig identifizierte Produktgemische an, die als Hauptprodukt Silicium-freies $\text{Cp}(\text{OC})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) enthalten^[14a,c,g,h]. Dies lässt darauf schließen, dass das bei der Umsetzung von **3a** bzw. **6a** zunächst gebildete CO-Insertionsprodukt eine C-Si-Bindungsspaltung und Umwandlung in den Silyl-freien Acetyl-Komplex und ein Polysiloxan $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}]_n$ erfährt. Das gleiche Phänomen wurde bei der entsprechenden Reaktion von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ mit Triphenylphosphan beobachtet^[21]. Die Autoren konnten in diesem Fall nachweisen, dass schon geringste Spuren von Feuchtigkeit das entsprechende Insertionsprodukt $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OMe}$ unter Bildung von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und des Disiloxans $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ spalten, was allerdings im obigen Fall ausgeschlossen wird.

II. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution der Ferriomethyl-silane, -silanole und -siloxane **3**, **4**, **5**, **6**, **8** und **9** folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

Das charakteristischste $^1\text{H-NMR-spektroskopische}$ Merkmal der Ferriomethyl-substituierten Verbindungen **3b,c**, **4a**, **5**, **6a-c**, **8** und **9a,b** ist die Protonenresonanz der Fe- und Si-gebundenen CH_2 -Gruppe, die bei vergleichsweise hohem Feld erscheint. Besonders signifikant ist diese Hochfeldverschiebung der Signale bei den zweifach trimethylphosphan-substituierten Verbindungen **5** und **9b**, die bei -1.41 bzw. -1.62 ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCFeP})$ von 8.5 bis 8.6 Hz erscheinen. Die entsprechenden CH_2 -Resonanzen der Verbindungen **3c**, **6a,c** und **8** finden sich zwischen -0.25 (**8**) und -0.62 (**6c**) ppm. Das im Falle von **3b**, **4a**, **6b** und **9a** chirale Silicium- bzw. Eisenatom bedingt diastereotope CH_2 -Protonen, die für **3b** und **6b** zu jeweils zwei Dublettsignalen zwischen -0.02 und -0.38 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{HCH})$ von 12.8 bis 12.9 Hz führen. Bei diesen Signalen des AB-Spinsystems beobachtet man einen „Dacheffekt“, d.h. die beiden Linien eines Dubletts erscheinen nicht mehr gleich intensiv, wobei der Intensitätsunterschied vom Verhältnis der Kopplungskonstante zur Differenz der chemischen Verschiebungen abhängt^[15]. Im Falle des chlorfunktionellen Vertreters **3b** ist dieser Dacheffekt besonders stark ausgeprägt.

Für die triphenylphosphan-substituierten Vertreter **4a** und **9a** erhält man jeweils zwei weit voneinander getrennte Signale bei 0.26 und -0.76 ppm (**4a**) bzw. -0.05 und -1.00 ppm (**9a**). Besonderes Interesse verdient in diesem Zusammenhang die $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstante, für die man jeweils zwei unterschiedlich große Werte für die diastereotopen Protonen findet. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten, die auch bei den verwandten Verbindungen $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{Ph}$) beobachtet wurden^[16], ergeben sich aus der Anwendung der Karplus-Kurve^[17] auf das durch Konformationsanalyse anhand von EHMO-Berechnungen an der Modellverbindung $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H}_2\text{PhP})\text{Fe-CH}_2\text{Me}$ ermittelte stabilste Rotationsisomer. Während die $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstante im Falle des bei höherem Feld erscheinenden Signals nahezu den gleichen Wert wie die $^2J(\text{HCH})$ -

Kopplungskonstante besitzt (12.8 bzw. 12.4 Hz) und dadurch ein quasi-Triplett beobachtbar ist [H(a)], ist sie für das bei tieferem Feld erscheinende Signal sehr gering und kann nur im Falle von **9a** aufgelöst werden (2.4 Hz), womit ein dd-Signal resultiert [H(b)]. Für **4a** wird aufgrund eines schlechter aufgelösten Spektrums lediglich ein einfaches Dublettsignal erhalten.

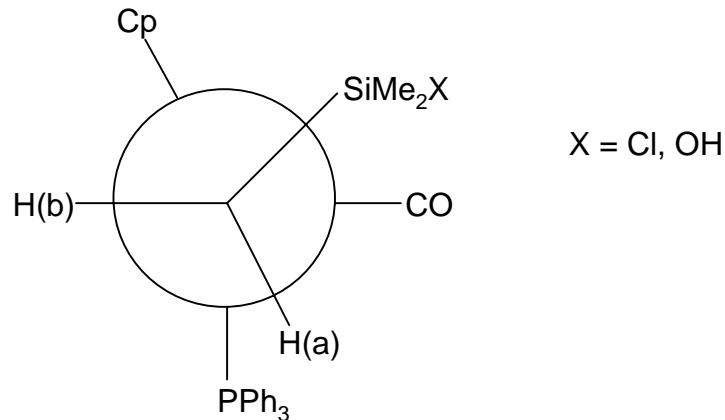


Abb. 1: Newman-Projektion entlang der Fe-CH₂-Bindung von **4a** und **9a**

Gleichermaßen charakteristisch sind die Resonanzen der CH₂-Gruppierung im ¹³C-NMR-Spektrum, die ebenfalls bei vergleichsweise hohem Feld im Bereich zwischen -11.95 (**3c**) und -26.99 ppm (**9b**) erscheinen, und damit die starke elektronische Abschirmung dieser Gruppe, bedingt durch die elektropositiven Eisen- bzw. Silyleinheiten belegen. Im Falle der phosphan-substituierten Vertreter erhält man ein Dublett- (**4a**, **9a**) bzw. Triplettssignal (**5**, **9b**) mit einer Kopplungskonstante ²J(CFeP) von 16.5 bis 18.9 Hz.

Die Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum finden sich in einem engen Verschiebungsbereich von 4.24 bis 3.79 ppm. Die Protonenresonanzen der Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe von **3c** und **6c** liegen im üblichen Bereich bei 1.25 bzw. 1.35 ppm.

Entsprechendes findet man im ¹³C-NMR-Spektrum für die Signale der Ring-Kohlenstoffatome der C₅R₅-Liganden, die im engen Bereich zwischen 84.87 - 84.62 (R = H) bzw. 95.66 - 95.23 (R = Me) ppm erscheinen. Lediglich die Resonanzen für die zweifach trimethylphosphan-substituierten Vertreter **5** und **9b** sind zu höherem Feld verschoben und finden sich bei 75.39 bzw. 75.62 ppm. Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome treten zwischen 223.82 und 216.96 ppm in Resonanz,

wobei für die Verbindungen **3b** und **6b** mit stereogenem Siliciumatom je zwei Signale für die diastereotopen CO-Gruppierungen gefunden werden.

Die Protonenresonanz der Methylgruppen der Trimethylphosphangruppen im **¹H-NMR-Spektrum** von **5** und **9b** erhält man als *virtuelles Triplett* (Spinsystem AX₉A'X'₉) bei 0.92 bzw. 1.01 ppm, wobei die Summe der Kopplungskonstanten ²J_{HCP} und ⁴J_{HCPFeP} 7.5 Hz beträgt.

Entsprechend beobachtet man im **¹³C-NMR-Spektrum** für die Methylgruppen des Trimethylphosphans als Aufspaltungsmuster ebenfalls jeweils ein *virtuelles Triplett* (Spinsystem AX₃A'X'₃) bei 21.08 bzw. 21.27 ppm. In diesem Fall beträgt die Summe der ¹J_{CP} und ³J_{CPFeP}-Kopplungskonstanten 20.3 bzw. 21.1 Hz.

In den **IR-Spektren** finden sich für die dicarbonyl-substituierten Vertreter **3b,c**, **6a-c** und **8** jeweils zwei ν(CO)-Valenzschwingungsbanden im erwarteten Bereich zwischen 2004 und 1988 cm⁻¹ für die asymmetrische bzw. 1962 und 1933 cm⁻¹ für die symmetrische CO-Valenzschwingung. Im Falle der triphenylphosphan-substituierten Vertreter **4a** und **9a** wird nur jeweils eine CO-Valenzschwingungsbande zwischen 1909 und 1901 cm⁻¹ detektiert.

Die Signale der Si-OH-Protonen erscheinen im **¹H-NMR-Spektrum** für **6a-c** und **9a,b** als schwach verbreiterte Signale zwischen 1.33 (**9a**) und 0.92 (**6c**) ppm.

Im **IR-Spektrum** zeigt sich die OH-Valenzschwingung als schwache und in ihrer Lage und Schärfe vom Lösungsmittel abhängige Bande. So erhält man für die Silanole **6a-c** (in *n*-Pentan) und **9a** (in Toluol) jeweils eine recht scharfe Bande zwischen 3703 und 3639 cm⁻¹, dagegen wird für **6a** in Aceton eine breite Bande bei 3618 cm⁻¹ beobachtet.

Besondere Aussagekraft bezüglich der elektronischen Verhältnisse kommt den **²⁹Si-NMR-Resonanzen** zu, wobei eine starke Substituentenabhängigkeit beobachtet wird. Der Einfluss des Eisenfragments, erkennbar an einer starken Tieffeldverschiebung bei Systemen mit einer direkten Eisen-Silicium-Bindung, ist bei den Ferriomethyl-substituierten Verbindungen nicht mehr so stark ausgeprägt, wie sich beim Vergleich der Verschiebungswerte mit analogen Organochlorsilanen, -silanolen und -siloxanen herausstellt.

Die Resonanzen der chlorfunktionellen Verbindungen **3b,c**, **4a** und **5** zeigen sich zwischen 42.47 (**5**) und 27.85 (**3b**) ppm.

Die Signale der korrespondierenden Silanole **6a-c** und **9a,b** erscheinen jeweils um etwa 14-17 ppm zu höherem Feld verschoben zwischen 24.89 (**9b**) und 11.67 (**6b**) ppm. Beim Übergang vom Ferriomethyl-silanol **6a** zum Bis-ferriomethyl-disiloxan **8** registriert man eine Hochfeldverschiebung von ca. 9 ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4a** und **9a** findet man Verschiebungswerte von 82.50 bzw. 83.62 ppm für den metall-kordinierten Ph_3P -Liganden, d.h. es findet sich nur ein geringer Einfluss der Substituenten am Siliciumatom.

Analoges gilt für die Resonanzen der Me_3P -Liganden von **5** und **9b**. Diese erscheinen bei 32.62 ppm bzw. 33.66 ppm und damit im charakteristischen Bereich anderer Bis-trimethylphosphan-substituierter Eisenhalbsandwichkomplexe.

Spektroskopische Daten

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ (**3b**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.69$ (m, 2H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$), 7.20 (m, 3H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$), 3.97 (s, 5H, H_5C_5), 0.75 (s, 3H, H_3C), -0.02 [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.9$ Hz, 1H, H_2C], -0.05 ppm [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.9$ Hz, 1H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 216.99$ (s, CO), 216.96 (s, CO), 139.72 (s, C-1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.65 (s, C-2, C-6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.87 (s, C-3, C-5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 128.16 (s, C-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 84.77 (s, C_5H_5), 3.34 (s, CH_3), -24.85 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 27.85$ ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1999$ (s), 1962 (vs) cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ (**3c**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.25$ [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 0.66 (s, 6H, H_3CSi), -0.43 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 219.46$ (s, CO), 95.66 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.05 [s, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$], 4.70 (s, CH_3Si), -11.95 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 35.53$ ppm [n, $^2J(\text{SiCH}) = 6.7$ Hz]. - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1988$ (vs), 1933 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ (**4a**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.44$ [m, 6H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 6.97 [m, 9H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 4.05 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.3$ Hz, 5H, H_5C_5], 0.62 (s, 3H, H_3CSi), 0.59 (s, 3H, H_3CSi), 0.26 [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.8$ Hz, 1H, H_2C], -0.76 ppm [t, $^3J(\text{HCFeP}) \approx ^2J(\text{HCH}) = 12.8$ Hz, 1H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 223.22$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 33.2$ Hz, CO], 136.82 [d, $^1J(\text{CP}) = 41.2$ Hz, C-1, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$], 133.37 [d, $^2J(\text{CCP}) =$

9.0 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 129.84 [d, ³J(CCCP) = 2.0 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P]¹, 84.62 (s, C₅H₅), 5.58 (s, CH₃Si), 5.45 (s, CH₃Si), -21.21 ppm [d, ²J(CFeP) = 17.1 Hz, CH₂]. – ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 36.86 ppm [m, ³J(SiCFeP) = 2.1 Hz]. – ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 82.50 ppm. – IR (C₆H₆): ν(CO) = 1909 cm⁻¹.

Cp(OC)(Me₃P)Fe-CH₂-Si(Me)₂Cl (**4b**):

IR (*n*-Pentan): ν(CO) = 1921 cm⁻¹.

Cp(Me₃P)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂Cl (**5**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 3.79 [t, ³J(HCFeP) = 1.7 Hz, 5H, H₅C₅), 0.92 [vt, |²J(HCP) + ⁴J(HCPFeP)| = 7.5 Hz, 18H, (H₃C)₃P], 0.64 [s, 6H, (H₃C)₂Si], -1.41 ppm [t, ³J(HCFeP) = 8.5 Hz, 2H, H₂C]. – ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 75.39 [t, ²J(CFeP) = 1.2 Hz, C₅H₅], 21.07 [vt, |¹J(CP) + ³J(CPFeP)| = 21.1 Hz, (CH₃)₃P], 7.76 [s, (CH₃)₂Si], -25.77 ppm [t, ²J(CFeP) = 18.9 Hz, CH₂]. – ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 42.47 ppm [t, ³J(SiCFeP) = 6.7 Hz]. – ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 32.62 ppm.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂OH (**6a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.24 (s, 5H, H₅C₅), 0.95 (s, 1H, HO), 0.23 (s, 6H, H₃C), -0.42 ppm (s, 2H, H₂C). – ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.97 (s, CO), 84.84 (s, C₅H₅), 3.24 (s, CH₃), -23.08 ppm (s, CH₂). – ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 21.77 ppm (s). – IR (*n*-Pentan/Aceton): ν(OH) = 3698/3618 (w, sh/br); ν(CO) = 2004/1999 (s/vs), 1959/1947 (vs) cm⁻¹.

¹ Das Signal von C-4 konnte aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{OH}$ (**6b**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.63$ (m, 2H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$), 7.26 (m, 3H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}$), 4.18 (s, 5H, H_5C_5), 1.28 (s, 1H, HO), 0.44 (s, 3H, H_3C), -0.09 [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.8$ Hz, 1H, H_2C], -0.38 ppm [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.8$ Hz, 1H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 217.83$ (s, CO), 217.63 (s, CO), 142.89 (s, C-1, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 133.50 (s, C-2, C-6, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 129.08 (s, C-3, C-5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 127.95 (s, C-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 84.79 (s, C_5H_5), 1.84 (s, CH_3), -24.85 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 11.67$ (s) ppm. - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{OH}) = 3682$ (w, br) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO}) = 1995$ (s), 1952 (vs) cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2\text{OH}$ (**6c**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.35$ [s, 15H, $(\text{H}_3\text{C})_5\text{C}_5$], 0.92 (s, br, 1H, HO), 0.40 (s, 6H, H_3CSi), -0.62 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 220.05$ (s, CO), 95.21 [s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$], 9.16 [s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5\text{C}_5$], 3.16 (s, CH_3), -12.43 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 21.20$ ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{OH}) = 3703$ (w); $\nu(\text{CO}) = 1991$ (vs), 1937 (vs) cm^{-1} .

$[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2]_2\text{O}$ (**8**)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.24$ (s, 10H, H_5C_5), 0.36 (s, 12H, H_3C), -0.25 ppm (s, 4H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 217.96$ (s, CO), 84.87 (s, C_5H_5), 4.01 (s, CH_3), -22.35 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (79.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 12.84$ ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (s), 1961 (vs) cm^{-1} .

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-Si(Me)₂OH (**9a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.52 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 6.99 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 4.22 [d, ³J(HCFeP) = 0.9 Hz, 5H, H₅C₅], 1.33 (s, br, 1H, HO), 0.41 (s, 3H, H₃CSi), 0.31 (s, 3H, H₃CSi), -0.05 [dd, ²J(HCH) = 12.4 Hz, ³J(HCFeP) = 2.4 Hz, 1H, H₂C], -1.00 ppm [t, ³J(HCFeP) ≈ ²J(HCH) = 12.4 Hz, 1H, H₂C]. – **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 223.82 [d, ²J(CFeP) = 33.8 Hz, CO], 137.39 [d, ¹J(CP) = 39.9 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.44 [d, ²J(CCP) = 9.7 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 129.63 [d, ³J(CCCP) = 2.0 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.19 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 84.67 (s, C₅H₅), 4.14 (s, CH₃Si), 3.58 (s, CH₃Si), -21.76 ppm [d, ²J(CFeP) = 16.5 Hz, CH₂]. – **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 22.88 ppm [d, ³J(SiCFeP) = 3.4 Hz]. – **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 83.62 ppm. – **IR** (Toluol): ν(OH) = 3639 (w, br); ν(CO) = 1901 (vs) cm⁻¹.

Cp(Me₃P)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂OH (**9b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 3.90 [t, ³J(HCFeP) = 1.6 Hz, 5H, H₅C₅], 1.17 (s, 1H, HO), 1.01 [vt, |²J(HCP) + ⁴J(HCPFeP)| = 7.5 Hz, 18H, (H₃C)₃P], 0.40 [s, 6H, (H₃C)₂Si], -1.62 ppm [t, ³J(HCFeP) = 8.6 Hz, 2H, H₂C]. – **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 75.62 (s, C₅H₅), 21.27 [vt, |¹J(CP) + ³J(PFePC)| = 20.3 Hz, (CH₃)₃P], 5.66 (s, CH₃Si), -26.99 ppm [t, ²J(CFeP) = 18.1 Hz, CH₂]. – **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 24.89 ppm [t, ³J(SiCFeP) = 5.1 Hz]. – **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 33.66 ppm.

IV. Röntgenstrukturanalysen

$C_5R_5(OC)_2Fe-CH_2-SiMe(R')OH$ [$R = H, R' = Me$ (**6a**), Ph (**6b**); $R = R' = Me$ (**6c**)]

Durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan bei -78 °C (**6a**) bzw. 0 °C (**6b,c**) konnten von **6a-c** für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden.

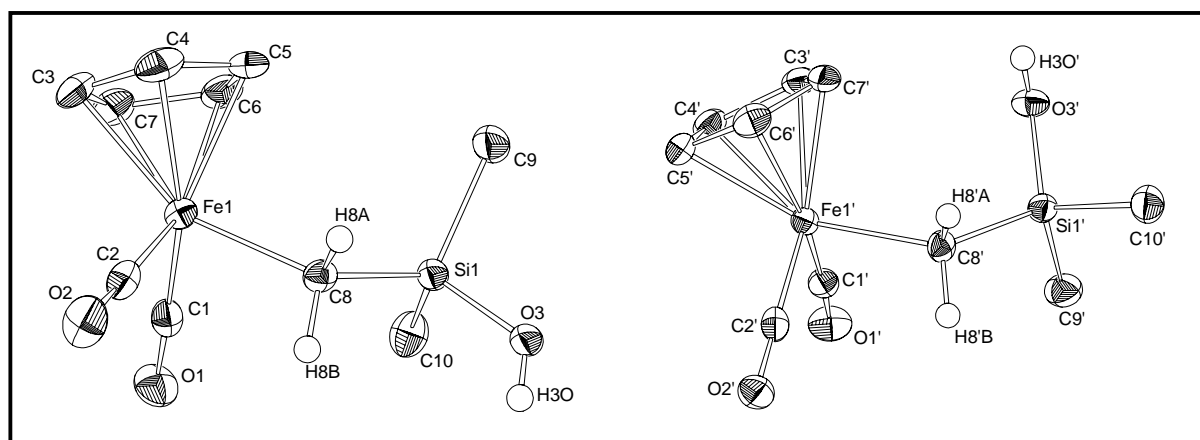


Abb. 1: ORTEP-Plot der zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle von $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**6a**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der CH_2 - und der $Si-OH$ -Gruppe). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Fe1-Cp(Z) 1.728(2)/1.730(2), Fe1-C8 2.0896(16)/2.0863(17), C8-Si1 1.8451(17)/1.8508(16), Si1-O3 1.6599(13)/1.6558(13), Si1-C10 1.8596(19)/1.8686(19), Si1-C9 1.8668(17)/1.8508(18); C1-Fe1-C2 93.61(8)/93.15(7), C1-Fe1-C8 89.38(8)/92.32(8), C2-Fe1-C8 87.20(7)/85.94(7), Cp(Z)-Fe1-C1 126.8(2)/126.3(2), Cp(Z)-Fe1-C2 125.1(1)/126.5(1), Cp(Z)-Fe1-C8 123.4(1)/121.6(1), Fe1-C8-Si1 120.36(8)/120.51(8), C8-Si1-O3 108.41(7)/114.90(7), C9-Si1-O3 102.63(7)/104.03(8). Ausgewählte Torsionswinkel ($^\circ$): Fe1-C8-Si1-O3 $-174.24(8)/40.09(12)$, Fe1-C8-Si1-C9 $71.72(12)/-77.92(12)$, C1-Fe1-C8-Si1 $70.57(11)/57.31(11)$.

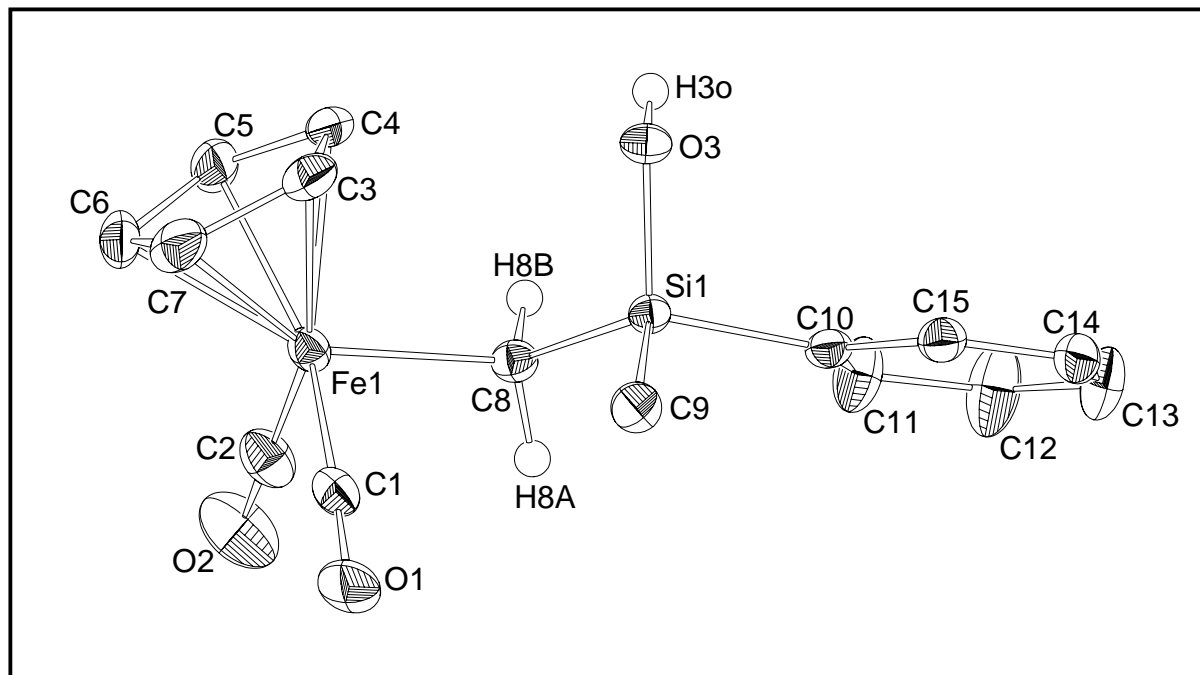


Abb. 2: ORTEP-Plot von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}(\text{Ph})\text{OH}$ (**6b**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der CH_2 - und der $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppe).

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Fe1-Cp(Z) 1.734(1), Fe1-C8 2.0931(18), C8-Si1 1.8464(18), Si1-O3 1.6645(13), Si1-C9 1.8598(18), Si1-C10 1.8825(19); C1-Fe1-C2 93.38(9), C1-Fe1-C8 90.98(8), C2-Fe1-C8 86.42(8), Cp(Z)-Fe1-C1 126.2(1), Cp(Z)-Fe1-C2 126.2(1), Cp(Z)-Fe1-C8 122.4(1), Fe1-C8-Si1 116.14(9), C8-Si1-O3 112.18(7), C9-Si1-O3 104.72(8), C8-Si1-C9 114.89(8), O3-Si1-C10 105.80(7). Ausgewählte Torsionswinkel (°): Fe1-C8-Si1-O3 -67.89(10), Fe1-C8-Si1-C10 173.59(8), C1-Fe1-C8-Si1 -68.00(10), Fe1-C8-Si1-C9 51.55(12).

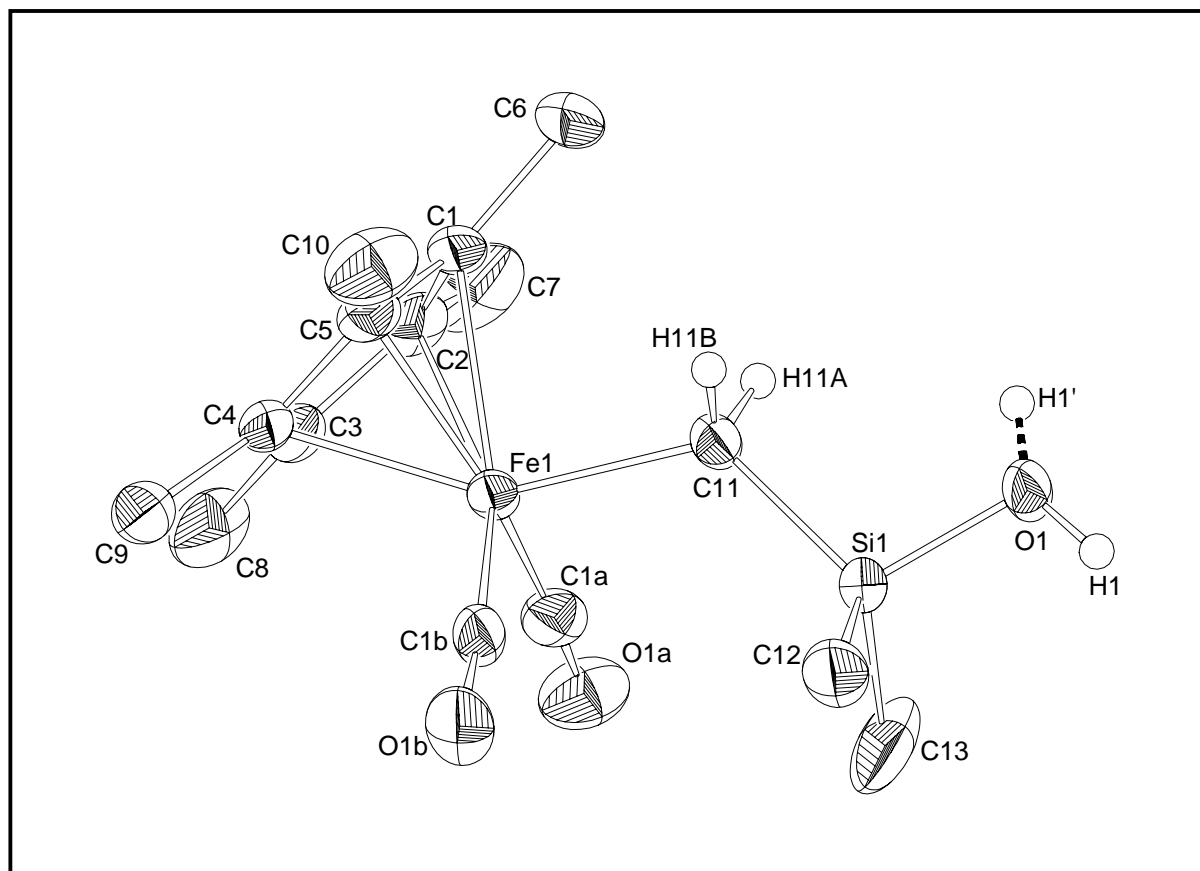


Abb. 3: ORTEP-Plot von $C_5Me_5(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**6c**). Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen (ausgenommen die der CH_2 - und der $Si-OH$ -Gruppe). Das OH -Wasserstoffatom ist fehlgeordnet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Fe1- $C_5Me_5(Z)$ 1.759(2), Fe1-C11 2.0775(16), C11-Si1 1.8477(17), Si1-O1 1.6589(12), Si1-C12 1.859(2), Si1-C13 1.865(2); C1B-Fe1-C1B 97.52(9), C1B-Fe1-C11 92.17(7), C1A-Fe1-C11 92.00(8), $C_5Me_5(Z)$ -Fe1-C1A 122.2(1), $C_5Me_5(Z)$ -Fe1-C1B 124.1(1), $C_5Me_5(Z)$ -Fe1-C11 120.7(1), Fe1-C11-Si1 124.89(9), C11-Si1-O1 106.66(7), C12-Si1-O1 106.39(8), C11-Si1-C12 113.72(9), O1-Si1-C13 107.53(10), C11-Si1-C13 114.29(10), C12-Si1-C13 107.78(13). Ausgewählte Torsionswinkel (°): C1B-Fe1-C11-Si1 41.70(12), C1A-Fe1-C11-Si1 -55.91(12), Fe1-C11-Si1-O1 169.61(10), Fe1-C11-Si1-C12 -73.43(13), Fe1-C11-Si1-C13 50.93(16).

Die Röntgenstrukturanalysen von **6a-c** (Abb. 1-3) belegen eine pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre am zentralen Eisenatom anhand der Ligand-Eisen-Ligand-Winkel von ca. 90°. Der größte Winkel wird in allen Fällen zwischen den Carbonyl-Kohlenstoffatomen mit Werten zwischen 97.52(9)° (**6c**) und 93.15(7)° (**6a**) gefunden, während der Winkel zwischen dem Methylen-Kohlenstoffatom und den CO-Liganden etwas kleiner ausfällt [92.00(8)° (**6c**) - 85.94(7)° (**6a**)].

Die Konformation bezüglich der Fe-CH₂-Bindung entspricht einer verzerrt gestaffelten Pseudo-Ethan-Anordnung. Im Falle von **6a,b** ist der Silanolrest nahezu in "anti"-Position zu einer der CO-Gruppen [C2-Fe1-C8-Si1 164.21(11)/150.30(11)° (**6a**); -161.32(11)° (**6b**)] und liegt damit zwischen dem Cyclopentadienyl- und dem zweiten Carbonyl-Liganden. Wie die Torsionswinkel belegen, existieren bei **6a** wesentliche strukturelle Unterschiede zwischen den beiden unterschiedlichen Konformeren der asymmetrischen Einheit (siehe unten).

Im Falle von **6c** ist die Silanoleinheit im Gegensatz zu **6a,b** zwischen den beiden Carbonyl-Liganden in einer "anti"-Stellung zur Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe positioniert [C1B-Fe1-C11-Si1 41.70(12)°; C1A-Fe1-C11-Si1 -55.91(12)°], was auf den höheren sterischen Anspruch des C₅Me₅-Liganden im Vergleich zum Cp-Liganden zurückzuführen ist.

Die Bindungslängen der Fe-CH₂-Bindung liegen in einem engen Bereich zwischen 2.0931(18) (**6b**) und 2.0775(16) Å (**6c**) und sind vergleichbar mit denen in anderen C₅R₅(OC)₂Fe-CR₃-Komplexen mit Fe-gebundenem sp³-Kohlenstoffatom^[18].

Die Fe-C-Si-Bindungswinkel sind in allen Fällen gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, am stärksten im Falle von **6c** mit 124.89(9)°. Dies steht in gutem Einklang sowohl mit der Bent'schen Regel, die einen höheren s-Charakter der Orbital-Wechselwirkungen des CH₂-Kohlenstoffs mit den elektropositiveren Eisen und Silicium-Atomen fordert^[19] als auch dem höheren sterischen Anspruch der Eisen- und Silanolgruppierungen im Vergleich zu den Wasserstoffatomen am Methylenkohlenstoffatom. Vergleichbare Struktureigenschaften finden sich bei den verwandten Verbindungen Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₃ [Fe-C-Si 122.8(2)°]^[20], Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-SiMe₂-Fe(CO)₂Cp^[21a] [Fe-C-Si 123.4(2)°] und meso-[Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(Ph)]₂ [Fe-C-Si 120.5(1)°]^[21b].

Die Si-O-Bindungslänge mit Werten zwischen 1.6645(13) (**6b**) und 1.6558(13) Å (**6a**) erweist sich als nahezu konstant und liegt im Bereich anderer Organo- und Metall-

substituierter Silanole^[7c,d,f,h,22]. Das Siliciumatom zeigt in allen Fällen eine verzerrt-tetraedrische Substituentenumgebung mit dem erwarteten kleineren Winkel zwischen der OH- und einer CH₃-Gruppe^[19] [106.39(8) (**6c**) bis 102.63(7)° (**6a**)] und dem grösseren Winkel zwischen einer CH₃- und der CH₂Fe-Einheit [114.89(8) (**6b**) bis 114.29(10)° (**6c**)].

Betrachtet man die Anordnung der Substituenten entlang der CH₂-Si-Bindung, so findet man im Falle von **6b** eine nahezu ideale "anti"-Anordnung des Eisenfragments und der Phenylgruppe mit einer nur geringen Abweichung von etwa 6° [Fe1-C8-Si1-C10 173.59(8)°], dagegen wird bei **6c** die "anti"-Position zum Eisenfragment mit einer Abweichung von etwa 10° von der Hydroxygruppe besetzt [Fe1-C11-Si1-O1 169.61(10)°].

Die Situation im Falle von **6a** stellt sich etwas komplexer dar. Die zwei unterschiedlichen Moleküle sind gekennzeichnet durch eine nahezu ideale "anti"-Anordnung der Eisen- und der Hydroxygruppe im einen Fall [Fe1-C8-Si1-O3 - 174.24(8)], vergleichbar zu **6c**, und einer "gauche"-Anordnung dieser Liganden im anderen Fall [Fe1-C8-Si1-O3 40.09(12)°], mit einer signifikanteren Abweichung von der idealen Konformation um etwa 20°.

Diese Situation ist auf die Bildung einer "Superstruktur" der einzelnen molekularen Untereinheiten über Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, wie man sie oft bei Triorganosilanolen findet und deren Gestalt von der Art der organischen Substituenten bestimmt wird^[22d].

Im Gegensatz zu den Strukturen von Metallo-diorganosilanolen wie C₅Me₅(OC)₂Fe-SiMe₂OH^[7h] und C₅Me₅(OC)₂Ru-Si(o-Tol)₂OH^[22i], die eine "Dimerisierung" über Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugen, führen im Falle der Ferriomethyl-silanole **6a,b** starke intermolekulare OH...O-Brücken zur Ausbildung von diskreten tetrameren Einheiten, wie die intermolekularen O...O-Abstände von 2.7320(16)/2.7410(17) (**6a**) und 2.6965(17) Å (**6b**) belegen. Diese Anordnung ist vergleichbar mit der von Ph₃SiOH^[22a].

Das Tetramer von **6a** besteht aus jeweils zwei, bezüglich der C8-Si-Bindung, unterschiedlichen Konformere (siehe oben). Es wird durch eine alternierende Anordnung der "anti" und "gauche"-Konformere gebildet und besitzt ein Inversionszentrum (Abb. 4).

Benachbarte tetramere Einheiten sind in einer leiterartigen Anordnung über schwache $\text{CpH}\cdots\text{OC}$ Wechselwirkungen [$\text{C4}(\text{Cp})\text{-O1}$ 3.358(3) Å] zwischen zwei "anti"-Konformeren verbunden (Abb. 5).

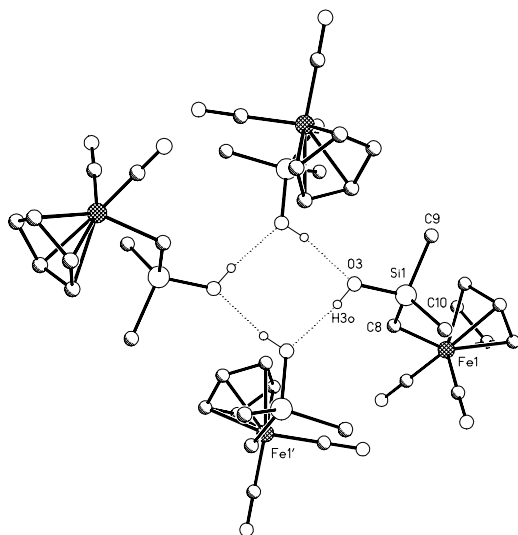


Abb. 4: Tetramere Einheit von **6a**

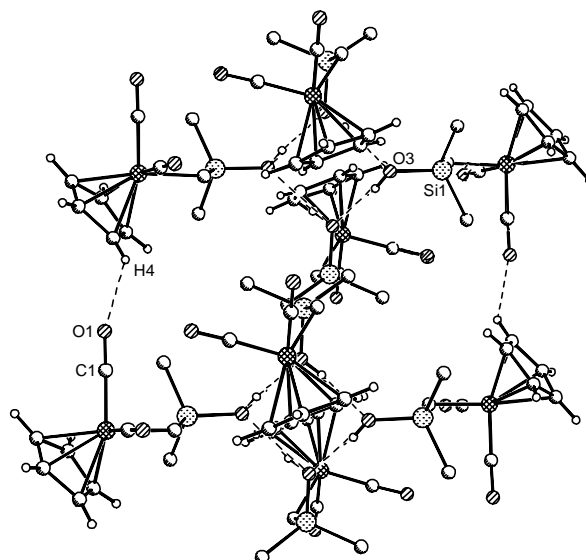


Abb. 5: Leiterartige Verknüpfung von **6a** via $\text{CH}\cdots\text{OC}$ -Brücken

Diese Art von Verknüpfung über schwache Wasserstoffbrückenbindungen wurde vor wenigen Jahren von *Braga et al.* u.a. in den Strukturen von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHMe})$ erstmalig beschrieben^[23].

Die tetrameren Einheiten sind in immer der gleichen Anordnung übereinander gestapelt, so dass eine schachtartige Struktur entsteht, in deren „Inneres“ sich die hydrophilen Si-OH-Gruppen orientieren, während das „Äußere“ aus den lipophilen Ferriomethylfragmenten gebildet wird (Abb. 6). Zwischen Atomen unterschiedlicher Schächte gibt es nur marginale Wechselwirkungen, wie die $\text{C}(\text{Cp})\text{-O}(\text{C})$ -Abstände von mehr als 3.70 Å belegen.

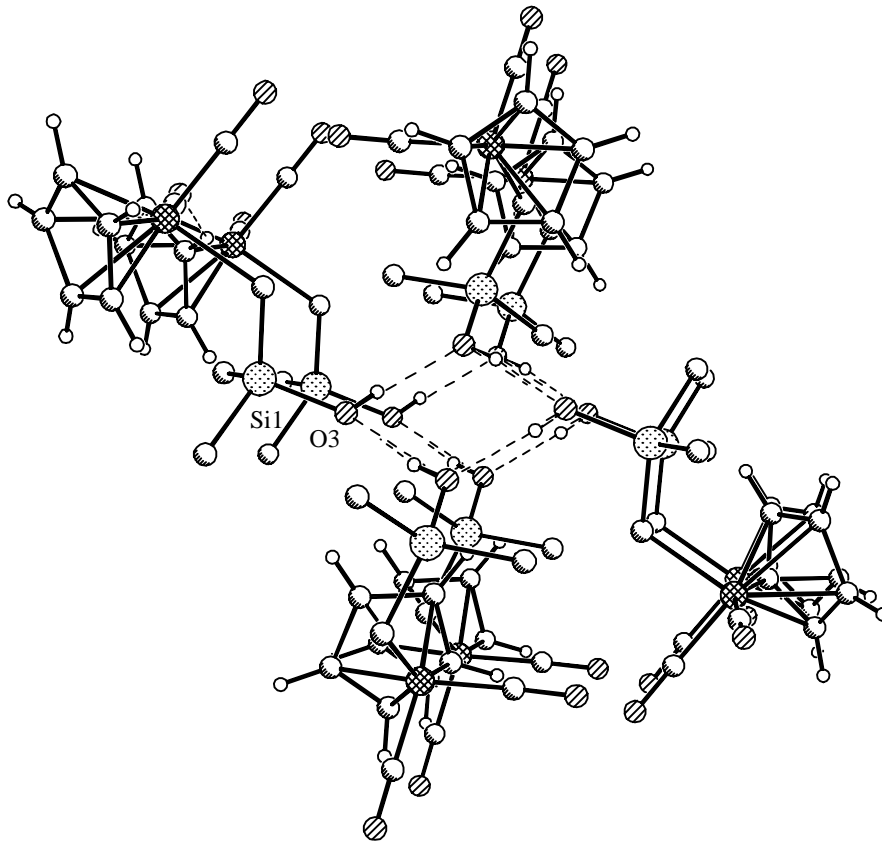


Abb. 6: Blick in den "Schacht" der tetrameren Einheiten von **6a**

Im Falle von **6b** ist die Situation ähnlich, im Gegensatz zu **6a** finden sich aber keine konformativen Isomere im Kristall, stattdessen wird das Tetramer von zwei Paaren der beiden Enantiomere von **6b** gebildet. Die Enantiomere sind in alternierender Weise über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, wobei ein zentrosymmetrisches Tetramer entsteht. Wie bei **6a** sind die tetrameren Einheiten übereinander gestapelt und bilden eine schachtartige Struktur aus. Benachbarte Stapel sind über schwache $\text{CH}\cdots\text{OC}$ Wechselwirkungen eines Cp- und eines CO-Liganden zweier gleichkonfigurierter Enantiomere verknüpft [C7-O1 3.406(2) Å; C8-O2 3.501(2) Å] (Abb. 7).

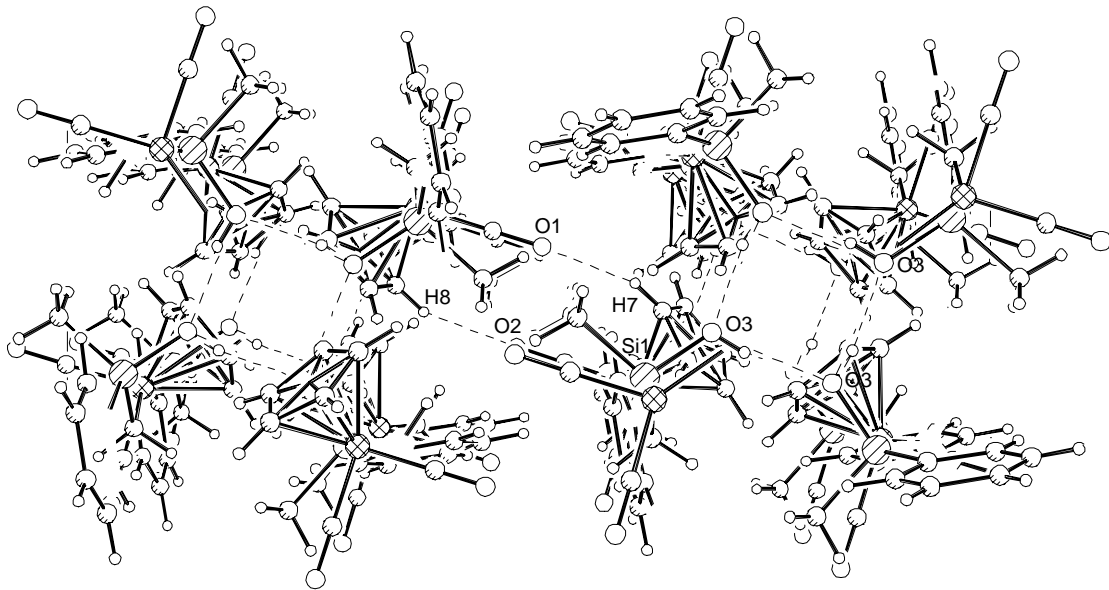


Abb. 7: Blick in den "Schacht" der tetrameren Einheiten von **6b** mit der Verknüpfung der Schächte *via* CH \cdots OC-Brücken

Für das Ferriomethyl-silanol **6c**, dessen Moleküle auch über OH \cdots O Wasserstoffbrücken verknüpft sind, findet sich im Gegensatz zu **6a,b** eine unendliche Kettenstruktur. Diese Anordnung ist die Folge eines "Flip"-Mechanismus des fehlgeordneten Si-OH-Wasserstoffs, der die Verknüpfung der Moleküle in zwei entgegengesetzte Richtungen ermöglicht (intermolekularer O \cdots O-Abstand 2.751/2.789 Å), wobei eine zick-zack-förmige Kette gebildet wird (Abb. 8).

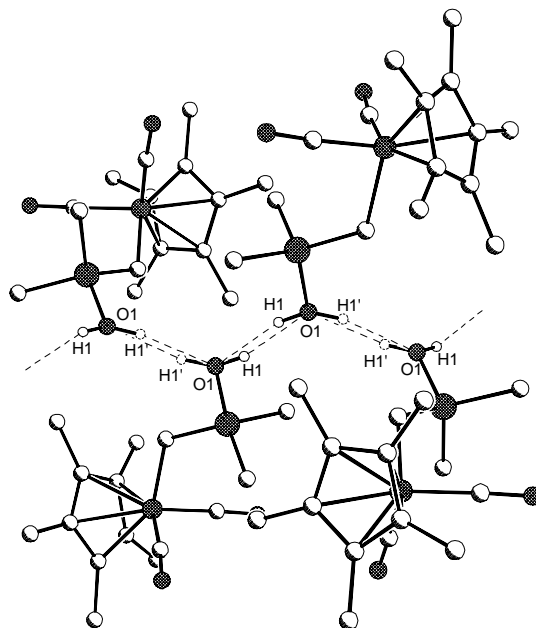


Abb. 8: Kettenstruktur von **6c** *via* OH \cdots O-Brücken des fehlgeordneten SiOH-Wasserstoffs

Die einzelnen Kettenstränge wechselwirken untereinander über schwache CH \cdots OC-Kontakte des C₅Me₅- und eines CO-Liganden mit intermolekularen C-O-Abständen zwischen 3.409(2) und 3.632(3) Å (Abb. 9).

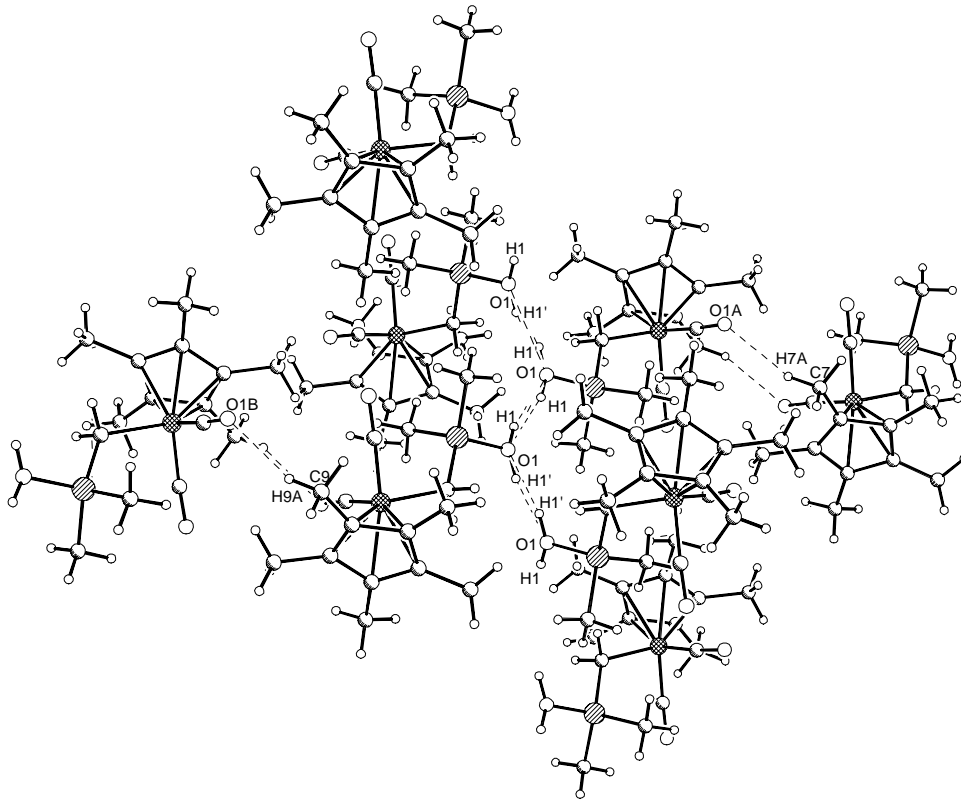


Abb. 9: Verknüpfung der Kettenstränge von **6c** via CH \cdots OC-Brücken

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard bzw. TMS extern). - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Ausgangsmaterialien: $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]$ ($\text{R} = \text{H}^{[24a]}$, $\text{Me}^{[24b]}$), $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}^{[2]}$, $\text{Cl}^{[3]}$) $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}^{[25]}$ und $\text{Me}_3\text{P}^{[26]}$ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, Ph_3P und Et_3N wurden käuflich erworben. Das eingesetzte Dimethyldioxiran wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Adam des Instituts für Organische Chemie Würzburg zur Verfügung gestellt. Die eingesetzten Silane wurden unmittelbar vor Reaktionsbeginn bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum von gelöstem Chlorwasserstoff befreit. Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoff destilliert. Das verwendete Wasser wurde im Ultraschallbad bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ entgast und mit Stickstoff gesättigt.

1. Chloro-methyl[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]phenyl-silan (**3b**):

Eine Suspension von 1329 mg (6.65 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) in 40 ml Cyclohexan wird mit 2157 mg (10.51 mmol) $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ (**2b**) versetzt und das Reaktionsgemisch 36 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Man filtriert über Celite und dampft das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne ein. Vom verbleibenden Rückstand wird unumgesetztes **2b** bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-2} Torr) abdestilliert und das verbleibende dunkelbraune Öl für 3 h auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch in 20 ml *n*-Pentan suspendiert und von unlöslichen Zersetzungsprodukten über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ein Volumen von 8 ml eingengt, **3b** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren, abgetrennt und i.

Vak. getrocknet. - Ausb. 1093 mg (47 %). - Orangebrauner, wachsartiger Feststoff. - Schmp.: 55 °C.

$C_{15}H_{15}ClFeO_2Si$ (346.68)

Ber. C 51.97 H 4.36

Gef. C 51.60 H 4.64

2. *Chloro-dimethyl{[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]methyl}-silan (3c):*

Eine Suspension von 1315 mg (4.87 mmol) $Na[Fe(CO)_2C_5Me_5]$ (**1b**) in 40 ml Cyclohexan wird mit 1087 mg (7.60 mmol) $ClCH_2SiMe_2Cl$ (**2c**) versetzt und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Es wird über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 15 ml *n*-Pentan versetzt und über Nacht bei -20 °C gelagert, wobei die Nebenprodukte $[C_5Me_5(OC)_2Fe]_2$ und $C_5Me_5(OC)_2Fe-Cl$ auskristallisieren, welche abgetrennt werden. Die überstehende Lösung wird auf 10 ml eingeeengt und bei -20 °C wird weiteres $C_5Me_5(OC)_2Fe-Cl$ auskristallisiert und abgetrennt. Die verbleibende Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und **3c** bei -78 °C ausgefroren. Die überstehende Lösung wird entfernt und der resultierende orange-braune Feststoff zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 571 mg (33 %). - Orangebraunes Kristallpulver. - Schmp.: 60 °C (Zers.).

$C_{15}H_{23}ClFeO_2Si$ (354.73)

Ber. C 50.79, H 6.53

Gef. C 50.51, H 6.30

3. *Chloro-dimethyl{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silan : (4a):*

Zu einer Lösung von 301 mg (1.05 mmol) $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2Cl$ (**3a**) in 35 ml Benzol werden 350 mg (1.33 mmol) Triphenylphosphan gegeben und das Reaktionsgemisch 13 h unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt, wobei eine Verfärbung von hellbraun nach dunkelrot erfolgt. Das Reaktionsende wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelt. Die Reaktionslösung wird

von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der zurückbleibende rot-braune, voluminöse Feststoff wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und 10 min. im Ultraschallbad behandelt, wobei sich **4a** als hellbrauner Feststoff absetzt, der mit 7 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. – Ausb. 478 mg (81 %). – Hellbrauner Feststoff. - Schmp.: 40°C (Zers.).

C₂₇H₂₈ClFeOPSi (518.88)

Ber. C 62.50, H 5.44

Gef. C 62.97, H 5.33

4. *Chloro-dimethyl{[(η⁵-cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ferrio]methyl}-silan: (5):*

Zu einer Lösung von 293 mg (1.03 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**3a**) in 25 ml *n*-Pentan werden 220 mg (2.89 mmol, 0.3 ml) Trimethylphosphan gegeben und die Reaktionslösung 12 h unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe TQ 719, 700 W, Hanau) bestrahlt, wobei sich die gelb-braune Lösung bereits nach kurzer Belichtungsdauer rot-braun verfärbt. Nach beendeter Reaktion (³¹P-NMR-Kontrolle) wird über Celite von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die Lösung wird über Nacht bei –80 °C aufbewahrt, wobei **5** als rotbrauner Niederschlag ausfällt. Die überstehende Lösung wird entfernt, **5** bei –78 °C mit 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 178 mg (49 %). – Rotbrauner Feststoff. - Schmp.: 52°C (Zers.).

C₁₄H₃₁ClFeP₂Si (380.72)

Ber. C 44.17, H 8.21

Gef. C 42.12, H 7.71

5. *Dimethyl{[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]methyl}silanol) (6a)*

a) durch Hydrolyse von Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**3a**)

Eine Lösung von 237 mg (0.83 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**3a**) und 730 mg (7.21 mmol) Et₃N in 30 ml Et₂O wird mit 100 mg (5.55 mmol) H₂O, gelöst in 1 ml Et₂O

versetzt, worauf sofort ein farbloser Niederschlag von $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ ausfällt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird Unlösliches zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren über Na_2SO_4 abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der verbleibende gelb-braune, ölige Rückstand wird mit 3 ml *n*-Pentan versetzt und **6a** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. - Ausb. 197 mg (89 %). - Gelbbrauner, wachsartiger Feststoff. - Schmp.: $38\text{ }^\circ\text{C}$.

b) durch Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ (**7**) mit Dimethyldioxiran

Eine Lösung von 238 mg (0.95 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ (**7**) in 10 ml Aceton wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb 10 min. tropfenweise mit 16 ml (1.22 mmol) einer Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton (0.076 M) versetzt und das Reaktionsgemisch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 1 h gerührt und Flüchtigtes i. Vak. entfernt. Das verbleibende braune Öl wird in 3 ml *n*-Pentan aufgenommen, **6a** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren, abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 170 mg (67 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FeO}_3\text{Si}$ (266.15)

Ber. C 45.13, H 5.30

Gef. C 45.11, H 5.21

6. Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**)

Geeignete gelbe Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **6a** in *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FeO}_3\text{Si}$, Molekulargewicht: 266.15, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), $a = 8.0351(4)$, $b = 11.4028(4)$, $c = 13.9508\text{ \AA}$, $\alpha = 75.637(2)^\circ$, $\beta = 79.190(2)^\circ$, $\gamma = 76.894(2)^\circ$, $V = 1194.27(9)\text{ \AA}^3$, $D_c = 1.480\text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ ($\text{MoK}\alpha$) = 1.347 mm^{-1} , Kristallgröße: $0.30 \times 0.25 \times 0.09\text{ mm}$, Messtemperatur: $123(2)\text{ K}$, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 552$; gemessene Reflexe: 11445 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 5413, Messbereich $2.85^\circ < \Theta < 28.30^\circ$, $\text{GooF} = 1.020$, Restelektronendichte = $0.367 / -0.353\text{ e.\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0275$, $wR_2 = 0.0652$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer

CCDC-115086. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Code wma9_x

7. *Methyl{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}phenyl-silanol (6b)*

Analog zu 5.a) aus 352 mg (0.44 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(Ph)Cl (**3b**), 219 mg (2.16 mmol) Et₃N und 100 mg (5.56 mmol) H₂O in 20 ml Et₂O nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur. Gebildetes [Et₃NH]Cl und ein Überschuss an H₂O werden durch Filtrieren über Na₂SO₄ entfernt. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und **6b** aus dem braunen, öligen Rückstand aus 3 ml *n*-Pentan bei -78 °C auskristallisiert und i. Vak. getrocknet. - Ausbeute: 247 mg (74 %). - Gelb-oranger, wachsartiger Feststoff. - Schmp.: 60 °C.

C₁₅H₁₆FeO₃Si (328.23)

Ber. C 54.89, H 4.91

Gef. C 54.60, H 5.06

8. *Kristalldaten zur Strukturbestimmung von Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(Ph)OH (6b)*

Geeignete gelb-orange Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **6b** in Toluol/*n*-Pentan (1:4) bei -30 °C erhalten. Summenformel C₁₅H₁₆FeO₃Si, Molekulargewicht: 328.22, Kristallsystem: tetragonal, Raumgruppe: I4(1)/a (Nr. 88), *a* = 22.0578(10), *b* = 22.0578(10), *c* = 12.4151(6) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 6040.5(5) Å³, *D_c* = 1.444 Mg m⁻³, *Z* = 16, Absorptionskoeffizient μ (MoK α) = 1.081 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.40 x 0.35 x 0.30 mm, Messtemperatur: 123(2) K, Gesamtelektronenzahl *F*(000) = 2720; gemessene Reflexe: 13115 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3035, Messbereich 1.85° < θ < 26.35°, GooF = 1.043, Restelektronendichte = 0.220 / -0.304 e.Å⁻³, *R*₁ = 0.0299, *wR*₂ = 0.0629. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer CCDC-148145. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12

Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Code w03_im

9. *Dimethyl{[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]methyl}-silanol*
(**6c**)

Analog zu 5.a) aus 126 mg (0.36 mmol) $C_5Me_5(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2Cl$ (**3c**), 365 mg (3.60 mmol) Et_3N und 200 mg (11.1 mmol) H_2O in 20 ml Et_2O nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur. Gebildetes $[Et_3NH]Cl$ und ein Überschuss an H_2O werden durch Filtrieren über Na_2SO_4 entfernt. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, mit 5 ml *n*-Pentan versetzt und die Nebenprodukte $C_5Me_5(OC)_2Fe-Cl$ und $[C_5Me_5(OC)_2Fe]_2$ bei 0 °C ausgefroren. Es wird über Celite abfiltriert und das Filtrat auf ein Volumen von 2 ml eingedampft und **6c** bei -78 °C auskristallisiert und i. Vak. getrocknet. - Ausbeute 48 mg (40 %). - Gelb-oranger, wachsartiger Feststoff. - Schmp.: 89 °C (Zers.).

$C_{15}H_{24}FeO_3Si$ (336.28)

Ber. C 53.57, H 7.19

Gef. C 53.82, H 7.05

10. *Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $C_5Me_5(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**6c**)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **6c** in *n*-Pentan bei 0 °C erhalten. Summenformel $C_{15}H_{24}FeO_3Si$, Molekulargewicht: 336.28, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C2/c (Nr. 15), $a = 27.2245(2)$, $b = 13.8293(1)$, $c = 9.3090(1)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.394(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3435.73(5)$ Å³, $D_c = 1.300$ Mg m⁻³, $Z = 8$, Absorptionskoeffizient μ (MoK α) = 0.951 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.35 x 0.20 x 0.10 mm, Messtemperatur: 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1424$; gemessene Reflexe: 34665 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3020, Messbereich $1.66^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, GooF = 1.031, Restelektronendichte = 0.282 / -0.268 e.Å⁻³, $R_1 = 0.0255$, $wR2 = 0.0679$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer

CCDC-156352. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Code wma47

11. *1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}-disiloxan (8):*

In einem NMR-Probenröhrchen werden 20 mg (0.08 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**6a**) in 0.6 ml C₆D₆ gelöst. Nach 30 d bei Raumtemperatur hat sich **8** zu einem Anteil von 33 % gebildet, ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie anhand der Integrale des CH₂-Signals.

12. *Dimethyl{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silanol (9a):*

a) durch Hydrolyse von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**4a**)

Zu einer Lösung von 381 mg (0.73 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**4a**) und 584 mg (5.77 mmol, 0.7 ml) Et₃N in 40 ml Et₂O werden unter Rühren 100 mg (5.55 mmol, 0.1 ml) H₂O gegeben und die Reaktionslösung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren über Natriumsulfat zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein roter öliger Rückstand, der in 3 ml Toluol gelöst und mit 20 ml *n*-Pentan versetzt wird. Nach zweiminütigem Rühren wird **9a** bei -80 °C ausgefroren und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 281 mg (77 %). - Orange-roter Feststoff. – Schmp.: 78°C (Zers.).

b) durch UV-Bestrahlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) mit PPh_3

Zu einer Lösung von 154 mg (0.58 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) in 20 ml Benzol gibt man 183 mg (0.70 mmol) Triphenylphosphan. Das Reaktionsgemisch wird 8 h unter Rühren mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt und nach beendeter Reaktion (^{31}P -NMR-Kontrolle) i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan suspendiert, von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Die dunkelrote Lösung wird 2 d bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, wobei **9a** als orange-roter Feststoff ausfriert, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. – Ausb. 189 mg (65 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{FeO}_2\text{PSi}$ (500.43)

Ber. C 64.80, H 5.84

Gef. C 64.94, H 5.66

13. Dimethyl{[(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)ferrio]methyl}-silanol (**9b**):

a) durch Hydrolyse von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**5**)

Zu einer Lösung von 137 mg (0.35 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**5**) in 13 ml Et_2O gibt man 309 mg (3.04 mmol, 0.44 ml) Et_3N und 42 mg (2.35 mmol) H_2O . Nach 21 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom unlöslichen grünen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, worauf ein brauner öliger Rückstand verbleibt. Dieser wird in 2 ml *n*-Pentan aufgenommen und über Nacht bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Nach Entfernen der überstehenden Lösung wird der verbleibende Feststoff i. Vak. getrocknet und man erhält **9b** als rotbraunen Feststoff, der noch stark mit Nebenprodukten verunreinigt ist. – Ausb. 40 mg.

b) durch UV-Bestrahlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) mit PMe_3

Analog zu 12.b) aus 95 mg (0.36 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) und 278 mg (3.66 mmol) Trimethylphosphan in 10 ml *n*-Pentan und einer Bestrahlungsdauer von

7 h. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Die dunkelrote Lösung wird 2 d bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt, wobei **9b** als rotbrauner Feststoff ausfriert, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. - Ausb. 61 mg (54 %). - Rot-brauner Feststoff.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{FeOP}_2\text{Si}$ (362.27)

Ber. C 46.42, H 8.90

14. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) mit PPh_3 bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Eine Lösung von 112 mg (0.42 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**6a**) in 15 ml *n*-Hexan wird mit 200 mg (0.76 mmol) PPh_3 versetzt und im geschlossenen Kolben unter intensivem Rühren auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch beobachtet. Nach einer Reaktionsdauer von 33 h wird über Celite abfiltriert, die orangefarbene Lösung auf 10 ml eingengt und über Nacht bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefrorene Feststoff wird abgetrennt, getrocknet und das Hauptprodukt ^1H - und ^{31}P -NMR spektroskopisch als $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{-CH}_3$ identifiziert.

15. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) mit PPh_3

a) in C_6D_6 bei $53\text{ }^{\circ}\text{C}$

In einem NMR-Röhrchen werden 20 mg (0.07 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) in 0.6 ml C_6D_6 gelöst und mit 30 mg (0.11 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Das Gemisch wird 35 h auf $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Neben einer großen Menge unumgesetztem Edukt **3a** und Triphenylphosphan werden NMR-spektroskopisch das Substitutionsprodukt $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**4a**), der Acetyl-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{-CH}_3$ sowie ein weiteres Produkt (^{31}P -NMR 78.60 ppm) nachgewiesen.

b) in THF unter Rückfluss

Man gibt zu einer Lösung von 276 mg (0.97 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) in 32 ml THF 254 mg (0.97 mmol) Triphenylphosphan. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung dunkelrot färbt, der Verlauf der Reaktion wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 36 h wird die Reaktionslösung über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der braune ölige Rückstand wird in 7 ml *n*-Pentan aufgenommen und 30 min. gerührt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Man erhält einen gelbbraunen Feststoff, der NMR-spektroskopisch überwiegend als der Acetyl-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{CH}_3$ identifiziert wird.

c) in Acetonitril unter Rückfluss

Man gibt zu einer Lösung von 318 mg (1.12 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) in 20 ml Acetonitril 352 mg (1.34 mmol) Triphenylphosphan. Die Reaktionslösung wird 40 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sie sich von orange nach dunkelbraun verfärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkelbrauner öliger Rückstand, der in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen und über Nacht bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wird. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet. Dieser wird wiederum überwiegend als Acetyl-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{CH}_3$ identifiziert.

16. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) mit PMe_3 in THF unter Rückfluss*

Analog zu 15b. aus 271 mg (0.95 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ (**3a**) und 290 mg (3.82 mmol, 0.4 ml) Trimethylphosphan in 30 ml THF. Die Reaktionslösung wird 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren der trüben orangefarbenen Lösung und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein öliger orangefarbener Rückstand. Dieser wird mit 5 ml Petrolether gewaschen und der zurückbleibende gelbgrüne Feststoff i. Vak. getrocknet. Das gewünschte Produkt $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ kann NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

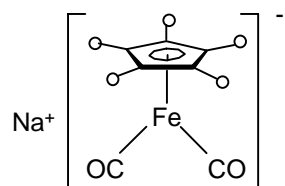
Literatur

- [1] a) C.S. Cundy, B.M. Kingston, M.F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, 11, 253. - b) R.B. King, K.H. Pannell, C.R. Bennett, M. Ishaq, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 327. - c) M.R. Collier, M.F. Lappert, M.M. Truelock, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, C36. - d) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland, G. Wilkinson, *Chem. Comm.* **1970**, 1369. - e) B. Wozniak, J.D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3116. - f) W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 533. - g) P.W. Wanandi, T.D. Tilley, *Organometallics* **1997**, 16, 4299. - h) J. Kuzelka, P. Legzdins, S.J. Rettig, K.M. Smith, *Organometallics* **1997**, 16, 3569.
- [2] J.E. Bulkowski, N.D. Miro, D. Sepelak, C.H. Van Dyke, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 267.
- [3] a) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1951. - b) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 279.
- [4] K.H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, P17.
- [5] a) C. Lewis, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7768. - b) C.L. Randolph, M.S. Wrighton, *Organometallics* **1987**, 6, 365.
- [6] a) B.K. Campion, R.H. Heyn, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7558. - b) B.K. Campion, R. Heyn, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5527.
- [7] a) C.S. Cundy, M.F. Lappert, C.K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427. - b) W. Ries, Dissertation, Universität Würzburg **1981**. - c) H. Käß, Dissertation, Universität Würzburg **1991**. - d) B. Pfister, Diplomarbeit, Universität Würzburg **1992**. - e) K. Hindahl, Dissertation, Universität Würzburg **1992**. - f) G. Kaupp, Dissertation, Universität Würzburg **1993**. - g) M.

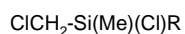
- Neumayer, Dissertation, Universität Würzburg **1995**. – h) J. Reising, Dissertation, Universität Würzburg **1997**. – i) W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: N. Auner, J. Weis) VCH, Weinheim **1996**, S. 575. – j) W. Malisch, M. Neumayer, O. Fey, W. Adam, R. Schuhmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1257. – k) W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käß, U. Wachtler; in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis) VCH, Weinheim **1994**, S. 185. – l) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1409.
- [8] a) W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, N.C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1671. – b) P. Jutzi, A. Mix, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1043. – c) J.L. Hubbard, W.K. McVicar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 369.
- [9] a) P. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett, R. Reichard, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1177. – b) R.J. Kazlauskas, M.S. Wrighton, *Organometallics* **1982**, 1, 602. – c) H.G. Alt, M. Herberhold, M.D. Rausch, B.H. Edwards, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34b, 1070. – d) T.C. Flood, F.J. DiSanti, D.L. Miles, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1910. – e) J.P. Blaha, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2694. – f) S.R. Su, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 231.
- [10] a) P. Kalck, R. Poilblanc, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **1972**, 274, 66. – b) E.J. Kuhlmann, J.J. Alexander, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 197. – c) I. Kuksis, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 137.
- [11] H. Lehmkuhl, G. Mehler, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2407.
- [12] a) H. Marsmann, in *NMR - Basic Principles and Progress*, Vol. 17, (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1981**. – b) C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell, D.L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5375.
- [13] D. Schumacher, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2000**.

-
- [14] a) J.P. Bibler, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 889. – b) I.S. Butler, F. Basolo, R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2074. – c) M. Green, D.J. Westlake, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 367. – d) P.M. Treichel, D.A. Komar, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 206, 77. – e) S.R. Su, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 231. – f) B. Giese, G. Thoma, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1143. – g) Davies, J. Chem Soc., *Chem. Comm.* **1986**, 607. – h) L.-S. Luh, U.B. Eke, L.-K. Liu, *Organometallics* **1995**, 14, 440.
- [15] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH Weinheim, **1992**, S. 116.
- [16] J.I. Seeman, S.G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1019.
- [17] D.G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1983**, 16, 1.
- [18] a) L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 309. – b) G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-F. Lush, D. Mu, R.-S. Liu, *Organometallics* **1988**, 7, 1155. – c) G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1513. – d) M. Akita, A. Kondoh, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1083. – e) M. Akita, A. Kondoh, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1627.
- [19] a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275. – b) R. L. Scholl, G. E. Maciel, W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6376.
- [20] S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5711.
- [21] a) K. H. Pannell, T. Kobayashi, F. Cervantes-Lee, Y. Zhang, *Organometallics* **2000**, 19, 1. – b) Y. Zhang, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8327.

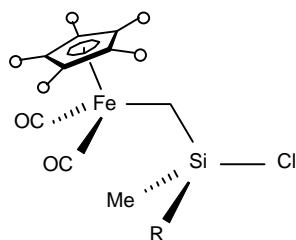
-
- [22] a) H. Puff, K. Braun, H. Reuter, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 119. – b) Z. H. Aiube, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. A. Zora, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 177. – c) P. D. Lickiss, N. L. Clipston, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1995**, 344, 111. – d) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 147. – e) W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5701. – f) W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1917. – g) W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtel, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1251. – h) W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C.-S. Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585. – i) S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 239. – j) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9682.
- [23] a) D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3156. – b) D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 81.
- [24] a) T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104, - b) R.B. King, W.M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 131.
- [25] a) R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3673. – b) N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 151.
- [26] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Metal-org. Chem.* **1974**, 4, 149.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.



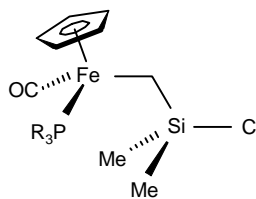
1	a	b
-o	H	Me



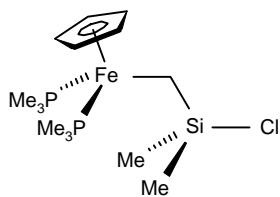
2	a	b
R	Me	Ph



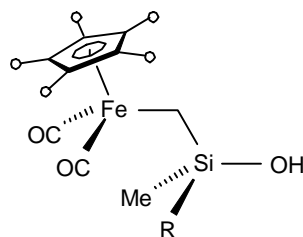
3	a	b	c
-o	H	H	Me
R	Me	Ph	Me



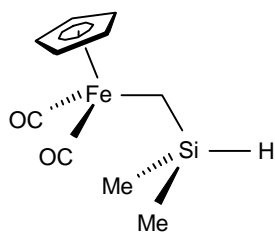
4	a	b
R	Ph	Me



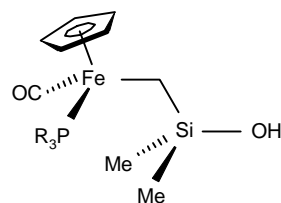
5



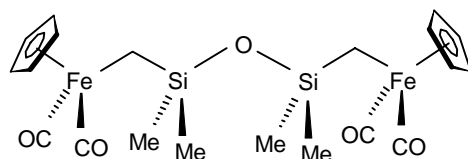
6	a	b	c
-o	H	H	Me
R	Me	Ph	Me



7



9	a	b
L	CO	Me ₃ P
R	Ph	Me



8

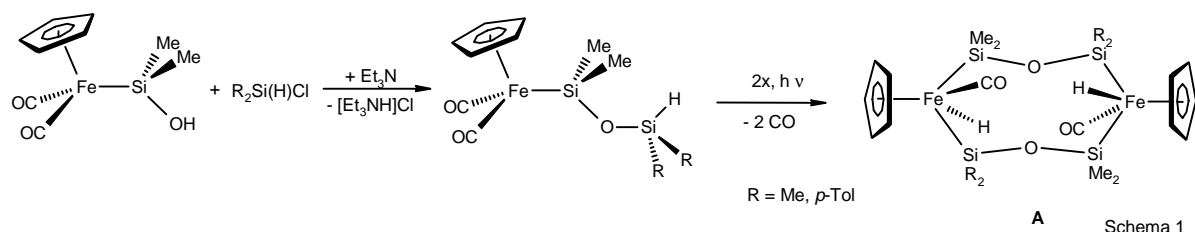
Kapitel B

**Zur Kondensation von
Ferriomethyl-dimethylsilanolen mit
Organochlorsilanen bzw.
Dicyclopentadienyltitan/zirkon-dichlorid**

Kennntnisstand und Aufgabenstellung

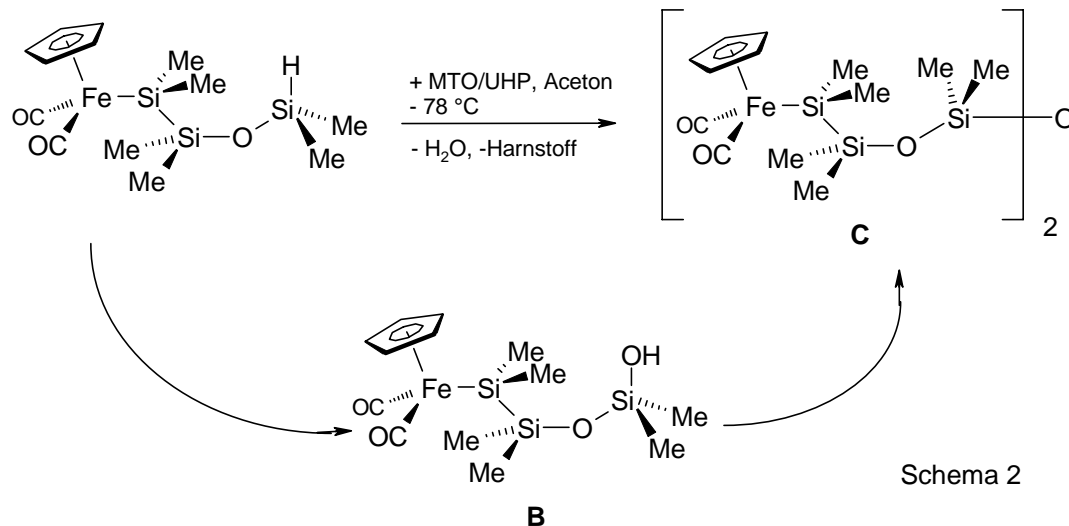
Ferrio-diorganosilanole des Typs $C_5R_5(OC)(L)Fe-SiR'_2OH$ ($R = H, Me$; $L = CO, PPh_3$; $R' = \text{Alkyl, Aryl}$) sind in den letzten Jahren Gegenstand detaillierter Untersuchungen gewesen^[1]. Sie erweisen sich als äußerst stabil gegenüber einer Eigenkondensationsreaktion zu zweikernigen Disiloxanen, da die Elektrophilie des Siliciumatoms sowie die Acidität der Si-OH-Funktion aufgrund des hohen Donorvermögens des Metallfragments im Vergleich zu Organosilanolen stark reduziert ist. So gelingt eine Deprotonierung nur bei Verwendung starker Basen, beispielsweise lässt sich $Cp(OC)_2Fe-SiMe_2OH$ nur mit *n*-Butyllithium zum Lithiumsilanolat $[Cp(OC)_2Fe-SiMe_2O]Li$ deprotonieren^[1i], während im Vergleich dazu viele Organosilanole bereits mit Alkalihydroxiden zu den entsprechenden Alkalisilanolaten reagieren.

Allerdings ist eine kontrollierte Kondensation der Ferrio-diorganosilanole, insbesondere mit chlorfunktionellen Organosilanen R_3SiCl ($R = H, Cl, \text{Alkyl, Aryl}$) zu Eisenfragment-substituierten Disiloxanen möglich. Ein besonderes Interesse gilt dabei der Darstellung von Si-H-funktionellen Vertretern, da diese im Bezug auf weiterführende Reaktionen (oxidative Addition an ungesättigte Metallfragmente, Oxygenierung etc.) besonders attraktiv erscheinen. So führt die UV-Bestrahlung der Ferrio-disiloxane $Cp(OC)_2Fe-SiMe_2-OSiR_2H$ ($R = Me, p\text{-Tol}$) unter CO-Abspaltung zum achtgliedrigen Cyclo(diferra)-tetrasiloxan vom Typ **A** ($R = Me, p\text{-Tol}$)^[1g] (Schema 1).



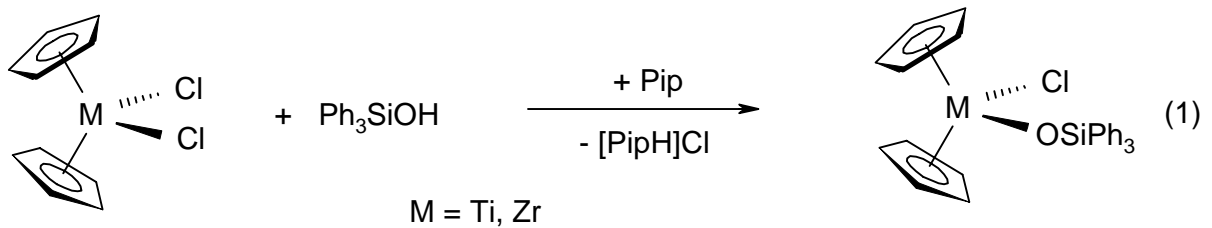
Die Oxygenierung einer zum $Cp(OC)_2Fe$ -Metallfragment δ -ständigen Si-H-Funktion wurde erstmals von *Jehle* mit H_2O_2 /Harnstoff-Addukt in Gegenwart einer katalytischen Menge Methyltrioxorhenium realisiert^[2]. Das aus dieser Reaktion

hervorgegangene Siloxanol **B** unterliegt rasch einer Eigenkondensation zum entsprechenden zweikernigen Tetrasiloxan **C** (Schema 2).

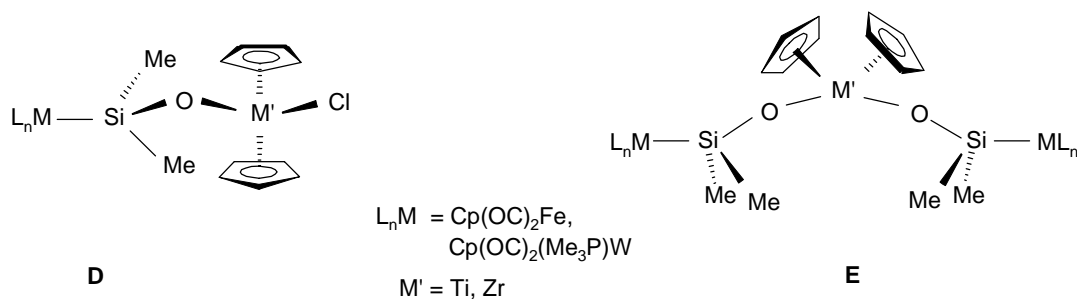


Auch Metallo-siloxane mit einer Si-O-E-Einheit (E vorzugsweise ein Übergangsmetall oder Element der 13. Gruppe), haben in jüngerer Zeit Beachtung gefunden, da sie Modellsubstanzen für auf Silica-Oberflächen verankerte, heterogenisierte Katalysatorsysteme darstellen^[3]. Aufgrund der großen industriellen Bedeutung der Gruppe 4-Metallverbindungen in katalytischen Prozessen, wie z.B. bei der Olefinpolymerisation oder in Oxidationsreaktionen, richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Darstellung von Metallo-siloxanen der 4. Gruppe. Hier wurden in der Vergangenheit insbesondere entsprechende Bis-cyclopentadienyl-titan- und -zirkonvertreter berücksichtigt. In neueren Ansätzen werden diese Metallocenkatalysatoren auf Silicaoberflächen verankert und mit den Co-Katalysatoren Methylalumoxan (MAO), B(C₆F₅)₃ bzw. Ph₃C[B(C₆F₅)₄] aktiviert^[5].

Die ersten Untersuchungen über Gruppe-4-Metallo-siloxane konzentrierten sich auf die Darstellung einfacher Komplexe des Typs L_nM-O-SiR₃, die durch die Umsetzung von Triorganosilanolen mit geeigneten Organo-titan- oder -zirkonverbindungen resultieren. In einer typischen Reaktion erhält man durch Umsetzung von Dimethylzirkonocen mit zwei Äquivalenten Ph₃SiOH bzw. Et₃SiOH unter Methaneliminierung die Metallo-siloxane Cp₂Zr(OSiR₃)₂ (R = Et, Ph)^[6], aus der äquimolaren Umsetzung von Ph₃SiOH mit Titan- bzw. Zirkonocendichlorid resultieren die chlorfunktionellen Vertreter Cp₂M(Cl)OSiPh₃ (M = Ti, Zr)^[7] [Gl. (1)].



Auch bei Verwendung der Metallo-silanole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OH}$ und $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiMe}_2\text{OH}$ konnten in jüngerer Zeit erstmals Si-O-verbrückte Mehrkernkomplexe des Typs **D** und **E** aufgebaut werden^[1e,8].



Ferriomethyl-silanole mit einer verbrückenden CH_2 -Einheit zwischen Eisenfragment und Silanolgruppe zeichnen sich im Vergleich zu ihren Analoga mit direkter Eisen-Siliciumbindung durch eine erhöhte Reaktivität bezüglich der Si-OH-Einheit aus (siehe Kapitel A) und sollten sich daher in ausgezeichneter Weise für entsprechende Kondensationsreaktionen eignen.

Die synthetischen Bemühungen galten zunächst der Darstellung der entsprechenden Ferriomethyl-substituierten Disiloxane und Heterosiloxane ausgehend von den Silanolen $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$), und der strukturellen Aufklärung der dabei resultierenden Systeme. Außerdem sollte untersucht werden, ob eine weitere kontrollierte Modifizierung dieser Metallfragment-substituierten Siloxansysteme im Falle einer Si-H-Funktionalität möglich ist.

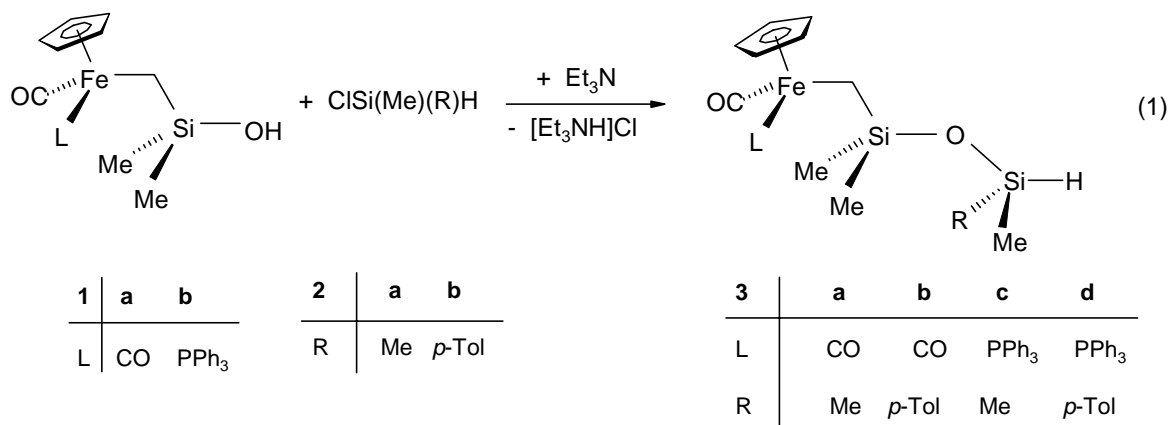
I. Präparative Ergebnisse

1. Ferriomethyl-disiloxane

a. $Cp(OC)(L)Fe-CH_2-SiMe_2-OSi(R)(Me)H$ ($L = CO, PPh_3$; $R = Me, p-Tol$)

Die Ferriomethyl-silanole $Cp(OC)(L)Fe-CH_2-SiMe_2OH$ [$L = CO$ (**1a**), PPh_3 (**1b**)] (Vgl. Kapitel A) sollten zum gezielten Aufbau von ein- und zweikernigen Disiloxanen durch basenassistierte Kondensation mit chlorfunktionellen Silanen genutzt werden, wobei vor allem Si-H-funktionelle Vertreter berücksichtigt werden sollten.

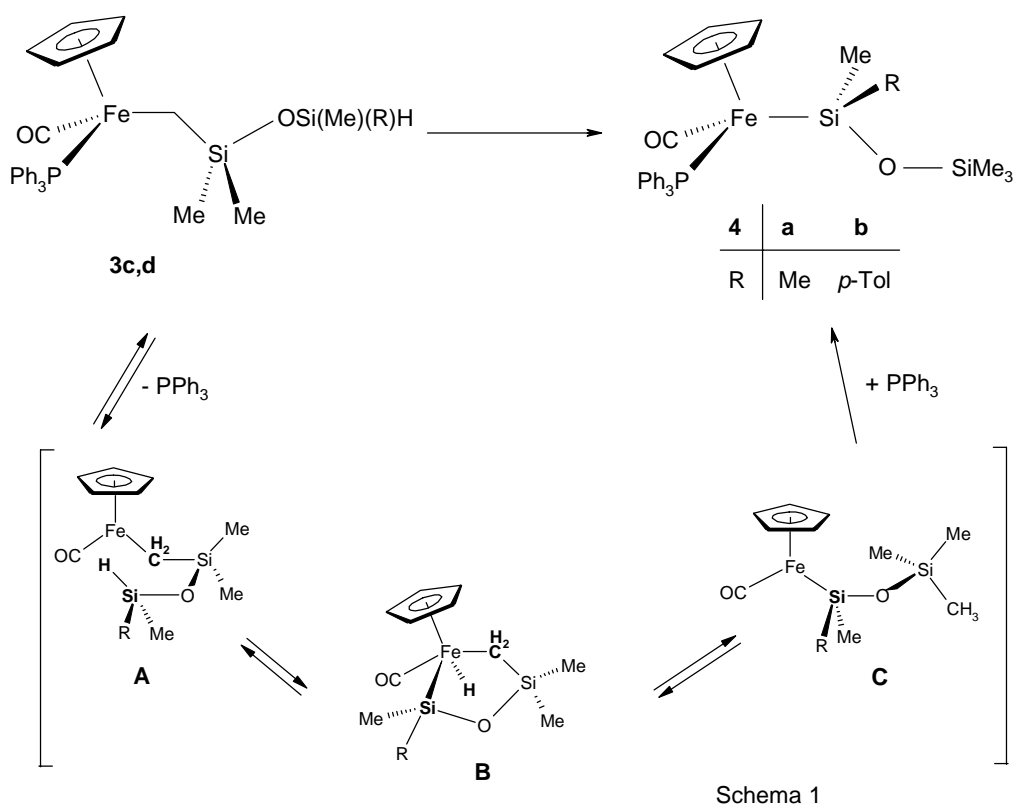
Die Kondensation der Silanole **1a,b** mit den Organochlorsilanen **2a,b** in Anwesenheit von Triethylamin liefert nach Reaktionszeiten von 12-24 h die einkernigen Ferriomethyl-substituierten Disiloxane **3a-d** [Gl. (1)].



Die dicarbonyl-substituierten Vertreter **3a,b** werden nach Abtrennen von entstandenem $[Et_3NH]Cl$ als braun gefärbte Öle in guten Ausbeuten von 76-85 % isoliert, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie sind gekennzeichnet durch eine nur mäßige Luftempfindlichkeit und können bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre und unter Lichtausschluß über mehrere Wochen ohne Zersetzung gelagert werden. Unter Einfluß von Tageslicht beobachtet man langsame Zersetzung unter Bildung der dimeren Eisenverbindung $[Cp(OC)_2Fe]_2$ sowie verschiedener Fe-H-haltiger Produkte unbekannter Zusammensetzung.

Die phosphan-substituierten Ferriomethyl-disiloxane **3c,d** können dagegen nicht in reiner Form isoliert werden. Sie sind u.a. mit dem Hydrido-eisen-komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-H}^{[9]}$ verunreinigt¹. Dabei kann keine verlässliche Aussage getroffen werden, ob der Hydrido-Komplex aus dem Zerfall der Ferriomethyl-siloxane **3c,d** oder durch einen Zerfall des Edukt-Silanols **1b** hervorgeht. Letztgenannte Möglichkeit erscheint jedoch aufgrund der recht hohen Stabilität des Silanols **1b**, sowohl im Festkörper als auch in Lösung, eher unwahrscheinlich.

Als weitere Nebenprodukte bilden sich jeweils die Ferrio-siloxane $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiMe(R)-O-SiMe}_3$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**4a**), $p\text{-Tol}$ (**4b**)], die aus **3c,d** in Lösung, insbesondere bei Lichteinwirkung, zusammen mit freiem Triphenylphosphan entstehen. **4a,b** sind das Resultat aus einer photochemisch induzierten Umlagerungsreaktion ausgehend von **3c,d** (Schema 1).



¹ $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-H}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol): ³¹P-NMR: $\delta = 89.7$ ppm, ¹H-NMR: $\delta = 4.25$ [d, ³J(HCFeP) = 1.1 Hz, 5H, C₅H₅], -12.82 ppm [d, ²J(HFeP) = 75.4 Hz, 1H, HFe].

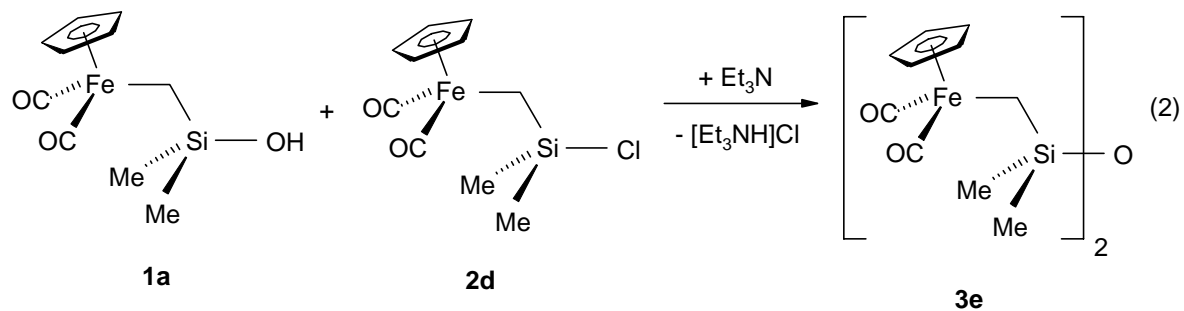
Offenbar ist der Triphenylphosphanligand in **3c,d** so schwach an das Eisenzentrum gebunden, daß **3c,d** im Gleichgewicht mit der 16 VE-Spezies **A** stehen. Diese kann sich durch eine intramolekulare oxidative Addition der Si-H-Funktion an das Eisenzentrum in den fünfgliedrigen Cyclus **B** umwandeln. Durch nachfolgende reduktive Eliminierung wird eine Methylgruppe am Siliciumatom generiert, wobei **C** entsteht, das sich durch Triphenylphosphan-Anlagerung zum Ferrio-siloxan **4a,b** stabilisiert.

Hinweise für diesen Mechanismus ergeben sich im Falle der Synthese von **3c** anhand eines phosphanfreien Nebenprodukts mit einem Cp-Signal bei 4.35 ppm und einem Fe-H-Signal bei -13.59 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, das möglicherweise dem in Schema 1 postulierten fünfgliedrigen Cyclus **B** zuzuordnen ist. Eine Auftrennung der bei diesen Umsetzungen erhaltenen Produktgemische durch Tieftemperaturkristallisation oder Säulenchromatographie bleibt ohne Erfolg, jedoch sind **3c,d** sowie **4b** NMR-spektroskopisch charakterisierbar. Außerdem kann das Ferrio-siloxan **4a** auf einem anderen Weg in reiner Form dargestellt und charakterisiert werden (siehe Abschnitt 2).

Die hohe Empfindlichkeit triphenylphosphan-substituierter Ferriomethyl-siloxane wird auch bei der Umsetzung des Silanols **1b** mit einer äquimolaren Menge Me(Ph)SiCl_2 (**2c**) in Anwesenheit von Triethylamin belegt. Hierbei kann nach 3 d Rühren in Lösung das erwartete Siloxan $\text{Cp(OC)(Ph}_3\text{P)Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-OSi(Me)(Ph)Cl}$ durch ein Signal bei 83.44 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden. Bei der Aufarbeitung erfolgt jedoch sehr rasche Zersetzung unter Bildung einer grünlich gefärbten, öligen Substanz unbekannter Zusammensetzung.

b. [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂]₂O

Das zweikernige Disiloxan **3e** ist durch gezielte Kondensation von **1a** mit überschüssigem Ferriomethyl-chlorsilan **2d** in Anwesenheit der Hilfsbase Et_3N zugänglich. Nach 3 d Rühren in Diethylether bei Raumtemperatur ist **3e** in einer Ausbeute von 77 % isolierbar [Gl. (2)].



Die analoge Umsetzung des Silanols **1b** mit dem phosphan-substituierten Ferriomethylchlorosilan Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**2e**) resultiert nicht in der erwarteten Bildung des Zweikernkomplexes [Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂]₂O. Nach einer Reaktionszeit von 4 d werden lediglich geringe Mengen eines Produktes gefunden, das aufgrund der ³¹P-NMR-Signale bei 84.10 und 83.86 ppm das „diastereomere“ Disiloxan [Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂]₂O darstellen könnte. Die geringe Ausbeute läßt aber weder eine Isolierung noch eine weitere Charakterisierung zu. Somit ergibt sich eine deutliche Abnahme der Silanolreaktivität beim Übergang vom Ferriomethyl-silanol **1a** zum phosphan-substituierten Vertreter **1b**.

c. [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂O]Li und Umsetzung zu Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H

Eine typische Reaktion von Triorgano-silanolen beinhaltet deren Überführung in die korrespondierenden Silanolate. Es sollte nun überprüft werden, ob aus Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**1a**) ein entsprechendes Ferriomethyl-silanolat [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂O]Li darstellbar ist.

Die Umsetzung von **1a** mit einer stöchiometrischen Menge an *n*-Butyllithium führt zur Bildung eines ockerfarbenen, sehr stark luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoffs. Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums in d₈-THF ergibt keine genauen Aufschlüsse über die Natur der vorliegenden Verbindung, da die Linien stark verbreitert sind. Auch in D₆-Benzol, in dem sich der Feststoff mäßig löst, erhält man kein aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum, im Verschiebungsbereich der verbrückenden CH₂-Einheit wird lediglich ein stark verbreitertes Signal erhalten.

Weitere Komplikationen ergeben sich, wenn man die Umsetzung von **1a** mit einem Überschuß an *n*-Butyllithium durchführt. In Falle eines 2.5-fachen Überschusses erhält man nach einer Reaktionszeit von 30 min. in *n*-Pentan ein graues, pyrophores Pulver unbekannter Zusammensetzung, dessen Umsetzung mit Me₂Si(H)Cl (**2a**) in Diethylether/Tetrahydrofuran (1:1) nicht mehr das Disiloxan **3a**, sondern ein komplexes Gemisch verschiedener Cp-haltiger Produkte ergibt. Es ist davon auszugehen, dass überschüssiges *n*-Butyllithium sowohl eine Deprotonierung der Si-OH- als auch eine Deprotonierung an der verbrückenden CH₂-Einheit von **1a** bewirkt.

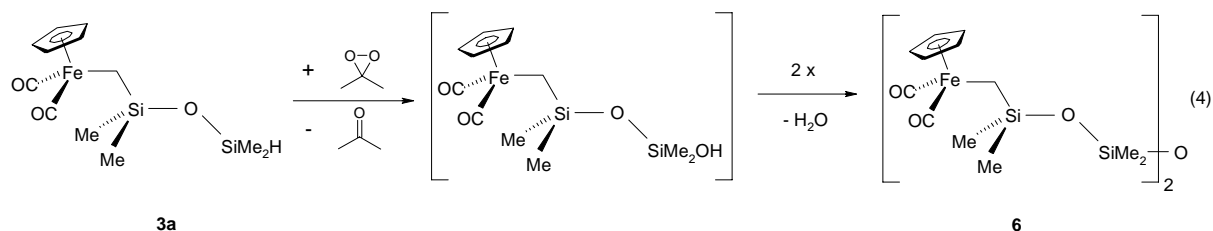
2. Reaktionen von Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H unter Beanspruchung der Si-H-Funktion

a. Reaktion mit Dimethyldioxiran

In Anbetracht der Eignung des Oxygenierungsmittels Dimethyldioxiran zur Oxofunktionalisierung von Si-H-funktionellen Ferrio-silanen^[1a-f], interessierte, inwieweit sich dieses Reagens auch zur Einführung einer Silanolfunktion am δ-ständigen Siliciumatom von Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H (**3a**) einsetzen läßt.

Vereinigt man Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H (**3a**) und ein Äquivalent Dimethyldioxiran in Aceton bei -78 °C und läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so erhält man einen braunen, öligen Feststoff, der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge aus einem komplexen Produktgemisch verschiedener CpFe- bzw. Fe-CH₂-Si-haltiger Produkte besteht. Anhand der ²⁹Si-NMR-Daten erscheint das Vorliegen des zweikernigen Tetrasiloxans [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂]₂O (**6**) wahrscheinlich, was durch die Signale bei 13.94 (β-Si) und -13.77 ppm (δ-Si) belegt wird, die im Verschiebungsbereich ähnlicher Systeme liegen [vgl. {Cp(OC)₂Fe-SiMe₂-SiMe₂-OSiMe₂]₂O: δ(²⁹Si) = -10.9 ppm (δ-Si)]^[2].

Die Bildung des Tetrasiloxans **6** kann durch eine Oxofunktionalisierung von **3a** und der nachfolgenden Eigenkondensation des Disiloxanols Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂OH erklärt werden [Gl. (4)].



Weitere Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 47.5, 45.3 und 4.2 ppm lassen auf parallel ablaufende intra- oder intermolekulare oxidative Additionsreaktionen unter Beanspruchung der Si-H-Funktion von **3a** schließen, die zu Produkten mit direkter Fe-Si-Bindung führen.

b. Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl

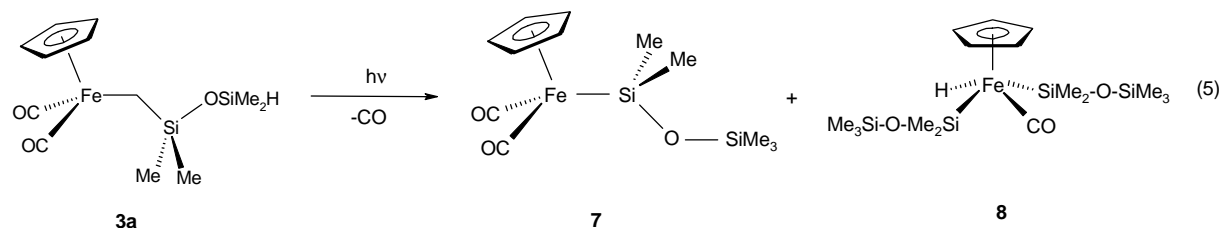
Dicobaltoctacarbonyl reagiert mit Si-H-funktionellen Verbindungen unter Ausbildung von $\text{Si-Co}(\text{CO})_4$ -Fragmenten, die von Wasser zum entsprechenden Silanol und Tetracarbonylcobaltwasserstoff $\text{HCo}(\text{CO})_4$ gespalten werden. Diese Methode der Silanoldarstellung hat sich in jüngster Zeit bei Si-H-funktionellen Ferrio-silanen bewährt^[11].

In einem entsprechenden Experiment wird das Disiloxan **3a** in Diethylether mit 0.5 Äquivalenten Dicobaltoctacarbonyl versetzt, 16 h bei Raumtemperatur gerührt und *in situ* mit einem Überschuss Wasser versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von insgesamt 18 h wird ein zähes, schwarzes Öl erhalten, das u.a noch stark mit Dicobaltoctacarbonyl verunreinigt ist. Die auf die Verunreinigungen zurückzuführende starke Linienverbreiterung der ^1H -NMR-Signale läßt eine eindeutige Auswertung der Spektren nicht zu. Das vollständige Verschwinden des Si-H-Signals im ^1H -NMR-Spektrum belegt jedoch den Umsatz von **3a**.

c. Photoinduzierte Reaktionen

Si-H-funktionelle Siloxane sind prinzipiell geeignet für Umsetzungen unter oxidativer Addition an Metallfragmente. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß Ferrio-siloxane mit γ -ständiger Si-H-Funktion nach Bestrahlung mit UV-Licht nach CO-Eliminierung intramolekulare oxidative Additionsreaktionen eingehen, wobei cyclische Ferrio-siloxane resultieren^[1e,g,12]. Intermolekulare oxidative Addition der Si-H-Funktion an koordinativ ungesättigte Metallfragmente ermöglichen den Aufbau Siloxan-verbrückter Zweikernkomplexe^[1e,12].

Die Bestrahlung des Ferriomethyl-disiloxans **3a** in C_6D_6 in einem verschlossenen NMR-Röhrchen resultiert nach einer Bestrahlungsdauer von insgesamt 3.5 h in der Bildung eines Gemischs des Ferrio-disiloxans $Cp(OC)_2Fe-SiMe_2-O-SiMe_3$ (**7**)² sowie des Bis-silyl-eisen(IV)-komplexes $Cp(OC)(H)Fe-(SiMe_2OSiMe_3)_2$ (**8**) im Verhältnis von ca. 70:30, zusammen mit dem dimeren Eisenkomplex $[Cp(OC)_2Fe]_2$ [Gl. (5)].



Die Identifizierung des Bis-silyl-eisen(IV)-komplexes **8** erfolgt durch spektroskopischen Vergleich mit der verwandten Verbindung $Cp(OC)(H)Fe-(SiMe_2OSiMe_2H)_2$ ^[12]. So erhält man für **8** im ¹H-NMR-Spektrum die Fe-H-Resonanz bei -13.73 ppm mit den entsprechenden ²⁹Si-Satellitensignalen [²J(HFeSi) = 17.4 Hz] sowie das Cp-Signal bei 4.25 ppm. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum finden sich die Signale für das α - und das γ -Si-Atom bei 47.18 und 5.02 ppm.

Verfolgt man die Belichtungsreaktion ¹H-NMR-spektroskopisch, so beobachtet man schon nach 10 min. neben den Signalen für das Edukt **3a** Resonanzen, die den Verbindungen **7** und **8** entsprechen. Weiterhin findet sich ein Signalsatz, der anhand der Verschiebungswerte dem cyclischen Ferriomethyl-siloxan

² Das Ferrio-disiloxan **7** wurde erstmals von W. Ries durch Umsetzung von $Cp(OC)_2Fe-SiMe_2OH$ mit Me_3SiCl dargestellt, jedoch nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert^[1j].

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**9**) zugeordnet werden kann, das bereits im Abschnitt 1.a. bei der Umlagerung von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}$ (**3c**) postuliert wurde. So erhält man im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dublett-Signale bei -0.05 und -0.27 ppm mit $^3J(\text{HCFeH})$ -Kopplungskonstanten von 3.6 bzw. 1.8 Hz, die den diastereotopen CH_2 -Protonen zugeordnet werden können. Die Fe-H-Resonanz erscheint bei -13.63 ppm und zeigt ^{29}Si -Satellitensignale mit der typischen $^2J(\text{HFeSi})$ -Kopplung von 16.8 Hz. Weiterhin erhält man im ^{29}Si -NMR-Spektrum zwei Signale bei 45.41 bzw. 11.93 ppm, die charakteristisch für eine Eisen(IV)-silyl- bzw. Ferriomethyl-silyl-gruppierung sind. Nach einer Bestrahlungsdauer von 3.5 h ist der Signalsatz für **9** im ^1H -NMR-Spektrum vollständig verschwunden.

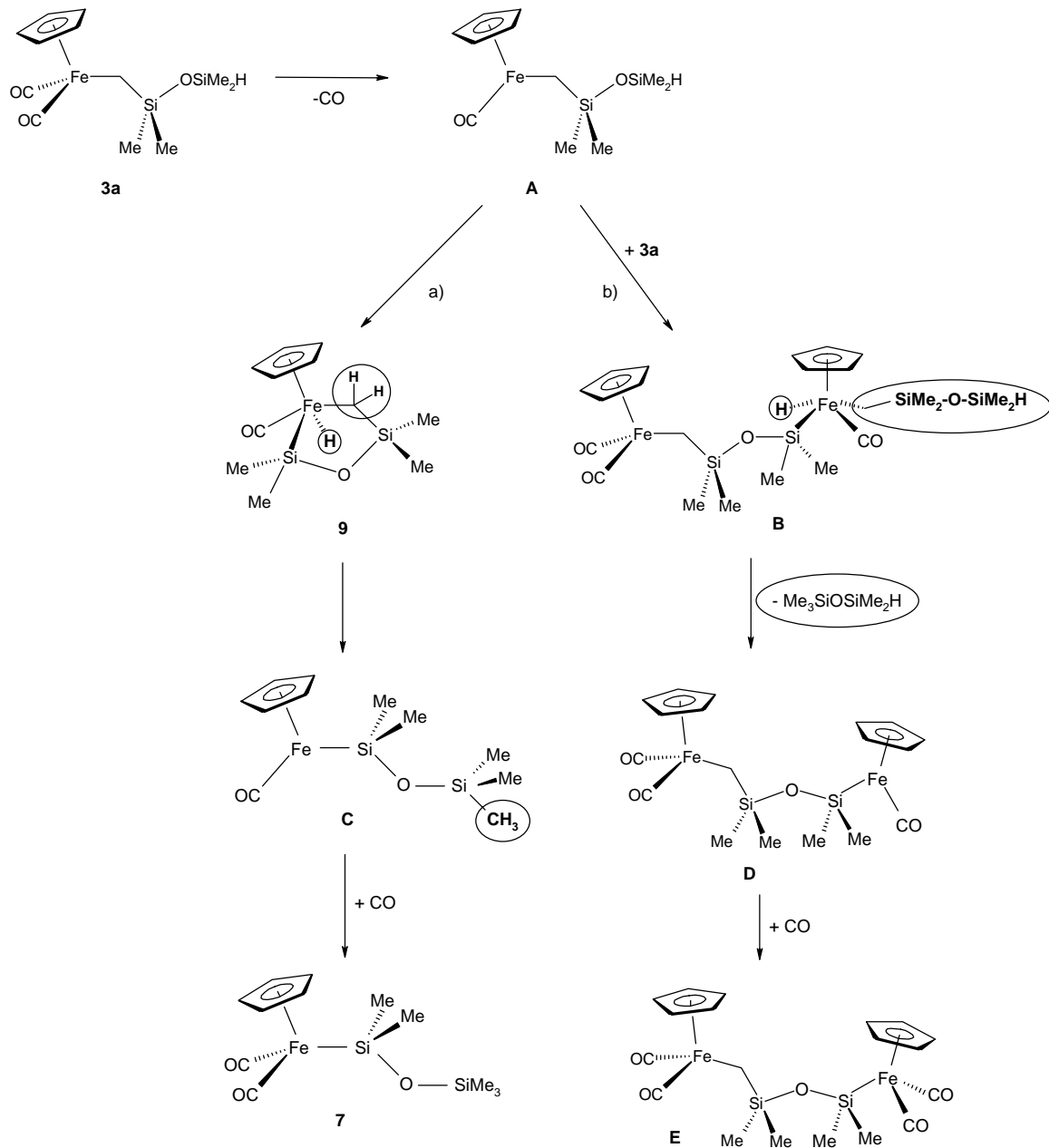
Wird die Reaktion in einem offenen System durchgeführt (N_2 -Kolben mit aufgesetztem Blasenzähler), so erhält man nach einer Belichtungsdauer von 2 h, abgesehen von dem dimeren Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ wiederum ein Produktgemisch aus **7** (16 %), **8** (45 %) und **9** (38 %). Da aber in diesem Falle CO aus der Reaktionsmischung entweicht, ist die Bildung der Eisen(IV)-Komplexe **8** und **9** begünstigt.

Für die Photoreaktion von **3a** erscheint folgender Mechanismus plausibel (Schema 2): Im einleitenden Schritt erfolgt CO-Eliminierung unter Bildung der 16 VE-Spezies **A**, die sich anschließend durch oxidative Addition einer Si-H-Einheit entweder auf intramolekularem (Schema 2a) oder intermolekularem Wege (Schema 2b) stabilisiert.

Bei der intramolekularen Variante wird zunächst der auch NMR-spektroskopisch erfassbare, fünfgliedrige Cyclus **9** generiert. Dieser wandelt sich durch eine reduktive Eliminierung der Fe-H- und der Fe- CH_2 -Gruppe in die 16 VE-Verbindung **C** um, die nach Anlagerung von freiem CO das Ferrio-siloxan **7** ergibt.

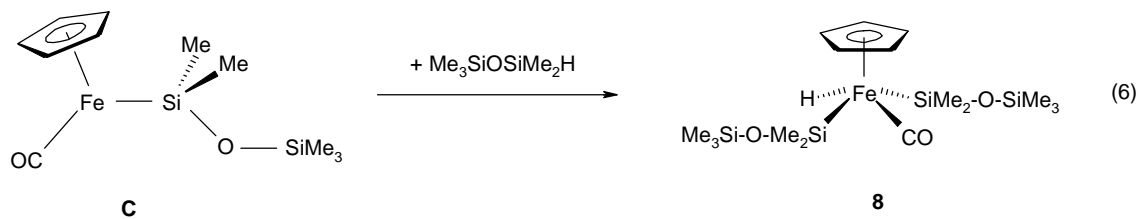
Bei intermolekularer oxidativer Addition addiert sich **3a** an **A** unter Ausbildung der zweikernigen Eisenverbindung **B**. Reduktive Eliminierung von Pentamethyldisiloxan $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ liefert **D**, das sich durch Koordination von CO zu **E** absättigt.

Die auf diesem Reaktionspfad postulierten Verbindungen **B**, **D** und **E** können nicht nachgewiesen werden. Es werden aber bei der Bestrahlungsreaktion noch zahlreiche Nebenprodukte in teilweise geringen Mengen gebildet, die möglicherweise diesen Verbindungen zuzuordnen sind. Es ist weiterhin denkbar, dass der dimere Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ aus dem Zerfall von **B**, **D** und **E** resultiert.

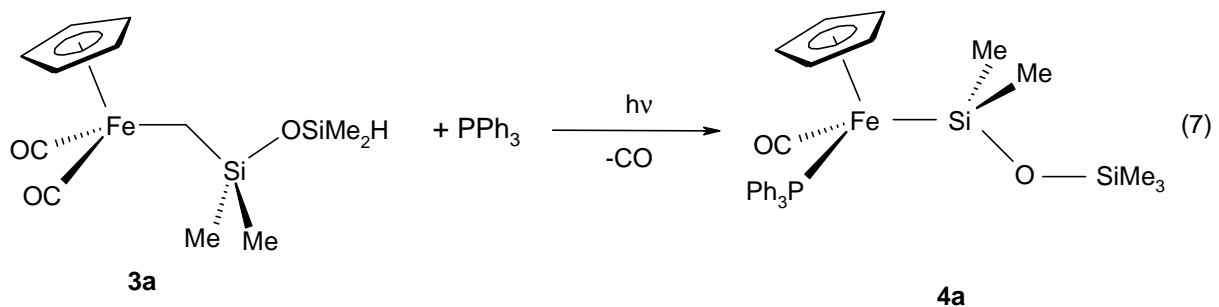


Schema 2

Einen möglichen Beweis für diese Reaktionsfolge stellt die Bildung der Eisen(IV)-Verbindung **8** dar, die durch oxidative Addition des nach b) gebildeten Pentamethyldisiloxans an die 16 VE-Spezies **C** entstanden sein dürfte [Gl. (6)].



Führt man die Bestrahlung von **3a** in Anwesenheit von einem Äquivalent Triphenylphosphan in Benzol durch, so erhält man nach einer Belichtungszeit von 3 h das phosphan-substituierte Ferrio-disiloxan **4a**, das als gelb-oranger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 64 °C in einer Ausbeute von 69 % isoliert werden kann [Gl. (7)].



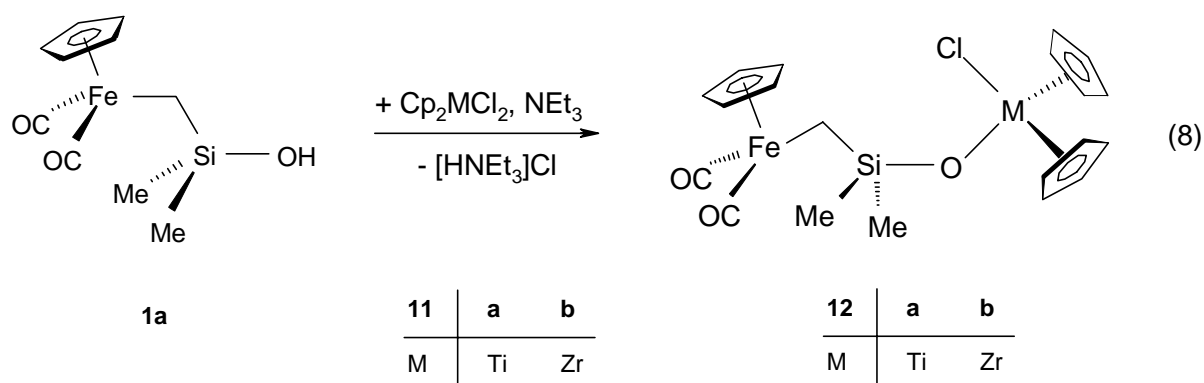
Das Ferrio-disiloxan **4a** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Pentan gut, in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder in etherischen Lösungsmitteln wie Diethylether und THF sehr gut löslich und kann unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur über mehrere Monate hinweg unzersetzt gelagert werden.

In einem weiteren Bestrahlungsexperiment wurde versucht, durch Belichtung von **3a** mit dem Eisenmethyl-Komplex Cp(OC)₂Fe-Me (**10**) ein mehrkerniges Ferrio-siloxan vom Typ **E** (Schema 2b) gezielt aufzubauen. Hierbei resultiert nach 11 h ein komplexes Produktgemisch, in dem lediglich das Edukt **10** sowie die dimere Eisenverbindung [Cp(OC)₂Fe]₂ identifiziert werden können. Weiterhin erhält man im ¹H-NMR-Spektrum mehrere Signale im Bereich der Fe-H-Wasserstoffatome zwischen -13.6 und -13.8 ppm, die auf oxidative Additionsreaktionen an das Eisenzentrum von **3a** unter Bildung von Fe(IV)-Verbindungen schließen lassen.

3. Ferriomethyl-substituierte Heterosiloxane der 4. Gruppe

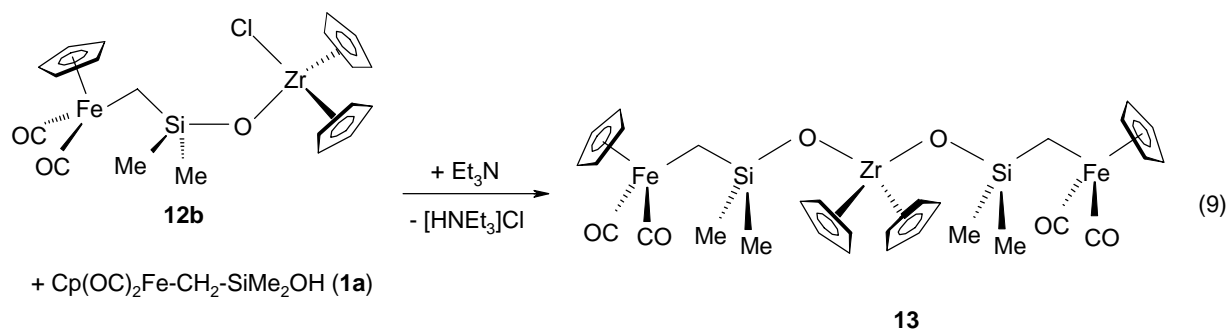
Die Si-OH-Funktion der Ferriomethyl-silanole **1a,b** sollte geeignet sein, gezielt mehrkernige Heterosiloxane der Metalle der 4. Gruppe aufzubauen.

Umsetzung von **1a** mit Titanocen- bzw. Zirkonocendichlorid (**11a,b**) in Toluol in Anwesenheit von Triethylamin führt nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zur Bildung der Heterosiloxane **12a,b** in guten Ausbeuten von 86 % bzw. 64 % [Gl. (8)].



Im Falle des Titanvertreterers **12a** läuft die Reaktion bei einer 1:1-Stöchiometrie einheitlich ab, d.h. es kommt nicht zur Beanspruchung der zweiten Ti-Cl-Funktion, während mit Cp_2ZrCl_2 (**11b**) selbst bei einer 1:2-Stöchiometrie neben **12b** das dreikernige Heterosiloxan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{O}]_2\text{ZrCp}_2$ (**13**) zu einem Anteil von etwa 15 % gebildet wird. Dies belegt eine recht hohe Reaktivität der verbleibenden Zr-Cl-Funktion in **12b**, das durch zweimalige fraktionierende Tieftemperaturkristallisation bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aus *n*-Pentan in reiner Form erhältlich ist. Die dreikernige Verbindung **13** verbleibt hierbei in Lösung.

13 kann gezielt und in nahezu quantitativer Ausbeute durch äquimolare Umsetzung von **12b** und **1a** in Et_2O nach einer Reaktionsdauer von 68 h erhalten werden [Gl. (9)].



Der Titanvertreter **12a** fällt als orangefarbenes, die Zirkonvertreter **12b** und **13** als gelbe Kristallpulver mit Schmelzpunkten von 60 (**12a**), 48 (**12b**) bzw. 77 °C (**13**) an, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Pentan nur mäßig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol sowie in etherischen Lösungsmitteln wie Et₂O und THF gut löslich sind. Die chlorfunktionellen Vertreter **12a,b** können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden, zeigen jedoch bei Raumtemperatur nach mehreren Wochen partielle Zersetzung, erkennbar an einer dunklen Verfärbung. Die dreikernige Verbindung **13** liegt dagegen auch nach mehreren Monaten noch unverändert vor.

II. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution der Ferriomethyl-siloxane und -heterosiloxane **3a-e**, **12a,b** und **13** sowie der Ferriosiloxane **4a,b** und **7-9** folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

Die C_5H_5 -Resonanzen der Ferriomethyl-siloxane und -heterosiloxane **3a-e**, **12a,b** und **13** sowie der Ferriosiloxane **4a,b** und **7-9** finden sich im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in einem Bereich von 4.34 bis 4.07 ppm, wobei die Signale der phosphan-substituierten Vertreter **3c,d** und **4a,b** jeweils in ein Dublett mit $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstanten von 1.1 bis 1.5 Hz aufgespalten sind.

Die zugehörigen $^{13}\text{C-NMR-Resonanzen}$ der Cp-Kohlenstoffatome erscheinen in einem engen Bereich zwischen 85.10 und 83.47 ppm, die Verschiebungswerte der Carbonyl-Kohlenstoffatome liegen zwischen 219.78 und 213.26 ppm.

Die Signale der Ti- bzw. Zr-gebundenen Cp-Protonen von **12a,b** und **13** erscheinen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in dem für Titanocen- bzw. Zirkonocenkomplexe charakteristischen Bereich zwischen 6.12 und 5.97 ppm, die der korrespondierenden Ringkohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ zwischen 117.00 und 112.45 ppm.

Besonders signifikant ist die chemische Verschiebung der CH_2 -Protonen der Ferriomethyl-siloxane und -heterosiloxane **3a,b,e**, **12a,b** und **13** im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$, die durch den Einfluß der elektropositiven Eisen- und Siliciumfragmente bei vergleichsweise hohem Feld zwischen -0.20 und -0.37 ppm zu finden ist. Im Falle der phosphansubstituierten Ferriomethyl-siloxane **3c,d** erhält man jeweils zwei Signale für die diastereotopen CH_2 -Protonen bei $-0.02/-1.00$ (**3c**) bzw. $-0.01/-0.98$ (**3d**) ppm. Diese zeigen wiederum jeweils unterschiedliche $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstanten aufgrund der Karplus-Beziehung^[13] (siehe Kapitel A, Spektroskopische Befunde). So erhält man bei **3c** für das Signal bei tieferem Feld eine Aufspaltung zu einem Dublett von Dubletts mit einer $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstante von 2.5 Hz und einer $^2J(\text{HCH})$ -Kopplungskonstante von 12.3 Hz. Im Falle des Signals bei höherem Feld besitzen die beiden Kopplungskonstanten nahezu den gleichen Wert, wodurch ein Pseudo-Triplett-Signal resultiert. Für das Ferriomethyl-siloxan **3d**, das in Form von 2 Diastereomeren vorliegt, können die

Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden, es werden jeweils Multiplettsignale erhalten.

Die analoge Hochfeldverschiebung der CH₂-Gruppierung von **3a-e**, **12a,b** und **13** beobachtet man auch im ¹³C-NMR-Spektrum mit Signalen zwischen -21.18 und -23.05 ppm.

Besondere Aussagekraft bezüglich der elektronischen Verhältnisse kommt den ²⁹Si-NMR-Resonanzen zu. Hier findet man für das β-ständige Siliciumatom der Ferriomethyl-substituierten Vertreter **3a-c,e**, **12a,b** und **13** Resonanzen zwischen 21.91 und 12.84 ppm. Im Vergleich zu den jeweiligen Ferriomethyl-silanolen **1a,b** sind die Signale, mit Ausnahme des Titanio-siloxans **12a**, das nahezu die identische chemische Verschiebung wie das Ferriomethylsilanol Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**1a**) aufweist [21.91 (**12a**) vs. 21.77 (**1a**) ppm], jeweils zu höherem Feld verschoben. Beim Übergang von den Ferriomethyl-silanolen **1a,b** zu den Ferriomethyl-siloxanen **3a-e** beobachtet man den typischen Hochfeldshift von 6 bis 9 ppm. Auffällig sind die unterschiedlichen Resonanzen der Zirkonvertreter **12b** und **13**. Obwohl beide nahezu identische Substitutionsmuster an den Siliciumatomen besitzen, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen um ca. 4 ppm [18.03 (**12b**) vs. 14.21 (**13**) ppm]. Dies kann zum einen auf den elektronischen Einfluß des Zirkon-gebundenen Chloratoms bei **12b** zurückgeführt werden, zum anderen auf sterische Effekte aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Ansprüche des Chlor- (**12b**) bzw. Siloxyliganden (**13**).

Im Falle der Ferrio-siloxane **4a,b** sowie **7** und **8** beobachtet man für das Eisen-gebundene Siliciumatom jeweils den typischen Tieffeldshift mit chemischen Verschiebungen zwischen 60.53 und 47.18 ppm, wobei die Signale für die phosphan-substituierten Vertreter **4a,b** durch die Kopplung mit dem Eisengebundenen Phosphoratom jeweils in ein Dublett aufgespalten sind [²J(SiFeP) = 35.6 Hz (**4a**)]. Für die γ-ständigen Siliciumatome der OSiMe₃-Gruppe von **4a,b** sowie **7** und **8** zeigt sich kein Einfluss des Metallfragments mehr und man erhält das Signal zwischen 5.44 und 2.69 ppm.

In den ³¹P-NMR-Spektren erhält man für die Ferriomethyl-substituierten Verbindungen **3c,d** Signale zwischen 83.82 und 83.74 ppm, während die der Ferrio-siloxane **4a,b** mit direkter Fe-Si-Bindung signifikant zu höherem Feld verschoben sind und zwischen 80.93 und 78.13 ppm erscheinen. Dabei werden für **3d** und **4b**,

die jeweils als Diastereomerenmische vorliegen, zwei Signale detektiert. Während man bei **3d**, das Stereozentren in 1,5-Position besitzt, zwei direkt beieinander liegende Signale bei 83.76 und 83.74 ppm erhält, beobachtet man für **4b** mit den Stereozentren in 1,2-Position zwei weiter voneinander getrennte Signale bei 80.00 und 78.13 ppm.

In den IR-Spektren erhält man für die dicarbonyl-substituierten Vertreter **3a,b,e**, **12a,b** und **13** jeweils zwei CO-Banden, wobei die asymmetrische CO-Valenzschwingung zwischen 2007 und 2000 cm^{-1} , die symmetrische CO-Valenzschwingung zwischen 1966 und 1946 cm^{-1} beobachtet wird. Im Falle der triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **3c,d** bzw. **4a,b** erhält man nur eine CO-Bande, die nahezu invariant zwischen 1916 und 1915 cm^{-1} erscheint. Für die Eisen(IV)-Verbindung **8** resultiert ebenfalls nur eine CO-Bande bei 1947 cm^{-1} .

Die chemischen Verschiebungen der Silicium-gebundenen Wasserstoffatome von **3a-d** finden sich im **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** zwischen 5.55 und 5.06 ppm mit $^1J(\text{SiH})$ -Kopplungskonstanten von 211.5 bis 199.8 Hz. Sie zeigen somit keinen signifikanten Metalleinfluß mehr. Dies bestätigt sich auch in den **IR-Spektren**, in denen die Si-H-Schwingung als schwache Bande zwischen 2119 und 2118 cm^{-1} erscheint.

III. Spektroskopische Daten

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂-O-SiMe₂H (**3a**)

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.06 [sept, ³J(HSiCH) = 2.4 Hz, ¹J(HSi) = 202.0 Hz, 1H, HSi], 4.19 (s, 5H, H₅C₅), 0.29 [s, 6H, (H₃C)₂SiCH₂], 0.22 [d, ³J(HCSiH) = 2.4 Hz, 6H, (H₃C)₂SiH], -0.37 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.85 (s, CO), 84.84 (s, C₅H₅), 3.43 [s, (CH₃)₂SiCH₂], 1.17 [s, (CH₃)₂SiH], -22.96 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 15.90 [s, Si(CH₃)₂CH₂], -7.95 ppm [s, Si(CH₃)₂H]. - **IR** (*n*-Pentan): ν(SiH) = 2116 cm⁻¹; ν(CO) = 2007 (s), 1966 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂-O-Si(Me)(*p*-Tol)H (**3b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.63 [d, ³J(HCCH) = 7.4 Hz, 2H, H₄C₆], 7.08 [d, ³J(HCCH) = 7.4 Hz, 2H, H₄C₆], 5.47 [q, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, ¹J(HSi) = 206.4 Hz, 1H, HSi], 4.16 (s, 5H, H₅C₅), 2.10 (s, 3H, H₃CC₆H₄), 0.47 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 3H, H₃CSiH], 0.31 [s, 6H, (H₃C)₂SiCH₂], -0.35 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.81 (s, CO), 139.80 (s, C-1 von C₆H₄), 134.96 (s, C-4 von C₆H₄), 134.02 (C-2, C-6 von C₆H₄), 129.05 (C-3, C-5 von C₆H₄), 84.78 (s, C₅H₅), 21.49 (s, CH₃C₆H₄), 3.46 [s, (CH₃)₂SiCH₂], 0.05 (s, CH₃SiH), -23.05 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 17.01 (m, SiMe₂), -14.62 ppm [dsext, ¹J(SiH) = 206.4 Hz, ²J(SiCH) = 6.4 Hz, SiH]. - **IR** (*n*-Pentan): ν(SiH) = 2119 cm⁻¹; ν(CO) = 2002 (s/vs), 1960 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-Si(Me)₂-O-SiMe₂H (**3c**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.53 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 6.99 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 5.16 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, ¹J(HSi) = 199.8 Hz, 1H, HSi], 4.22 [d,

$^3J(\text{HCFeP}) = 1.1 \text{ Hz}$, 5H, H_5C_5], 0.45 (s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{CSiCH}_2$), 0.37 (s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{CSiCH}_2$), 0.27 [d, $^3J(\text{HCSiH}) = 2.8 \text{ Hz}$, 6H, $(\underline{\text{H}}_3\text{C})_2\text{SiH}$], -0.02 [dd, $^2J(\text{HCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCFeP}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2C], -1.00 ppm [t, $^3J(\text{HCFeP}) \approx ^2J(\text{HCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2C]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 83.82 \text{ ppm}$. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 17.51$ [d, $^3J(\text{SiCFeP}) = 3.4 \text{ Hz}$, SiCH_2], -9.18 ppm (s, SiH). - IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{SiH}) = 2118 \text{ (w, br) cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1916 \text{ (vs) cm}^{-1}$.

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_2\text{-O-Si}(\text{Me})(\textit{p}\text{-Tol})\text{H}$ (**3d**)¹:

^1H -NMR (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.70 - 6.98$ [m, 38H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P} + (\text{H}_4\text{C}_6)\text{Si}$], 5.55, 5.50 (2m, 2H, HSi), 4.22, 4.18 [2d, $^3J(\text{HCFeP}) = 1.1 \text{ Hz}$, 10H, H_5C_5], 2.11, 2.08 (2s, 6H, $\underline{\text{H}}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 0.51, 0.46, 0.29, 0.27 (4s, 12H, $\underline{\text{H}}_3\text{CSiCH}_2$), 0.39, 0.38 [2d, $^3J(\text{HCSiH}) = 2.8 \text{ Hz}$, 6H, H_3CSiH], -0.01 (2m, 2H, H_2C), -0.98 ppm (2m, 2H, H_2C). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 83.76, 83.74 \text{ ppm}$. - ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -13.49 \text{ ppm}$ [m, $^1J(\text{SiH}) = 211.5 \text{ Hz}$, SiH]². - IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{SiH}) = 2119 \text{ (w, br,) cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1916 \text{ (vs) cm}^{-1}$.

$[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2]_2\text{O}$ (**3e**)

^1H -NMR (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.24$ (s, 10H, H_5C_5), 0.36 (s, 12H, H_3C), -0.25 ppm (s, 4H, H_2C). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 217.96$ (s, CO), 84.87 (s, C_5H_5), 4.01 (s, CH_3), -22.35 ppm (s, CH_2). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 12.84$ (s) ppm. - IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2003$ (s), 1961 (vs) cm^{-1} .

¹ **3d** liegt in Form von Diastereomeren vor, deren Signale in den Spektren nicht aufgetrennt werden können und zusammen aufgeführt sind

² Das Signal für das β -ständige Siliciumatom kann nicht detektiert werden

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂-O-SiMe₃ (**4a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.65 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 7.02 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 4.16 [d, ³J(HCFeP) = 1.3 Hz, 5H, H₅C₅], 0.52 (s, 3H, H₃CSiFe), 0.24 (s, 3H, H₃CSiFe), 0.23 ppm [s, 9H, (H₃C)₃Si]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 219.78 [d, ²J(CFeP) = 25.9 Hz, CO], 139.25 [d, ¹J(CP) = 40.7 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.82 [d, ²J(CCP) = 9.7 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 129.37 [s, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P]³, 83.93 (s, C₅H₅), 12.50 (s, CH₃SiFe), 10.58 (s, CH₃SiFe), 2.63 ppm [s, (CH₃)₃Si]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 80.93 ppm. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 60.53 [d, ²J(SiFeP) = 35.6 Hz, SiFe], 2.69 ppm (s, SiMe₃). - **IR** (*n*-Pentan): ν(CO) = 1915 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(*p*-Tol)-O-SiMe₃ (**4b**)⁴:

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.64 – 6.98 [m, 38H, (H₅C₆)₃P + (H₄C₆)Si], 4.20, 4.07 [2d, ³J(HCFeP) = 1.5 Hz, 10H, H₅C₅], 2.23, 2.21 (2s, 6H, H₃CC₆H₄), 0.55, 0.41 (2s, 6H, H₃CSiFe), 0.29, 0.14 ppm [2s, 18H, (H₃C)₃Si]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 80.00, 78.13 ppm. - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 52.23, 51.60 [2 m, Si(Me)(*p*-Tol)], 4.65, 3.90 ppm [2 dec, ²J(SiCH) = 6.7 Hz, SiMe₃]. - **IR** (*n*-Pentan): ν(CO) = 1916 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-SiMe₂-O-SiMe₃ (**7**)

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.10 (s, 5H, H₅C₅), 0.62 (s, 6H, H₃CSiFe), 0.19 ppm [s, 9H, (H₃C)₃Si]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 215.65 (s,

³ Das Signal von C-4 kann aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden

⁴ **4b** liegt in Form von Diastereomeren vor, deren Signale in den Spektren nicht aufgetrennt werden können und zusammen aufgeführt sind

CO), 83.47 (s, C₅H₅), 11.33 (s, CH₃SiFe), 2.12 ppm [s, (CH₃)₃Si]. - ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 55.50 (s, SiFe), 5.44 ppm (s, SiMe₃).

Cp(OC)(H)Fe-(SiMe₂OSiMe₃)₂ (**8**)

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.25 (s, 5H, H₅C₅), 0.68 (s, 6H, H₃CSiFe), 0.63 (s, 6H, H₃CSiFe), 0.18 [s, 18H, (H₃C)₃Si], -13.73 ppm [s, ²J(HFeSi) = 17.4 Hz, 1H, HFe]. - ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 213.26 (s, CO), 83.93 (s, C₅H₅), 13.17 (s, CH₃SiFe), 12.94 (s, CH₃SiFe), 2.25 ppm [s, (CH₃)₃Si]. - ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 47.18 (s, SiFe), 5.02 ppm (s, SiMe₃). - IR (*n*-Pentan): ν(CO) = 1947 cm⁻¹.

Cp(OC)(H)Fe-CH₂-SiMe₂OSiMe₂ (**9**)

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.34 (s, 5H, H₅C₅), 0.71 (s, 3H, H₃CSiFe), 0.70 (s, 3H, H₃CSiFe), 0.36 (s, 3H, H₃CSiCH₂), 0.35 (s, 3H, H₃CSiCH₂), -0.05 [d, ³J(HCF₂H) = 3.6 Hz, 1H, H₂C], -0.27 [d, ³J(HCF₂H) = 1.8 Hz, 1H, H₂C], -13.63 ppm [s, ²J(HFeSi) = 16.8 Hz, 1H, HFe]. - ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.96 (s, CO), 84.86 (s, C₅H₅Fe), 14.25 (s, CH₃SiFe), 13.51 (s, CH₃SiFe), 4.04 (s, CH₃SiCH₂), 3.93 (s, CH₃SiCH₂), -22.41 ppm (s, CH₂). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 45.41 (s, SiFe), 11.93 ppm (s, SiCH₂). - IR (*n*-Pentan): ν(CO) = 1960 cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂-O-Ti(Cl)Cp₂ (**12a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.97 [s, 10H, (H₅C₅)₂Ti], 4.25 [s, 5H, (H₅C₅)Fe], 0.31 (s, 6H, H₃C), -0.22 ppm (s, 2H, H₂C). - ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.23 (s, CO), 117.00 [s, (C₅H₅)₂Ti], 85.10 (s, C₅H₅Fe), 3.51 (s, CH₃), -22.52 ppm (s, CH₂). - ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 21.91 ppm (s). - IR (THF): ν(CO) = 2003 (s), 1946 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂-O-Zr(Cl)Cp₂ (**12b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.01 [s, 10H, (H₅C₅)₂Zr], 4.27 [s, 5H, (H₅C₅)Fe], 0.27 (s, 6H, H₃C), -0.31 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.17 (s, CO), 113.94 [s, (C₅H₅)₂Zr], 85.01 (s, C₅H₅Fe), 3.76 (s, CH₃), -22.60 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 18.03 ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan): ν(CO) = 2000 (s), 1956 (vs) cm⁻¹.

[Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)₂-O]₂-ZrCp₂ (**13**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 6.12 [s, 10H, (H₅C₅)₂Zr], 4.27 [s, 10H, (H₅C₅)Fe], 0.32 (s, 12H, H₃C), -0.20 ppm (s, 4H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.19 (s, CO), 112.45 [s, (C₅H₅)₂Zr], 84.93 (s, C₅H₅Fe), 4.08 (s, CH₃), -21.18 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 14.21 ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan): ν(CO) = 2001 (s), 1958 (vs) cm⁻¹.

IV. Röntgenstrukturanalysen

$Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2O-Zr(R)Cp_2$ [$R = Cl$ (**12b**), $OSiMe_2CH_2Fe(CO)_2Cp$ (**13**)]

Von den Ferriomethyl-siloxy-zirkonkomplexen **12b** und **13** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei 0 °C für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden.

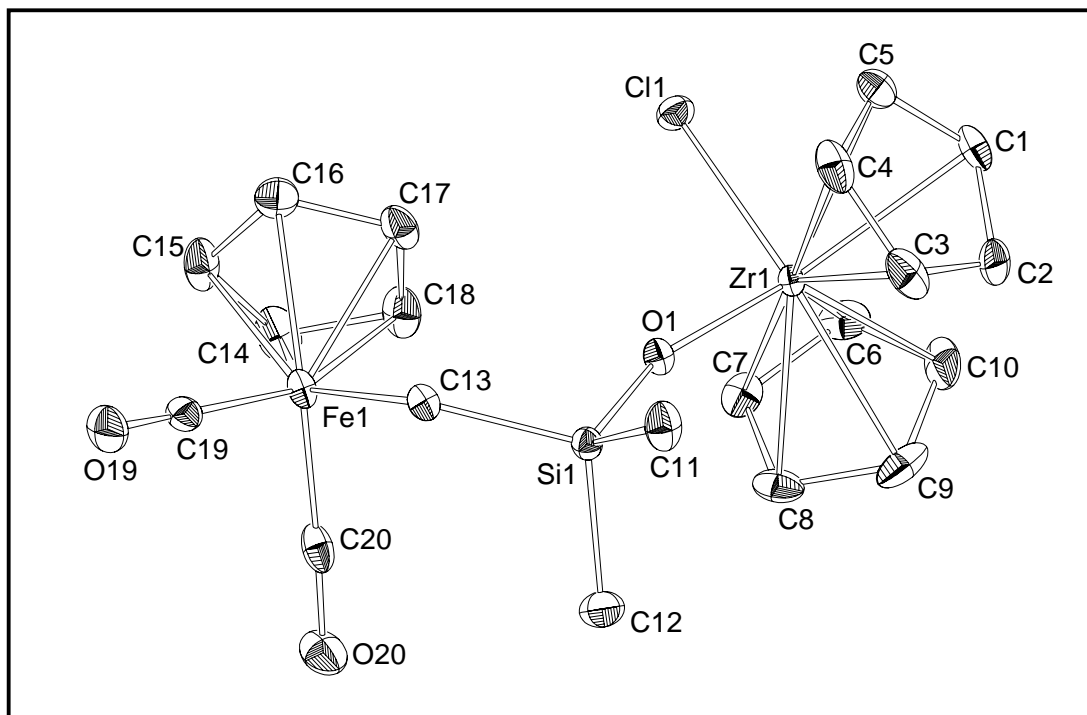


Abb. 1: ORTEP-Plot von $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2O-Zr(Cl)Cp_2$ (**12b**)

Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Zr(1)-O(1) 1.9621(10), Zr(1)-Cl(1) 2.4747(4), Zr(1)-Z(Cp1) 2.232(2), Zr(1)-Z(Cp2) 2.233(2), O(1)-Si(1) 1.6490(11), Si(1)-C(13) 1.8581(15), Fe(1)-C(13) 2.0783(15), Fe(1)-Z(cp) 1.727(2); O(1)-Zr(1)-Cl(1) 99.29(3), Z(Cp1)-Zr(1)-Z(Cp2) 127.3(1), Si(1)-O(1)-Zr(1) 160.61(7), O(1)-Si(1)-C(13) 114.36(6), C(13)-Si(1)-C(11) 106.48(7), Si(1)-C(13)-Fe(1) 122.01(7), C(19)-Fe(1)-C(20) 92.47(7), C(19)-Fe(1)-C(13) 87.36(6), C(20)-Fe(1)-C(13) 90.61(7); Cl(1)-Zr(1)-O(1)-Si(1) -167.49(19), Zr(1)-O(1)-Si(1)-C(13) 166.45(18), O(1)-Si(1)-C(13)-Fe(1) 52.89(10), Si(1)-C(13)-Fe(1)-C(19) 157.58(10), Si(1)-C(13)-Fe(1)-C(20) 65.14(10).

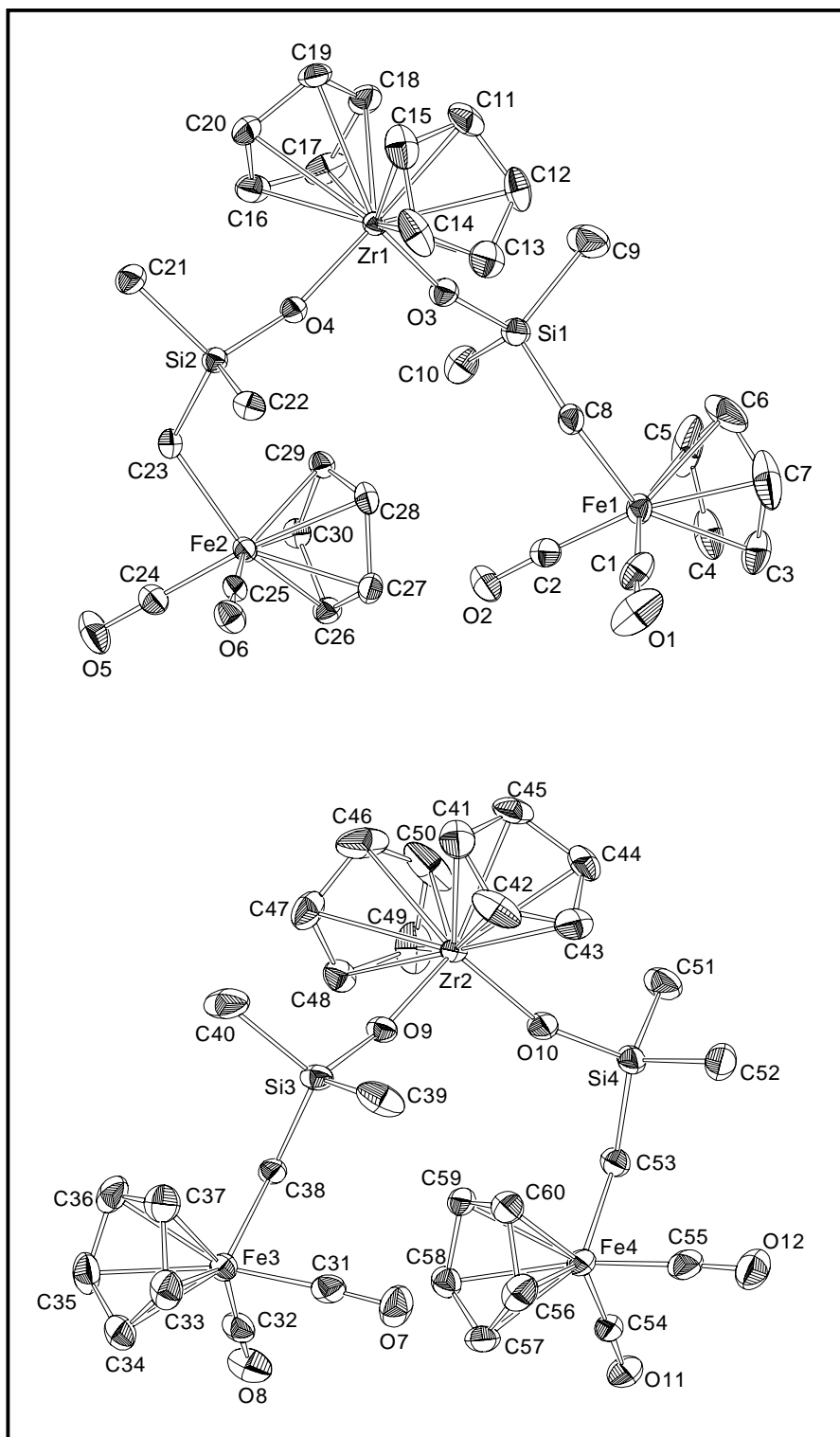


Abb. 2: ORTEP-Plot der zwei kristallographisch unterschiedlichen Moleküle von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2\text{-ZrCp}_2$ (**13**)

Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Zr1-O3 1.9545(13), Zr1-O4 1.9707(13), Zr2-O9 1.9677(12), Zr2-O10 1.9724(14), Si1-O3 1.6441(14), Si2-O4 1.6361(14), O9-Si3 1.6377(13), O10-Si4 1.6350(15), C8-Si1 1.852(2), C23-Si2 1.848(2), C38-Si3 1.854(2), C53-Si4 1.856(2), Fe1-C8 2.085(2), Fe2-C23 2.0893(19), Fe3-C38 2.0968(18), Fe4-C53 2.083(2); Cp(Z)-Zr1-Cp(Z) 127.06, Cp(Z)-Zr2-Cp(Z) 126.70, O3-Zr1-O4 100.90(5), O9-Zr2-O10 100.89(6), Zr1-O3-Si1 167.50(9), Zr1-O4-Si2 165.33(8), Zr2-O10-Si4 161.69(9), Zr2-O9-Si3 167.84(9), O3-Si1-C9 106.30(9), C10-Si1-C8 114.99(10), O4-Si2-C23 112.70(8), C22-Si2-C21 106.80(11), O10-Si4-C53 112.20(9), C52-Si4-C51 107.77(14), C52-Si4-C53 112.18(12), O9-Si3-C39 106.93(10), C39-Si3-C38 113.94(11), Fe1-C8-Si1 119.47(11), Fe2-C23-Si2 118.43(10), Fe4-C53-Si4 118.58(11), Si3-C38-Fe3 119.06(10); Zr1-O3-Si1-C8 109.5(4), Zr1-O4-Si2-C23 139.3(3), Zr2-O9-Si3-C38 154.6(4), Zr2-O10-Si4-C53 -153.7(3), O3-Zr1-O4-Si2 -172.3(3), O4-Zr1-O3-Si1 -167.9(4), O9-Zr2-O10-Si4 -166.0(3), O10-Zr2-O9-Si3 155.1(4), Fe1-C8-Si1-O3 161.11(10); Fe2-C23-Si2-O4 65.60(12), Fe3-C38-Si3-O9 158.99(10), Fe4-C53-Si4-O10 -62.28(14).

In den Hetero-siloxanen **12b** und **13** ist das Zirkoniumatom jeweils verzerrt tetraedrisch von vier Liganden umgeben, wobei der grössere Raumbedarf der beiden Cyclopentadienylgruppen einen im Vergleich zum Idealwert vergrößerten Winkel von 127.3° (**12b**) bzw. 127.06/126.70° (**13**) bedingt, der aber im Bereich anderer Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV)-verbindungen liegt^[14]. Dies hat zur Folge, dass der Winkel zwischen den beiden übrigen Liganden [Cl/OSiR₃ (**12b**) bzw. OSiR₃/OSiR₃ (**13**)] auf 99.29(3)° (**12b**) bzw. 100.90(5)/100.89(6)° (**13**) verkleinert ist. *Lauher und Hoffman* konnten durch EHMO-Berechnungen an gewinkelten Metallocenkomplexen zeigen, daß für d⁰-Komplexe des Typs Cp₂MX₂, zu dem auch **12b** und **13** gehören, X-M-X-Winkel zwischen 94-97° typisch sind^[15]. Dieser Winkel vergrößert sich, wenn X, wie im Falle von **12b** und **13**, einen grossen sperrigen Ligand oder eine Oxo-Brücke darstellt.

Die Zr-O-Bindungsabstände sind mit 1.9621(10) Å (**12b**) bzw. 1.9545(13) - 1.9724(14) Å (**13**) gegenüber der Summe der Kovalenzradien von Zirkonium und

Sauerstoff (2.26 Å)^[16] verkürzt. Sie liegen damit im Bereich der in Zirkonocen-alkoxykomplexen, z.B. Cp₂Zr(O-*t*Bu)Ru(CO)₂Cp (1.91 Å)^[17] oder in den Oxo-verbrückten Zirkonocenkomplexen [Cp₂ZrR]₂O (R = Cl^[18a], Me^[18b], SPh^[18c]) und [Cp₂ZrO]₃^[18d] (1.94 – 1.96 Å) gefundenen Abstände, die als „echte“ Zr=O-Doppelbindungen gedeutet werden. Dies steht auch im Einklang mit den recht großen Zr-O-Si-Bindungswinkeln von 160.61(7)° (**12b**) bzw. 161.69(9) - 167.84(9)° (**13**), die ebenfalls auf signifikante d_π(Zr)-p_π(O)-Bindungsanteile schliessen lassen, wie sie typischerweise von R₃SiO-Liganden mit elektronenarmen Metallzentren ausgebildet werden. Die Zr-Cl-Bindungslänge in **12b** ist mit 2.4747(4) Å nur geringfügig länger als in Cp₂ZrCl₂^[19] (2.44 Å) und entspricht nahezu der Summe der Kovalenzradien von Zirkonium und Chlor (2.44 Å)^[16]. Die Bindungsabstände und -winkel um das Zirkoniumatom sind damit insgesamt vergleichbar mit denen der verwandten Zirkonocen-siloxykomplexe Cp₂Zr(Cl)OSiPh₃^[7] und [Cp₂Zr(μ-OSiPh₂O)]₂^[20].

Die Si-O-Bindungsabstände liegen mit 1.6490(11) Å (**12b**) bzw. 1.6350(15) - 1.6441(14) Å (**13**) im normalen Bereich anderer Organo- oder Metallfragment-substituierter Siloxane und sind im Vergleich zum Edukt **1a** [1.6599(13)/1.6558(13) Å] nur geringfügig verkürzt. Die Hypothese, daß eine Verkürzung des Zr-O-Abstandes mit einer Verlängerung des Si-O-Abstandes, und umgekehrt, einhergehen sollte^[7], wird im Falle von **12b** und **13** nicht bestätigt, wie ein Vergleich mit der Verbindung Cp₂Zr(Cl)OSiPh₃^[7] belegt. Anscheinend spielen hierbei auch die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Komplexperipherie um das Zr-O-Si-Grundgerüst eine wesentliche Rolle.

Wie erwartet, ist das Eisenatom in allen Fällen pseudo-oktaedrisch umgeben. Entsprechend finden sich die Ligand-Eisen-Ligand-Winkel zwischen 92.47(7)° und 87.36(6)° (**12b**) bzw. 94.66(9)° und 84.00(9)° (**13**). Auch die Fe-C-Si-Winkel liegen mit 122.01(7)° (**12b**) bzw. 119.47(11)° - 118.43(10)° (**13**) im Bereich bekannter Strukturen mit einer Fe-CH₂-Si-Einheit^[21]. Das Siliciumatom besitzt in allen Fällen nahezu ideale tetraedrische Umgebung.

In der asymmetrischen Einheit von **13** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die sich in der Konformation des Molekülgerüsts Zr(OSiCFe)₂ unterscheiden.

Im einen Fall handelt es sich um ein nahezu C_s-symmetrisches Molekül mit einer Spiegelebene, die Zr₂ beinhaltet und den durch die beiden Ferriomethyl-

siloxyliganden und Zr2 aufgebauten Winkel halbiert. Es resultiert eine sesselartige Struktur des Molekülgrundgerüsts $\text{Zr}(\text{OSiCFe})_2$ (Abb. 3 links). Das Zr-Atom steht jeweils in einer angenäherten *anti*-Position zur CH_2Fe -Einheit [Zr2-O9-Si3-C38 $154.6(4)^\circ$; Zr2-O10-Si4-C53 $-153.7(3)^\circ$] und ist zwischen den beiden Si-Methylgruppen positioniert [Zr2-O9-Si3-C40 $34.4(4)^\circ$; Zr2-O10-Si4-C51 $-35.0(3)^\circ$; Zr2-O9-Si3-C39 $-81.6(4)^\circ$; Zr2-O10-Si4-C52 $81.6(4)^\circ$].

Das andere Konformer weist als Folge der Verdrillung der beiden Ferriomethylfragmente eine twistartige Struktur auf, die bezüglich des Molekülgrundgerüsts $\text{Zr}(\text{OSiCFe})_2$ annähernd C_2 -Symmetrie besitzt (Abb. 3 rechts). Hier nimmt das Zr-Atom einen Dihedralwinkel von etwa 110 bzw. 140° zum Ferriomethyl-Fragment ein [Zr1-O3-Si1-C8 $109.5(4)^\circ$; Zr1-O4-Si2-C23 $139.3(3)^\circ$] und steht annähernd ekliptisch zu jeweils einer Si-Methylgruppe [Zr1-O3-Si1-C9 $-10.8(4)^\circ$; Zr1-O4-Si2-C21 $18.9(4)^\circ$]. Im Vergleich zur Sesselform sind die Silylfragmente somit um etwa 45 bzw. 60° verdreht. Grund für diese konformativen Unterschiede sind vermutlich Packungseffekte im Kristall.

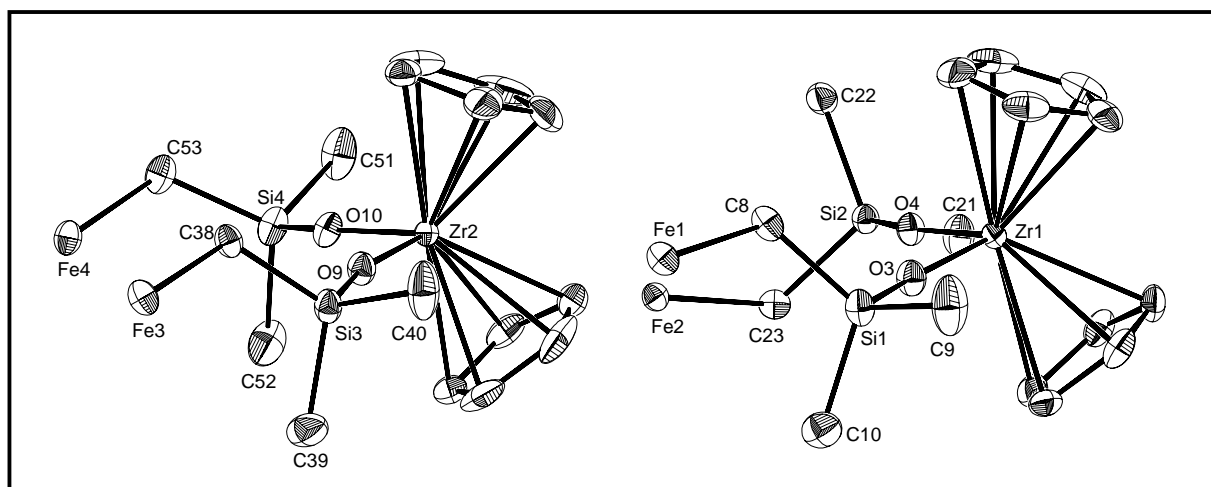


Abb. 3. Blick auf das Molekülgrundgerüst von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2-\text{ZrCp}_2$ (**13**); Sesselstruktur (links), Twist-Struktur (rechts)

Anzumerken ist, daß sowohl in **12b** als auch in **13** das Si-Atom immer zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden am Zirkon liegt und von den Atomen C11, Zr1, O1 und Si1 [C11-Zr1-O1-Si1 $-167.49(19)^\circ$ (**12b**)] bzw. von Si4, O10, Zr2, O9, Si3 und Si2, O4, Zr1, O3, Si1 [Si4-O10-Zr2-O9 $-166.0(3)^\circ$ / Si3-O9-Zr2-O10 $155.1(4)^\circ$] (Sessel-

13); Si2-O4-Zr1-O3 -172.3(3)°/Si1-O3-Zr1-O4 -167.9(4)° (Twist-**13**)] jeweils nahezu eine Ebene gebildet wird. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten entlang den Fe-CH₂-Bindungen, so liegt in allen Fällen der Cp-Ligand am Eisenatom *gauche* zur Silyleinheit, wie man es auch im Ferriomethyl-silanol **1a** findet.

Die Moleküle von **12b** sind untereinander durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einem ZrCp-gebundenen Wasserstoffatom und des Zirkon-gebundenen Chloratoms verknüpft mit einem C(Cp)⋯Cl-Abstand von 3.5342(16) Å (Abb. 5).

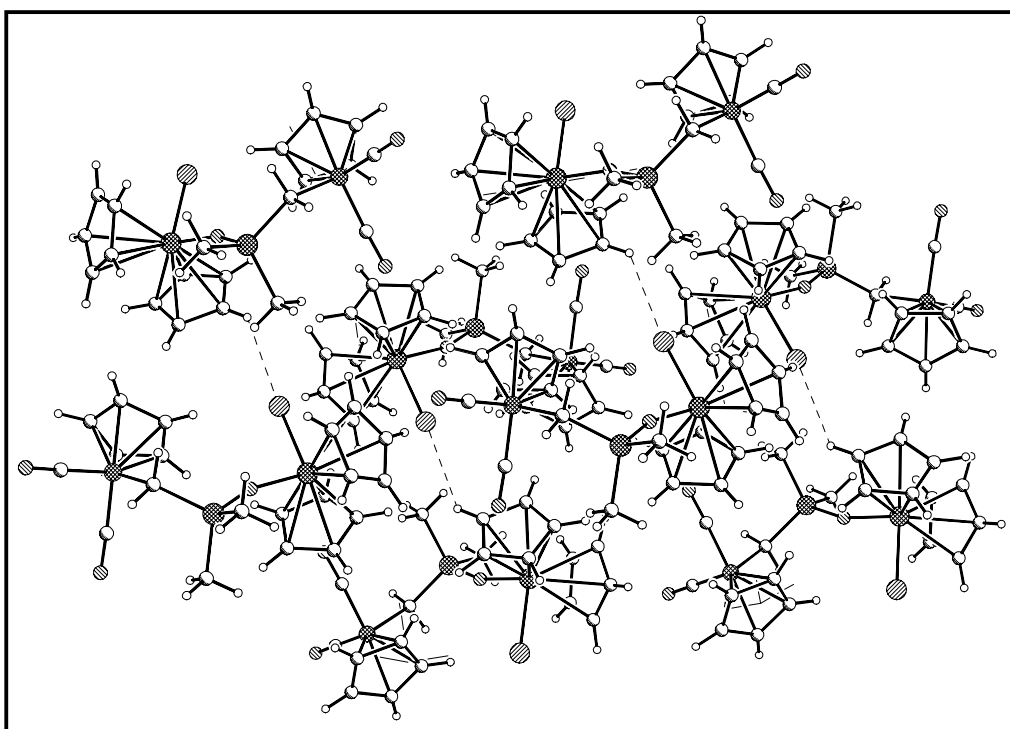


Abb. 5: Verknüpfung der Moleküle von **12b** über CpH⋯Cl(Zr)-Wechselwirkungen

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H - und ^{13}C -NMR: JEOL Lambda 300 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). - ^{29}Si -NMR: Jeol Lambda 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Ausgangsmaterialien: $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$ ^[22], $(p\text{-Tol})(\text{Me})(\text{H})\text{SiCl}$ ^[23], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Me}$ ^[24] und Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}$ ^[25], Zr ^[26]) wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Die Darstellung der Verbindungen $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Cl}$, $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ ($\text{L} = \text{CO}$, PPh_3) wird in Kapitel A der hier vorliegenden Arbeit beschrieben. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$, $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCl}_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Et_3N , Ph_3P und *n*-Butyllithium wurden käuflich erworben. Das eingesetzte Dimethyldioxiran wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Adam des Instituts für Organische Chemie Würzburg zur Verfügung gestellt. Die eingesetzten Chlorsilane wurden unmittelbar vor Reaktionsbeginn bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum von gelöstem Chlorwasserstoff befreit. Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoff destilliert. Das verwendete Wasser wurde im Ultraschallbad bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ entgast und mit Stickstoff gesättigt.

1. *1,1,3,3-Tetramethyl-1-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]-disiloxan*
(**3a**):

Eine Lösung von 866 mg (3.26 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) und 1186 mg (11.5 mmol) Et_3N in 60 ml Diethylether wird tropfenweise mit 694 mg (10.26 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**2a**) versetzt, worauf sofort ein farbloser Niederschlag von $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ ausfällt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird Flüchtigtes i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 40 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach Abtrennen

von Unlöslichem über Celite wird das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **3a** verbleibt. - Ausb. 900 mg (85 %). - Gelbbraunes Öl.

$C_{12}H_{20}FeO_3Si_2$ (324.30)

Ber. C 44.44, H 6.21

Gef. C 44.09, H 6.21

2. *1,1,3-Trimethyl-1-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]-3-p-tolyl-disiloxan (3b):*

Analog zu 2. aus 296 mg (1.11 mmol) $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**1a**), 189 mg (1.11 mmol) (*p*-Tol)(Me)(H)SiCl (**2b**) und 219 mg (2.16 mmol) Et_3N in 40 ml Diethylether und einer Reaktionsdauer von 24 h. Nach Aufarbeitung und 6 h Trocknen im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) verbleibt **3b**. – Ausb. 338 mg (76%). - Braunes Öl.

$C_{18}H_{24}FeO_3Si_2$ (400.41)

Ber. C 53.99, H 6.04

Gef. C 54.00, H 5.97

3. *1,1,3,3-Tetramethyl-1-[[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl]-disiloxan (3c):*

Analog zu 2. aus 142 mg (0.28 mmol) $Cp(OC)(Ph_3P)Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**1b**), 52 mg (0.55 mmol) $Me_2Si(H)Cl$ (**2a**) und 73 mg (0.72 mmol) Et_3N in 20 ml Et_2O nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur. Der Rückstand wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und unlösliche Bestandteile über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 3 ml eingengt und bei -78 °C gelagert. Dabei bildet sich ein grünlich gefärbter Feststoff [überwiegend $Cp(OC)(Ph_3P)Fe-H$], der abgetrennt wird. Die überstehende Lösung wird auf ein Volumen von 1 ml eingedampft und nochmals bei -78 °C gelagert. Dabei friert **3c** als orangefarbener Feststoff aus, der beim Auftauen auf Raumtemperatur wieder schmilzt und noch mit mehreren anderen Nebenprodukten verunreinigt ist. Der Versuch einer Isolierung von **3c** durch fraktionierende Tieftemperaturkristallisation bei -20 °C sowie durch Säulenchromatographie (Säule 20 x 1

cm, Al₂O₃ Aktivitätsstufe I, Petrolether 30-50/Toluol 1:1) bleibt ohne Erfolg. – Orange-braunes Öl.

C₂₉H₃₅FeO₂PSi₂ (558.58)

Ber. C 62.36, H 6.31

4. *1,1,3-Trimethyl-1-[[carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl]-3-p-tolyl-disiloxan (3d):*

Analog zu 2. aus 240 mg (0.48 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂OH (**1b**), 82 mg (0.48 mmol) Me(*p*-Tol)Si(H)Cl (**2b**) und 51 mg (0.50 mmol) Et₃N in 60 ml Et₂O nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur. Der Rückstand wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und unlösliche Bestandteile über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf 3 ml eingeeengt und **3d** bei –80 °C als orange-brauner Feststoff ausgefroren, der beim Auftauen auf Raumtemperatur wieder schmilzt. **3d** ist noch mit mehreren anderen Nebenprodukten verunreinigt, die weder durch fraktionierende Tieftemperaturkristallisation bei –20 bzw. –80 °C noch durch Säulenchromatographie (Säule 20 x 1 cm, Al₂O₃ Aktivitätsstufe I, Petrolether 30-50/Toluol 1:1) abgetrennt werden können. – Orange-braunes Öl.

C₃₅H₃₉FeO₂PSi₂ (634.69)

Ber. C 66.24, H 6.19

5. *Umsetzung von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂OH (1b) mit Me(Ph)SiCl₂ (2c)*

Eine Lösung von 103 mg (0.21 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂OH (**1b**) und 365 mg (3.60 mmol) Et₃N in 20 ml Et₂O wird mit 40 mg (0.21 mmol) Ph(Me)SiCl₂ (**2c**) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 5 ml *n*-Pentan versetzt und bei –30 °C gelagert, wobei ein braun-schwarzer Feststoff ausfriert. Es wird abfiltriert und der Feststoff i. Vak. getrocknet. Dieser zersetzt sich auch unter Stickstoffatmosphäre und verfärbt sich nach etwa 15 min. grün. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, wobei ein orange-rotes Öl verbleibt, das sich jedoch ebenfalls

nach etwa 30 min. bei Raumtemperatur grünlich verfärbt. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum der eingedampften Lösung ergibt ein Signal bei 83.44 ppm, das möglicherweise dem phosphan-substituierten Ferriomethyl-siloxan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ zuzuordnen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich jedoch nur stark verbreiterte Signale.

6. *1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}-disiloxan (3e):*

Eine Lösung von 108 mg (0.41 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) und 365 mg (3.60 mmol) Et_3N in 20 ml Diethylether wird mit einer Lösung von 154 mg (0.54 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**2d**) in 20 ml Diethylether versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird Flüchtigtes i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 15 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach Abtrennen von Unlöslichem über Celite wird das Filtrat i. Vak. auf 3 ml eingeeengt und **3e** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Festes **3e** schmilzt beim Auftauen auf Raumtemperatur. - Ausb. 163 mg (77 %). - Gelbbraunes Öl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ (514.29)

Ber. C 46.71, H 5.09

Gef. C 45.87, H 5.32

7. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1b**) mit $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**2e**)*

Eine Lösung von 33 mg (0.07 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1b**) und 58 mg (0.57 mmol) Et_3N in 10 ml Et_2O wird mit einer Lösung von 41 mg (0.08 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**2e**) in 10 ml Et_2O versetzt und 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei ein roter, öligler Rückstand verbleibt. Dieser wird mit 1 ml Toluol und 14 ml *n*-Pentan versetzt und 1 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich ein roter, wachartiger Feststoff bildet, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. ^1H - und ^{31}P -NMR spektroskopisch wird das Ausgangssilanol **1b** identifiziert. Die

überstehende Lösung enthält ebenfalls überwiegend das Ausgangssilanol **1b**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei weitere Signale bei 84.10 und 83.86 ppm detektiert, die möglicherweise auf die Bildung geringer Anteile des Disiloxans $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ zurückzuführen sind. Auf eine weitere Aufarbeitung wird jedoch aufgrund der geringen Ausbeute verzichtet.

8. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) mit *n*-Butyllithium

a) im Überschuß

Eine Lösung von 168 mg (0.63 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) in 35 ml *n*-Pentan wird tropfenweise mit 1.0 ml (1.6 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan umgesetzt. Sofort bei Zugabe verfärbt sich die gelbe Lösung nach dunkelbraun unter Ausbildung eines Feststoffes. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, viermal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 138 mg eines grauen, pyrophoren Pulvers, das in einem Gemisch aus 10 ml Et_2O und 10 ml THF gelöst und mit 87 mg (0.92 mmol) ClSiMe_2H (**2a**) versetzt wird. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird alles Flüchtige i. Vak. abgezogen, der Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten Extrakte i. Vak. eingedampft. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums wird ein sehr komplexes Produktgemisch identifiziert. Auf eine weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

b) mit einem Äquivalent

Eine Lösung von 244 mg (0.92 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) in 40 ml *n*-Pentan wird tropfenweise bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.57 ml (0.91 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan umgesetzt. Nach 50 min Rühren bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wird auf Raumtemperatur auftauen lassen, der entstandene, ockerfarbene Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird mittels ^{29}Si -, ^{13}C - sowie ^6Li -Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht und als $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{O}]\text{Li}$ (**5**), zusammen mit weiteren

Nebenprodukten unbekannter Zusammensetzung, identifiziert. – Ausb. 193 mg (77 %). – Ockerfarbener Feststoff.

$C_{10}H_{13}FeLiO_3Si$ (272.09)

Ber. C 44.14, H 4.82

Eine Lösung des unter b) erhaltenen Feststoffs in 40 ml Et_2O wird mit 188 mg (1.99 mmol) $ClSiMe_2H$ (**2a**) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird 1H -NMR-spektroskopisch als komplexes Produktgemisch identifiziert, in dem das Disiloxan **3a** durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe eindeutig nachgewiesen werden kann. Auf eine weitere Aufreinigung des Gemischs wird verzichtet.

9. Umsetzung von $Cp(OC)_2-CH_2-SiMe_2-O-SiMe_2H$ (**3a**) mit Dimethyldioxiran

a) bei $-78\text{ }^\circ C$

Eine Lösung von 175 mg (0.54 mmol) $Cp(OC)_2-CH_2-SiMe_2-O-SiMe_2H$ (**3a**) in 15 ml Aceton wird bei $-78\text{ }^\circ C$ mit 9.2 ml (0.06 M in Aceton, 0.55 mmol) Dimethyldioxiran versetzt und 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und das resultierende braune Öl 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Es enthält im Wesentlichen nur das unumgesetzte Edukt **3a**.

b) bei höherer Temperatur

Eine Lösung von 212 mg (0.65 mmol) $Cp(OC)_2-CH_2-SiMe_2-O-SiMe_2H$ (**3a**) in 20 ml Aceton wird bei $-78\text{ }^\circ C$ mit 11.3 ml (0.06 M in Aceton, 0.55 mmol) Dimethyldioxiran versetzt und 1.5 h bei dieser Temperatur, dann 2.5 h bei $-30\text{ }^\circ C$ und weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Es wird alles Flüchtige i. Vak. abgezogen und das resultierende braune Öl 1H - sowie ^{29}Si -NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei wird ein komplexes Produktgemisch identifiziert, in dem das Tetrasiloxan $[Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-OSiMe_2]_2O$ (**6**) anhand der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 13.94 und

–13.77 ppm nachgewiesen werden kann. Der Versuch einer Abtrennung von den zahlreichen weiteren Nebenprodukten durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan bei –78 °C resultiert in der Bildung eines braunen, öligen Feststoffs, der jedoch noch eine ähnliche Menge an Nebenprodukten enthält.

10. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und H_2O

Eine Lösung von 264 mg (0.81 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) und 730 mg (7.21 mmol) Et_3N in 20 ml Diethylether wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung aus 116 mg (0.34 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 10 ml Diethylether versetzt und unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemperatur 16 h (IR-Kontrolle) gerührt. Nach dem vollständigen Verschwinden der Si-H-Bande von **3a** werden 100 mg (55.5 mmol) Wasser hinzugegeben, weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens i. Vak. entfernt. Der resultierende schwarze Feststoff wird in 40 ml Petrolether aufgenommen, unlösliche Bestandteile über Na_2SO_4 abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhält man vermutlich aufgrund des Vorliegens größerer Mengen an unumgesetztem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nur stark verbreiterte Banden, so dass keine nähere Angabe über die entstandenen Produkte gemacht werden kann. Eine weitere Aufreinigung des Produktgemischs durch Extraktion aus *n*-Pentan und nachfolgender Tieftemperaturkristallisation bei –78 °C bleibt ohne Erfolg.

11. Bestrahlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit UV-Licht

a) im NMR-Rohr

In einem NMR-Probenröhrchen wird eine Lösung von 50 mg (0.15 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 0.6 ml C_6D_6 mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt und die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach 3.5 h wird die Bestrahlung abgebrochen, die Reaktionsmischung in einen Schlenk-Kolben überführt und i. Vak. eingedampft. Der rot-braune Rückstand wird mit 5 ml *n*-Pentan versetzt und unlösliche Bestandteile (hauptsächlich $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$) über

Celite abfiltriert. Das Filtrat wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei weiteres $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ ausfriert und abgetrennt wird. Die verbleibende Lösung wird i. Vak. eingedampft und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Gemisch aus $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OSiMe}_3$ (**7**) und $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_2$ (**8**) im Verhältnis von etwa 70:30 bestimmt. Eine weitere Auftrennung dieses Gemischs durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan bei -20 bzw. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt ohne Erfolg.

b) Im N_2 -Kolben mit aufgesetztem Blasenähler

Eine Lösung von 225 mg (0.69 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 60 ml Benzol wird 2 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit *n*-Pentan (je 4 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden 2 d bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei das Zersetzungsprodukt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ auskristallisiert und abgetrennt werden kann. Die überstehende Lösung wird auf ein Volumen von 3 ml eingeeengt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei weiteres $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ ausfällt und abgetrennt wird. Die verbleibende Lösung wird auf 1 ml eingeeengt und ein weiteres Mal bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren, wobei sich ein hellbrauner Feststoff bildet, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. Laut NMR-spektroskopischer Kontrolle besteht dieser aus einem Gemisch aus $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)_2$ (**8**), $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**9**) sowie $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OSiMe}_3$ (**7**) im Verhältnis von etwa 45:38:16, ermittelt durch Integration der Cp-Signale. Der Versuch einer weiteren Auftrennung dieses Gemischs durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt ohne Erfolg.

12. *1-[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]-1,1,3,3,3-pentamethyl-disiloxan (4a)*

Eine Lösung von 262 mg (0.81 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 20 ml Benzol wird mit 218 mg (0.83 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 3 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan versetzt. Unlösliche Bestandteile

werden über Celite abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf 5 ml eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als Gemisch aus mehreren Produkten identifiziert. Die überstehende Lösung wird auf 2 ml eingengt und **4a** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren, abgetrennt und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 312 mg (69 %). - Gelb-oranger Feststoff. - Schmp. $64\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PSi}_2$ (558.58)

Ber. C 62.36, H 6.31

Gef. C 62.61, H 6.65

13. Bestrahlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Me}$ (**10**)

Eine Lösung von 489 mg (1.49 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 40 ml Benzol wird mit 300 mg (1.56 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Me}$ (**10**) versetzt und 11 h mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Es wird von Unlöslichem (hauptsächlich das Zersetzungsprodukt $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$) abfiltriert und das Filtrat bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei weiteres $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ sowie unumgesetztes Edukt **10** ausfrieren. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und über Nacht bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird isoliert und i. Vak. getrocknet. Dieser besteht aus einem komplexen Produktgemisch, deren Komponenten nicht weiter aufgetrennt werden können.

14. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{Ti}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (**12a**)

Eine Lösung von 110 mg (0.41 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) und 50 mg (0.49 mmol) Et_3N in 80 ml Toluol wird mit 99 mg (0.49 mmol) Cp_2TiCl_2 (**11a**) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird über Celite abfiltriert und die Reaktionslösung i. Vak. eingedampft. Der verbleibende orange-braune Feststoff wird fünfmal mit *n*-Pentan (je 10 ml) extrahiert, die vereinigten Extrakte i. Vak. auf ein Volumen von 8 ml eingengt und **12a** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 187 mg (86 %). - Gelb-oranges Kristallpulver. - Schmp. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClFeO}_3\text{SiTi}$ (478.70)

Ber. C 50.18, H 4.84

Gef. C 49.28, H 4.96

15. $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-O-Zr(Cl)Cp_2$ (**12b**)

Analog zu 14. aus 321 mg (1.21 mmol) $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2OH$ (**1a**), 605 mg (2.07 mmol) Cp_2ZrCl_2 (**11b**) und 292 mg (2.88 mmol) Et_3N in 60 ml Toluol und 24 h Rühren bei Raumtemperatur. Die vereinigten Pentan-Extrakte werden auf 20 ml eingeeengt und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Der resultierende, gelbe Feststoff wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als **12b** identifiziert, das noch mit geringen Mengen der dreikernigen Verbindung $[Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-O]_2-ZrCp_2$ (**13**) verunreinigt ist. Dieses Gemisch wird in 35 ml *n*-Pentan gelöst und ein weiteres Mal bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren, worauf **12b** in reiner Form auskristallisiert. - Ausb. 404 mg (64 %). - Gelbes, mikrokristallines Kristallpulver. - Schmp. $48\text{ }^\circ\text{C}$.

 $C_{20}H_{23}ClFeO_3SiZr$ (522.02)

Ber. C 46.02, H 4.44

Gef. C 46.15, H 4.63

16. Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2-O-Zr(Cl)Cp_2$ (**12b**)

Geeignete orange-gelbe Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **12b** in *n*-Pentan bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Summenformel $C_{20}H_{23}ClFeO_3SiZr$, Molekulargewicht: 521.99, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2(1)/c$ (Nr. 14), $a = 12.1178(1)$, $b = 11.5202(1)$, $c = 14.8496(1)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.370(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2072.95(3)\text{ \AA}^3$, $D_c = 1.673\text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ ($MoK\alpha$) = 1.407 mm^{-1} , Kristallgröße: $0.50 \times 0.40 \times 0.30\text{ mm}$, Messtemperatur: $123(2)\text{ K}$, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1056$; gemessene Reflexe: 42339 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 3649, Messbereich $2.74^\circ < \Theta < 25.00^\circ$, $GooF = 1.106$, Restelektronendichte = $0.306 / -0.258\text{ e.\AA}^{-3}$, $R_1 = 0.0163$, $wR2 = 0.0423$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer CCDC-xxxxx. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[27] und SHELXL-97^[28]. Code wma56_m

17. $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2-\text{ZrCp}_2$ (**13**)

Eine Lösung von 171 mg (0.33 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (**12b**) und 73 mg (0.72 mmol) Et_3N in 40 ml Et_2O wird mit einer Lösung von 95 mg (0.36 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**1a**) in 10 ml Et_2O versetzt und 68 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat auf ein Volumen von 5 ml eingeeengt, wobei **13** als gelbes Pulver ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und weiteres **13** bei 0 °C ausgefroren. Beide Feststoffe werden vereinigt und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 242 mg (98 %). - Gelbes, mikrokristallines Kristallpulver. - Schmp. 77 °C.

 $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Si}_2\text{Zr}$ (751.71)

Ber. C 47.94, H 4.83

Gef. C 47.50, H 4.81

18. *Kristalldaten zur Strukturbestimmung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2-\text{ZrCp}_2$ (**13**)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **13** in *n*-Pentan bei 0 °C erhalten. Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Si}_2\text{Zr}$, Molekulargewicht: 751.69, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: $a = 13.0206(8)$, $b = 14.0946(8)$, $c = 19.5383(12)$ Å, $\alpha = 82.7700(10)^\circ$, $\beta = 84.9360(10)^\circ$, $\gamma = 66.2950(10)^\circ$, $V = 3254.2(3)$ Å³, $D_c = 1.534$ Mg m⁻³, $Z = 2$, Absorptionskoeffizient μ (MoK α) = 1.307 mm⁻¹, Kristallgröße: $x \times x$ mm, Messtemperatur: 133(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 1536$; gemessene Reflexe: 45888 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 14676, Messbereich $1.05^\circ < \Theta < 28.20^\circ$, GooF = 1.067, Restelektronendichte = 0.770 / -0.494 e.Å⁻³, $R_1 = 0.0$, $wR_2 = 0.0$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer CCDC-xxxxx. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[28] und SHELXL-97^[29]. Code dirk4.

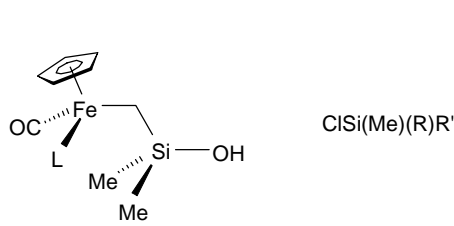
Literatur

- [1] a) W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol. 2* (Eds.: N. Auner, J. Weis) VCH, Weinheim **1996**, S. 575. – b) W. Malisch, M. Neumayer, O. Fey, W. Adam, R. Schuhmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1257. – c) W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Eds.: N. Auner, J. Weis) VCH, Weinheim **1994**, S. 185. – d) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409. – e) J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**. – f) M. Neumayer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1995**. – g) G. Kaupp, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**. – h) B. Pfister, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1992**. – i) H. Käb, *Dissertation*, Universität Würzburg **1991**. – j) W. Ries, *Dissertation*, Universität Würzburg **1981**. – k) C. S. Cundy, M. F. Lappert, C. K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427.
- [2] H. Jehle, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.
- [3] a) F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Boston **1985**. – b) Y. Iwasawa, *Tailored Metal Catalysts*, Reidel, Dordrecht **1986**. – c) P. Panster, S. Wieland in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W.A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 605. – d) J. Cermak, M. Kvicalova, V. Blechta, M. Capka, Z. Bastl, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 77.
- [4] a) H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205. – b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255. – c) H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255. – *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. – d) L. Kloppenburg, J.L. Petersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 7. – e) Y. Mu, W.E. Piers, L.R. Macgillivray, M.J. Zaworotko, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1.

-
- [5] a) G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347. - b) J.C.W. Chien, *Top. Catal.* **1999**, *7*, 23. - c) G.G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 243. - d) C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *47*, 215. - e) W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239. - f) M.C.W. Chan, K. Chin Chew, C.I. Dalby, V.C. Gibson, A. Kohlmann, I.R. Little, W. Reed, *Chem. Commun.* **1998**, 1673. - g) H.G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1703. - h) H.G. Alt, P. Schertl, A. Köppl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *568*, 263. - i) Y.-X. Chen, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2093. - j) G.G. Hlatky, D.J. Upton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8019. - k) S.B. Roscoe, J.M.J. Fréchet, J.F. Walzer, A.J. Dias, *Science* **1998**, *280*, 270. - l) M. Bochmann, G.J. Pindado, S.J. Lancaster, *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1999**, *146*, 179.
- [6] E. Babaian, D.C. Hrnčir, S.G. Bott, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4818.
- [7] D. Wolff von Gudenberg, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1719.
- [8] a) W. Malisch, J. Reising, M. Schneider, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 3 (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **1998**, S. 415. - b) M. Schneider, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1996**.
- [9] a) P. Kalck, R Poilblanc, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **1972**, *274*, 66. - b) J.A. van Doorn, C. Masters, H.C. Volger, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 245. - c) I. Kuksis, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 137.
- [10] R. Goikhman, M. Aizenberg, H.-B. Kraatz, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5865.
- [11] a) W. Malisch, M. Vögler, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 4 (Eds.: N. Auner, J. Weis) Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 442. - b) M. Vögler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**.

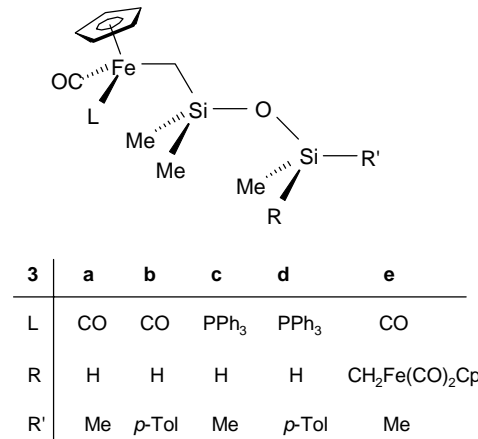
-
- [12] R. Lankat, *Dissertation*, Universität Würzburg **1995**.
- [13] D.G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1983**, 16, 1.
- [14] The chemistry of Organo-zirconium and –hafnium Compounds (D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston), Ellis Horwood Ltd. Publishers, Chichester, U.K. **1986**, Kap. 4.
- [15] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [16] a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1964**. – b) L. Sutton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. 11, 18. The Chemical Society, London **1965**. – c) N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1990**. – d) W.S. Sheldrick, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), John Wiley & Sons Ltd., New York **1989**.
- [17] C.P. Casey, R.F. Jordan, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 665.
- [18] a) J.F. Clarke, M.G.B. Drew, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2267. – b) W.E. Hunter, D.C. Hrnir, R.V. Bynum, R.A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750. – c) J.L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 179. – d) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1767.
- [19] K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Denton, G.V. Rees, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2290.
- [20] E. Samuel, J.F. Harrod, M.J. McGlinchey, C. Cabestaing, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1292.

-
- [21] a) S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5711. – b) K. H. Pannell, T. Kobayashi, F. Cervantes-Lee, Y. Zhang, *Organometallics* **2000**, *19*, 1. – c) Y. Zhang, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8327.
- [22] a) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1951. - b) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 279.
- [23] a) I.A. Shikhiev, R. Yu Gasanova, R.M. Mustafaev, *Azerb. Khim. Zh.* **1969**, *4*, 29. – b) A. Kunai, E. Toyoda, T. Kawakami, M. Ishikawa, *Organometallics* **1992**, *11*, 2899. – c) K.D. Safa, M. Bolourtchian, M.G. Asadi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *149*, 229. – d) K.D. Safa, M.G. Asadi, A. Abri, A. Mohamadpour, H. Kiae, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 222.
- [24] R.B. King, *Organomet. Synth.* Vol. 1, Academic Press, **1965**, S. 151.
- [25] D.M. Adams, B. Raynor, *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, 14. Aufl., Wiley Verlag London, **1965**, S. 105.
- [26] a) J.G. Murry, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1287. – b) G. Wilkinson, J.M. Birmingham, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *92*, 869.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [28] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.

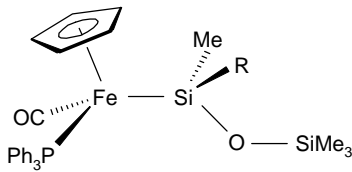


1	a	b
L	CO	PPh ₃

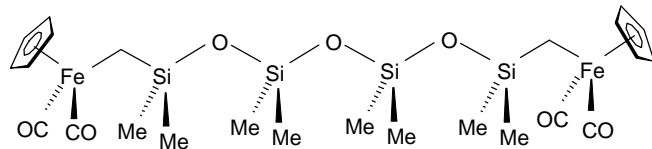
2	a	b	c	d	e
R	H	H	Ph	CH ₂ Fp	CH ₂ PFp
R'	Me	<i>p</i> -Tol	Cl	Me	Me



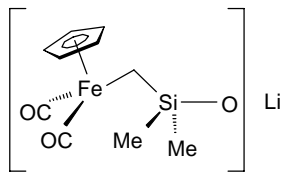
3	a	b	c	d	e
L	CO	CO	PPh ₃	PPh ₃	CO
R	H	H	H	H	CH ₂ Fe(CO) ₂ Cp
R'	Me	<i>p</i> -Tol	Me	<i>p</i> -Tol	Me



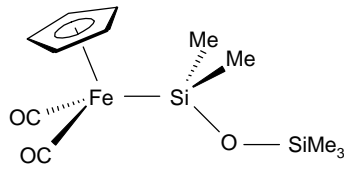
4	a	b
R	Me	<i>p</i> -Tol



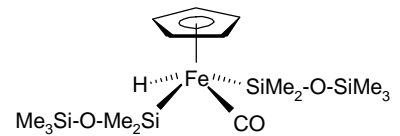
6



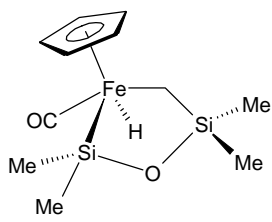
5



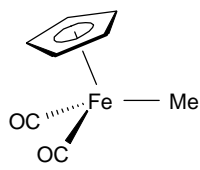
7



8



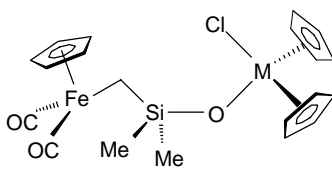
9



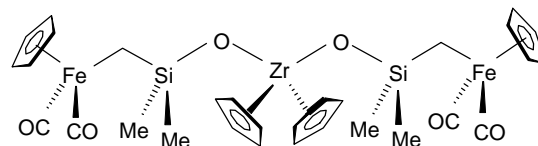
10

Cp_2MCl_2

11	a	b
M	Ti	Zr



12	a	b
M	Ti	Zr



13

Kapitel C

**Ferriomethyl-silandiole und -triole –
Synthese und Cyclisierungsreaktionen
davon abgeleiteter Si-H-funktionaler
Ferriomethyl-tri- und -tetrasiloxane**

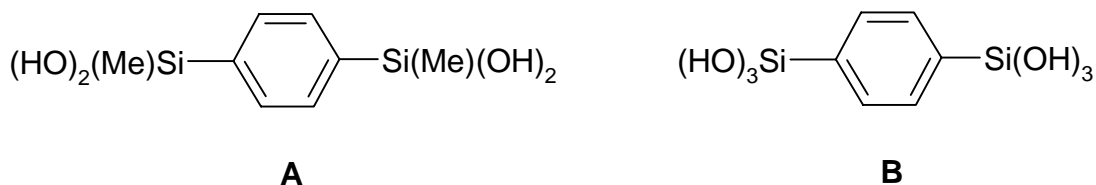
Kenntnisstand und Aufgabenstellung

In der Literatur sind mittlerweile eine Vielzahl an stabilen Organo-silandiolen und -trien beschrieben^[1]. Neben den schon seit längerer Zeit bekannten Vertretern mit Phenyl-, Cyclohexyl- oder *tert*-Butyl-Resten, deren Stabilisierung vorwiegend auf sterische Aspekte zurückzuführen ist, wurden in jüngerer Zeit auch Silandiole und -triole dargestellt, bei denen neben den sterischen auch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Siliciumatom wirksam sind^[1a-c].

So wurden von *Roesky et al.* eine Reihe von Silantrien mit räumlich extrem anspruchsvollen Amino- bzw. Alkoxy substituenten am Silicium synthetisiert^[2], von denen 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃-N(SiMe₂*i*-Pr)-Si(OH)₃ das jüngste Beispiel darstellt^[3].

Weitere aktuelle Beispiele beinhalten das von *Jutzi et al.* erhaltene 9-Methyl-fluoren-9-yl-silantriole, dessen Addukte mit Wasser, Methanol und Ethanol/Wasser strukturell untersucht wurden^[4]. *Lickiss et al.* konnten durch Oxygenierung von (SiMe₂H)₃C-SiH₃ mit sechs Äquivalenten Dimethyldioxiran das Silantriole (SiMe₂OH)₃C-Si(OH)₃ synthetisieren^[5], das als Besonderheit neben der Silantrioleinheit noch drei weitere Si-OH-Gruppen aufweist. *Tessier, Youngs et al.* erhielten das H-funktionelle Silandiol 2,6-Mes₂C₆H₃(H)Si(OH)₂ durch Hydrolyse des entsprechenden dichlorfunktionellen Silans, was den hohen stabilisierenden Einfluß des sperrigen Arylsubstituenten belegt^[6].

Corriu et al. gelang es schliesslich, Bis(dihydroxymethylsilyl)benzol (**A**)^[7a] sowie Bis(trihydroxysilyl)benzol (**B**)^[7b] zu synthetisieren, wobei **B** die erste molekulare Verbindung mit zwei Si(OH)₃-Einheiten darstellt.



Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch Hydrolyse der korrespondierenden methoxyfunktionellen Bis-silylbenzole in Gegenwart von 0.5 %-iger Essigsäure in einem Et₂O/H₂O-Zweiphasensystem. Auch von diesen Verbindungen konnte die

Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bzw. ein Pulverdiffraktogramm bestimmt werden.

Neben der schonenden Darstellung ist für die Isolierung der Silandiole und Silantriole vor allem die Ausbildung starker Netzwerke über Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich, die eine Polykondensation unterdrücken. Die dabei resultierenden Überstrukturen zeigen eine große Vielfalt. So beobachtet man bei Silandiolen u.a. Leiter- und Bandstrukturen, während bei Silantriole u.a. Schicht-, Käfig- und Schachtstrukturen vorherrschen^[1d].

In den vergangenen 10 Jahren konnten ebenfalls eine Reihe Übergangsmetallfragment-substituierter Silandiole und -triole dargestellt werden, die sich als äußerst stabil bezüglich einer Eigenkondensation herausstellten. In diesen Systemen beruht die Stabilisierung überwiegend auf dem elektronendonierenden Einfluß des Übergangsmetallfragments, der die Elektrophilie des Siliciumatoms sowie die Acidität der Silicium-gebundenen OH-Einheiten so stark herabsetzt, dass eine spontane Eigenkondensation unterbunden wird.

Unter Ausnutzung dieses „Metalleffekts“ konnten eine Reihe von Metallo-silandiolen und -triole dargestellt und charakterisiert werden, wobei überwiegend Vertreter aus der Chrom-^[8] und Eisenreihe^[9-11] Beachtung fanden (Abb. 1).

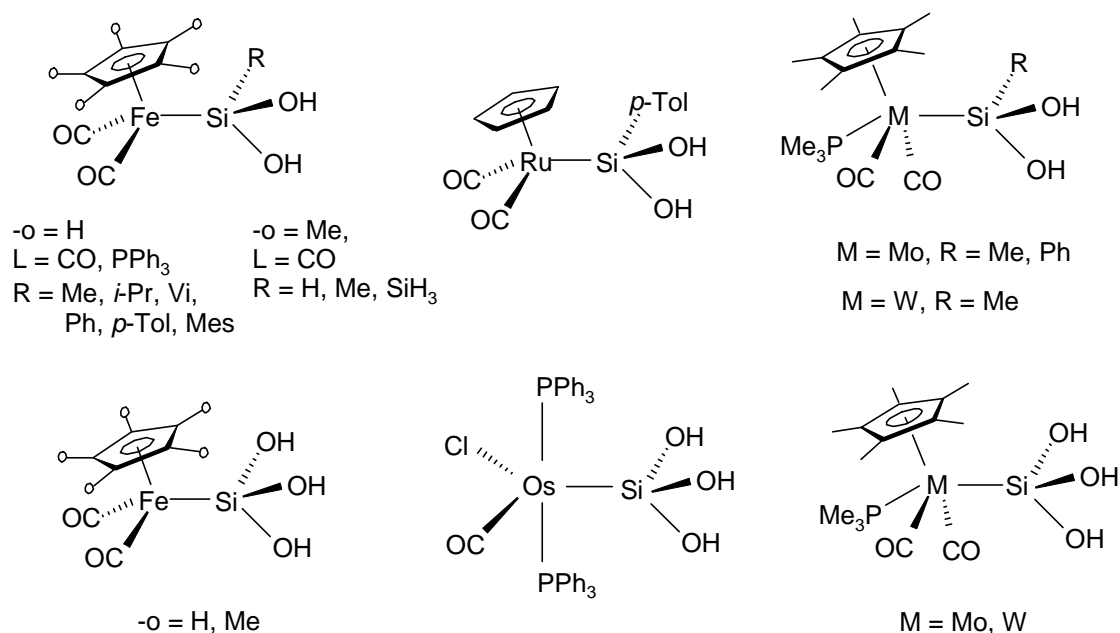
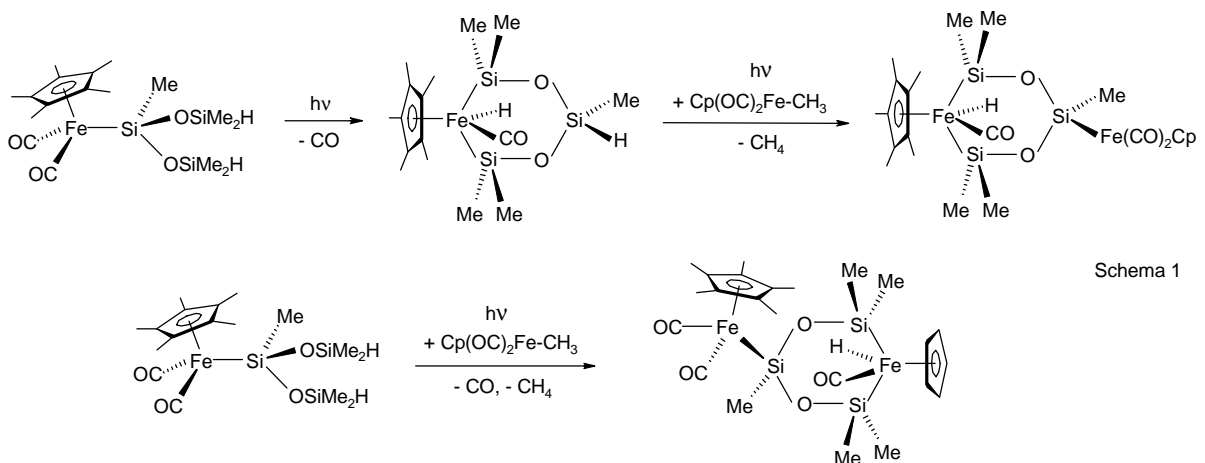


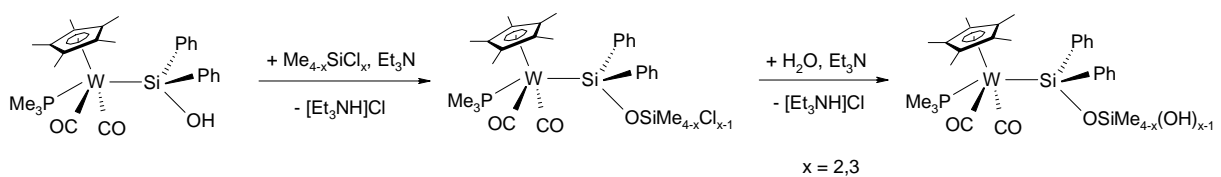
Abb. 1: Übersicht über synthetisierte Metallo-silandiolen und -silantriole

Ausgehend von diesen Metallfragment-substituierten Silandi- und -trienen ist eine vielfältige Folgechemie möglich. So resultieren aus der kontrollierten Kondensation mit chlorfunktionellen Organosilanen unter Zusatz einer Hilfsbase die entsprechenden Metallo-tri- und -tetra-siloxane. Von besonderem Interesse sind hierbei die Si-H-funktionellen Vertreter, die in der Regel eine oxidative Addition der Si-H-Funktion an ungesättigte Metallfragmente zeigen. Diese Reaktion spielt eine wichtige Rolle bei vielen katalytischen Prozessen, z.B. in Hydrosilylierungsreaktionen oder bei der dehydrogenierenden Kupplung von Organosilanen^[12]. Ausgehend von Si-H-funktionellen Ferrio-trisiloxanen wurden intra- und intermolekulare oxidative Additionsreaktionen der Si-H-Funktion realisiert, die zu cyclischen Metallo-siloxanen mit endo- oder exocyclischem Eisenfragment führen^[13] (Schema 1).



Schema 1

Mit mehrfach chlorierten Organosilanen ergibt die kontrollierte Kondensation der Metallo-silandiole bzw. -silantriole chlorfunktionelle Metallo-siloxane, welche einer weiteren Hydrolyse unterzogen werden können. Über diese Route gelang es *Schmitzer* erstmals, Metallo-siloxanole mit γ -ständiger Si-OH-Einheit darzustellen^[8d] (Schema 2).



Schema 2

Über Kondensationsreaktionen von Ferrio-silandiolen und -trienen mit Organo-Elementverbindungen der 4. und 13. Gruppe konnten kürzlich neuartige mehrkernige Hetero-siloxane des Titans, Zirkons und Galliums mit Metallfragment-substituiertem Siliciumatom synthetisiert werden^[14] (Abb. 2).

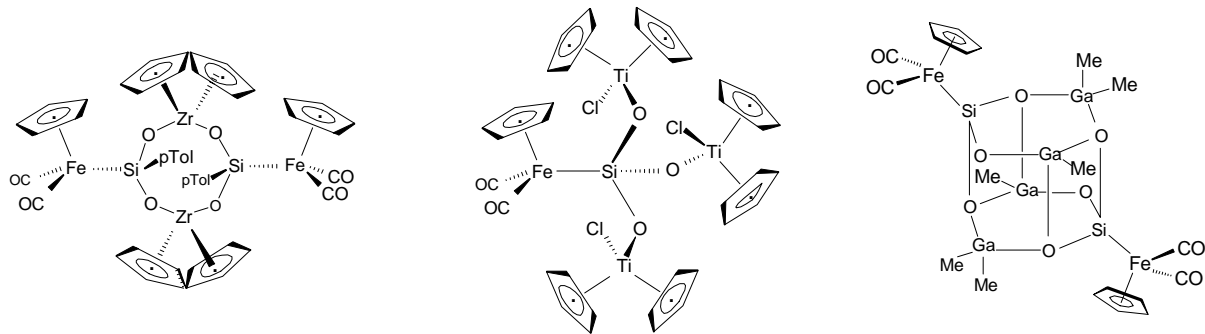


Abb. 2: Mehrkernige Heterosiloxane der 4. und 13. Gruppe

Es stellte sich nun die Frage, ob der „Metalleffekt“ eines Cp(OC)(L)Fe-Fragmentes (L = CO, PPh₃) ausreicht, um über die CH₂-Brücke hinweg auch in β-Position zum Siliciumatom Silandiolen und -trienen eine zur Isolierung ausreichende Stabilität zu verleihen. Weiterhin war die Aufklärung des Kondensationsverhaltens dieser Systeme von Interesse, da die hierbei resultierenden Siloxansysteme, insbesondere solche mit Si-H-Funktion, zu oxidativen Additionen an ungesättigte Metallfragmente neigen sollten.

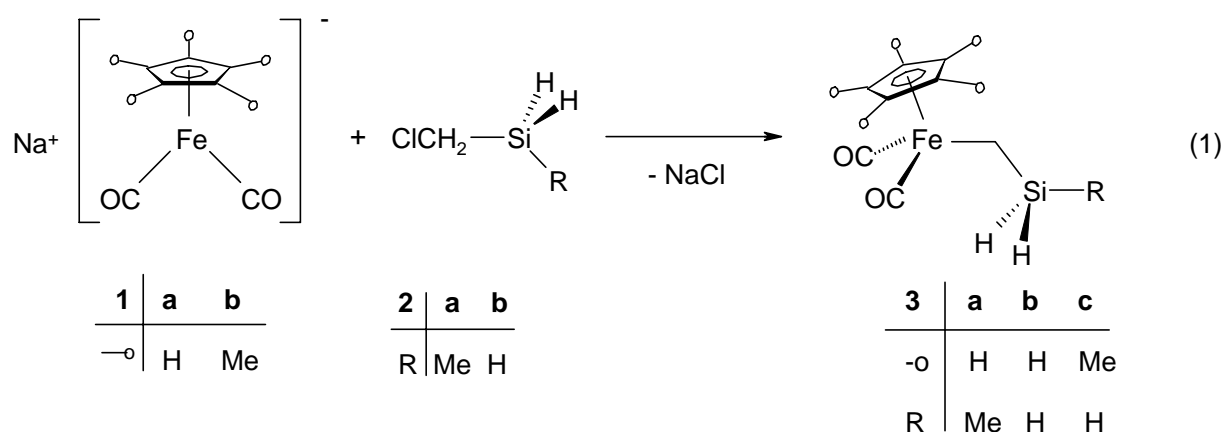
I. Präparative Ergebnisse

1. Ferrioalkyl-hydrogensilane

a. $C_5R_5(OC)_2Fe-(CH_2)_n-Si(R')H_2$ ($R = R' = H, Me, n = 1$; $R = R' = H, n = 3$)

Die Synthese der Ferriomethyl-hydrogensilane **3a-c** erfolgt über die Alkalisalzeliminierungsmethode, einer bewährten Methode zur Knüpfung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen.

Auf diese Weise lassen sich **3a-c** durch nucleophile Metallierung der Chlormethylsilane **2a,b** mit den Natrium-ferraten **1a,b** in THF nach 16-20 h in Ausbeuten von 66 - 73 % gewinnen [Gl. (1)].



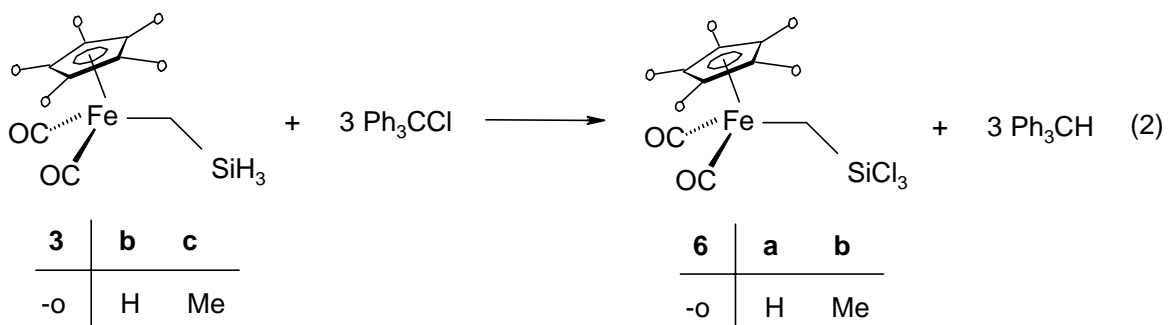
Analog ist aus der Umsetzung des Natriumferrats $Na[Fe(CO)_2Cp]$ (**1a**) mit dem Chlorpropylsilan $Cl(CH_2)_3SiH_3$ (**4b**) nach einer Reaktionsdauer von 52 h in Cyclohexan das Ferripropyl-silan $Cp(OC)_2Fe-(CH_2)_3-SiH_3$ (**5**) in einer Ausbeute von 38 % erhältlich.

3a-c und **5** werden als dunkelbraune, niederviskose Öle (**3a,b**, **5**) bzw. orange-braunes Kristallpulver (**3c**) isoliert, die in allen gängigen Lösungsmitteln wie Diethylether, Toluol oder *n*-Pentan gut löslich sind. **3a-c** und **5** können bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre mehrere Wochen (**5**) bzw. Monate (**3a-c**) unzersetzt gelagert werden. Bei Raumtemperatur und besonders unter Lichteinwirkung tritt jedoch bereits nach wenigen Tagen (**5**) bzw. Wochen (**3a-c**) Zersetzung ein, wobei als

Zersetzungsprodukt u.a. der dimere Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ gebildet wird, was auf β -H-Eliminierungs- bzw. Umlagerungsprozesse schließen lässt.

b. Si-H/Si-Cl-Austausch an $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_n\text{-SiH}_3$ ($R = \text{H}$, $n = 1,3$; $R = \text{Me}$, $n = 1$)

Da das Ferriomethyl-trichlorsilan $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6a**) über die Metallierungsreaktion von $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ nur in einer Ausbeute von 22 % erhältlich ist^[15a,b], wurde als alternativer Zugang die Chlorierung des Ferriomethyl-trihydrogensilans **3b** studiert. Sie gelingt bei Einwirkung von etwas mehr als drei Moläquivalenten Ph_3CCl auf in Toluol gelöstes **3b**. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6a**) kann durch sorgfältige Sublimation bei $50\text{ }^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr gereinigt und in einer Ausbeute von 38 % isoliert werden [Gl. (2)]. Bei der analogen Darstellung des C_5Me_5 -substituierten Ferriomethyl-trichlorsilans **6b** aus **3c** ergeben sich jedoch erhebliche präparative Probleme. Es resultiert nach 4 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ ein orange-farbener Feststoff, der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als ein Gemisch aus $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6b**) und Ph_3CH bestimmt wird, das weder durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan bzw. Diethylether noch durch Sublimation auftrennbar ist.



Dieses Gemisch zersetzt sich beim Trocknen im Hochvakuum in bislang ungeklärter Weise unter intensiver Blaufärbung.

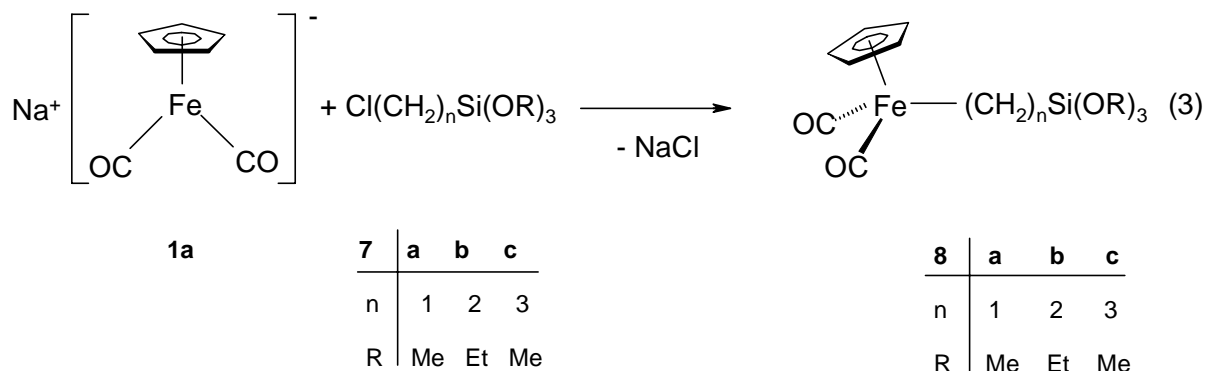
Bei der Metallierungsreaktion von $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ (**4a**) mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**1b**) bildet sich **6b** in weniger als 5 % Ausbeute, zusammen mit $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ sowie $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$, so dass diese Darstellungsmöglichkeit für **6b** entfällt.

Der Versuch, die SiH_3 -Gruppierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_3\text{-SiH}_3$ (**5**) durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Ph_3CCl in den trichlorfunktionellen Vertreter

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiCl}_3$ umzuwandeln, der für eine nachfolgende Hydrolysereaktion geeignet wäre, führt nach einer Reaktionsdauer von 3 d bei Raumtemperatur in Benzol zu keiner einheitlichen Produktbildung. Neben Ph_3CH wird ein komplexes Produktgemisch erhalten, dessen weitere Auftrennung misslingt.

2. Ferrioalkyl-trialkoxysilane

Als weitere brauchbare Ausgangssysteme zur Erzeugung von Ferrioalkyl-silantrien sind Ferrioalkyl-trialkoxysilane anzusehen. Die Synthese der entsprechenden Vertreter **8a-c** erfolgt durch nucleophile Metallierung der Chloralkyl-trialkoxysilane **7a-c** mit dem Natrium-ferrat **1a** [Gl. (3)].



8a,b werden nach 2 d Rühren in Ausbeuten von 50 - 64 % isoliert. Sie liegen, wie auch das literaturbekannte **8c**^[15c], in Form dunkelbrauner Öle vor, die sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut lösen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoffatmosphäre mehrere Monate unzersetzt lagerbar sind.

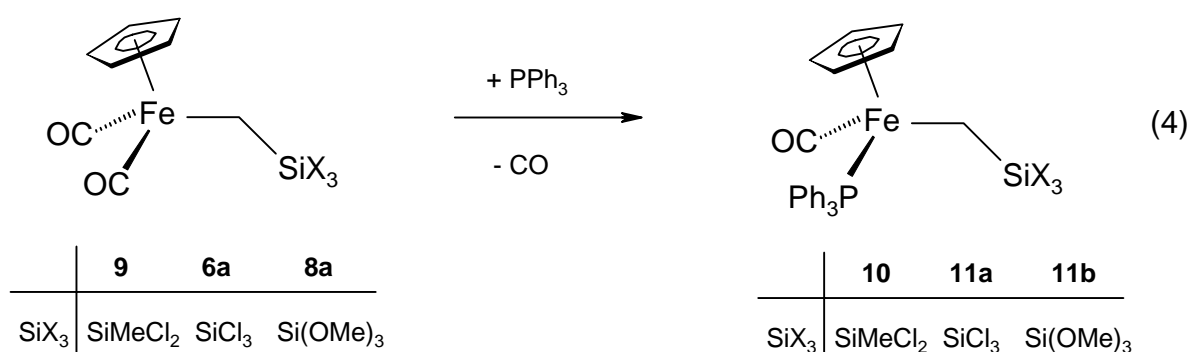
3. Triphenylphosphan-substituierte Ferriomethyl-dichlor- und -trichlorsilane bzw. -trimethoxysilane

Wie bereits in Kapitel A diskutiert, kann durch eine Modifikation der Liganden am Metallfragment Einfluß auf die elektronischen Verhältnisse am Siliciumatom von Ferriomethyl-substituierten Silanen und Silanolen genommen werden, welcher auch über die verbrückende CH₂-Gruppe hinweg wirksam ist.

Eine Möglichkeit besteht im Austausch von Kohlenmonoxid gegen Liganden mit einem höheren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis, z.B. tertiäre Phosphane. Zu diesem Zweck wurden zunächst die entsprechenden, phosphan-substituierten Ferriomethylchlor- bzw. -alkoxysilane aus Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMeCl₂ (**9**)^[15a,b] bzw. Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiX₃ [X = Cl (**6a**), OMe (**8a**)] dargestellt.

Das triphenylphosphan-substituierte Ferriomethyl-dichlorsilan **10** erhält man durch Belichtung von **9** in Gegenwart von Triphenylphosphan in Benzol. Nach einer Belichtungsdauer von 14 h resultiert **10** in einer Ausbeute von 84 %.

In analoger Weise können die phosphan-substituierten Ferriomethyl-trichlor- bzw. trimethoxysilane **11a,b** aus den entsprechenden Cp(OC)₂Fe-Vertretern **6a** und **8a** nach einer Bestrahlungsdauer von 6 (**11a**) bzw. 15 h (**11b**) dargestellt werden [Gl. (4)].



11b resultiert in einer Ausbeute von 71 %. Der Trichlorsilyl-Vertreter **11a** konnte bisher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, da er im Gemisch mit bisher nicht identifizierten Nebenprodukten erhalten wird, deren Auftrennung durch Tieftemperaturkristallisation scheitert.

Die phosphansubstituierten Ferriomethyl-silane **10** und **11b** fallen als orange- bis orange-braune Feststoffe an, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Pentan mäßig, in aromatischen und etherischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Diethylether und THF gut löslich sind. Bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre ist **11b** über mehrere Wochen hinweg unzersetzt haltbar, während bei der dichlorfunktionellen Verbindung **10** bereits nach 1-2 Wochen signifikante Zersetzung, u.a. zu Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Cl^[16] beobachtet wird. In benzolischer Lösung läuft diese Zersetzungsreaktion unter Grünfärbung innerhalb weniger Tage ab.

In einem entsprechenden Versuch wurde das Ferrioethyl-triethoxysilan Cp(OC)₂Fe-(CH₂)₂-Si(OEt)₃ (**8b**) mit Triphenylphosphan bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 5 h wird jedoch nur der Hydrido-Eisen-Komplex Cp(OC)(Ph₃P)Fe-H isoliert, vermutlich das Resultat einer β-H-Eliminierungsreaktion von **8b**, unter Abspaltung des Alkens CH₂=C(H)Si(OEt)₃.

Der Versuch, durch eine thermische Reaktion mit Triphenylphosphan eine CO-Insertion in die Fe-CH₂-Bindung bei dem trimethoxyfunktionellen Ferriomethyl-silan **8a** zu erreichen, resultiert bei einer Reaktionsführung in THF oder in Toluol unter Rückfluß nicht in der gewünschten Bildung der Ferrio-Acylverbindung Cp(OC)(Ph₃P)Fe-C(O)-CH₂-Si(OMe)₃, sondern führt wie bei Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂X (X = Cl, OH) (siehe Kapitel A, Abschnitt 3) zum silylfreien Acetylkomplex Cp(OC)(Ph₃P)Fe-C(O)-Me, der zusammen mit weiteren Nebenprodukten unbekannter Zusammensetzung anfällt.

4. Ferriomethyl-silandiole und -silantriole

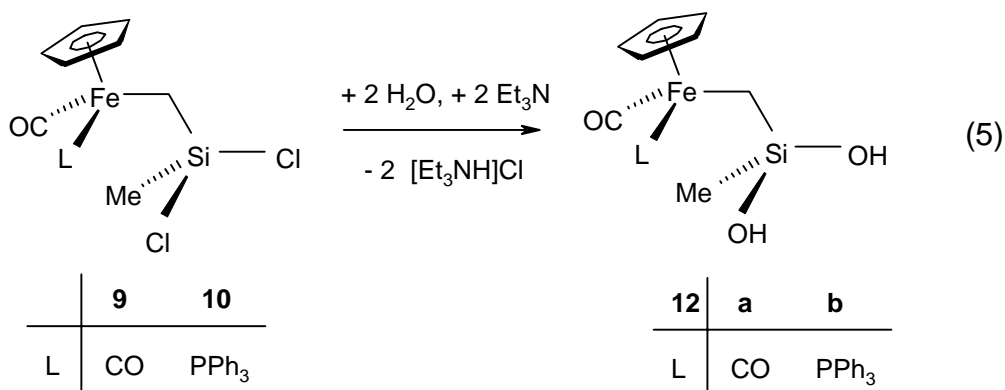
Die Darstellung von Ferrio-silanolen, -silandiolen und -silantriole mit direkter Eisen-Silicium-Bindung lässt sich am einfachsten durch Hydrolyse der entsprechenden chlorfunktionellen Ferrio-silane in Gegenwart einer Hilfsbase durchführen^[9a-c]. Alternativ hat sich zur Darstellung elektronenreicherer Vertreter, wie z.B. der triphenylphosphan-substituierten Ferrio-silandiole Cp(OC)(Ph₃P)Si(R)(OH)₂ (R = Me, Mes) der Si-Cl/Si-OH-Austausch mit wäßriger KOH in THF bei erhöhter Temperatur bewährt^[9d,e]. Einen weiteren Zugang zu Eisenfragment-substituierten Silanolen bietet

die Oxygenierung entsprechender Si-H-funktionaler Ferrio-silane mit Dimethyldioxiran^[17].

Es galt nun zu prüfen, ob diese Darstellungsmethoden auch zur Generierung von Ferriomethyl-substituierten Silandiolen und Silantrien herangezogen werden können bzw. welche Methode am besten geeignet ist, um eine sofortige Eigenkondensationsreaktion zu vermeiden.

a. $Cp(OC)(L)Fe-CH_2-Si(R)(OH)_2$ ($L = CO, PPh_3, R = Me; L = CO, R = OH$) durch Hydrolyse von Ferriomethyl-chlorsilanen

Die Ferriomethyl-silandiole **12a,b** sind durch Hydrolyse der dichlorfunktionellen Ferriomethyl-silane **9** und **10** in Gegenwart der Hilfsbase Et_3N erhältlich. **12a,b** fallen nach einer Reaktionszeit von 4 (**12a**) bzw. 16 h (**12b**) bei Raumtemperatur und Abtrennen von entstandenem $[Et_3NH]Cl$ in Ausbeuten von 78 - 82 % als hellgelber (**12a**) bzw. orange-roter (**12b**) Feststoff an [Gl. (5)].



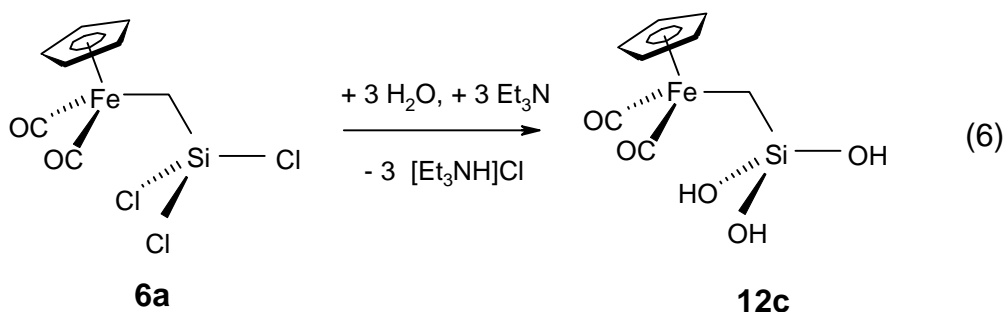
Das Silandiol **12a** zeigt in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Acetonitril eine befriedigende Löslichkeit. In Diethylether oder in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol ist **12a** im Gegensatz zu **12b** dagegen nur in begrenztem Maße löslich. In *n*-Pentan sind beide Vertreter nahezu unlöslich.

12a,b können in Substanz isoliert und charakterisiert werden und sind bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgasatmosphäre über mehrere Wochen unverändert lagerbar. Bei Raumtemperatur zeigt **12a** jedoch in Lösung und, mit Einschränkung auch im Festkörper, eine Tendenz zur Eigenkondensation, die nach mehreren Tagen in

Lösung (CD_3CN) in der Bildung eines Produktgemischs resultiert, über dessen Zusammensetzung keine genauen Angaben gemacht werden können (siehe unten). Im Falle von **12b** dominieren bei Lagerung bei Raumtemperatur dagegen Zersetzungsprozesse, die sich u.a. in der Bildung von freiem Triphenylphosphan sowie einem in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, dunkelbraunen Festkörper unbekannter Zusammensetzung ausdrücken.

12a,b liefern ein ^{29}Si -NMR-Signal bei 0.98 (**12a**) bzw. 5.71 (**12b**) ppm, das im Vergleich zu den entsprechenden Vertretern ohne verbrückende CH_2 -Einheit $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{Fe}-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})_2$ [$\text{L} = \text{CO}$ (44.8)^[18a], PPh_3 (59.4 ppm^[9e])] um etwa 45 – 55 ppm zu höherem Feld verschoben ist und damit den abgeschwächten Einfluß des Übergangsmetallfragments auf die Silandioleinheit belegt.

Die Et_3N -assistierte Hydrolyse des trichlorfunktionellen Ferriomethyl-silans **6a** liefert nach einer Reaktionszeit von 4 h bei 0 °C das Ferriomethyl-silantriol **12c** in einer Ausbeute von 71 %. Es wird nach Abtrennen von entstandenem $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ als hellgelber Feststoff isoliert [Gl. (6)].



Das Ferriomethyl-silantriol **12c** ist nahezu unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Pentan, Benzol und Toluol und löst sich auch in polareren Solventien wie Et_2O oder Acetonitril nur mäßig.

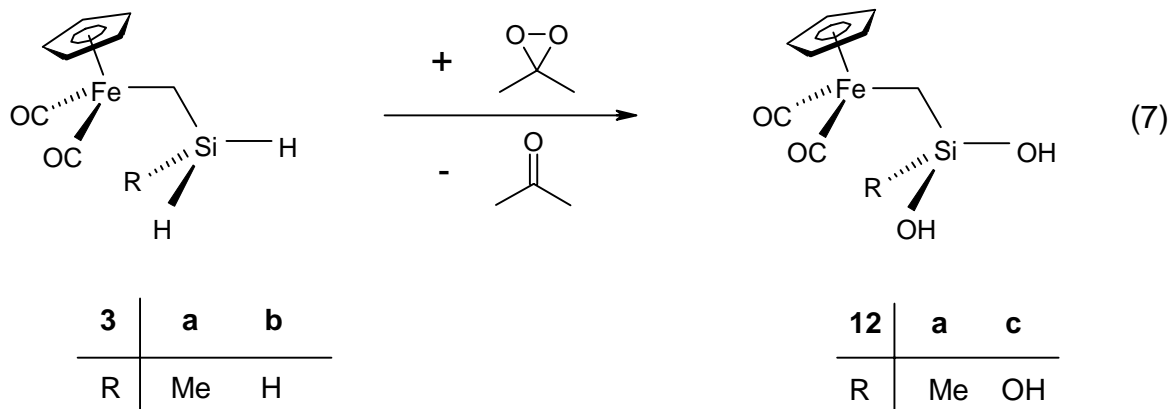
Ebenso wie die Ferriomethyl-silandiole **12a,b** kann das Triol **12c** in Substanz isoliert und als Festkörper bei -20 °C einige Wochen unverändert gelagert werden. In Lösung (Acetonitril) findet dagegen bei Raumtemperatur eine schnell verlaufende Kondensationsreaktion statt, die bisher nur eine ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung erlaubte. Es gelang jedoch, ein ^{13}C - und ^{29}Si -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum aufzunehmen. Das ^{29}Si -NMR-Signal erscheint bei $\delta =$

-30.04 ppm. Der Vergleich mit dem Ferrio-silantriol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ [$\delta(^{29}\text{Si}) = 6.83 \text{ ppm}$]^[18b] zeigt einen Hochfeldshift von etwa 37 ppm an. Somit findet man für die Reihe $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{Me})_{3-n}(\text{OH})_n$ [21.77 (n = 1), 0.98 (n = 2), -30.04 ppm (n = 3)] den gleichen Hochfeldshift bei sukzessivem Me/OH-Austausch am Silicium wie bei den Ferrio-silanolen $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})_{3-n}(\text{OH})_n$ [66.05 (n = 1), 44.8 (n = 2), 6.83 ppm (n = 3)]. Die Änderung fällt beim Übergang vom Silandiol zum -triol mit 31-38 ppm höher aus als beim Übergang vom Silanol zum Silandiol mit etwa 20 ppm.

Über die Natur der Kondensationsprodukte von **12c** können bislang keine genauen Angaben gemacht werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass, wie auch beim Ferriomethyl-silandiol **12a**, das Ferriomethylsilyl-grundgerüst erhalten bleibt, da im ¹H-NMR-Spektrum das Cp- bzw. CH₂-Signal zu beobachten ist, allerdings in stark verbreiteter Form.

b. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{R})(\text{OH})_2$ (R = Me, OH) durch Oxofunktionalisierung von Ferriomethyl-hydrogensilanen

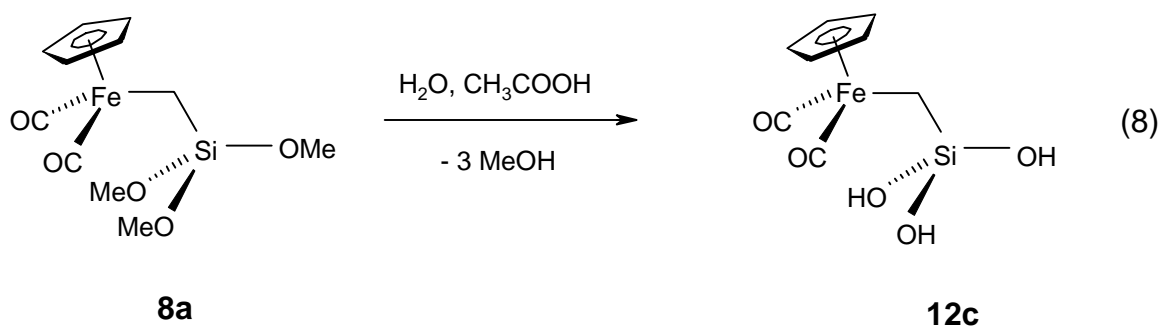
Die Oxygenierung Si-H-funktioneller Metallo-silane hat sich als wichtige Alternative zur Hydrolyseroute bei der Darstellung von Metallo-silanolen etabliert. Aus diesem Grund wurde dieser Zugangsweg als Alternative zur Darstellung von **12a,c** überprüft. Tatsächlich erhält man **12a,c** durch Oxygenierung der entsprechenden Si-H-funktionellen Ferriomethyl-silane **3a,b** mit zwei bzw. drei Äquivalenten Dimethyldioxiran nach einer Reaktionsdauer von 1 h bei -78 °C in Ausbeuten von 50 bzw. 44 % [Gl. (7)]. Die Isolierung von **12a,c** erfolgt durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und nachfolgendem Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan.



Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Hydrolyseroute ist jedoch in diesem Fall in Bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produktes dem Oxygenierungsverfahren überlegen, bei dem oxidative Zersetzungsprozesse am Eisenzentrum störend sein dürften.

c. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse von Ferriomethyl-trimethoxysilanen in Gegenwart von Eisessig

Eine dritte Möglichkeit zur Gewinnung des Silantriols **12c** eröffnet sich über die Hydrolyse des Ferriomethyl-trimethoxysilans **8a**. Wie frühere Arbeiten zeigten, gestaltet sich die Hydrolyse solcher Systeme problematisch, da es sich beim OMe/OH-Austausch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die stark von der Wahl der Reaktionsbedingungen abhängig ist (u.a. pH-Wert, Temperatur, Lösungsmittel). Setzt man **8a** mit einem großen Überschuß Wasser um, so erhält man nur bei Zusatz von einigen Tropfen Eisessig nach einer Reaktionsdauer von 14 d bei Raumtemperatur das Silantriol **12c** in einer Ausbeute von 29 % [Gl. (8)].



Diese Alternative der Darstellung von **12c** ist aufgrund der langen Reaktionszeit und der mäßigen Ausbeute dem Hydrolyse- und Oxygenierungsverfahren unterlegen, bietet jedoch den Vorteil, dass bei der Hydrolyse als Nebenprodukt nur Methanol gebildet wird, das keinen Einfluß auf den pH-Wert der Reaktionslösung ausübt und leicht entfernt werden kann.

Der Versuch, in analoger Weise das phosphan-substituierte Ferriomethyl-silantriol $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ aus $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) darzustellen, scheitert. So führt die Hydrolyse von **11b** analog Gl. (8) zu keiner nennenswerten Umsetzung. Eine Hydrolyse unter Zusatz eines sehr großen Überschusses KOH in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ -Zweiphasensystem bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ resultiert nach 5 d in der nahezu vollständigen Zersetzung von **11b**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird überwiegend freies Triphenylphosphan detektiert, über den Verbleib der Eisen- und der Siliciumkomponenten können keine genauen Angaben gemacht werden. Hier verdeutlichen sich nochmals die Schwierigkeiten, die bei der Hydrolyse Metallfragment-substituierter Trialkoxysilane auftreten können. Weiterhin zeigt sich die größere Hydrolysestabilität der triphenylphosphan-substituierten Verbindung **11b** gegenüber **8a**.

Im Falle von Organo-silandiolen und -triolen resultieren bei einer Kondensationsreaktion zunächst die entsprechenden Disiloxan-diole $[\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2]\text{O}$ bzw. -tetraole $[\text{RSi}(\text{OH})_2]\text{O}$, die dann in der Regel einen weiteren Kondensationsprozeß durchlaufen. Hierbei resultieren in manchen Fällen cyclische Oligosiloxane oder kubische Silsesquioxane, mit oder ohne freie Si-OH-Gruppen. Diese Beobachtung wird beispielsweise für das Ferrocenyl-substituierte Silandiol $\text{Fc}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ gemacht, das durch Erhitzen in Ethanol in Gegenwart von NaOH über das entsprechende Disiloxandiol in das cyclische Trisiloxan $(\text{Fc}_2\text{SiO})_3$ überführbar ist^[19]. Schon seit längerer Zeit bekannt sind die Kondensationsreaktionen von Silantriolen $\text{RSi}(\text{OH})_3$ zu den entsprechenden käfigartigen Silsesquioxanen $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ^[20], deren Mechanismus auch Gegenstand aktueller Untersuchungen ist^[21]. Mit dem Vertreter $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})(\text{OC})\text{Os}-\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ konnte auch bereits ein Übergangsmetall-substituiertes Tetrahydroxy-disiloxan dargestellt werden^[11].

Der Versuch, das Ferriomethyl-silandiol **12a** mit Hilfe von NaOH analog *Manners et al.*^[19] oder mit Dicyclohexylcarbodiimid analog *Matsumoto et al.*^[22] zu kondensieren, resultiert nicht in der gewünschten Bildung eines Disiloxandiols bzw. eines cyclischen Ferriomethyl-substituierten Siloxans.

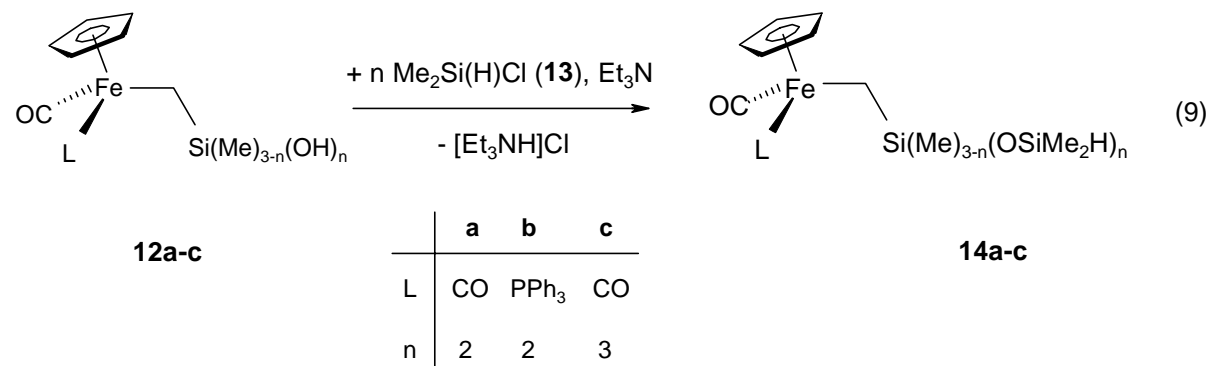
Im Falle der Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid in D_6 -Aceton bzw. D_6 -DMSO beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein Verschwinden der Signale für die OH-

Protonen sowie zusätzlich im Falle der Umsetzung in D₆-DMSO ein Verschwinden der CH₂-Gruppe, so dass von einer quantitativen Zersetzung ausgegangen werden muss.

5. Si-H-funktionelle Ferriomethyl-tri- bzw. -tetrasiloxane

a. $Cp(OC)(L)Fe-CH_2-Si(R)(OSiMe_2H)_2$ ($L = CO, PPh_3, R = Me; L = CO, R = OSiMe_2H$)

Die Silandiole bzw. -triole **12a-c** sind einer kontrollierten, basenassistenten Kondensation mit Organochlorsilanen zugänglich. So führt die Umsetzung von **12a-c** mit einem Überschuß Me₂Si(H)Cl (**13**) nach 1-2 d bei Raumtemperatur in Diethylether zu der Bildung der Ferriomethyl-substituierten Tri- bzw. Tetra-siloxane **14a-c** [Gl. (9)].



14a-c werden bei üblicher Aufarbeitung als dunkel- (**14a,c**) bzw. rot-braune (**14b**) Öle in Ausbeuten von 63 – 93 % isoliert, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether, Benzol und *n*-Pentan gut löslich sind. Bei der Darstellung von **14b** wird zusätzlich noch als Nebenprodukt der Hydrido-eisenkomplex Cp(OC)(Ph₃P)Fe-H gebildet, der durch Ausfrieren aus *n*-Pentan bei -30 °C abgetrennt werden kann.

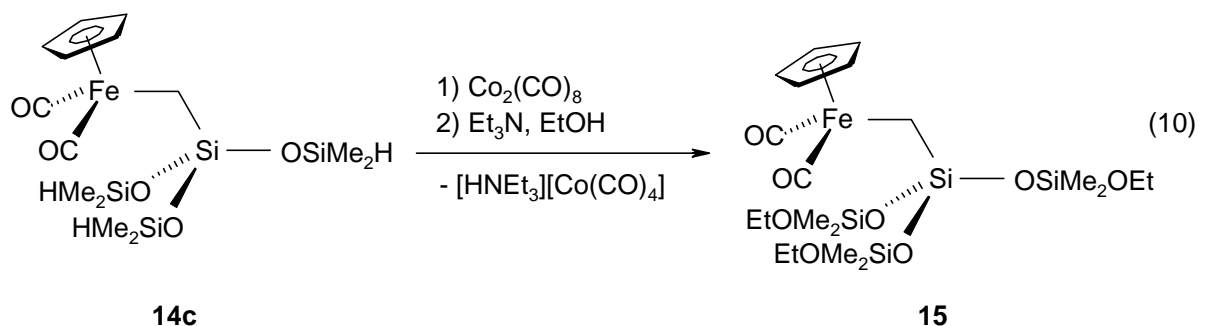
Die Cp(OC)₂Fe-Vertreter **14a,c** können unter N₂-Atmosphäre und Lichtausschluß über mehrere Wochen unzersetzt bei Raumtemperatur gelagert werden. Auch eine

kurzzeitige Handhabung an Luft ist problemlos möglich. Dagegen tritt beim Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Vertreter **14b** bereits nach wenigen Tagen Zersetzung unter Bildung von freiem Triphenylphosphan, Cp(OC)(Ph₃P)Fe-H sowie des cyclischen phosphanfreien Ferrio-siloxans Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂OSiMe₂OSiMe₂ ein, das auch in reiner Form aus **14a** dargestellt werden kann (siehe Abschnitt 6).

b. Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(OSiMe₂OEt)₃

Dicobaltoctacarbonyl liefert bei der Einwirkung auf Si-H-funktionelle Organosilane unter H/Co(CO)₄-Austausch Silyl-Cobaltverbindungen, die aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Si-Co-Bindung durch Wasser in Organosilanole umgewandelt werden.

Die Umsetzung des Ferriomethyl-tetrasiloxans **14c** mit 1.5 Moläquivalenten Dicobaltoctacarbonyl und nachfolgende Reaktion mit Ethanol in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin resultiert in der Bildung des tris-ethoxyfunktionellen Tetrasiloxans **15**, das in einer Ausbeute von 81 % isoliert werden kann [Gl. (10)].

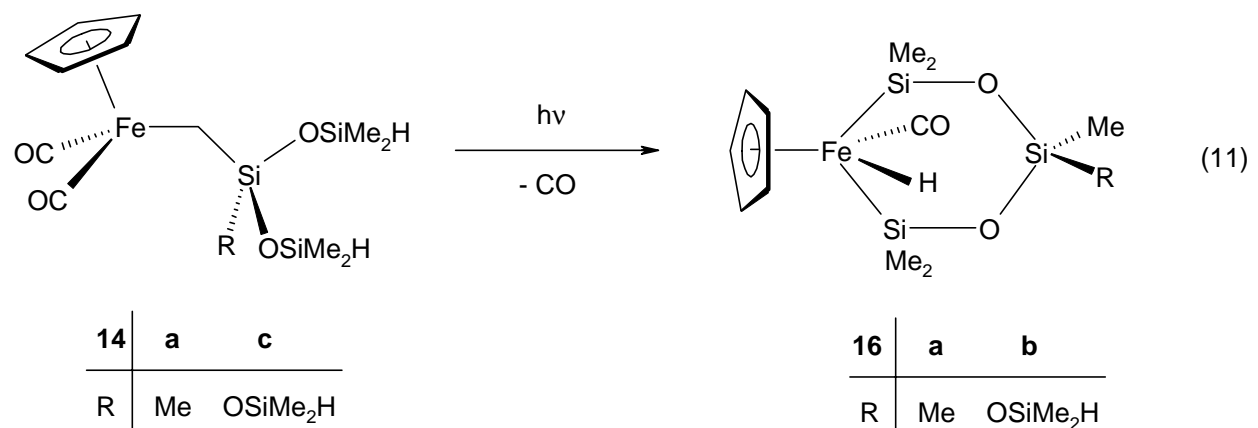


15 liegt als dunkelbraunes Öl vor, das in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

Die analoge Umsetzung des Ferriomethyl-tetrasiloxans **14c** mit Dicobaltoctacarbonyl und Wasser/Triethylamin führt dagegen zur Bildung eines äußerst komplexen Produktgemischs, das nicht weiter aufgetrennt oder charakterisiert werden kann.

6. Cyclo(ferra)-trisiloxane

Die nach Gl. (9) erzeugten **14a,c** liefern bei Bestrahlung in Benzol nach 2 h die sechsgliedrigen Metalla-cyclen **16a,b**¹ in Ausbeuten von 58 – 77 % [Gl. (11)].



Während **16a**, das am γ -ständigen Siliciumatom zwei Methylgruppen trägt, in Form einer Verbindung anfällt, erhält man im Falle von **16b** ein Gemisch zweier Isomere im Verhältnis von ca. 60 : 40. Diese Isomere unterscheiden sich in der relativen Stellung der CO/H-Substituenten am Eisenatom zu den Me/OSiMe₂H-Substituenten am γ -Siliciumatom, was sich im ²⁹Si-NMR-Spektrum in zwei Signalen für die äquivalenten Eisen-gebundenen SiMe₂-Gruppierungen bei charakteristisch tiefem Feld (47.56 bzw. 47.24 ppm) dokumentiert.

Weiterhin erhält man für das ϵ -Siliciumatom der SiMe₂H-Gruppierung jeweils ein Signal bei -5.99 bzw. -7.16 ppm mit einer ¹J(SiH)-Kopplung von 204.4 Hz und für das γ -ständige Siliciumatom, das jeweils an drei Sauerstoffatome gebunden ist, zwei typische, zu hohem Feld verschobene Signale bei -57.04 bzw. -58.14 ppm.

Im Folgenden wird in Schema 1 ein Mechanismus zur Entstehung der sechsgliedrigen Cyclo(ferra)-trisiloxane **16a,b** vorgeschlagen, dessen Primärschritt die photoinduzierte Abspaltung eines CO-Moleküls beinhaltet, wobei ein 16 VE-

¹ **16a** wurde erstmals von *Lankat* durch Bestrahlung von Cp(OC)₂Fe-Me mit HSiMe₂OSiMe₂OSiMe₂H dargestellt^[8e].

II. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution der Ferrioalkyl-silane, -silanole und -siloxane **3a-c**, **5**, **6a,b**, **8a-c**, **10**, **11a,b**, **12a-c**, **14a-c** und **15** sowie der Ferrio-siloxane **16a,b** folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

Das charakteristischste $^1\text{H-NMR-spektroskopische}$ Merkmal der Ferriomethyl-substituierten Verbindungen **3a-c**, **6a,b**, **8a**, **10**, **11a,b**, **12a-c**, **14a-c** und **15** ist die Protonenresonanz der Fe- und Si-gebundenen CH_2 -Gruppe, die bei vergleichsweise hohem Feld erscheint. Die Werte für die chemische Verschiebung der dicarbonyl-substituierten Vertreter **3a-c**, **6a,b**, **8a**, **12a,c**, **14a,c** und **15** finden sich zwischen -0.12 (**6a**) und -0.80 (**3c**) ppm. Bei den triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **10**, **11a,b**, **12b** und **14b** bedingt das chirale Eisenatom diastereotope CH_2 -Protonen, für die man jeweils zwei weit voneinander getrennte Signale erhält. Für das bei tieferem Feld erscheinende Signal, das zwischen 0.45 (**11a**) und -0.41 (**11b**) ppm in Resonanz tritt, resultiert dabei ein Dublett mit einer $^2J(\text{HCH})$ -Kopplungskonstante von 12.2 bis 12.5 Hz. Im Falle von **11b** und **14b** kann zusätzlich die $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstante (3.0 bis 3.5 Hz) aufgelöst werden, so dass ein dd-Signal vorliegt. Für das Signal bei höherem Feld, das zwischen -0.41 (**11a**) und -1.17 (**11b**) ppm in Resonanz tritt, beobachtet man ein Pseudo-Triplett mit nahezu identischen $^2J(\text{HCH})$ - und $^3J(\text{HCFeP})$ -Kopplungskonstanten von 12.2 bis 12.5 Hz (vgl. Kapitel A, Spektroskopische Befunde).

Gleichermaßen charakteristisch sind die Resonanzen der CH_2 -Gruppierung im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$, die ebenfalls bei vergleichsweise hohem Feld im Bereich zwischen -18.56 (**10**) und -36.94 ppm (**3b**) erscheinen, und damit die starke elektronische Abschirmung dieser Gruppe, bedingt durch die elektropositiveren Eisen- bzw. Silyleinheiten, belegen. Für die phosphan-substituierten Vertreter **10**, **11a,b**, **12b** und **14b** erhält man ein Dublettsignal mit einer Kopplungskonstante $^2J(\text{CFeP})$ von 16.9 bis 17.2 Hz.

Die Resonanzen der Cyclopentadienyl-Protonen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ finden sich für **3a,b**, **5**, **6a**, **8a-c**, **10**, **11a,b**, **12a-c**, **14a-c**, **15** und **16a,b** in einem Verschiebungsbereich von 4.39 (**15**) bis 3.90 (**16b**) ppm. Lediglich die Resonanzen

des Ferriomethyl-silandiols **12a** sowie des triols **12c** erscheinen zu tieferem Feld verschoben bei 4.91 bzw. 4.93 ppm, was jedoch lösungsmittelbedingt (CD_3CN) ist. Die Protonenresonanzen der Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe von **3c** und **6b** liegen im üblichen Bereich bei 1.31 (**3c**) bzw. 1.15 ppm (**6b**).

Entsprechendes findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Signale der Ring-Kohlenstoffatome des Cp-Liganden, die im engen Bereich zwischen 86.24 (**12a**) und 84.48 (**14b**) ppm erscheinen. Lediglich die Signale für die cyclischen Ferrio-siloxane **16a,b** sind etwas zu höherem Feld verschoben und erscheinen zwischen 81.72 und 81.65 ppm. Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome treten zwischen 224.09 (**12b**) und 213.15 (**16b**) ppm in Resonanz mit $^2J(\text{CFeP})$ -Kopplungskonstanten von 35.2 bis 33.1 Hz für die triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **10**, **11a,b**, **12b** und **14b**.

In den IR-Spektren finden sich für die dicarbonyl-substituierten Vertreter **3a-c**, **5**, **6a,b**, **8a-c**, **12a,c**, **14a,c** und **15** jeweils zwei $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbanden im erwarteten Bereich zwischen 2011 und 1989 cm^{-1} für die asymmetrische bzw. 1969 und 1935 cm^{-1} für die symmetrische CO-Valenzschwingung. Im Falle der triphenylphosphan-substituierten Vertreter **10**, **11a,b**, **12b** und **14b** wird nur jeweils eine CO-Valenzschwingungsbande zwischen 1928 und 1903 cm^{-1} detektiert.

Die Signale der Si-OH-Protonen von **12a-c** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als verbreiterte Signale, die für **12a,c** bei 3.32 bzw. 3.46 ppm (CD_3CN) detektiert werden. Im Falle des triphenylphosphan-substituierten Silandiols **12b** erhält man für die diastereotopen OH-Gruppen zwei Signale bei 2.24 und 1.89 ppm (C_6D_6).

Im IR-Spektrum zeigt sich die OH-Valenzschwingung als schwache und in ihrer Lage und Schärfe vom Lösungsmittel abhängige Bande. So erhält man für die Silanole **12a-c** in Acetonitril jeweils zwei Banden im Bereich zwischen 3644 und 3536 cm^{-1} . Das Silandiol **12a** wurde zusätzlich als Festkörper in Nujol vermessen. In diesem Fall erhält man die erwartete, zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene, breite Bande bei 3295 cm^{-1} , die auf eine verstärkte Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper hinweist.

Besondere Aussagekraft bezüglich der elektronischen Verhältnisse kommt den ^{29}Si -NMR-Resonanzen zu, wobei eine starke Substituentenabhängigkeit beobachtet wird. Der Einfluss des Eisenfragments, erkennbar an einer starken Tieffeldverschiebung bei Systemen mit einer direkten Eisen-Silicium-Bindung, ist bei

den Ferriomethyl-substituierten Verbindungen **3a-c**, **6a,b**, **8a**, **10**, **11a,b**, **12a-c**, **14a-c** und **15** nicht mehr so stark ausgeprägt, wie sich beim Vergleich der Verschiebungswerte mit analogen Organochlorsilanen, -silanolen und -siloxanen herausstellt.

Die Signale der Silicium-Atome der Ferriomethyl-hydrogensilane **3a-c** sowie des Ferriopropyl-trihydrogensilans **5** erscheinen zwischen -24.91 (**3a**) und -61.16 ppm (**5**). Dabei ist beim Methyl/H-Austausch von **3a** zu **3b** eine Hochfeldverschiebung von ca. 27 ppm zu beobachten. Die zugehörigen $^1J(\text{SiH})$ -Kopplungen liegen im engen Bereich zwischen 190.9 (**5**) und 181.1 Hz (**3a**). Die Resonanzen der chlorfunktionellen Verbindungen **6a,b** und **10** zeigen sich bei charakteristisch tieferem Feld zwischen 38.79 (**10**) und 17.14 ppm (**6b**).

Für die Silandiole **12a,b** beobachtet man die Signale der Siliciumatome bei 0.98 bzw. 5.71 ppm. Bei einem Si-Me/Si-OH-Austausch erfolgt eine Hochfeldverschiebung und man erhält für das Silantriol **12c** eine chemische Verschiebung von -30.04 ppm, bestimmt durch Festkörper-VACP/MAS-NMR-Spektroskopie. Dieses Signal liegt damit im gleichen Bereich wie das des trimethoxyfunktionellen Vertreters **8a** (-33.84 ppm). Für die Tri- und Tetrasiloxane **14a,c**, die aus **12a,c** durch Si-OH/Si-OSiMe₂H-Austausch hervorgehen, beobachtet man den charakteristischen Hochfeldshift für das β -ständige Siliciumatom. So erhält man das Signal für **14a** bei -11.96 ppm, das für **14c** bei -54.29 ppm, pro Si-OH/Si-OSiMe₂H-Austausch resultiert damit ein Hochfeldshift von etwa 6 bis 8 ppm. Im Falle von **14b** konnte das β -ständige Siliciumatom aufgrund einer zu geringen Probenkonzentration nicht detektiert werden. Für das H-funktionelle Siliciumatom in δ -Stellung zum Eisenatom erhält man das Signal für **14a-c** zwischen -7.18 und -9.22 ppm.

Die Verschiebungswerte der Ferrioalkyl-trialkoxysilane **8b,c** liegen in dem für trialkoxyfunktionelle Silane charakteristischen Bereich bei -42.89 (**8c**) bzw. -50.66 ppm (**8b**).

Für die cyclischen Ferrio-siloxane **16a,b** erhält man die für Eisen(IV)-verbindungen typischen Resonanzen für die α -Si-Atome zwischen 47.56 und 46.43 ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der triphenylphosphansubstituierten Verbindungen **10**, **11a,b**, **12b** und **14b** erscheinen die Signale zwischen 83.77 (**14b**) und 81.02 (**11a**) ppm.

III. Spektroskopische Daten

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)H₂ (**3a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.19 [m, ¹J(HSi) = 181.1 Hz, 2H, H₂Si], 4.06 (s, 5H, H₅C₅), 0.28 [t, ³J(HCSiH) = 4.0 Hz, 3H, H₃C], -0.47 ppm [t, ³J(HCSiH) = 4.4 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.27 (s, CO), 84.89 (s, C₅H₅), -3.21 (s, CH₃), -30.59 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -24.91 ppm (tm, ¹J(SiH) = 181.1 Hz). - **IR** (THF) : ν(SiH) = 2116 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 2001 (vs), 1950 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiH₃ (**3b**):

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.08 [t, ³J(HSiCH) = 4.4 Hz, ¹J(HSi) = 186.1 Hz, 3H, H₃Si], 4.04 (s, 5H, H₅C₅), -0.57 ppm [q, ³J(HCSiH) = 4.4 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 216.81 (s, CO), 84.96 (s, C₅H₅), -36.94 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -52.03 ppm (s). - **IR** (*n*-Pentan/THF) : ν(SiH) = 2118 (w, br)/2114 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 2011 (vs)/2002 (vs), 1969 (vs)/1957 (vs) cm⁻¹.

C₅Me₅(OC)₂Fe-CH₂-SiH₃ (**3c**):

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.35 [t, ³J(HSiCH) = 4.4 Hz, ¹J(HSi) = 184.0 Hz, 3H, H₃Si], 1.31 [s, 15H, (H₃C)₅C₅], -0.80 ppm [q, ³J(HCSiH) = 4.4 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.67 (s, CO), 95.20 [s, C₅(CH₃)₅], 9.12 [s, (C₅H₃(CH₃)₂)₅], -28.69 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -52.42 ppm [qt, ¹J(SiH) = 184.0 Hz, ²J(SiCH) = 5.8 Hz]. - **IR** (*n*-Pentan/THF) : ν(SiH) = 2132 (w), 2096 (w)/ 2119 (w, br); ν(CO) = 1997 (s)/1991 (vs); 1946 (vs)/1935 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-(CH₂)₃-SiH₃ (**5**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 3.98 (s, 5H, H₅C₅), 3.73 [t, ³J(HSiCH) = 3.8 Hz, 3H, H₃Si], 1.58 (m, 2H, H₂CCH₂Fe), 1.44 (m, 2H, H₂CFe), 0.78 ppm (m, 2H, H₂CSiH₃). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.04 (s, CO), 85.21 (s, C₅H₅), 35.51 (s, CH₂CH₂Fe), 11.98 (s, CH₂Si), 7.14 ppm (s, CH₂Fe). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -61.16 ppm [qm, ¹J(SiH) = 190.9 Hz]. - **IR** (Cyclohexan): ν(SiH) = 2146 (m); ν(CO) = 2000 (s), 1956 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiCl₃ (**6a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 3.92 (s, 5H, H₅C₅), -0.12 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 215.42 (s, CO), 84.78 (s, C₅H₅), -19.30 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 18.16 ppm [t, ²J(SiCH) = 6.4 Hz]. - **IR** (Benzol): ν(CO) = 2010 (vs), 1961 (vs) cm⁻¹.

C₅Me₅(OC)₂Fe-CH₂-SiCl₃ (**6b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 1.15 [s, 15H, (H₃C)₅C₅], -0.25 ppm (s, 2H, H₂C). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 17.14 ppm [t, ²J(SiCH) = 7.0 Hz]. - **IR** (Toluol): ν(CO) = 1999 (s), 1944 (s) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(OMe)₃ (**8a**):

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.31 (s, 5H, H₅C₅), 3.53 (s, 9H, H₃CO), -0.57 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.41 (s, CO), 85.14 (s, C₅H₅), 50.32 (s, CH₃), -36.23 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -33.84 ppm. - **IR** (THF): ν(CO) = 1995 (s), 1950 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-(CH₂)₂Si(OEt)₃ (**8b**):

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.05 (s, 5H, H₅C₅), 3.88 [q, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 6H, H₂CCH₃], 1.95 (m, 2H, H₂CSi), 1.23 [t, ³J(HCCH) = 6.8 Hz, 9H, H₃CCH₂], 1.15 ppm (m, 2H, H₂CFe). - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.26 (s, CO), 85.60 (s, C₅H₅), 58.53 (s, CH₂CH₃), 20.70 (s, CH₂Si) 18.53 (s, CH₃CH₂), -3.48 ppm (s, CH₂Fe). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -50.66 ppm. - **IR** (THF) : ν(CO) = 1989 (s), 1935 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂Fe-(CH₂)₃Si(OMe)₃ (**8c**):

¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.06 (s, 5H, H₅C₅), 3.49 (s, 9H, H₃C), 1.78 (m, 2H, H₂C), 1.58 (m, 2H, H₂CSi), 0.93 ppm (m, 2H, H₂CFe). - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 218.43 (s, CO), 85.51 (s, C₅H₅), 50.38 (s, CH₃), 32.11 (s, CH₂), 16.25 (s, CH₂Si), 8.72 ppm (s, CH₂Fe). - **²⁹Si{¹H}-NMR** (79.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -42.89 ppm. - **IR** (*n*-Pentan/THF) : ν(CO) = 2000 (vs)/1995 (s), 1954 (vs)/1940 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-Si(Me)Cl₂ (**10**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.39 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 6.96 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 4.10 (s, 5H, H₅C₅), 0.92 (s, 3H, H₃CSi), 0.41 [d, ²J(HCH) = 12.4 Hz, 1H, H₂C], -0.67 ppm [t, ³J(HCFeP) ≈ ²J(HCH) = 12.4 Hz, 1H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 222.81 [d, ²J(CFeP) = 33.1 Hz, CO], 136.36 [d, ¹J(CP) = 41.0 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.28 [d, ²J(CCP) = 9.3 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 129.98 [d, ³J(CCCP) = 2.0 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P]¹, 84.72 (s, C₅H₅), 8.76 (s, CH₃Si), -18.56

¹ Das Signal von C-4 konnte aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden.

ppm [d, $^2J(\text{CFeP}) = 17.2 \text{ Hz}$, CH_2]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 38.79$
 ppm [d, $^3J(\text{SiCFeP}) = 3.9 \text{ Hz}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 81.72$
 ppm. - IR (Benzol) : $\nu(\text{CO}) = 1921 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ (**11a**):

^1H -NMR (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.35 - 6.98$ [m, 15H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 4.06 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 0.9 \text{ Hz}$, 5H, H_5C_5], 0.45 [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2C], -0.41 ppm [t, $^3J(\text{HCFeP}) \approx ^2J(\text{HCH}) = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2C]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 81.02$ ppm. - IR (Benzol): $\nu(\text{CO}) = 1928 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**):

^1H -NMR (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.54$ [m, 6H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 6.99 [m, 9H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 4.37 [d, $^3J(\text{HCFeP}) = 0.9 \text{ Hz}$, 5H, H_5C_5], 3.63 [s, 9H, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}$], -0.41 [dd, $^2J(\text{HCH}) = 12.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCFeP}) = 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2C], -1.17 ppm [t, $^3J(\text{HCFeP}) \approx ^2J(\text{HCH}) = 12.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2C]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 222.89$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 33.2 \text{ Hz}$, CO], 137.41 [d, $^1J(\text{CP}) = 40.2 \text{ Hz}$, C-1, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$], 133.52 [d, $^2J(\text{CCP}) = 10.1 \text{ Hz}$, C-2, C-6, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$], 129.54 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 2.0 \text{ Hz}$, C-3, C-5, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$]², 84.58 (s, C_5H_5), 50.30 [s, $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}$], -35.38 ppm [d, $^2J(\text{CFeP}) = 17.1 \text{ Hz}$, CH_2]. - ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -30.41$ ppm (m). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 83.67$ ppm. - IR (Benzol): $\nu(\text{CO}) = 1923 \text{ cm}^{-1}$.

² Das Signal von C-4 konnte aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})_2$ (**12a**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 4.93$ (s, 5H, H_5C_5), 3.32 (s, br, 2H, HO), 0.04 (s, 3H, H_3C), -0.64 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 218.82$ (s, CO), 86.24 (s, C_5H_5), -25.78 ppm (s, CH_2).³ - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 0.98$ ppm (m). - **IR** (Acetonitril/Nujol): $\nu(\text{OH}) = 3644$ (w, br), 3547 (w, br)/3295 (w, br); $\nu(\text{CO}) = 2001$ (m)/1999 (s), 1948 (s)/1943 (s) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})_2$ (**12b**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.52$ [m, 6H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 6.98 [m, 9H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 4.29 (s, 5H, H_5C_5), 2.24 (s, br, 1H, HO), 1.89 (s, br, 1H, HO), 0.38 (s, 3H, H_3CSi), -0.20 [d, $^2J(\text{HCH}) = 12.2$ Hz, 1H, H_2C], -1.09 ppm [t, $^3J(\text{HCFeP}) \approx ^2J(\text{HCH}) = 12.2$ Hz, 1H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 224.09$ [d, $^2J(\text{CFeP}) = 35.2$ Hz, CO], 137.34 [d, $^1J(\text{CP}) = 40.2$ Hz, C-1, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$], 133.45 [d, $^2J(\text{CCP}) = 9.1$ Hz, C-2, C-6, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$], 129.65 [d, $^3J(\text{CCCP}) = 2.0$ Hz, C-3, C-5, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$]⁴, 84.84 (s, C_5H_5), 1.82 (s, CH_3Si), -24.79 ppm [d, $^2J(\text{CFeP}) = 17.2$ Hz, CH_2]. - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 5.71$ ppm (s). - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol/ $[\text{D}]$ -Chloroform): $\delta = 83.10 / 82.14$ ppm. - **IR** (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1903$ cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ (**12c**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 4.91$ (s, 5H, H_5C_5), 3.46 (s, br, 3H, HO), -0.73 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C CP/MAS}$** : $\delta = 217.92$ (s, CO), 85.13 (s, C_5H_5), -31.70 (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si CP/MAS}$** : $\delta = -30.04$ ppm. - **IR** (CH_3CN): $\nu(\text{OH}) = 3610, 3536$ (w, br); $\nu(\text{CO}) = 2000$ (s), 1949 (vs) cm^{-1} .

³ Das Signal der Si-gebundenen Methylgruppe konnte aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden.

⁴ Das Signal von C-4 konnte aufgrund Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht detektiert werden.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)-(O-SiMe₂H)₂ (**14a**)

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.10 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, 2H, HSi], 4.22 (s, 5H, H₅C₅), 0.33 (s, 3H, H₃CSiCH₂), 0.27 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 12H, (H₃C)₂SiH], -0.44 ppm (s, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 217.61 (s, CO), 84.83 (s, C₅H₅), 1.94 (s, CH₃SiCH₂), 1.00 [s, (CH₃)₂SiH], -25.42 ppm (s, CH₂). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -7.78 [dsept, ¹J(SiH) = 202.3 Hz, ²J(SiCH) = 7.0 Hz, Si(CH₃)₂H], -11.96 ppm [m, Si(CH₃)CH₂]. - **IR** (Diethylether): ν(SiH) = 2117 cm⁻¹ (w, br); ν(CO) = 2002 (vs), 1961 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-Si(Me)-(O-SiMe₂H)₂ (**14b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.55 - 7.41 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 7.02 – 6.99 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 5.21 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, 1H, H(CH₃)₂SiO], 5.14 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, 1H, H(CH₃)₂SiO], 4.28 [d, ³J(HCFeP) = 1.0 Hz, 5H, H₅C₅], 0.47 (s, 3H, H₃CSiCH₂), 0.35 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 3H, H₃CSiH], 0.34 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 3H, H₃CSiH], 0.26 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 6H, H₃CSiH], -0.18 [dd, ²J(HCH) = 12.5 Hz, ³J(HCFeP) = 3.0 Hz, 1H, H₂C], -1.14 ppm [t, ³J(HCFeP) ≈ ²J(HCH) = 12.5 Hz, 1H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 oder 75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 223.29 [d, ²J(CFeP) = 34.1 Hz, CO], 137.38 [d, ¹J(CP) = 39.7 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.45 [d, ²J(CCP) = 9.6 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 129.59 [d, ³J(CCCP) = 2.0 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.51 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 84.48 (s, C₅H₅), 2.62 (s, CH₃Si), 1.24, 0.85 [2s, (CH₃)₂SiH], -23.45 ppm [d, ²J(CFeP) = 16.9 Hz, CH₂]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 83.77 ppm. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -8.52, -9.22 ppm [2s, SiH].⁵

⁵ Das Signal für das Siliciumatom in β-Stellung zum Eisenzentrum wurde nicht detektiert

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{SiMe}_2\text{H})_3$ (**14c**)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 5.12$ [sept, $^3J(\text{HSiCH}) = 2.8$ Hz, 3H, HSi], 4.23 (s, 5H, H_5C_5), 0.31 [d, $^3J(\text{HCSiH}) = 2.8$ Hz, 18H, H_3C], -0.47 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 217.37$ (s, CO), 84.97 (s, C_5H_5), 0.88 (s, CH_3), -30.48 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -7.18$ [dsept, $^1J(\text{SiH}) = 203.5$ Hz, $^2J(\text{SiCH}) = 7.0$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$], -54.29 ppm [t, $^2J(\text{SiCH}) = 6.1$ Hz, SiCH_2]. - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{SiH}) = 2125$ cm^{-1} (m, br); $\nu(\text{CO}) = 2010$ (vs), 1965 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2\text{Si}-[\text{OSi}(\text{Me}_2)\text{OEt}]_3$ (**15**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.39$ (s, 5H, H_5C_5), 3.83 [q, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 6H, H_2CO], 1.23 [t, $^3J(\text{HCCH}) = 7.0$ Hz, 9H, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O}$], 0.32 [s, 18H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$], -0.35 ppm (s, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 217.52$ (s, CO), 85.10 (s, C_5H_5), 57.99 (s, CH_2O), 18.71 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), -0.62 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], -29.91 ppm (s, CH_2). - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -13.78$ [m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -58.87 ppm [t, $^2J(\text{SiCH}) = 6.1$ Hz, SiCH_2]. - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2010$ (vs), 1966 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}-\overbrace{\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2}^{\text{---}}$ (**16a**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 3.92$ (s, 5H, H_5C_5), 0.84 [s, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiFe}$], 0.59 [s, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiFe}$], 0.28 (s, 3H, H_3CSiO_2), 0.21 (s, 3H, H_3CSiO_2), -12.95 ppm [s, $^2J(\text{HFeSi}) = 20.1$ Hz, 1H, HFe]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 213.64$, (s, CO), 81.65 (s, C_5H_5), 13.28, 12.03 (2s, CH_3SiFe), 2.20, 0.73 ppm (2s, CH_3SiO_2). - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 46.43$ (s, SiFe), -12.97 ppm (s, SiO_2). - **IR** (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 1952$ cm^{-1} .

Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂-O-Si(Me)(O-SiMe₂H)-O-SiMe₂ (**16b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): **Isomer 1:** δ = 5.08 [sept, ³J(HSiCH) = 2.7 Hz, 1H, HSi], 3.92 (s, 5H, H₅C₅), 0.81 [s, 6H, (H₃C)₂SiFe], 0.65 [s, 6H, (H₃C)₂SiFe], 0.30 (s, 3H, H₃CSi), 0.27 [d, ³J(HCSiH) = 2.7 Hz, 6H, (H₃C)₂SiH], -12.84 ppm (s, ²J(HFeSi) = 20.7 Hz, 1H, HFe). **Isomer 2:** δ = 5.08 [sept, ³J(HSiCH) = 2.7 Hz, 1H, HSi], 3.90 (s, 5H, H₅C₅), 0.82 [s, 6H, (H₃C)₂SiFe], 0.54 [s, 6H, (H₃C)₂SiFe], 0.26 (s, 3H, H₃CSi), 0.24 [d, ³J(HCSiH) = 2.7 Hz, 6H, (H₃C)₂SiH], -13.06 ppm (s, ²J(HFeSi) = 20.7 Hz, 1H, HFe). - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 213.57, 213.15 (2s, CO), 81.72, 81.67 (2s, C₅H₅), 13.27, 13.09, 11.91, 11.86 (4s, CH₃SiFe), 0.81, 0.64 [2s, (CH₃)₂SiH], -1.43, -2.90 ppm (2s, CH₃Si). - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 47.56, 47.24 (2m, SiFe), -5.99, -7.16 [2dsept, ¹J(SiH) = 204.4 Hz, ²J(SiCH) = 7.0 Hz, SiH], -57.04, -58.14 ppm [2q, ²J(SiCH) = 8.8 Hz, SiMeO₃]. - **IR** (*n*-Pentan): ν(SiH) = 2131 (m, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1954, 1951 (vs) cm⁻¹.

IV. Röntgenstrukturanalyse

Von dem Cyclo(ferra)-trisiloxan **16a** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch Tieftemperaturkristallisation einer gesättigten Lösung von **16a** in *n*-Pentan bei 0 °C erhalten werden.

Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂-OSiMe₂-OSiMe₂ (16a)

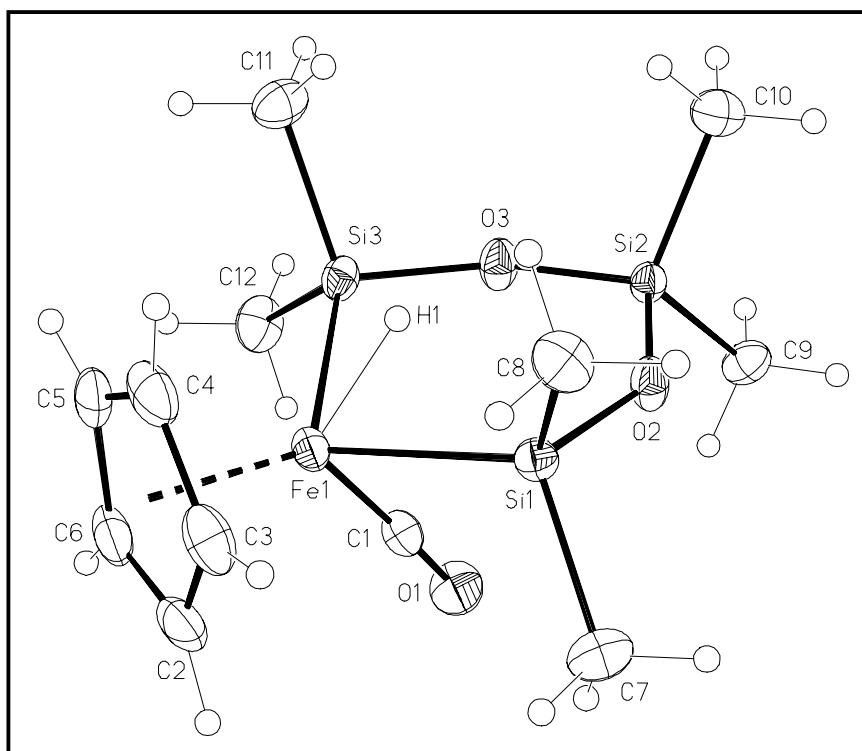


Abb. 1: ORTEP-Plot von Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂OSiMe₂OSiMe₂ (**16a**).

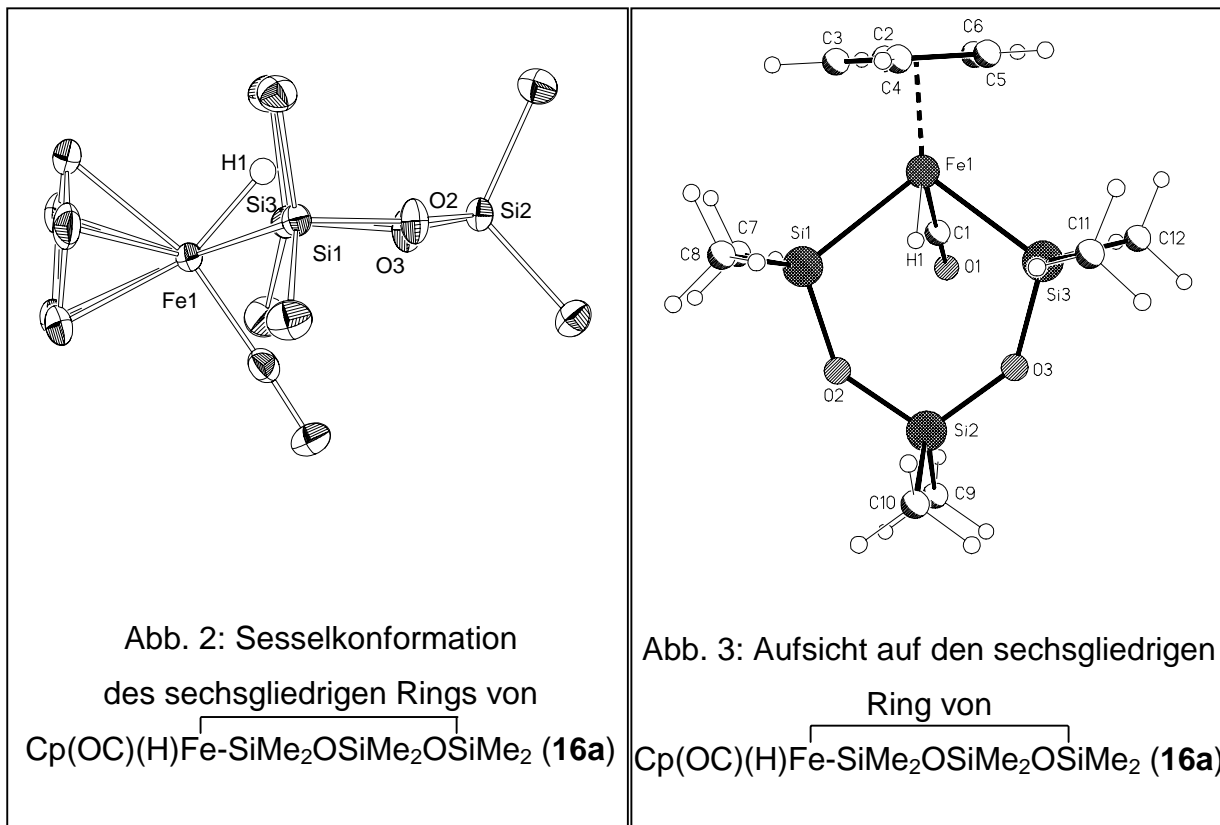
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Fe(1)-C(1) 1.7343(18), Fe(1)-Si(1) 2.3139(5), Fe(1)-Si(3) 2.3245(5), Fe(1)-H(1) 1.493(18), Fe(1)-Z(Cp) 1.713(1), Si(1)-O(2) 1.6546(12), O(2)-Si(2) 1.6313(12), Si(2)-O(3) 1.6304(12), O(3)-Si(3) 1.6568(12), Si(1)-H(1) 1.975(18), Si(3)-H(1) 1.951(18); C(1)-Fe(1)-Si(1) 80.55(6), C(1)-Fe(1)-Si(3) 79.66(6), Si(1)-Fe(1)-Si(3) 102.696(17), C(1)-Fe(1)-H(1) 103.8(7), Si(1)-Fe(1)-H(1) 57.8(7), Si(3)-Fe(1)-H(1) 56.5(7), Si(2)-O(2)-Si(1) 140.62(8), Si(2)-O(3)-Si(3) 139.62(8). Ausgewählte Torsionswinkel (°): Si(1)-Fe(1)-Si(3)-O(3) 23.29(5), Si(3)-Fe(1)-Si(1)-O(2) -19.86(5), Fe(1)-Si(1)-O(2)-Si(2) 18.60(14), Si(1)-O(2)-Si(2)-O(3) -13.42(16), O(2)-Si(2)-O(3)-Si(3) 20.24(15), Si(2)-O(3)-Si(3)-Fe(1) -28.85(14), C(1)-Fe(1)-Si(1)-O(2) 57.19(8), C(1)-Fe(1)-Si(3)-O(3) -54.47(7), C(1)-Fe(1)-Si(3)-C(11) -174.37(9), C(1)-Fe(1)-Si(1)-C(8) 177.66(9).

Die Röntgenstrukturanalyse von **16a** zeigt eine pseudo-tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden am Eisenatom mit dem Cyclopentadienylligand in der apikalen Position und den beiden Dimethylsilyl-Einheiten in der sterisch günstigen *trans*-Stellung [Si1-Fe1-Si3 102.696(17)°]. Der Winkel C1-Fe1-H1 zwischen den beiden übrigen *trans*-Liganden des Eisens, CO und Wasserstoff, ist mit 103.8(7)° nahezu identisch. Die Si-Fe-H-Winkel zwischen den *cis*-ständigen Hydrido- und Silylliganden sind mit 57.8(7) (Si1) bzw. 56.5(7)° (Si3) deutlich kleiner als die entsprechenden Si-Fe-CO-Winkel [80.55(6) (Si1) bzw. 79.66(6)° (Si3)], was im Einklang mit dem geringeren sterischen Anspruch des Hydrido-Liganden im Vergleich zum Carbonylliganden ist. Ein weiterer Grund für diese Winkelstauchung ist durch eine denkbare Wechselwirkung des Hydridoliganden mit den Siliciumatomen Si1 bzw. Si3 im Sinne einer agostischen Fe-H-Si-2-Elektronen-3-Zentren-Bindung gegeben (siehe unten).

Die Fe1-Si1/Si3-Bindungsabstände liegen mit 2.3139(5) bzw. 2.3245(5) Å im Bereich vergleichbarer Bis-silyl-Eisen(IV)-Komplexe (z.B. [Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂OSiMe₂]₂ 2.317 Å^[23], Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂OSi(Ph)[Mo(PMe₃)(CO)₂Cp]OSiMe₂ 2.337/2.342 Å^[8b], C₅Me₅(OC)(H)Fe-(SiPh₂Cl)₂ 2.316/2.319 Å^[9c]) und sind im Vergleich zu den Fe-Si-Abständen in Verbindungen mit mehreren elektronegativen Substituenten am Siliciumatom elongiert [vgl. Cp(OC)(H)Fe-(SiMeF₂)₂ 2.248 Å^[24], Cp(OC)(H)Fe-(SiCl₃)₂ 2.252 Å^[25]].

Der sechsgliedrige Cyclus weist eine Sesselkonformation auf, in der das Eisenatom Fe1 und das γ -ständige Siliciumatom Si2 jeweils nach verschiedenen Seiten aus der Si1-O2-O3-Si3-Ebene (Torsionswinkel 4.67°) herausgefaltet sind (Abb. 2).

16a besitzt formal eine durch Fe1, C1, H1 und Si2, C9 und C10 verlaufende Spiegelebene, im Kristall unterscheiden sich die Bindungsparameter in den beiden Molekülhälften nur geringfügig (vgl. Abb. 3).



Eine ähnliche Konformation wurde auch in den strukturell verwandten sechsgliedrigen Cyclen $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe-SiMe}_2\text{O-Si}(\text{Ph})[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{Me}_5]\text{OSiMe}_2$ [8b] und $\text{SiMe}_2\text{O-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH-SiMe}_2\text{OH}$ [26] beschrieben, während für Cyclotrisiloxane mit Si_3O_3 -Grundkörper meist eine planare Struktur gefunden wird [z.B. $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ [27], $(t\text{-Bu}_2\text{SiO})_3$ [28], $2,2,4,4\text{-}(t\text{-Bu})_4\text{-6,6-Me}_2\text{-Si}_3\text{O}_3$ [29], $2\text{-}t\text{-BuO-2,4,6-Me}_3\text{-4,6-Ph}_2\text{-Si}_3\text{O}_3$ [30]].

Die Si-O-Si-Winkel [Si2-O2-Si1 $140.62(8)^\circ$; Si2-O3-Si3 $139.62(8)^\circ$] sind nahezu identisch mit denen in $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe-SiMe}_2\text{O-Si}(\text{Ph})[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{Me}_5]\text{OSiMe}_2$ [$138.8/139.16^\circ$] und sind im Vergleich zu Cyclotrisiloxanen mit Si_3O_3 -Grundkörper (z.B. $[t\text{-Bu}_2\text{SiO}]_3$ [28], $2,2,4,4\text{-}(t\text{-Bu})_4\text{-6,6-Me}_2\text{-Si}_3\text{O}_3$ [29] je 134.2° , $\text{Me}_3\text{Ph}_2\text{Ot-BuSi}_3\text{O}_3$ [30] $132.3\text{-}133.4^\circ$, $[\text{Fc}_2\text{SiO}]_3$ [19] $133.2\text{-}133.8^\circ$) um etwa $5 - 7^\circ$ aufgeweitet, was auf den Ersatz eines Sauerstoffatoms durch das isolobale, aber sterisch anspruchsvollere Eisenfragment $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}$ zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu sind die Winkel im achtegliedrigen Cyclus von $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe-SiMe}_2\text{OSiMe}_2]_2$ mit 158.5° deutlich größer [23].

Die Si-O-Bindungsabstände sind im Falle der Eisen-gebundenen Siliciumatome Si1 und Si3 [Si1-O2 $1.6546(12)$; O3-Si3 $1.6568(12)$ Å] um etwa 1.5 pm länger als die

unter Beteiligung des γ -ständigen Siliciumatoms Si2 [Si2-O3 1.6304(12); O2-Si2 1.6313(12) Å]. Dies dokumentiert einen größeren $p_{\pi}(\text{O})$ - $d_{\pi}(\text{Si})$ -Bindungsanteil im letzteren Fall, da die Eisen-gebundenen Siliciumatome Si1/Si3 zusätzliche Elektronendichte vom Eisenfragment übernehmen.

Das Siliciumatom Si2 weist mit Winkeln zwischen 107.34 und 112.82° eine nahezu ideale tetraedrische Umgebung auf. Geringfügig grössere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel findet man für die Substituentenumgebung der Eisen-gebundenen Siliciumatome Si1 und Si3, wobei beim jeweils größten Winkel das Eisenatom [C8-Si1-Fe1 115.62(6)°; C11-Si3-Fe1 116.35(6)°], beim kleinsten Winkel das Sauerstoffatom involviert ist [O2-Si1-C7 105.61(8)°; O3-Si3-C11 106.01(8)°].

Eine agostische Wechselwirkung im Sinne einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung^[31] zwischen Fe1-H1-Si1/Si3 läßt sich im Festkörper nicht vollständig ausschließen, erscheint aber aufgrund der relativ großen Unterschiede der Fe-H und der Si-H-Bindungslängen mit 1.493 bzw. 1.951/1.975 unwahrscheinlich. Bei Systemen mit einer „echten“ agostischen Fe-H-Si-Wechselwirkung unterscheiden sich die Bindungslängen deutlich weniger (z.B. Cp(OC)(H)Fe-SiMe₂N(*t*-Bu)SiMe₂ (Fe-H 1.50 / Si-H 1.69 Å)^[32] oder sind, wie im Falle von [(OC)₄Fe-Fe(CO)₃(SiHPh₂)](μ - η^2 -H-SiPh₂) mit jeweils 1.66 Å sogar identisch^[33].

Gegen eine solche Wechselwirkung spricht auch die in Lösung ermittelte ²J(HFeSi)-Kopplungskonstante von 20.1 Hz, die im Vergleich zu Systemen mit 3-Zentren-2-Elektronen-Wechselwirkung wesentlich kleiner ausfällt [²J(HFeSi) 48-62 Hz]^[34].

In den Ruthenium-Komplexen [RuH₂{(η^2 -HSiMe₂)₂X}(PCy₃)₂] [X = O, C₆H₄, (CH₂)₂, (CH₂)₃, OSiMe₂O] werden Si-H-Kopplungskonstanten von 22-82 Hz gefunden, mit der kleinsten Kopplungskonstante im Falle einer Sauerstoffbrücke (X = O) zwischen den beiden Silyleinheiten^[35]. Für die Vertreter mit X = C₆H₄, (CH₂)₂ und OSiMe₂O werden Ru-H/Si-H-Bindungsabstände von 1.6 Å/1.73-1.84 Å erhalten, die als echte agostische 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen interpretiert werden. Weiterhin werden für diese Verbindungen Si-H-Abstände von 2.04 – 2.43 Å gefunden, die im Sinne von attraktiven Wechselwirkungen gedeutet werden. Dies geschieht auf der Grundlage von theoretischen Berechnungen an ReH₆(SiR₃)(PPh₃) und ReH₂(CO)(SiPh₃)(PMe₂Ph)₃, die gezeigt haben, dass auch bei Si-H-Bindungslängen von 2.1 – 2.3 Å noch signifikante Wechselwirkungen zwischen Silicium- und Wasserstoffatom vorliegen^[36].

Auch im Falle des zweikernigen Komplexes $[(OC)_3Fe]_2(\mu-SiPh_2H)_2$ werden schwache agostische Fe-H-Si-Wechselwirkungen angenommen, obwohl die im Festkörper gefundenen Bindungsabstände Fe-H bzw. Si-H mit 1.57/2.10 deutliche Unterschiede aufweisen und auch in Lösung nur eine kleine Si-H-Kopplungskonstante von 23.4 Hz detektiert wird^[33]. Aufgrund dieser Untersuchungen sind die Verhältnisse im Cyclo(ferra)-trisiloxan **16a** möglicherweise auch als schwache attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Eisen-gebundenen Wasserstoffatom und den beiden Siliciumatomen zu werten.

Weiterhin liegen auch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Cp-gebundenen Wasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen des CO-Liganden bzw. des Siloxanrings vor, wie die intermolekularen C(Cp)·····O-Abstände von 3.703(2) bzw. 3.574(2) Å belegen.

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H - und ^{13}C -NMR: JEOL Lambda 300 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). - ^{29}Si -NMR: Jeol Lambda 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Ausgangsmaterialien: $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]$ ($\text{R} = \text{H}^{[37\text{a}]}, \text{Me}^{[37\text{b}]}$), $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMeCl}_2^{[15\text{a},\text{b}]}$, $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{R})\text{H}_2$ ($\text{R} = \text{Me}^{[38\text{a}]}, \text{H}^{[38\text{b}]}$) sowie $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiH}_3^{[39]}$ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$, PPh_3 , Ph_3CCl , Dicyclohexylcarbodiimid und Et_3N wurden käuflich erworben. Das verwendete Dimethyldioxiran wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Adam vom Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg zur Verfügung gestellt. Die eingesetzten Chlorsilane wurden unmittelbar vor Reaktionsbeginn bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum von gelöstem Chlorwasserstoff befreit. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde vor der Verwendung aus *n*-Pentan umkristallisiert. Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoff destilliert. Das verwendete Wasser wurde im Ultraschallbad bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ entgast und mit Stickstoff gesättigt.

1. Methyl{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}silan (**3a**):

Eine Lösung von 1920 mg (9.60 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) in 80 ml THF wird mit 1300 mg (13.74 mmol) $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{H}_2$ (**2a**) versetzt und das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Man filtriert über Celite und dampft das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne ein. Der verbleibende Rückstand wird zweimal mit je 10 ml *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingedampft, wobei analysenreines **3a** verbleibt. - Ausb. 1489 mg (66 %). - Dunkelbraunes Öl.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{FeO}_2\text{Si}$ (236.14)

Ber. C 45.78, H 5.12

Gef. C 45.42, H 4.99

2. $\{[Dicarbonyl(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})ferrio]methyl\}silan$ (**3b**):

Analog zu 1. aus 1830 mg (9.15 mmol) $Na[Fe(CO)_2Cp]$ (**1a**) und 960 mg (11.91 mmol) $ClCH_2SiH_3$ (**2b**) in 100 ml THF nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. Analysenreines **3b** erhält man durch Destillation bei 50-55°C (10^{-1} Torr). - Ausb. 1484 mg (73 %). - Dunkelbraunes Öl.

 $C_8H_{10}FeO_2Si$ (222.11)

Ber. C 43.26, H 4.54

Gef. C 43.01, H 4.39

3. $\{[Dicarbonyl(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})ferrio]methyl\}silan$ (**3c**):

Analog zu 1. aus 535 mg (1.98 mmol) $Na[Fe(CO)_2C_5Me_5]$ (**1b**) und 289 mg (3.59 mmol) $ClCH_2SiH_3$ (**2b**) in 30 ml THF nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. - Ausb. 383 mg (66 %). - Orangebraunes Kristallpulver. - Schmp. 57°C (Zers.).

 $C_{13}H_{20}FeO_2Si$ (292.24)

Ber. C 53.43, H 6.90

Gef. C 51.23, H 6.59

4. $\{[Dicarbonyl(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})ferrio]propyl\}silan$ (**5**):

Eine Suspension von 1380 mg (6.89 mmol) $Na[Fe(CO)_2Cp]$ (**1a**) in 40 ml Cyclohexan wird tropfenweise mit 908 mg (8.36 mmol) $Cl(CH_2)_3SiH_3$ (**4b**) versetzt und 52 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **5** verbleibt. - Ausb. 662 mg (38 %). - Dunkelbraunes Öl.

 $C_{10}H_{14}FeO_2Si$ (250.17)

Ber. C 48.01, H 5.64

Gef. C 46.64, H 4.98

5. Trichlor-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]silan (**6a**):

Eine Lösung von 293 mg (1.32 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiH}_3$ (**3b**) in 10 ml Toluol wird tropfenweise innerhalb 15 min. mit 1160 mg (4.16 mmol) Ph_3CCl in 20 ml Toluol bei 5 °C versetzt. Nach 3 h Rühren bei dieser Temperatur wird Flüchtiges i. Vak. entfernt und der orangefarbene Rückstand in 15 ml *n*-Pentan aufgenommen. Das als Nebenprodukt entstehende Ph_3CH wird bei -78°C ausgefroren, die überstehende Pentanlösung abgetrennt, i. Vak. eingedampft und der verbleibende orangefarbene Feststoff bei 50 °C (10^{-2} Torr) sublimiert, wobei **6a** rein erhalten wird. - Ausb. 163 mg (38 %). - Gelb-oranger, wachsartiger Feststoff.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{FeO}_2\text{Si}$ (325.45)

Ber. C 29.53, H 2.17

Gef. C 31.86, H 2.50

6. Trichlor[[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ferrio]methyl]-silan (**6b**):

Analog zu 5. aus 83 mg (0.28 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiH}_3$ (**3c**) und 256 mg (0.92 mmol) Ph_3CCl in 25 ml Toluol bei 0 °C. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur wird auf Raumtemperatur erwärmt und Flüchtiges i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 15 ml *n*-Pentan versetzt und über Nacht bei -30 °C gelagert. Die ausgefallenen Nebenprodukte $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$, $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ sowie Ph_3CH werden über Celite abfiltriert, das Filtrat auf 4 ml eingeeengt und bei -78 °C ausgefroren. Es kristallisiert ein orangefarbener Feststoff, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird das überwiegende Vorliegen von **6b** und Ph_3CH detektiert sowie geringer Mengen an $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Eine weitere Aufreinigung dieses Gemischs wird durch eine Zersetzungsreaktion verhindert, die innerhalb 1 h unter einer blauen Verfärbung und der Bildung unbekannter Produkte nahezu quantitativ verläuft.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{FeO}_2\text{Si}$ (395.57)

Ber. C 39.47, H 4.33

7. Umsetzung von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**1b**) mit $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ (**4a**):

Eine Suspension von 538 mg (1.99 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ (**1b**) in 20 ml Cyclohexan wird mit 586 mg (3.19 mmol) $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ (**4a**) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und der verbleibende Rückstand i. Vak. eingedampft. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird überwiegend das Vorliegen des dimeren Eisenkomplexes $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ sowie des Chloro-komplexes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Cl}$ nachgewiesen. Die Bildung des Ferriomethyl-trichlorsilans $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6b**) kann NMR-spektroskopisch belegt werden.

8. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_3\text{-SiH}_3$ (**5**) mit Ph_3CCl :

Eine Lösung von 662 mg (2.65 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_3\text{-SiH}_3$ (**5**) in 10 ml Benzol wird innerhalb von 15 min. tropfenweise mit einer Lösung von 2521 mg (9.04 mmol) Ph_3CCl in Benzol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 d wird IR-spektroskopisch das Verschwinden der Si-H-Bande detektiert, worauf alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen werden. Im resultierenden rot-braunen Feststoff wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch neben gebildetem Ph_3CH ein komplexes Produktgemisch detektiert. Eine weitere Auftrennung durch Extraktion mit *n*-Pentan bzw. fraktionierender Tieftemperaturkristallisation misslingt.

9. Trimethoxy{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}silan (**8a**):

Eine Lösung von 1250 mg (6.25 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) in 20 ml THF wird innerhalb 5 min. tropfenweise mit 1067 mg (6.25 mmol) $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**7a**) versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss wird Unlösliches abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und als Zersetzungsprodukt gebildetes $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren und abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird überschüssiges $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**7a**) bei $40\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$ /

10^{-2} Torr entfernt, worauf analysenreines **8a** verbleibt. - Ausb. 1249 mg (64 %). - Dunkelbraunes Öl.

$C_{11}H_{16}FeO_5Si$ (312.17)

Ber. C 42.32, H 5.16

Gef. C 42.49, H 4.83

10. Triethoxy{2-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]ethyl}silan (**8b**):

Analog zu 9. aus 920 mg (4.60 mmol) $Na[Fe(CO)_2Cp]$ (**1a**) und 1043 mg (4.60 mmol) $Cl(CH_2)_2Si(OEt)_3$ (**7b**) in 20 ml THF nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Überschüssiges $Cl(CH_2)_2Si(OEt)_3$ (**7b**) wird bei $55\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr entfernt, worauf **8b** verbleibt. - Ausb. 847 mg (50 %). - Dunkelbraunes Öl. -

$C_{15}H_{24}FeO_5Si$ (368.28)

Ber. C 48.92, H 6.57

Gef. C 47.19, H 6.95

11. Dichlormethyl{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silan (**10**):

Eine Lösung von 540 mg (1.78 mmol) $Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMeCl_2$ (**9**) in 40 ml Benzol wird mit 488 mg (1.87 mmol) Triphenylphosphan versetzt und mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt. Nach 14 h wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand wird zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und resultierendes **10** i. Vak. getrocknet. – Ausb. 803 mg (84 %). – Orange-brauner, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. 59°C (Zers.).

$C_{26}H_{25}Cl_2FeOPSi$ (539.30)

Ber. C 57.90, H 4.67

Gef. C 57.66, H 4.82

12. Trichlor{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silan
(11a):

Analog zu 11. aus 502 mg (1.54 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6a**) und 524 mg (2.00 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml Benzol und einer Belichtungsdauer von 6 h, wobei eine Verfärbung von gelb nach dunkelrot eintritt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem über Celite wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand fünfmal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es verbleibt **11a** als orangefarbener Feststoff, der noch stark mit Nebenprodukten unbekannter Zusammensetzung verunreinigt ist. Der Versuch einer weiteren Aufreinigung des Gemisches durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan oder Diethylether/*n*-Pentan-Gemischen mißlingt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{FeOPSi}$ (559.28)

Ber. C 53.64, H 3.93

13. Trimethoxy{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silan
(11b):

Analog zu 11. aus 650 mg (2.08 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**8a**) und 787 mg (3.00 mmol) Triphenylphosphan in 42 ml Benzol und einer Belichtungsdauer von 15 h. Nach Abfiltrieren der Reaktionslösung über Celite wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der verbleibende dunkelrote, ölige Rückstand dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und resultierendes **11b** i. Vak. getrocknet. – Ausb. 850 mg (71 %). – Orangefarbener Feststoff. - Schmp. 103°C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{FeO}_4\text{PSi}$ (546.45)

Ber. C 61.54, H 5.72

Gef. C 61.83, H 5.54

14. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$ (**8b**) mit Triphenylphosphan:

Eine Lösung von 123 mg (0.33 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OEt})_3$ (**8b**) in 20 ml Benzol wird mit 175 mg (0.66 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 5 h mit UV-

Licht bestrahlt (UV-Quarzlampe 700 W, Hanau). Es wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 2 ml *n*-Pentan gewaschen und nach Trocknen i. Vak. erhält man einen gelb-braunen Feststoff, der ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als der Eisen-hydrido-komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-H}$ identifiziert wird.

15. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**8a**) mit Triphenylphosphan:

a) in THF unter Rückfluß

Eine Lösung von 383 mg (1.23 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**8a**) in 15 ml THF wird mit 348 mg (1.33 mmol) Triphenylphosphan versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 10.5 h kann ^1H - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur das Vorliegen eines Gemischs des Silyl-freien Acetylkomplexes $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{Me}$, des Edukts **8a**, freiem Triphenylphosphan sowie geringer Mengen des Substitutionsprodukts $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) nachgewiesen werden, worauf der Versuch abgebrochen wird.

b) in Toluol unter Rückfluß

Eine Lösung von 391 mg (1.25 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**8a**) in 20 ml Toluol wird mit 462 mg (1.77 mmol) Triphenylphosphan versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Reaktionsdauer von 38.5 h erhält man ein Produktgemisch, in dem ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch neben dem überwiegenden Vorliegen des Silyl-freien Acetylkomplexes $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{Me}$ und freiem Triphenylphosphan noch drei weitere Phosphorhaltige Verbindungen detektiert werden können (^{31}P -NMR: 85.31, 83.63, 79.29 ppm), von denen nur das Substitutionsprodukt $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) identifiziert werden kann. Bei der weiteren Aufarbeitung kann nur der Acetylkomplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-C}(\text{O})\text{Me}$ in reiner Form isoliert werden.

16. Methyl{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}silandiol (**12a**):

a) durch Hydrolyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMeCl}_2$ (**9**)

Ein Gemisch von 100 mg (5.55 mmol) H_2O , 365 mg (3.60 mmol) Et_3N und 30 ml Et_2O wird tropfenweise mit einer Lösung von 201 mg (0.66 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**9**) in 30 ml Et_2O bei 0 °C versetzt. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur wird Unlösliches zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren über Na_2SO_4 filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der verbleibende gelb-orange Feststoff wird dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und verbleibendes **12a** i. Vak. getrocknet. - Ausb. 138 mg (78 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. 80 °C.

b) durch Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMeH}_2$ (**3a**) mit Dimethyldioxiran

Eine Lösung von 197 mg (0.83 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})\text{H}_2$ (**3a**) in 8 ml Aceton wird mit 26 ml (1.71 mmol) einer Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton (0.066 M) versetzt und 1 h bei -78 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, der verbleibende harzige, braune Rückstand wird viermal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und verbleibendes **12a** i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 112 mg (50%).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{FeO}_4\text{Si}$ (268.13)

Ber. C 40.32, H 4.51

Gef. C 39.78, H 4.56

17. Thermische Behandlung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}(\text{OH})_2$ (**12a**):

In einem NMR-Probenröhrchen werden ca. 20 mg (0.07 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}(\text{OH})_2$ (**12a**) in 0.6 ml CD_3CN gelöst und auf 40 °C erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Da nach 2 d die Bande der zwei Hydroxygruppen verschwunden ist, wird auf eine quantitative Umsetzung

geschlossen. Eine Aussage darüber, welche(s) Kondensationsprodukt(e) vorliegt, kann jedoch aufgrund der wenig aufgelösten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht getroffen werden.

18. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}(\text{OH})_2$ (**12a**) mit Dicyclohexylcarbodiimid:*

In einem NMR-Probenröhrchen wird eine Lösung von ca. 20 mg (0.075 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}(\text{OH})_2$ (**12a**) in 0.6 ml D_6 -Aceton / D_6 -DMSO mit 31 mg (0.15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid versetzt und 13 / 8 h auf 55/110 °C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird ein starkes Verbreitern der Signale beobachtet, die keine Rückschlüsse auf die Natur der gebildeten Produkte zulässt. Aus dem Verschwinden der OH-Banden wird jedoch in beiden Fällen auf quantitativen Umsatz geschlossen. Im Falle der Umsetzung in D_6 -DMSO sind zusätzlich auch die Signale im Bereich der verbrückenden CH_2 -Einheit verschwunden.

19. *Methyl{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}-silandiol (**12b**):*

Analog zu 16.a aus 249 mg (0.46 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMeCl}_2$ (**10**), 365 mg (3.60 mmol, 0.5 ml) Et_3N und 50 mg (2.78 mmol, 0.05 ml) H_2O in 40 ml Diethylether nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur. Nach Filtrieren über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein roter öliger Rückstand, der in 3 ml Toluol gelöst wird. **12b** wird durch Zugabe von 12 ml *n*-Pentan ausgefällt, abgetrennt, mit 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 189 mg (82 %). - Roter, mikrokristalliner Feststoff. – Schmp. 55 °C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FeO}_3\text{PSi}$ (502.41)

Ber. C 62.16, H 5.42

Gef. C 61.86, H 5.53

20. $\{[Dicarbonyl(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ferrio}]methyl\}silantriol$ (**12c**):

a) durch Hydrolyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6a**)

Analog zu 16.a aus 100 mg (5.55 mmol) H_2O , 146 mg (1.44 mmol) Et_3N und 108 mg (0.33 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiCl}_3$ (**6a**) in 50 ml Et_2O . Nach 4 h Rühren bei 0°C lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert über Na_2SO_4 ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der verbleibende hellgelbe Feststoff wird zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und verbleibendes **12c** i. Vak. getrocknet. - Ausb. 63 mg (71 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. 90°C (Zers.).

b) durch Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiH}_3$ (**3b**) mit Dimethyldioxiran

Analog zu 16.b aus 239 mg (1.08 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiH}_3$ (**3b**) in 10 ml Aceton und 46 ml (3.68 mmol) einer Lösung von Dimethyldioxiran in Aceton (0.08 M) nach 2 h Rühren bei -78°C . Alles Flüchtige wird i. Vak. abgezogen und verbleibendes **12c** dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 128 mg (44 %).

c) durch Hydrolyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si(OMe)}_3$ (**8a**) unter Zusatz von Eisessig

Eine Lösung von 421 mg (1.35 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si(OMe)}_3$ (**8a**) in 20 ml THF wird mit 2.0 g (0.11 mol) H_2O und 5 Tropfen Eisessig versetzt und 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. abgezogen und verbleibendes **12c** siebenmal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 106 mg (29 %).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeO}_5\text{Si}$ (270.02)

Ber. C 35.59, H 3.73

Gef. C 34.92, H 3.68

21. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) mit H_2O :

a) unter neutralen Bedingungen

Eine Lösung von 160 mg (0.28 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) in 35 ml THF wird mit 1.0 g (55.6 mmol) H_2O versetzt und bei Raumtemperatur unter ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle gerührt. Da nach 7 d keinerlei Umsetzung festgestellt werden kann, wird die Umsetzung abgebrochen und das Edukt **11b** quantitativ zurückgewonnen.

b) in Gegenwart von Eisessig

Eine Lösung von 188 mg (0.34 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) in 20 ml THF wird mit 2000 mg (111.1 mmol) H_2O und 7 Tropfen Eisessig versetzt. Nach 21 d Rühren bei Raumtemperatur wird Flüchtiges i. Vak. abgezogen, wobei ebenfalls nahezu quantitativ das Edukt **11b** zurückgewonnen wird, zusammen mit geringen Anteilen an freiem Triphenylphosphan.

c) unter Zusatz von KOH

Eine Lösung von 80 mg (0.14 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**11b**) in 10 ml THF wird mit 10.0 g (555,6 mmol) H_2O und 1.0 g (17.8 mmol) KOH versetzt und das Zweiphasensystem unter intensivem Rühren im geschlossenen Kolben auf 60 °C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 5 d werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml THF extrahiert und die vereinigten THF-Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Es wird über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man erhält einen rotbraunen, öligen Rückstand, im dem ^{31}P -NMR-spektroskopisch das überwiegende Vorliegen von freiem Triphenylphosphan sowie geringer Mengen an Triphenylphosphanoxid und phosphorhaltigen Eisenkomplexen unbekannter Zusammensetzung (^{31}P -NMR: 85.36 – 76.53 ppm) nachgewiesen werden kann.

22. 1,1,5,5-Tetramethyl-3-methyl-3-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-methyl]-trisiloxan (**14a**):

Eine Lösung von 223 mg (0.83 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(OH)₂ (**12a**) und 292 mg (2.88 mmol) Et₃N in 35 ml Et₂O wird mit 305 mg (3.22 mmol) Me₂Si(H)Cl (**13**) versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **14a** verbleibt. - Ausb. 226 mg (93%). – Gelb-braunes Öl.

C₁₃H₂₄FeO₄Si₃ (384.42)

Ber. C 40.62, H 6.29

Gef. C 39.56, H 6.10

23. 1,1,5,5-Tetramethyl-3-methyl-3-[[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]-methyl]-trisiloxan (**14b**):

Analog zu 22. aus 105 mg (0.21 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-Si(Me)(OH)₂ (**12b**), 61 mg (0.65 mmol) Me₂Si(H)Cl (**13**) und 110 mg (1.10 mmol) Et₃N in 20 ml Et₂O nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wird in 10 ml *n*-Pentan gelöst und das als Zersetzungsprodukt gebildete Cp(OC)(Ph₃P)Fe-H sowie freies Triphenylphosphan durch Ausfrieren bei -30 °C abgetrennt. Die überstehende Lösung wird i. Vak. eingedampft, worauf **14b** verbleibt. - Ausb. 82 mg (63 %). – Orangebraunes, hochviskoses Öl.

C₃₀H₃₉FeO₃PSi₃ (618.70)

Ber. C 58.24, H 6.35

Gef. C 57.99, H 5.82

24. 1,1,5,5-Tetramethyl-3-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]-3-dimethylsiloxy-trisiloxan (**14c**):

Analog zu 22. aus 297 mg (1.10 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OH})_3$ (**12c**), 685 mg (7.24 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**13**) und 730 mg (7.21 mmol) Et_3N in 80 ml Et_2O nach 1 d Rühren bei Raumtemperatur. - Ausb. 381 mg (78%). – Gelb-braunes Öl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{FeO}_5\text{Si}_4$ (444.54)

Ber. C 37.83, H 6.34

Gef. C 38.19, H 6.03

25. 1,5-Diethoxy-1,1,5,5-tetramethyl-3-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl]-3-(ethoxy)dimethylsiloxy-trisiloxan (**15**):

Eine Lösung von 112 mg (0.25 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ (**14c**) in 10 ml Benzol wird unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 160 mg (0.47 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 8 ml Benzol versetzt, wobei eine starke Gasentwicklung und eine Verfärbung der Reaktionslösung nach schwarz-rot zu beobachten ist. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur setzt man 41 mg (0.89 mmol) EtOH und 81 mg (0.80 mmol) Et_3N zu, wobei sich die Reaktionslösung nach schwarz-braun verfärbt. Nach weiteren 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird Flüchtliges i. Vak. entfernt, der grün-braune Rückstand in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und Unlösliches über Celite abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibt **15**. - Ausbeute 117 mg (81 %). - Dunkelbraunes Öl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{FeO}_8\text{Si}_4$ (576.68)

Ber. C 41.65, H 6.99

Gef. C 39.17, H 6.33

26. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ (**14c**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und H_2O :

Eine Lösung von 120 mg (0.27 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ (**14c**) in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit einer Lösung von 156 mg (0.46 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 15

ml Benzol versetzt und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist.

Nach 1.5 h wird die Reaktionsmischung mit 20 mg (1.11 mmol) H₂O und 88 mg (0.87 mmol) Et₃N versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. abgezogen, wobei ein öliger orangefarbener Rückstand verbleibt, der in 20 ml Petrolether suspendiert wird. Es wird über Celite abfiltriert. Ein aufgenommenes IR-Spektrum gibt keinen Hinweis auf das Vorliegen einer Si-OH-Funktion, dagegen werden CO-Banden bei 2007 und 1964 cm⁻¹ detektiert. Die Lösung wird auf 3 ml eingengt und bei -78 °C gelagert, wobei ein dunkelbrauner Feststoff gebildet wird. Dieser wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet und wandelt sich bei Raumtemperatur wieder in ein zähflüssiges Öl um. ¹H-NMR sowie ²⁹Si-NMR-spektroskopisch wird ein komplexes Produktgemisch festgestellt, das nicht weiter aufgetrennt oder charakterisiert werden kann.

27. *Cyclo{carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)hydrido-(1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxan-1,5-diyl)-eisen(IV)}* (**16a**):

Eine Lösung von 326 mg (0.85 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(Me)(OSiMe₂H)₂ (**14a**) in 20 ml Benzol wird mit UV-Licht (UV-Quarzlampe, 700 W, Hanau) bestrahlt und der Verlauf der Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 2.5 h wird Flüchtiges i. Vak. abgezogen und der braune Rückstand in 10 ml Petrolether aufgenommen. Es wird von Unlöslichem abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf 3 ml eingengt und bei -80 °C über Nacht gelagert. Der ausgefallene dimere Eisenkomplex [Cp(OC)₂Fe]₂ wird abgetrennt, die überstehende Lösung auf 1 ml eingengt und ein weiteres Mal bei -80 °C gelagert, wobei sich **16a** als ockerfarbener Feststoff bildet, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. - Ausb. 233 mg (77 %). – Ockerbraunes, mikrokristallines Pulver. - Schmp.: 82 °C (Zers.).

C₁₂H₂₄FeO₃Si₃ (356.40)

Ber. C 40.44, H 6.78

Gef. C 40.18, H 6.56

28. *Kristalldaten zur Strukturbestimmung von*
 $Cp(OC)(H)Fe-SiMe_2-O-SiMe_2-O-SiMe_2$ (**16a**)

Geeignete schwach gelb gefärbte Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **16a** in *n*-Pentan bei 0 °C erhalten. Summenformel $C_{12}H_{24}FeO_3Si_3$, Molekulargewicht: 356.43, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: P2(1)2(1)2(1) (Nr. 19), $a = 8.6535(1)$, $b = 11.6340(2)$, $c = 17.1738(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1728.97(4)$ Å³, $D_c = 1.369$ Mg m⁻³, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient μ (MoK α) = 1.081 mm⁻¹, Kristallgrösse: 0.60 x 0.50 x 0.40 mm, Messtemperatur: 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 752$; gemessene Reflexe: 18822 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 2999, Messbereich $3.34^\circ < \theta < 24.98^\circ$, GooF = 1.060, Restelektronendichte = 0.224 / -0.275 e.Å⁻³, $R_1 = 0.0182$, $wR2 = 0.0481$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer CCDC-xxxxx. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[40] und SHELXL-97^[41]. Code wma54_m

29. *Cyclo{carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-[(1,1,3,5,5-pentamethyl-3-dimethylsiloxy)-trisiloxan-1,5-diyl-eisen(IV)]} (**16b**):*

Analog zu 27. aus 204 mg (0.46 mmol) $Cp(OC)_2Fe-CH_2-Si(OSiMe_2H)_3$ (**14c**) in 30 ml Benzol und einer Bestrahlungsdauer von 2 h 15 min. Flüchtigtes wird i. Vak. abgezogen, der braune Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und von Unlöslichem über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von 8 ml eingeeengt und bei -80 °C gelagert, wobei der als Zersetzungsprodukt gebildete, dimere Eisenkomplex $[Cp(OC)_2Fe]_2$ ausfriert und abgetrennt wird. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und i. Vak. eingedampft, wobei **16b** verbleibt. - Ausb. 111 mg (58 %). – Beigefarbenes, hochviskoses Öl.

$C_{13}H_{28}FeO_4Si_4$ (416.52)

Ber. C 37.49, H 6.77

Gef. C 37.80, H 7.18

Literatur

- [1] a) R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H.W. Roesky, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 227. – b) R. Murugavel, A. Voigt, M.G. Walawalkar, H.W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *26*, 2236. – c) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H.W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183. – d) P.D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147.
- [2] a) R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298. – b) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H.W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414. – *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 1352.
- [3] A. Klemp, H. Hatop, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832.
- [4] M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 33.
- [5] C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, P.D. Lickiss, P.C. Masangane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2293.
- [6] R.S. Simons, K.J. Galat, B.J. Rapp, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Organometallics* **2000**, *19*, 5799.
- [7] a) F. Carré, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, B. Dabiens, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 354. – b) G. Cerveau, R.J.P. Corriu, B. Dabiens, J.L. Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4707.
- [8] a) W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 259. – b) W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc, Chem. Comm.* **1995**, 1917. – c) W. Malisch, R. Lankat, S.

- Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701. – d) S. Schmitzer, Dissertation, Universität Würzburg **1993**. – e) R. Lankat, Dissertation, Universität Würzburg **1995**.
- [9] a) W. Ries, Dissertation, Universität Würzburg **1981**. – b) H. Käß, Dissertation, Universität Würzburg **1991**. – c) J. Reising, Dissertation, Universität Würzburg **1997**. – d) W. Malisch, M. Neumayer, K. Perneker, N. Gunzelmann, K. Roschmann, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 3 (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **1998**, p. 407. – e) M. Neumayer, Dissertation, Universität Würzburg **1996**.
- [10] a) S. Möller, O. Fey, W. Malisch, W. Seelbach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 239. – b) S. Möller, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [11] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9682.
- [12] a) J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407. – b) B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 1. – c) S.S. Brown, T.C. Kendrick, J. McVie, D.R. Thomas, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Pergamon Press, New York **1994**, Vol. 2, Ch. 4. – d) R. West, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, New York **1989**, Ch. 19. – e) I. Ojima, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, New York **1989**, Ch. 25. – f) A. M. Lapointe, F.C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906. – g) H.G. Woo, J.F. Waltzer, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047. – h) L.J. Procopio, P.J. Carroll, D.H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177.
- [13] J. Reising, W. Malisch, R. Lankat, in: *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 3 (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **1998**, p. 412.

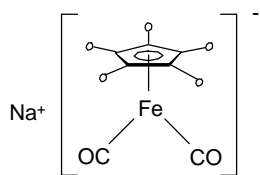
-
- [14] a) M. Lager, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2000**. – b) D. Schumacher, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2000**.
- [15] a) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1951. - b) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 279. – c) M. Moran, C. Pascual, I. Cuadrado, J.R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 157.
- [16] I. Kuksis, M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 137.
- [17] a) W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585. – b) W. Malisch, K. Hindahl, H. Käb, J. Reising, W. Adam, F. Prechtel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 963. – c) W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1409.
- [18] a) M. Vögler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**. – b) M. Vögler, persönliche Mitteilung.
- [19] M.J. MacLachlan, J. Zheng, A.J. Lough, I. Manners, C. Mordas, R. LeSuer, W.E. Geiger, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 1337.
- [20] M.G. Voronkov, I. Lavrent`yev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 199.
- [21] T. Kudo, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11432.
- [22] M. Unno, S.B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics* **1996**, *15*, 2413.
- [23] G. Kaupp, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**.
- [24] R.A. Smith, M.J. Bennett, *Acta Cryst., Sect. B* **1977**, *33*, 1118.
- [25] L. Manojlovic-Muir, K. Muir, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 447.

-
- [26] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, P.D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, 119.
- [27] L. Hernandez, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, 34, 406.
- [28] W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, 38, 1648.
- [29] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 449.
- [30] R. Gewalt, U. Scheim, K. Rühlmann, H. Goesman, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 73.
- [31] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151.
- [32] P. Lorz, *Dissertation*, Universität Würzburg **1988**.
- [33] R.S. Simons, C.A. Tessier, *Organometallics* **1996**, 15, 2604.
- [34] E. Scharrer, S. Chang, M. Brookhart, *Organometallics* **1995**, 14, 5686.
- [35] F. Delpech, S. Sabo-Etienne, J.-C. Daran, B. Chaudret, K. Hussein, C.J. Marsden, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6668.
- [36] Z. Lin, M.B. Hall, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2569.
- [37] a) T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104, - b) R.B. King, W.M. Douglas, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 131.
- [38] a) W. Malisch, *Dissertation*, Universität Würzburg **1970**. – b) H.D. Kaesz, F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 63, 1433.
- [39] a) K. Taga, I. Shimizu, H. Fukui, T.K. Jain, H. Okabayashi, *Vib. Spectrosc.* **1997**, 14, 229. – b) T.M. McKenzie, *Appl. Spectrosc.* **1987**, 41, 111. – c) R.

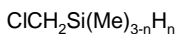
Ponec, L. Dejmek, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1977**, *42*, 1859. – d) V. Vaisarova, J. Hetflejs, H.W. Krause, H. Pracejus, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 105. – e) N.S. Nametkin, N.A. Lepetukhina, O.V. Kuz'min, E.D. Babich, T.I. Chernysheva, V.M. Vdovin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *198*, 112.

[40] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Acta Crystallogr. **1990**, A46, 467.

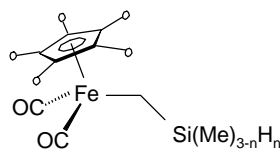
[41] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University Göttingen, **1997**.



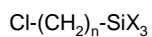
1	a	b
-o	H	Me



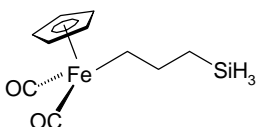
2	a	b
n	2	3



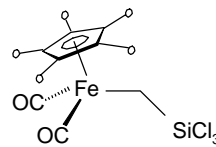
3	a	b	c
n	2	3	3
-o	H	H	Me



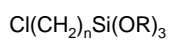
4	a	b
n	1	3
X	Cl	H



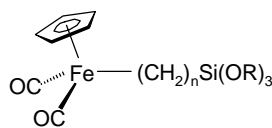
5



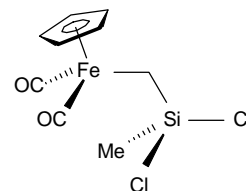
6	a	b
-o	H	Me



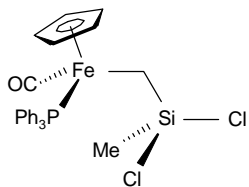
7	a	b	c
n	1	2	3
R	Me	Et	Me



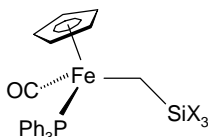
8	a	b	c
n	1	2	3
R	Me	Et	Me



9

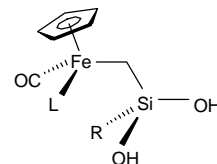


10

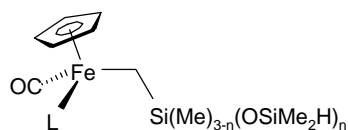


11	a	b
X	Cl	OMe

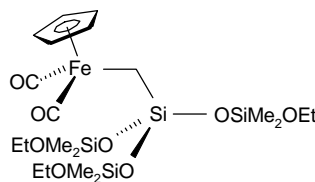
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (13)



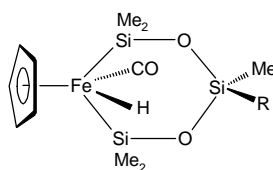
12	a	b	c
L	CO	PPh ₃	CO
R	Me	Me	OH



14	a	b	c
L	CO	PPh ₃	CO
n	2	2	3



15



16	a	b
R	Me	OSiMe ₂ H

Kapitel D

Wolframiomethyl-substituierte

Silane, Silanole und Siloxane

Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Auf dem Gebiet der Siliciumverbindungen, die mit einem Halbsandwich-Wolframfragment substituiert sind, gab es in den letzten zehn Jahren umfangreiche Untersuchungen, die sich mit der Darstellung und Charakterisierung entsprechender Wolframio-halogeno-, -hydrido- und -aminosilane sowie von Wolframio-silanolen und -siloxanen befassten^[1]. Zur Darstellung dieser Systeme vom Typ $C_5R_5(OC)_2(L)W-SiR'_3$ ($R = H, Me$; $L = CO, PR_3$; $R' = H, \text{Alkyl, Aryl, Halogen}$) hat sich die Metallierung von Chlorsilanen mit den entsprechenden Alkalimetall-Wolframaten $M[W(CO)_2(L)C_5Me_5]$ über die heterogene Alkalisalzeliminierungsmethode^[1b] als die ergiebigste Route erwiesen. Eine alternative Synthesemethode stellt vor allem die oxidative Addition von Si-H-funktionellen Silanen an koordinativ ungesättigte Wolframkomplexe dar^[2]. Sie wird insbesondere bei Silanen mit (mehreren) räumlich anspruchsvollen Arylsubstituenten angewendet, da hier eine Metallierungsreaktion nach der Alkalisalzeliminierungsmethode oft aus sterischen Gründen versagt. Diese Route wurde z.B. erfolgreich zur Darstellung von $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)W-SiH_2(Mes)$ ($R = H, Me$) durch Bestrahlen einer Lösung von $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)W-Me$ mit $MesSiH_3$ angewendet^[1a].

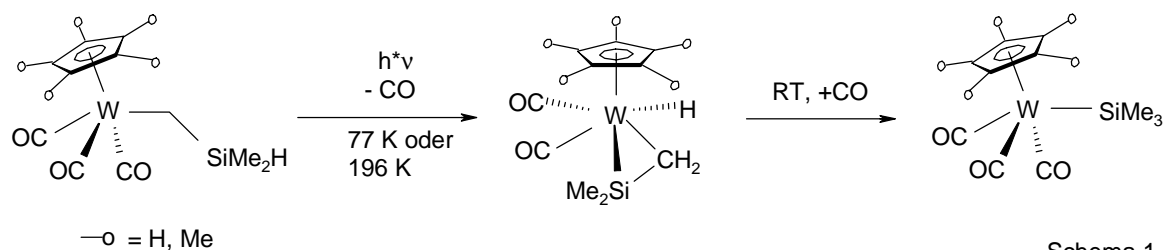
In Zusammenhang mit diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass für kontrollierte Austauschreaktionen am Siliciumfragment von Wolframio-silanen die Einführung einer Triorganophosphan- und/oder eines C_5Me_5 -Liganden am Wolframzentrum unerlässlich ist, da ansonsten bei den meisten Derivatisierungsversuchen Metall-Silicium-Bindungsspaltung eintritt, wie die Umsetzungen von chlorfunktionellen Wolframio-silanen $C_5R_5(OC)_3W-SiR'_2Cl$ mit H_2O bzw. $LiAlH_4$ belegen^[1b,3].

Bei der Darstellung von Wolframio-silanolen muß daher auf das $C_5R_5(OC)_2(Me_3P)W$ -Fragment, das für eine stabile W-Si-Bindung sorgt, zurückgegriffen werden. Aufgrund des starken Elektronendonorverhaltens ist dann allerdings die für die Darstellung von Metallo-silanolen gebräuchliche Hydrolyse der entsprechenden Metallo-halogenosilane nur noch eingeschränkt anwendbar. Die Silanolbildung wird bei den chlorsubstituierten Vertretern nur bei gleichzeitiger Si-H-Funktionalität beobachtet, oder wenn man auf die reaktiveren Wolframio-brom- oder iod-silane zurückgreift.

Selbst dann verläuft die Hydrolyse sehr langsam und dauert im Falle der Darstellung von $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-SiMe_2OH$ aus $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-SiMe_2Br$ ca. drei Monate, während Si-arylierte Vertreter unter diesen Bedingungen überhaupt nicht mehr reagieren^[1a].

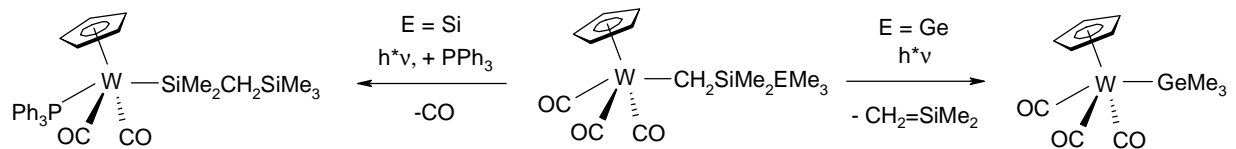
Als gut durchführbare Alternative hat sich in diesem Fall wiederum die Oxygenierung Si-H-funktionaler Wolframio-silane mit Dimethyldioxiran erwiesen, mit der auch das durch Hydrolyse nicht zugängliche Silandiol $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-Si(Me)(OH)_2$ ^[4a] bzw. Silantriol $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-Si(OH)_3$ ^[4b] realisiert werden konnte. Weiterhin lässt sich eine ammoniakalische Silbernitratlösung zur Darstellung ausgewählter Wolframio-silane durch Umsetzung der entsprechenden Wolframio-bromsilane mit Erfolg einsetzen^[1a]. Kürzlich wurde auch eine katalytische Methode unter Verwendung des Harnstoff/ H_2O_2 -Addukts und Methyltrioxorhenium erfolgreich zur Darstellung der Wolframio-silane $C_5R_5(OC)_2(R'_3P)W-SiMe_2OH$ ($R = H, Me; R' = Me, Ph$) sowie des Triols $C_5Me_5(OC)_2(Me_3P)W-Si(OH)_3$ angewendet^[5].

Auf dem Gebiet der Wolframio-methyl-silylverbindungen mit einer verbrückenden Methyleneinheit zwischen Wolfram- und Siliciumfragment gibt es bisher, sieht man von den Vertretern mit endständiger $SiMe_3$ -Gruppe ab, in der Literatur nur sehr wenige Beispiele. So beschreiben *Wrighton et al.* die Si-H-funktionalen Wolframio-methyl-silylkomplexe $C_5R_5(OC)_3W-CH_2-SiMe_2H$ ($R = H, Me$), die bei Bestrahlung zu den Wolfram-Silylkomplexen $C_5R_5(OC)_3W-SiMe_3$ umlagern^[6]. Dabei konnten die intermediär entstehenden Übergangsmetall-stabilisierten Silenkomplexe $C_5R_5(OC)_2(H)W-(\eta^2-CH_2SiMe_2)$ erstmals bei tiefen Temperaturen NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 1).



Weiterhin erhielten *Pannell et al.* die Vertreter $Cp(OC)_3W-CH_2-SiMe_2EMe_3$ ($E = Si, Ge$), die in Anwesenheit von PPh_3 photochemisch zu $Cp(OC)_2(Ph_3P)W-$

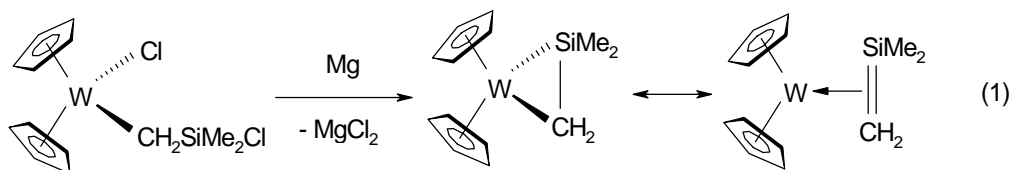
SiMe₂CH₂SiMe₃ umlagern (E = Si)^[7] oder sich unter Abspaltung des Silens CH₂=SiMe₂ in den Wolframio-Germylkomplex Cp(OC)₃W-GeMe₃ umwandeln (E = Ge)^[8] (Schema 2).



Schema 2

Auch in diesem Fall wird das intermediäre Auftreten von Wolframio-silen- bzw. Wolframiosilacyclopropan-komplexen diskutiert.

Berry *et al.* erhielten durch reduktive Dechlorierung des Wolframio-methyl-chlorsilans Cp₂W(Cl)-CH₂-SiMe₂Cl mit Magnesium den auch röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Wolfram-silen-komplex Cp₂W-(η²-CH₂SiMe₂)^[9] [Gl. (1)].



Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen mit Ferriomethyl-substituierten Silanen, Silanolen und Siloxanen (Vgl. Kap. A-C) sollten nun auch entsprechende Wolframiovertreter mit einem C₅Me₅(CO)₃W- oder C₅R₅(OC)₂(R'₃P)W-Fragment (R = H, Me; R' = Me, Ph) synthetisiert werden, wobei vor allem für letztere Vertreter aufgrund einer geringen Tendenz zur CO-Abspaltung eine erhöhte Stabilität bezüglich einer β-H-Eliminierungsreaktion erwartet wird.

Primär sollte die Substanzklasse der Wolframio-methylsilyl-Komplexe bezüglich ihrer Si-H-funktionellen Vertreter untersucht werden, um so eine breite Basis für weiterführende Funktionalisierungsreaktionen zu schaffen. Vorrangiges Ziel war in diesem Zusammenhang die Umwandlung in Wolframio-methyl-substituierte Silanole.

I. Präparative Ergebnisse

1. Wolframiomethyl-hydrogensilane

Die nucleophile Metallierung der Chlormethylsilane **2a-c** mit den phosphan-substituierten Wolframaten **1a-c** in THF oder Cyclohexan resultiert bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß in der Bildung der Wolframiomethyl-silane **3a-f**, die in Ausbeuten von 35 – 68 % isoliert werden können [Gl. (1)].



3a-f fallen nach einer Reaktionszeit von 20-30 h als gelbe bis ockerfarbene Kristallpulver an, die sich in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan mäßig bis gut, in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder in etherischen Lösungsmitteln sehr gut lösen.

3e,f konnten bisher nicht analysenrein erhalten werden, da bei der Synthese in größeren Mengen anfallendes $C_5R_5(OC)_2(R'_3P)W-H^{[10]}$ auch durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan nicht vollständig abgetrennt werden kann.

Die Si-H-funktionellen Wolframiomethyl-silane **3a-f** sind unter N_2 -Atmosphäre bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluß über mehrere Wochen unzersetzt lagerbar. Bei Raumtemperatur beobachtet man, besonders unter Einwirkung von Licht, langsame Zersetzung zu den entsprechenden komplexen Wolframhydriden $C_5R_5(OC)_2(R'_3P)W-H^{[10]}$, vermutlich das Resultat einer β -H-Eliminierung unter Abspaltung eines Silens $CH_2=SiR_2$ ($R = H, Me$). Dabei ist die Zerfallstendenz bei den triphenylphosphan-substituierten Vertretern **3b,e** höher als bei den analogen Trimethylphosphan-

Vertretern **3a,d**. Außerdem steigt die Zersetzungstendenz auch mit zunehmender Anzahl der Wasserstoffsubstituenten am Silicium.

Bei entsprechenden Metallierungsversuchen mit dem phosphanfreien $C_5Me_5(OC)_3W$ -Anion dominieren Zersetzungsprozesse. So resultiert die Umsetzung von $ClCH_2SiH_3$ (**2c**) mit $Na[W(CO)_3C_5Me_5]$ (**4a**) in THF sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78 °C unter Lichtausschluß in der Bildung eines komplexen Produktgemischs mit $C_5Me_5(OC)_3W-H$ ^[11] als Hauptprodukt und Spuren des 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Wolframiomethyl-trihydrogensilans $C_5Me_5(OC)_3W-CH_2-SiH_3$ ¹.

Die Reaktion von $ClCH_2SiCl_3$ (**5a**) mit **4a** ergibt nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur in Cyclohexan $C_5Me_5(OC)_3W-Cl$ ^[12] (75%) zusammen mit dem Silyl-Wolfram-komplex $C_5Me_5(OC)_3W-SiCl_2(CH_2Cl)^2$ (10 %) sowie weiteren Nebenprodukten.

Auch die Metallierung von $ClCH_2Si(OMe)_3$ (**5b**) mit $Li[W(CO)_3C_5Me_5]$ (**4b**) resultiert nach 18 h in THF bei 0 °C nicht in der Bildung des gewünschten Wolframiomethyl-trimethoxysilans $C_5Me_5(OC)_3W-CH_2-Si(OMe)_3$, sondern man erhält lediglich $C_5Me_5(OC)_3W-H$, zusammen mit einer Reihe weiterer Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung.

Insgesamt ist festzuhalten, dass ein $C_5Me_5(OC)_3W$ -Fragment keine ausreichende Stabilisierung einer $W-CH_2-Si-X_n$ -Einheit mit mehreren funktionellen Substituenten am Siliciumatom gewährleistet und sich ein Phosphanligand am Wolframzentrum als essentiell für den Aufbau solcher Einheiten erweist.

Für die unzureichende Stabilität des SiH_3 -funktionellen Vertreters können dabei in erster Linie β -H-Eliminierungsprozesse verantwortlich gemacht werden. Bei der Umsetzung mit $ClCH_2Si(OMe)_3$ (**5b**), für dessen Metallierungsprodukt eine β -H-Eliminierung ausgeschlossen ist, zeigt sich die Nucleophilie des $[C_5Me_5(OC)_3]W$ -Anions als unzureichend, so dass Redoxprozesse mit nachfolgender Wasserstoffabstraktion durch das Metallradikal dominieren.

¹ δ ($[D_6]$ -Benzol): 4.70 [t, $^3J(HSiCH) = 4.4$ Hz, 3H, H_3Si], 1.45 [s, 15H, $(H_3C)_5C_5$], -0.86 ppm [q, $^3J(HCSiH) = 4.4$ Hz, 2H, H_2C].

² δ ($[D_6]$ -Benzol): 3.38 (s, 2H, H_2C), 1.61 ppm [s, 15H, $(H_3C)_5C_5$].

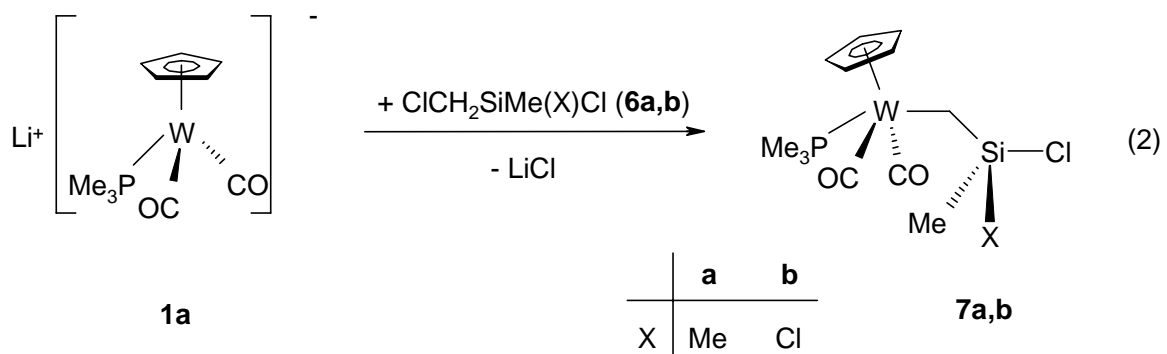
2. Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-substituierte Chlor- und Alkoxysilane

Organohalogensilane sind durch eine hohe Aktivität ihrer Si-Hal-Bindung bezüglich Substitutionsreaktionen charakterisiert. Insbesondere der Si-Hal/Si-OH-Austausch besitzt eine herausragende Bedeutung, der u.a. im Bereich der technischen Siliconherstellung genutzt wird^[13]. Im Folgenden galt das Interesse dem Aufbau phosphan-substituierter Wolframiomethyl-chlorsilane Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(Me)_{3-n}Cl_n sowie alkoxyfunktioneller Vertreter.

a. Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiX₃ [SiX₃ = SiMe₂Cl, SiMeCl₂, Si(OMe)₃] sowie Cp(OC)₂(Me₃P)W-Si(Cl)(R)CH₂Cl (R = Me, Cl) durch Metallierungsreaktionen

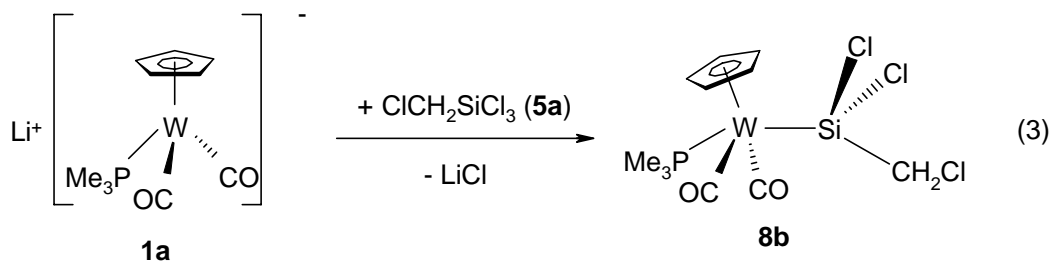
Die Metallierung von Chlormethyl-chlorsilanen ClCH₂SiMe_{3-n}Cl_n mit dem Lithium-Wolframat **1a** zeigt unterschiedliche Regioselektivität in Abhängigkeit von der Zahl der Silicium-gebundenen Chloratome.

So erhält man bei der Metallierung der Chlormethyl-chlorsilane **6a,b** mit **1a** in Cyclohexan die entsprechenden Wolframiomethyl-chlorsilane **7a,b** nach einer Reaktionsdauer von 24-42 h [Gl. (2)].



Allerdings entsteht **7b** im Gemisch mit dem isomeren Wolframio-silan Cp(OC)₂(Me₃P)W-Si(Me)(Cl)CH₂Cl (**8a**) im Verhältnis von ca. 60:40, aus dem **7b** durch Extraktion mit *n*-Pentan bei -78 °C zwar angereichert, jedoch nicht vollständig abgetrennt werden kann. Als weiteres Nebenprodukt findet sich der Wolfram-Chloro-Komplex Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**)^[14], der auch bei der Darstellung von **7a** gebildet wird.

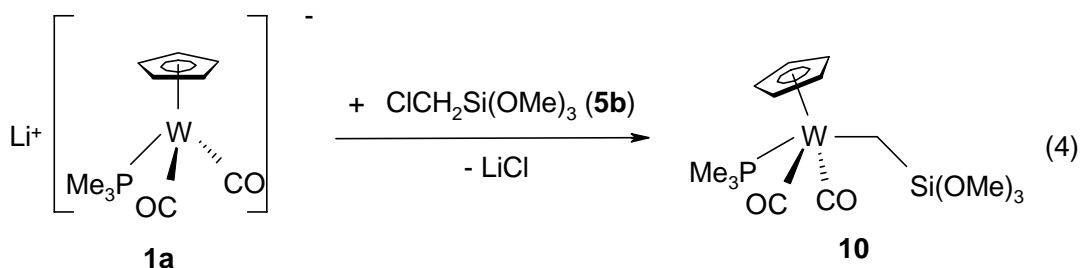
Die Metallierung des Chlormethyl-trichlorsilans **5a** führt nach 24 h unter Metallierung am Siliciumatom zur ausschließlichen Bildung des Wolframio-silans **8b**, das in einer Ausbeute von 59 % isoliert werden kann [Gl. (3)].



Dies zeigt den schon bei den entsprechenden Eisenvertretern mit Cp(OC)₂Fe-Einheit beobachtbaren Trend, dass elektronegative Substituenten am Siliciumatom die Ausbildung der Metall-Siliciumbindung infolge d(M)→σ*(SiR₃)-Rückbindung begünstigen^[15].

Der Versuch, **8b** analog zu den entsprechenden Silyl-Eisen-Komplexen Cp(OC)₂Fe-SiR₂-CH₂Cl (R = Me, Cl) durch eine thermisch induzierte Umlagerungsreaktion in das isomere Wolframiomethyl-trichlorsilan Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiCl₃ umzuwandeln, bleibt erfolglos. Nach 12 h Refluxieren in Dichlormethan bzw. Toluol wird keinerlei Umsetzung festgestellt und **8b** zusammen mit geringen Mengen des Zersetzungsprodukts Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**) zurückgewonnen.

Die Metallierung des trimethoxyfunktionellen Chlormethylsilans **5b** mit **1a** ergibt dagegen nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur in Cyclohexan das Wolframiomethyl-trimethoxysilan **10** in 42 %-iger Ausbeute [Gl. (4)].



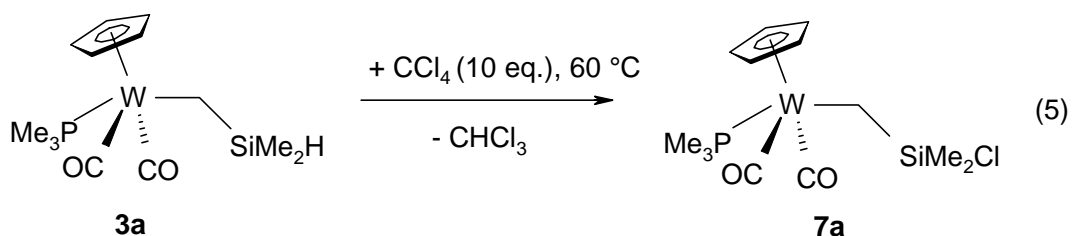
7a, **8b** und **10** stellen ockerfarbene (**7a**, **8b**) bzw. gelbe (**10**) Feststoffe dar, die sich in *n*-Pentan mäßig bis schlecht, in aromatischen und etherischen Lösungsmitteln gut

lösen. **7a** zersetzt sich an Luft innerhalb von 1 Minute quantitativ zum Chloro-Komplex **9**, ein Prozeß, der auch unter N₂-Atmosphäre sowohl in Lösung als auch in Substanz innerhalb von 1-2 Wochen nahezu quantitativ abläuft. Über den Verbleib der Silicium-Komponente kann keine Aussage getroffen werden. Demgegenüber zeichnen sich die Verbindungen **8b** und **10** durch eine erhöhte Stabilität aus und können bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre über mehrere Wochen unzersetzt gelagert werden.

b. Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(R)(R')Cl (R = R' = Me, R = H, R' = Cl) durch Si-H/Si-Cl-Austausch an Si-H-funktionellen Wolframomethyl-silanen

Zur Darstellung Si-Cl-funktioneller Metallo-silane hat sich neben der direkten Metallierungsreaktion mehrfach chlorierter Silane die Chlorierung von Si-H-funktionellen Metallo-silanen mit CCl₄ bewährt^[1,17].

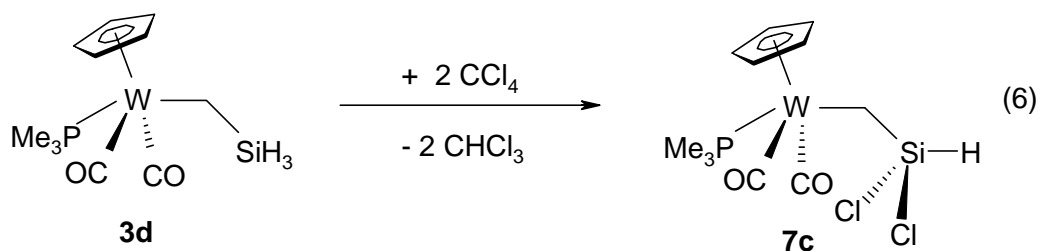
Tatsächlich kann das bereits durch die direkte Metallierungsreaktion von ClCH₂SiMe₂Cl (**6a**) mit dem Wolframat Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**) zugänglich gemachte Wolframomethyl-chlorsilan Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂Cl (**7a**) (siehe Abschnitt 3.a) auch durch einen Si-H/Si-Cl-Austausch am Wolframomethyl-hydrogensilan Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (**3a**) mittels CCl₄ dargestellt werden. **7a** wird bei Zusatz von 10 Äquivalenten CCl₄ aus **3a** nach 4 h Rühren in Benzol bei 60 °C in einer Ausbeute von 60 % erhalten [Gl. (5)].



Bei der analogen Umsetzung des Wolframomethyl-silans Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(Me)H₂ (**3c**) erhält man nach einer Reaktionsdauer von 2.5 h bei 57 °C laut ³¹P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz von **3c** zu dem entsprechenden dichlorfunktionellen Wolframomethyl-silan Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-

Si(Me)Cl₂ (**7b**) und dessen Zersetzungsprodukt Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**) (70:30). Bei der Aufarbeitung beobachtet man jedoch eine quantitative Zersetzung von **7b**, wobei als Zersetzungsprodukte vor allem **9** sowie in geringen Mengen der zu **7b** isomere Wolframiosilylkomplex Cp(OC)₂(Me₃P)W-Si(Me)(Cl)CH₂Cl (**8a**) gebildet werden. Zusätzlich wird ein Produkt unbekannter Zusammensetzung gebildet³, das sich wiederum beim Stehenlassen in C₆D₆-Lösung nach 7 d quantitativ in den Chloro-Komplex **9** umwandelt.

Die Umsetzung des Wolframiomethyl-trihydrogensilans **3d** mit CCl₄ wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. In allen Fällen resultieren Produktgemische, in denen als Hauptprodukte die zweifach chlorierte Spezies Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(H)Cl₂ (**7c**) sowie Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**) nachgewiesen werden können. Die beste Ausbeute an **7c** ergibt sich bei der Umsetzung von **3d** mit ca. 7 Äquivalenten CCl₄ in Benzol bei 50 °C, wobei **7c** nach 2 h zu etwa 40 % gebildet wird [Gl. (6)].



Bei der Aufarbeitung dieses Produktgemischs läßt sich **7c** durch Extraktion mit *n*-Pentan kurzzeitig anreichern, entzieht sich jedoch einer Isolierung durch raschen Zerfall.

Die Umsetzung von **3d** mit einem Überschuß CCl₄ in Benzol bei Raumtemperatur in Anwesenheit katalytischer Mengen des Radikalinitiators Bz₂O₂ sowie in reinem CCl₄ bei 0 °C ergibt wiederum nur die o.a. Produktgemische, wobei **7c** hierbei in geringeren Ausbeuten gebildet wird. Im letztgenannten Fall ist ¹H-NMR-spektroskopisch auch das dreifach chlorierte Produkt Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiCl₃ nachweisbar⁴. Eine weitere,

³ δ ([D₆]-Benzol): ³¹P-NMR: δ = -19.5 ppm [s, ¹J(PW) = 210 Hz]; ¹H-NMR: δ = 4.68 ppm (d, J = 2.4 Hz, 5H), 0.84 ppm (d, J = 9.3 Hz, 9H).

⁴ δ ([D₆]-Benzol): 4.35 [d, ³J(HCWP) = 1.8 Hz, 5H, H₅C₅], 0.93 [d, ²J(HCP) = 9.4 Hz, 9H, (H₃C)₃P], 0.42 ppm [d, ³J(HCWP) = 3.1 Hz, 2H, H₂C].

einstündige Umsetzung dieses Gemischs mit CCl_4 bei Raumtemperatur resultiert jedoch wiederum nur in der quantitativen Bildung von Zersetzungsprodukten.

Die Chlorierungs-Methode mit CCl_4 ist somit prinzipiell für eine Mehrfach-Chlorierung von Si-H-funktionellen Wolframomethyl-silanen einsetzbar. Augenfällig ist jedoch die geringe thermische Stabilität der Produkte, sobald mehr als ein Chloratom am Silicium vorhanden ist.

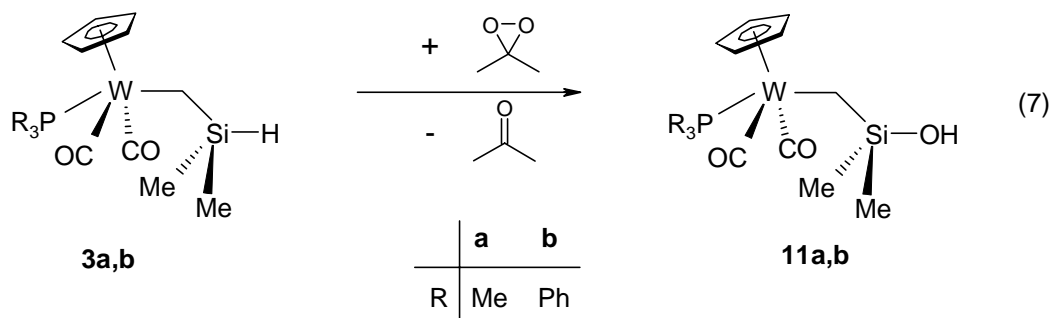
Der Versuch einer radikalischen Chlorierung von **3d** in Toluol mit N-Chlorsuccinimid sowie katalytischen Mengen des Radikalstarters $t\text{-Bu}_2\text{O}_2$ führt zur ausschließlichen Bildung des Zersetzungsproduktes **9**. Bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2\text{-SiH}_3$ (**3e**) mit dem milderen Chlorierungsmittel Ph_3CCl beobachtet man dagegen nach 2 d in Benzol bei Raumtemperatur keinerlei Umsetzung.

3. Wolframomethyl-silane und -siloxane

a. $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

Die gute Zugänglichkeit und die im Vergleich zu den chlorfunktionellen Vertretern relativ hohe Stabilität der Si-H-funktionellen Wolframomethyl-dimethylsilane **3a,b** bietet die Möglichkeit einer Oxofunktionalisierung mit Hilfe des Oxidationsreagens Dimethyldioxiran.

Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ (**3a,b**) mit Dimethyldioxiran resultiert nach einer Reaktionsdauer von 1 - 1.5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 h bei Raumtemperatur in der Bildung der Wolframio-dimethylsilanole **11a,b** in Ausbeuten von 55 – 60 % [Gl. (7)].



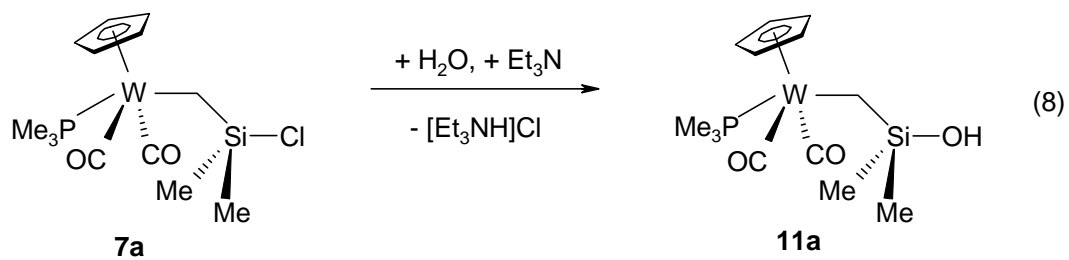
Die Wolframiomethyl-silanole **11a,b** werden als ockerfarbene Feststoffe isoliert, die gute Löslichkeit in Toluol und Diethylether zeigen. Bei Raumtemperatur wird bei einer Lagerung in Substanz nach zwei Wochen keine signifikante Zersetzung bzw. Eigenkondensationsreaktion zu den zweikernigen Disiloxanen $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) festgestellt.

Bei der Umsetzung von **3a** werden neben nicht vollständig umgesetztem Edukt zusätzlich noch zwei weitere Nebenprodukte gebildet, die im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale bei -21.5 und -16.3 ppm liefern. Eines dieser Nebenprodukte wird anhand des Dubletts im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 14.73 ppm ($J = 2.7$ Hz) als das Disiloxan $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ identifiziert. Die Bildung dieses zweikernigen Disiloxans erscheint allerdings recht ungewöhnlich, da normalerweise bei Umsetzungen von Si-H-funktionellen Silanen mit Dimethyldioxiran keine Siloxanbildung aufgrund der milden und pH-neutralen Bedingungen beobachtet wird. Bei der Oxygenierung des triphenylphosphan-substituierten Wolframiomethyl-silans **3b** zum Silanol **11b** tritt eine solche Disiloxanbildung nicht ein, stattdessen erfolgt Bildung einer nicht unerheblichen Menge an Triphenylphosphanoxid. Dies ist auf die erst bei Raumtemperatur ablaufende Oxygenierung von **3a,b** zurückzuführen, die offenbar auch zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führt.

Bei -78 °C wird keine Umsetzung beobachtet, was den abgeschwächten Einfluß des Übergangsmetallfragments auf die Si-H-Einheit in β -Stellung belegt, da die entsprechende Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiMe}_2\text{H}$ zu $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ bei dieser Temperatur innerhalb von 15 min. quantitativ abläuft^[1a].

Der Versuch, das Silanol **11a** auch durch katalytische Oxygenierung von **3a** mit dem System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Harnstoff}$ in Anwesenheit katalytischer Mengen Methyltrioxorhenium (3 mol %) darzustellen, führt in Toluol nach einer Reaktionsdauer von 7 d bei Raumtemperatur zu keinem nennenswerten Umsatz.

Das Wolframiomethyl-silanol **11a** kann alternativ auch durch die Et_3N -assistierte Hydrolyse des Wolframiomethyl-dimethylchloresilans **7a** in Diethylether nach einer Reaktionsdauer von 14 h in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden [Gl. (8)].



Bei der Hydrolysereaktion kommt es zu Problemen aufgrund der angesprochenen Labilität der Edukte, so dass neben **11a** das Zerfallsprodukt von **7a**, der Chloro-Wolfram-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) anfällt. Allerdings ist die Reaktivität bezüglich eines Si-Cl/Si-OH-Austauschs wesentlich höher als bei den analogen Chlorsilyl-Wolfram-Komplexen $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Si}(\text{Me})_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1-3$).

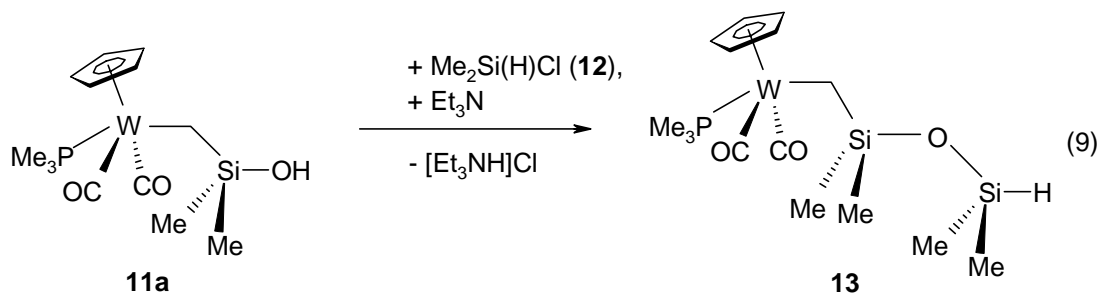
Im Falle der Darstellung von **11a** erweist sich damit, im Gegensatz zu den Ferriomethyl-substituierten Silanolen $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_{3-n}(\text{OH})_n$ (vgl. Kapitel A), die Oxygenierung aufgrund der besseren Ausbeute und der leichteren Durchführbarkeit als vorteilhafter.

Die zu Gl. (7) entsprechende Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3c**) mit 3.8 Moläquivalenten Dimethyldioxiran in Toluol führt nach einer Reaktionsdauer von 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und weiteren 2 h bei Raumtemperatur zu einem Produktgemisch, in dem neben unumgesetztem Edukt **3c** vor allem Trimethylphosphanoxid nachgewiesen werden kann. Hier zeigt sich, dass die erhöhte Reaktionstemperatur nicht nur eine raschere Si-H/Si-OH-Umwandlung, sondern auch die Abspaltung des Trimethylphosphanliganden und dessen nachfolgende Oxidation zum Phosphanoxid begünstigt.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung des Wolframiomethyl-silantriols $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ beinhaltet die Umsetzung von **3c** mit Pyridin-N-Oxid, einem sehr milden Sauerstoff-Übertragungs-Reagenz. Hierbei ist jedoch auch nach einer Reaktionsdauer von 5 d in Toluol bei Raumtemperatur keinerlei Umsatz an **3c** zu erkennen. Dagegen beobachtet man bei der Umsetzung des Wolframio-trimethoxysilans $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**10**) mit einem geringen Überschuss 0.1 M HCl in Et_2O nach einer Reaktionsdauer von 3 d bei Raumtemperatur neben Resten des Eduktes **10** eine nahezu quantitative Zersetzung zum Chloro-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**).

b. $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{H}$

Das Wolframiomethyl-silanol **11a** kann mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**12**) in Gegenwart von Triethylamin in das entsprechende Si-H-funktionelle Disiloxan **13** umgewandelt werden [Gl. (9)].



13 wird nach Abtrennen von entstandenem $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ und dem als Nebenprodukt gebildeten Wolfram-chloro-komplex **9** als dunkelgelbes, viskoses Öl nach einer Reaktionsdauer von 3 d in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

13 zeigt gute Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und kann bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre mehrere Wochen unzersetzt gelagert werden.

Bei Raumtemperatur erfolgt nach etwa 1-2 Monaten signifikante Zersetzung unter Bildung mehrerer Cp- und PMe_3 -haltiger Produkte unbekannter Zusammensetzung.

Bei Bestrahlung von **13** wird innerhalb 3.5 h in C_6D_6 etwa 70 %-ige Zersetzung zu *cis*- $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{H}$ (^{31}P -NMR: -19.38 ppm) beobachtet. Weiterhin liegen im ^{31}P -NMR-Spektrum noch zwei weitere, wenig intensive Signale bei -11.79 und -13.64 ppm vor, die nicht zugeordnet werden können.

Der Versuch einer Oxo-Funktionalisierung von **13** mit Dimethyldioxiran führt bei einer Reaktionsführung in Aceton auch nach einer Reaktionsdauer von 6 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu keinerlei Umsatz.

Bei der Et_3N -assistierten Reaktion des Wolframiomethyl-silanol **11a** mit $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**7a**) erhält man nach 6 d bei Raumtemperatur nicht das erwartete Disiloxan $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$, sondern überwiegend den Chloro-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) als Zersetzungsprodukt von **7a**. Die zusätzlich im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen, wenig intensiven Signale bei -16.34

und -16.55 ppm können nicht zweifelsfrei dem zweikernigen Disiloxan zugeordnet werden. Dies belegt zum einen die im Vergleich zum Eisenmethylfragment $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2$ erhöhte Stabilisierung der $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{WCH}_2$ -gebundenen Silanol-Einheit, andererseits auch den bevorzugten Zerfall des chlorfunktionellen Wolframiosilans **7a** zu $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-Cl}$ (**9**).

II. Spektroskopische Befunde

Zusammensetzung und Konstitution der Wolframomethyl-silane, -silanole und -siloxane **3**, **7**, **10**, **11** und **13** sowie der Wolframio-silane **8** folgt aus den spektroskopischen Daten. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und liegen im erwarteten Verschiebungsbereich.

Das charakteristischste $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR-spektroskopische}$ Merkmal der Wolframomethyl-substituierten Verbindungen **3a-f**, **7a-c**, **10**, **11a,b** und **13** ist die Resonanz der Wolfram- und Silicium-gebundenen CH_2 -Gruppe, die bei vergleichsweise hohem Feld erscheint.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ erhält man chemische Verschiebungen zwischen 0.53 (**7b**) und -0.58 (**3f**) ppm. Dabei ist der Trend zu beobachten, dass beim Übergang von den Trimethylphosphan- zu den analogen Triphenylphosphan-Vertretern eine Hochfeldverschiebung registrierbar ist ($\Delta\delta \approx 0.20$ ppm), was auf die höhere Donoreigenschaft des PMe_3 -Substituenten und auf eine somit bessere Abschirmung der CH_2 -Protonen zurückzuführen ist. Weiterhin ist im Falle der chlorfunktionellen Verbindungen **7a-c** im Vergleich zu den entsprechenden Si-H-funktionellen Vertretern ein Tieffeldshift der CH_2 -Resonanz von etwa 0.25 ppm pro Si-Cl/Si-H-Austausch zu beobachten [vgl. 0.29 (**7a**) vs. 0.04 (**3a**) ppm bzw. 0.53 (**7b**) vs. 0.03 (**3c**) ppm], entsprechend dem elektronenziehenden Effekt der Chlorsubstituenten.

Die CH_2 -Protonen von **3f** weisen im Vergleich zum analogen Cp-substituierten Vertreter **3d** ein Signal bei deutlich höherem Feld ($\delta = -0.58$ ppm vs. -0.06 ppm) auf, was den stärker elektronen-donierenden Effekt des C_5Me_5^- gegenüber dem Cp-Liganden beweist. Dieser Hochfeld-Shift zwischen **3d** und **3f** ist mit dem ihrer Ferriomethyl-Analoga vergleichbar, jedoch bei den Wolframvertretern mit $\Delta\delta = 0.52$ ppm (gegenüber $\Delta\delta = 0.23$ ppm bei den Eisenkomplexen) wesentlich größer.

Die CH_2 -Resonanzen von **3a-f**, **7a-c**, **10**, **11a,b** und **13** spalten aufgrund der Kopplung zum Wolfram-gebundenen Phosphor-Atom jeweils zu Dubletts mit $^3\text{J}(\text{HCWP})$ -Kopplungskonstanten von 2.9 bis 4.1 Hz auf.

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ von **3a-f**, **7a-c**, **10**, **11a,b** und **13** sind die CH_2 -Signale ebenfalls zu hohem Feld verschoben mit Signalen zwischen -31.81 (**11b**) und -52.03 (**3d**), was die starke elektronische Abschirmung der Methylen-Brücken durch die Wolfram- und Silyl-Fragmente veranschaulicht. Die Signale liegen dabei um etwa 10 bis 15 ppm bei höherem Feld als die der analogen Eisen-Komplexe. Geht man von **3a** ($\delta = -39.56$ ppm) über **3c** ($\delta = -44.94$ ppm) zu **3d** ($\delta = -52.03$ ppm), so erhält man mit jedem Si-Me/Si-H-Austausch einen stetigen Hochfeldshift der CH_2 -Resonanz. Ferner zeigt der Vergleich von **3d** mit seinem PPh_3 -Analogon **3e** ($\delta = -49.33$ ppm) einen geringen Hochfeld-Shift von $\Delta\delta = 2.71$ ppm beim PPh_3 -/ PMe_3 -Austausch.

Die Signale der Silicium-gebundenen CH_2Cl -Gruppe von **8a,b** erscheinen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ charakteristisch zwischen 3.56 und 3.81 ppm, wobei für die diastereotopen Protonen von **8a** nur ein Singulett signal detektiert wird. Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ erhält man das entsprechende Signal bei 39.39 (**8a**) bzw. 41.24 (**8b**) ppm.

Die $^1\text{H-NMR-Signale}$ der Cp-Liganden von **3a-e**, **7a-c**, **8a,b**, **10**, **11a,b** und **13** liegen in einem engen Bereich zwischen 4.83 (**10**) und 4.39 (**7c**) ppm und spalten aufgrund der Kopplung zum Wolfram-ständigen Phosphor-Atom jeweils zu Dubletts mit $^3\text{J}(\text{HCWP})$ -Kopplungen von 0.7 bis 2.0 Hz auf. Die Verschiebung des C_5Me_5 -Liganden von **3f** erscheint bei 1.53 ppm im üblichen Bereich anderer C_5Me_5 -substituierter Wolframkomplexe.

Die $^1\text{H-NMR-spektroskopischen}$ Verschiebungen der PMe_3 -Protonen von **3a,c,d**, **7a-c**, **8a,b**, **10**, **11a** und **13** liegen mit 0.94 ppm (**8b**) bis 1.10 ppm (**10**) alle eng beieinander mit $^2\text{J}(\text{HCP})$ -Kopplungskonstanten zwischen 9.2 und 9.7 Hz. Etwas zu tieferem Feld verschoben ist die Resonanz der PMe_3 -Protonen von **3f** ($\delta = 1.24$ ppm), bei dem auch die $^2\text{J}(\text{HCP})$ -Kopplung mit 8.7 Hz etwas kleiner ist.

Die Signale der Cp-Liganden im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ liegen mit 91.08 (**11b**) bis 88.95 ppm (**8a**) in einem sehr engen Bereich. Zwischen **3d** ($\delta = 88.98$) und der analogen PPh_3 -Spezies **3e** ($\delta = 90.93$ ppm) tritt des weiteren ein kleiner Hochfeld-Shift von $\Delta\delta \approx 2.0$ ppm beim Austausch von PPh_3 gegen PMe_3 auf. Das C_5Me_5 -Signal der Ringkohlenstoffatome von **3f** liegt mit 99.97 ppm im üblichen Bereich.

Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ erscheinen alle PMe_3 -Signale von **3a,c,d,f**, **7a-c**, **8a,b**, **10**, **11a** und **13** im Bereich zwischen 20.19 ppm (**7b**) bis 21.06 ppm (**10**) mit $^1\text{J}(\text{CP})$ -Kopplungskonstanten von 33.4 bis 35.3 Hz.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhält man für die PMe_3 -substituierten Wolframkomplexe **3a,c,d,f**, **7a-c**, **8a,b**, **10**, **11a** und **13** Signale zwischen -15.05 (**3f**) und -17.70 (**3d**) ppm. Die $^1J(\text{PW})$ -Kopplungskonstante, die durch die entsprechenden Satellitensignale bestimmt werden kann, liegt für die Wolframomethylkomplexe zwischen 204.1 (**7b**) und 223.0 (**3f**) Hz. Im Falle der Wolfram-silylkomplexe **8a,b** ist sie charakteristisch auf 255.2 (**8a**) bzw. 239.4 (**8b**) Hz vergrößert, was auf einen höheren s-Anteil der W-P-Bindung in den Komplexen mit direkter W-Si- im Vergleich zu den Wolframomethyl-substituierten Verbindungen mit W-C-Bindung hinweist^[18].

Für die triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **3b,f** sowie **11b** erhält man Signale zwischen 41.55 (**3b**) und 41.03 (**3e**) ppm mit $^1J(\text{PW})$ -Kopplungskonstanten zwischen 238.1 und 235.7 Hz, die somit um etwa 20 Hz größer sind als die der entsprechenden PMe_3 -substituierten Vertreter.

Bei den Si-H-funktionellen Wolframomethyl-silanen **3a-f** liegen die chemischen Verschiebungen der Si-H-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 4.94 (**3f**) und 4.66 (**3e**) ppm, womit gegenüber den entsprechenden Si-H-funktionellen Ferriomethylsilanen ein Tieffeld-Shift von $\Delta\delta = 0.5$ bis 0.6 ppm vorliegt. Die $^3J(\text{HSiCH})$ -Kopplungen betragen dabei 3.7 bis 4.4 Hz. Das Signal des Silicium-gebundenen Wasserstoffs beim zweifach chlorierten **7c** ist wegen des stark elektronenziehenden Effektes der beiden Chlor-Atome sehr deutlich tieffeld-verschoben ($\delta = 6.17$ ppm). Auch die $^3J(\text{HSiCH})$ -Kopplung fällt dabei mit 3.1 Hz kleiner aus.

Eine besondere Aussagekraft bezüglich der elektronischen Verhältnisse kommt wiederum den ^{29}Si -NMR-Resonanzen zu, wobei eine starke Substituentenabhängigkeit beobachtet wird. Die Signale der Si-H-funktionellen Wolframomethylsilane **3a-f** erscheinen zwischen -2.53 (**3a**) und -53.81 (**3e**) ppm, pro Methyl-/H-Austausch bedeutet dies einen Hochfeld-Shift von $\Delta\delta \approx 20 - 25$ ppm. Die Verschiebungswerte von **3a-f** liegen im vergleichbaren Bereich wie die Ferriomethyl-Analoga, auch die Lage des Signals des trimethoxyfunktionellen Vertreters **10** ($\delta = -32.08$ ppm) deckt sich gut mit dem von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ ($\delta = -33.84$ ppm). Deutliche Verschiebungen zu tieferem Feld ergeben sich bei den Wolframomethyl-chlorsilanen **7a,b** bzw. -silanolen und -siloxanen **11a,b** und **13**, wobei auch hier die Verschiebungen der Wolfram- gut mit denen der Eisenvertreter übereinstimmen. **7a,b** zeigen Resonanzen bei 39.09 bzw. 40.32 ppm, die Werte der Eisen-Analoga liegen bei 38.25 bzw. 39.00 ppm. Für die Silanole **11a,b** erhält man chemische Verschiebungen

bei 23.86 bzw. 23.43 ppm. Demgegenüber erscheint das Signal des β -ständigen Siliciumatoms von **13** bei einem Si-OH/Si-OSiMe₂H-Austausch signifikant um etwa 5.5 ppm zu höherem Feld verschoben bei 18.39 ppm. Das Signal des δ -ständigen Siliciumatoms erfährt keinen Einfluß seitens des Metallfragments und erscheint im Bereich analoger Organosilane bei -9.18 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J(\text{SiH}) = 199.9$ Hz.

Für alle Wolframomethyl-substituierten Verbindungen ist eine $^3J(\text{SiCWP})$ -Kopplung des Siliciums zum Phosphor des PR₃-Liganden festzustellen, deren Werte im engen Bereich zwischen 1.8 und 3.3 Hz liegen. Lediglich für die chlorfunktionellen Silane **7a,b** wird eine größere $^3J(\text{SiCWP})$ -Kopplung von 5.1 bzw. 5.2 Hz, und für das trimethoxyfunktionelle Silan **10** eine sehr kleine Kopplung von nur 0.6 Hz detektiert.

Für den Wolframiosilyl-komplex **8b** erhält man ein Signal im typischen Bereich direkt Übergangsmetall-substituierter Siliciumverbindungen, tieffeldverschoben bei 68.88 ppm mit einer Kopplungskonstante zum Phosphoratom von $^2J(\text{SiWP}) = 19.8$ Hz.

Aus den $^{29}\text{Si-NMR-Spektren}$ bzw. den Satellitensignalen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ läßt sich für die Si-H-funktionellen Wolframomethyl-silane **3a-f** die $^1J(\text{SiH})$ -Kopplungskonstante bestimmen. Die $^1J(\text{SiH})$ -Kopplungen stellen ein Maß für den s-Charakter der Si-H-Bindung dar^[18] und liegen für **3a-f** zwischen 176.4 (**3a**) und 184.5 (**3e**) Hz, sie korrelieren damit gut mit denen ihrer verwandten Ferriomethyl-silane, welche zwischen 181.1 und 186.1 Hz liegen^[16]. Die Größe der Kopplungen zeigt, daß das Wolframio-Fragment auch noch bei einer in β -Stellung liegenden Silyl-Gruppe einen registrierbaren Einfluß auf die Natur der Si-H-Bindung ausübt.

Diese Tatsache leitet sich auch aus den ν -Si-H-Werten im **IR-Spektrum** ab. Bei **3a-f** erhält man jeweils ein schwaches, breites Signal zwischen 2084 (**3e**) und 2134 (**3d**) cm⁻¹. Die Banden der Ferriomethyl-silane liegen ähnlich (2083 bis 2132 cm⁻¹), gegenüber entsprechenden Organosilanen sind alle Werte um etwa 40 cm⁻¹ niederfrequent verschoben.

Weiterhin finden sich in den **IR-Spektren** von **3a-f**, **7a-c**, **8a,b**, **10**, **11a,b** und **13** die ν -CO-Signale bei Werten von 1948 bis 1914 cm⁻¹ (asym.) bzw. 1853 bis 1825 cm⁻¹ (sym.).

Die Hydroxy-Funktion von **11a,b** tritt im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ als verbreitertes Signal bei $\delta = 1.63$ bzw. 0.86 ppm in Resonanz.

In den **IR-Spektren** erscheint die O-H-Valenzschwingung von **11a,b** bei 3663 bzw. 3655 cm^{-1} und ist gegenüber der von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ [$\nu(\text{OH}) = 3698 \text{ cm}^{-1}$] um 35-40 cm^{-1} niederfrequent verschoben.

Für alle Wolframiomethyl-silane, -silanole und -siloxane sowie Wolframio-silane liegt eine *trans*-Anordnung der zwei Carbonyl-Liganden vor. Dies ist aus ihren **$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$** anhand nur je eines vorliegenden Signals sowie deren chemischer Verschiebung zu entnehmen. Nur für **8a** werden zwei Signale für die diastereotopen CO-Liganden detektiert. Im Falle der Cp-substituierten Wolframiomethyl-komplexe liegen die CO-Signale in einem engen Bereich zwischen 228.88 (**10**) bis 231.23 ppm (**7a**), sie spalten durch Kopplung zum Phosphor-Atom jeweils in ein Dublett auf, wobei $^2J(\text{CWP})$ -Kopplungskonstanten von 17.1 bis 18.3 Hz resultieren. Die chemische Verschiebung der CO-Liganden von **3f**, dem C_5Me_5 -Analogon von **3d**, beträgt $\delta = 239.16 \text{ ppm}$ [$^2J(\text{CWP}) = 19.6 \text{ Hz}$] und zeigt somit im Vergleich zu **3d** einen Tieffeldshift von ca. 10 ppm. Die CO-Signale der Wolfram-silyl-komplexe **8a,b** erscheinen dagegen etwas hochfeldverschoben zwischen 224.57 und 224.23 ppm.

III. Spektroskopische Daten

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (**3a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.71 [n, ³J(HSiCH) = 3.7 Hz, 1H, HSi], 4.56 [d, ³J(HCWP) = 2.0 Hz, 5H, H₅C₅], 1.08 [d, ²J(HCP) = 9.2 Hz, 9H, Me₃P], 0.47 [d, ³J(HCSiH) = 3.7 Hz, 6H, H₃C], 0.04 ppm (t, ³J(HCSiH) ≈ ³J(HCWP) = 3.7 Hz, 2H, H₂C). - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 229.73 [d, ²J(PWC) = 17.1 Hz, CO], 89.11 (s, C₅H₅), 20.97 [d, ¹J(CP) = 34.2 Hz, (CH₃)₃P], 1.27 [s, (CH₃)₂Si], -39.56 ppm [d, ²J(CWP) = 9.1 Hz, CH₂]. - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -2.53 ppm [dnd, ¹J(SiH) = 176.4 Hz, ²J(SiCH) = 6.7 Hz, ³J(SiCWP) = 2.7 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -16.95 ppm [s, ¹J(PW) = 218.7 Hz]. - **IR** (THF): ν(SiH) = 2095 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1918 (vs), 1831 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂(Ph₃P)W-CH₂-SiMe₂H (**3b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.54 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 6.99 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 4.74 [n, ³J(HSiCH) = 3.7 Hz, 1H, HSi], 4.62 [d, ³J(HCWP) = 1.7 Hz, 5H, H₅C₅], 0.46 [d, ³J(HCSiH) = 3.7 Hz, 6H, H₃CSi], 0.28 ppm [t, ³J(HCSiH) ≈ ³J(HCWP) = 3.5 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 229.20 [d, ²J(CWP) = 17.6 Hz, CO], 137.32 [d, ¹J(CP) = 47.9 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.88 [d, ²J(CCP) = 9.6 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 130.13 [d, ³J(CCCP) = 2.1 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.44 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 90.95 (s, C₅H₅), 1.25 (s, CH₃Si), -36.98 ppm [d, ²J(CWP) = 7.9 Hz, CH₂]. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -3.02 ppm [d, ³J(SiCWP) = 2.1 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 41.55 ppm [s, ¹J(PW) = 238.1 Hz]. - **IR** (THF): ν(SiH) = 2127 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1934 (vs), 1852 (s) cm⁻¹.

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})\text{H}_2$ (**3c**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.68$ [sext, $^3J(\text{HSiCH}) = 4.3$ Hz, 2H, H_2Si], 4.54 [d, $^3J(\text{HCWP}) = 2.0$ Hz, 5H, H_5C_5], 1.05 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.3$ Hz, 9H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.45 [t, $^3J(\text{HCSiH}) = 4.3$ Hz, 3H, H_3CSi], 0.03 ppm (m, 2H, H_2C). - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 229.38$ [d, $^2J(\text{CWP}) = 17.3$ Hz, CO], 89.01 (s, C_5H_5), 21.04 [d, $^1J(\text{CP}) = 34.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], -1.68 (s, CH_3Si), -44.94 ppm [d, $^2J(\text{CWP}) = 9.0$ Hz, CH_2]. - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -24.74$ ppm [tsext, $^1J(\text{SiH}) = 179.4$ Hz, $^2J(\text{SiCH}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{SiCWP}) = 2.4$ Hz]. - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -17.30$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 218.7$ Hz]. - **IR** (Cyclohexan): $\nu(\text{SiH}) = 2132$ (m, br) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO}) = 1933$ (vs), 1849 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.68$ [t, $^3J(\text{HSiCH}) = 4.4$ Hz, 3H, H_3Si], 4.48 [d, $^3J(\text{HCWP}) = 2.0$ Hz, 5H, H_5C_5], 1.03 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.2$ Hz, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], -0.06 ppm [qd, $^3J(\text{HCSiH}) = 4.4$ Hz, $^3J(\text{HCWP}) = 3.5$ Hz, 2H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 229.20$ [d, $^2J(\text{CWP}) = 18.3$ Hz, CO], 88.98 (s, C_5H_5), 20.97 [d, $^1J(\text{CP}) = 33.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], -52.03 ppm [d, $^2J(\text{CWP}) = 8.8$ Hz, CH_2]. - **$^{29}\text{Si-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -52.91$ ppm [qtd, $^1J(\text{SiH}) = 183.3$ Hz, $^2J(\text{SiCH}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{SiCWP}) = 2.7$ Hz]. - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -17.70$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 215.1$ Hz]. - **IR** (Cyclohexan): $\nu(\text{SiH}) = 2134$ (m, br) cm^{-1} ; $\nu(\text{CO}) = 1936$ (vs), 1853 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3e**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 7.50 - 6.92$ [m, 15H, $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$], 4.66 [t, $^3J(\text{HSiCH}) = 4.4$ Hz, 3H, H_3Si], 4.52 [d, $^3J(\text{HCWP}) = 1.5$ Hz, 5H, H_5C_5], 0.15 ppm [qd, $^3J(\text{HCSiH}) = 4.4$ Hz, $^3J(\text{HCWP}) = 2.9$ Hz, 2H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 229.13$ [d, $^2J(\text{CWP}) = 18.0$ Hz, CO], 137.16 [d, $^1J(\text{CP}) = 47.9$ Hz, C-1,

(C₆H₅)₃P], 133.88 [d, ²J(CCP) = 10.0 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 130.29 [d, ³J(CCCP) = 2.4 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.90 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 90.93 (s, C₅H₅), -49.33 ppm [d, ²J(CWP) = 8.3 Hz, CH₂]. - ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -53.81 ppm [qtd, ¹J(SiH) = 184.5 Hz, ²J(SiCH) = 7.0 Hz, ³J(SiCWP) = 2.4 Hz]. - ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 41.03 ppm [s, ¹J(PW) = 235.7 Hz]. - IR (THF): ν(SiH) = 2095, 2084 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1934 (s), 1853 (vs) cm⁻¹.

C₅Me₅(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiH₃ (**3f**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.94 [t, ³J(HSiCH) = 4.3 Hz, ¹J(HSi) = 183.5 Hz, 3H, H₃Si], 1.53 [s, 15H, (H₃C)₅C₅], 1.24 [d, ²J(HCP) = 8.7 Hz, 9H, Me₃P], -0.58 ppm [qd, ³J(HCSiH) = 4.3 Hz, ³J(HCWP) = 3.1 Hz, 2H, H₂C]. - ¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 239.16 [d, ²J(CWP) = 19.6 Hz, CO], 99.97 [s, C₅(CH₃)₅], 20.75 [d, ¹J(CP) = 33.4 Hz, (CH₃)₃P], 10.41 [s, (C₅H₅)C₅], -40.41 ppm [d, ²J(CWP) = 8.2 Hz, CH₂]. - ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -51.05 ppm [qt, ¹J(SiH) = 183.0 Hz, ²J(SiCH) = 7.3 Hz]. - ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -15.05 ppm [s, ¹J(PW) = 223.0 Hz]. - IR (Cyclohexan): ν(SiH) = 2130 (m, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1928 (vs), 1833 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(Me)₂Cl (**7a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.43 [d, ³J(HCWP) = 2.0 Hz, 5H, H₅C₅], 1.01 [d, ²J(HCP) = 9.3 Hz, 9H, Me₃P], 0.79 (s, 6H, H₃C), 0.29 ppm [d, ³J(HCWP) = 3.3 Hz, 2H, H₂C]. - ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 231.23 [d, ²J(CWP) = 18.1 Hz, CO], 89.42 (s, C₅H₅), 20.34 [d, ¹J(CP) = 35.2 Hz, (CH₃)₃P], 6.15 (s, CH₃Si), -34.28 ppm [d, ²J(CWP) = 9.1 Hz, CH₂]. - ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 39.09 ppm [d, ³J(SiCWP) = 5.2 Hz]. - ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -16.61 ppm [s, ¹J(PW) = 207.8 Hz]. - IR (Cyclohexan): ν(CO) = 1931 (s), 1839 (vs) cm⁻¹.

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**7b**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.44$ [d, $^3J(\text{HCWP}) = 2.0$ Hz, 5H, H_5C_5], 1.04 (s, 3H, H_3C), 0.99 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.3$ Hz, 9H, Me_3P], 0.53 ppm [d, $^3J(\text{HCWP}) = 3.1$ Hz, 2H, H_2C]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 230.66$ [d, $^2J(\text{CWP}) = 18.1$ Hz, CO], 89.39 (s, C_5H_5), 20.19 [d, $^1J(\text{CP}) = 35.3$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 9.38 (s, CH_3Si), -32.71 ppm [d, $^2J(\text{CWP}) = 9.5$ Hz, CH_2]. - **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 40.32$ ppm [d, $^3J(\text{SiCWP}) = 5.1$ Hz]. - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -16.82$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 204.1$ Hz]. - **IR** (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1948$ (s), 1840 (vs) cm^{-1} .

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiHCl}_2$ (**7c**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 6.17$ [t, $^3J(\text{HSiCH}) = 3.1$ Hz, 1H, HSi], 4.39 [d, $^3J(\text{HCWP}) = 2.0$ Hz, 5H, H_5C_5], 0.97 [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.3$ Hz, 9H, Me_3P], 0.39 ppm [t, $^3J(\text{HCSiH}) \approx ^3J(\text{HCWP}) = 3.1$ Hz, 2H, H_2C]. - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -17.33$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 206.6$ Hz].

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Si}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**8a**):

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 4.65$ [d, $^3J(\text{HCWP}) = 0.9$ Hz, 5H, H_5C_5], 3.56 (s, 2H, H_2CCl), 1.28 (s, 3H, H_3CSi), 1.00 ppm [d, $^2J(\text{HCP}) = 9.5$ Hz, 9H, Me_3P]. - **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 224.57$ [d, $^2J(\text{PWC}) = 20.0$ Hz, CO], 224.32 [d, $^2J(\text{PWC}) = 19.1$ Hz, CO], 88.95 (s, C_5H_5), 39.39 (s, CH_2Cl), 20.75 [d, $^1J(\text{CP}) = 35.3$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 8.36 ppm (s, CH_3Si). - **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = -15.24$ ppm [s, $^1J(\text{PW}) = 255.2$ Hz]. - **IR** (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1914$ (s), 1825 (vs) cm^{-1} .

Cp(OC)₂(Me₃P)W-SiCl₂(CH₂Cl) (**8b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.68 [d, ³J(HCWP) = 0.7 Hz, 5H, H₅C₅], 3.81 (s, 2H, H₂C), 0.94 ppm [d, ²J(HCP) = 9.7 Hz, 9H, Me₃P]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 224.23 [d, ²J(CWP) = 21.4 Hz, CO], 89.72 (s, C₅H₅), 41.24 (s, CH₂Cl), 20.28 ppm [d, ¹J(CP) = 35.6 Hz, (CH₃)₃P]. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 68.88 ppm [d, ²J(SiWP) = 19.8 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -16.75 ppm [s, ¹J(PW) = 239.4 Hz]. - **IR** (Cyclohexan): ν(CO) = 1930 (s), 1853(vs) cm⁻¹.

Cis-Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**)

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.80 (s, 5H, H₅C₅), 1.14 ppm [d, ²J(HCP) = 9.7 Hz, 9H, Me₃P]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 251.63 [d, ²J(CWP) = 21.1 Hz, CO], 236.90 [d, ²J(CWP) = 8.2 Hz, CO], 92.15 [d, ²J(CWP) = 0.9 Hz, C₅H₅], 16.75 ppm [d, ¹J(CP) = 34.3 Hz, (CH₃)₃P]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -21.90 ppm [s, ¹J(PW) = 258.8 Hz].

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(OMe)₃ (**10**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.83 [d, ³J(HCWP) = 2.0 Hz, 5H, H₅C₅], 3.65 (s, 9H, H₃CO), 1.10 [d, ²J(HCP) = 9.2 Hz, 9H, Me₃P], 0.12 ppm [d, ³J(HCWP) = 4.1 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 228.88 [d, ²J(CWP) = 17.1 Hz, CO], 89.23 (s, C₅H₅), 50.30 (s, CH₃O), 21.06 [d, ¹J(CP) = 33.9 Hz, (CH₃)₃P], -48.41 ppm [d, ²J(CWP) = 8.8 Hz, CH₂]. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -32.08 ppm [d, ³J(SiCWP) = 0.6 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -17.02 ppm [s, ¹J(PW) = 215.1 Hz]. - **IR** (Cyclohexan): ν(CO) = 1929 (vs), 1850 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(Me)₂OH (**11a**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 4.60 [d, ³J(HCWP) = 1.8 Hz, 5H, H₅C₅], 1.63 (s, br, 1H, HO), 1.06 [d, ²J(HCP) = 9.2 Hz, 9H, Me₃P], 0.50 (s, 6H, H₃CSi), 0.09 ppm [d, ³J(HCWP) = 3.5 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 230.80 [d, ²J(PWC) = 17.2 Hz, CO], 89.28 (s, C₅H₅), 20.91 [d, ¹J(CP) = 34.2 Hz, (CH₃)₃P], 4.32 (s, CH₃Si), -34.30 ppm [d, ²J(CWP) = 9.5 Hz, CH₂]. - **²⁹Si{¹H}-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 23.86 ppm [d, ³J(SiCWP) = 3.3 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -16.78 ppm [s, ¹J(PW) = 218.7 Hz]. - **IR** (Toluol): ν(OH) = 3663 (w, br); ν(CO) = 1919 (s), 1832 (vs) cm⁻¹.

Cp(OC)₂(Ph₃P)W-CH₂-SiMe₂OH (**11b**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 7.54 [m, 6H, (H₅C₆)₃P], 7.00 [m, 9H, (H₅C₆)₃P], 4.74 [d, ³J(HCWP) = 1.7 Hz, 5H, H₅C₅], 0.86 (s, br, 1H, HO), 0.49 [s, 6H, H₃CSi], 0.38 ppm [d, ³J(HCWP) = 3.1 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (75.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 230.13 [d, ²J(CWP) = 17.6 Hz, CO], 137.29 [d, ¹J(CP) = 47.9 Hz, C-1, (C₆H₅)₃P], 133.80 [d, ²J(CCP) = 9.9 Hz, C-2, C-6, (C₆H₅)₃P], 130.14 [d, ³J(CCCP) = 2.0 Hz, C-3, C-5, (C₆H₅)₃P], 128.60 [s, C-4, (C₆H₅)₃P], 91.08 (s, C₅H₅), 4.57 (s, CH₃Si), -31.81 ppm [d, ²J(CWP) = 7.6 Hz, CH₂]. - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 23.43 ppm [dm, ³J(SiCWP) = 1.8 Hz]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 41.23 ppm [s, ¹J(PW) = 236.9 Hz]. - **IR** (THF): ν(OH) = 3655 (w, br) cm⁻¹; ν(CO) = 1934 (vs), 1852 (s) cm⁻¹.

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-Si(Me)₂-O-SiMe₂H (**13**):

¹H-NMR (300.4 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 5.22 [sept, ³J(HSiCH) = 2.8 Hz, 1H, HSi], 4.60 [d, ³J(HCWP) = 1.8 Hz, 5H, H₅C₅], 1.07 [d, ²J(HCP) = 9.2 Hz, 9H, Me₃P], 0.54 (s, 6H, H₃CSiCH₂), 0.33 [d, ³J(HCSiH) = 2.8 Hz, 6H, H₃CSiH], 0.14 ppm [d, ³J(HCWP) = 3.5 Hz, 2H, H₂C]. - **¹³C{¹H}-NMR** (100.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 230.01 [d, ²J(CWP) = 18.3 Hz, CO], 89.07 (s, C₅H₅), 20.85 [d, ¹J(CP) = 35.6 Hz, (CH₃)₃P], 4.47 [s, (CH₃)₂Si], 1.37 [s, (CH₃)₂SiH], -34.61 ppm [d, ²J(CWP) = 9.2 Hz, CH₂]. - **²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 18.39 [m, Si(CH₃)₂CH₂W], -9.18 ppm [dsept, ¹J(SiH) = 199.9 Hz, ²J(SiCH) = 7.0 Hz, SiH]. - **³¹P{¹H}-NMR** (121.5 MHz, [D₆]-Benzol): δ = -16.52 ppm [s, ¹J(PW) = 216.3 Hz]. - **IR** (Petrolether): ν(SiH) = 2107 (w, br); ν(CO) = 1932 (s), 1847 (vs) cm⁻¹.

IV. Röntgenstrukturanalyse

Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (3a)

Von **3a** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse durch Tieftemperaturkristallisation aus einer gesättigten Lösung von **3a** in Toluol/*n*-Pentan (1:2) bei -78 °C erhalten werden.

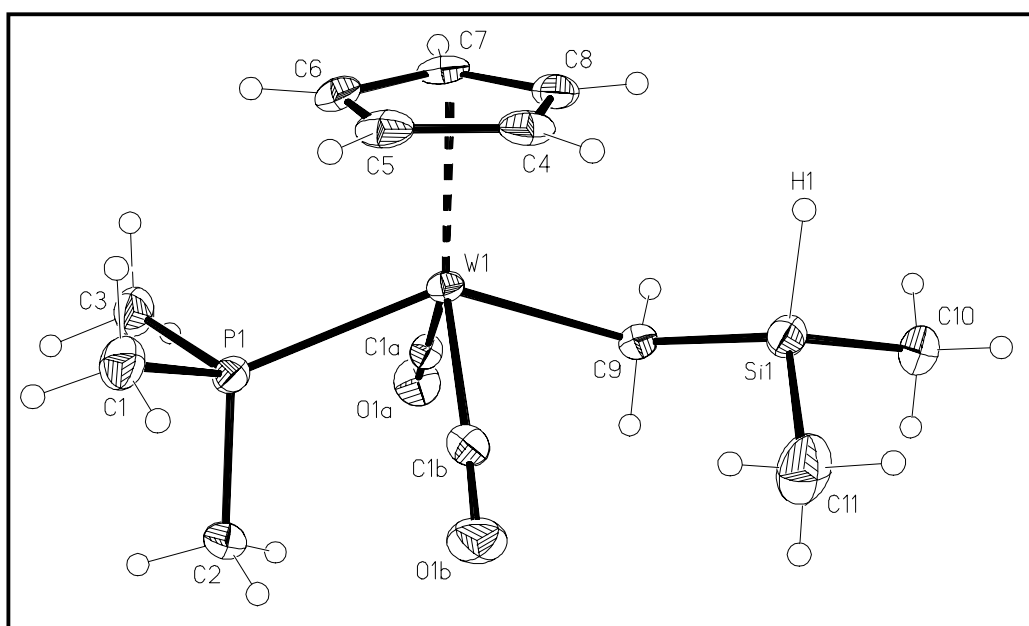


Abb. 1: ORTEP-Plot von *Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (3a)*.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): W(1)-C(1A) 1.975(3), W(1)-C(1B) 1.956(3), W(1)-C(9) 2.325(3), W(1)-P(1) 2.4436(7), W(1)-Z(cp) 2.0137(11), C(1A)-O(1A) 1.157(3), C(1B)-O(1B) 1.157(3), P(1)-C(2) 1.814(3), P(1)-C(1) 1.820(3), P(1)-C(3) 1.821(3), C(9)-Si(1) 1.853(3), Si(1)-C(11) 1.860(3), Si(1)-C(10) 1.876(3), Si(1)-H(1) 1.462(17); C(1B)-W(1)-C(1A) 102.78(11), C(1B)-W(1)-C(9) 82.60(10), C(1A)-W(1)-C(9) 71.81(10), Z(cp)-W(1)-C(1A) 131.0(1), Z(cp)-W(1)-C(1B) 126.2(1), Z(cp)-W(1)-C(9) 109.6(1), Z(cp)-W(1)-P(1) 112.5(1), C(1B)-W(1)-P(1) 78.56(8), C(1A)-W(1)-P(1) 75.55(8), C(9)-W(1)-P(1) 137.32(7), C(2)-P(1)-C(3) 101.84(13), C(3)-P(1)-W(1) 117.68(10), Si(1)-C(9)-W(1) 120.15(13), C(9)-Si(1)-C(11) 113.40(14), C(9)-Si(1)-C(10) 110.38(13), C(11)-Si(1)-C(10) 107.98(15), C(9)-Si(1)-H(1) 110.8(11), C(11)-Si(1)-H(1) 108.5(12), C(10)-Si(1)-H(1) 105.5(11). Ausgewählte Torsionswinkel

(°): C(1B)-W(1)-C(9)-Si(1) -67.41(15), C(1A)-W(1)-C(9)-Si(1) -173.51(17), P(1)-W(1)-C(9)-Si(1) -131.57(10), W(1)-C(9)-Si(1)-C(11) 70.96(19), W(1)-C(9)-Si(1)-C(10) -167.73(13).

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) zeigt eine pseudo-tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden am zentralen Wolframatom mit dem Cyclopentadienylliganden in der apikalen Position. Die in Lösung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesene *trans*-Stellung der CO-Liganden wird auch im Festkörper vorgefunden [C1B-W1-C1A 102.78(11)°; C9-W1-P1 137.32(7)°]. Die Winkel zwischen den *cis*-ständigen Liganden liegen zwischen 71.81(10)° [C(1A)-W(1)-C(9)] und 82.60(10)° [C(1B)-W(1)-C(9)].

Der W1-P1-Bindungsabstand findet sich mit 2.4436(7) Å im normalen Bereich anderer Komplexe mit einem $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ -Übergangsmetallfragment [2.434 - 2.471 Å]^[1,4].

Der W1-C9-Abstand ist mit 2.325(3) Å relativ lang (Summe der Kovalenzradien W-C 2.142 Å) und damit vergleichbar mit den W-C-Abständen im Wolframio-methyl-disilan $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$ (2.336 Å)^[6] oder im 2-Wolframio-substituierten Essigsäureethylester $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et}$ (2.32 Å)^[19]. Er liegt damit am oberen Ende der für Strukturen mit einem $\text{CpW}-\text{CH}_2-\text{Si}$ -Fragment ermittelten W-C-Bindungslängen (ca. 2.10 – 2.25 Å)^[20]. Der Wolfram(II)-methyl-komplex $\text{Cp}(\text{OC})(\eta^2\text{-dppm})\text{W}-\text{Me}$ weist einen W-CH₃-Bindungsabstand von 2.262 Å auf^[21].

Der W1-C9-Si1-Winkel liegt mit 120.15(13)° deutlich über dem Wert des idealen Tetraederwinkel und zeigt den höheren Raumbedarf der Wolframio- und der Silylgruppierung gegenüber den Wasserstoffsubstituenten am verbrückenden Kohlenstoffatom an. Im Vergleich zu $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$ (W-C-Si 126.1°) ist er aber erheblich verringert, eine Konsequenz des im Vergleich zur Trimethylsilyl-Gruppe geringeren sterischen Anspruchs des Wasserstoffsubstituenten am β -Siliciumatom von **3a**.

Das Siliciumatom besitzt tetraedrische Substituentenumgebung mit Winkeln zwischen 105.5(11)° [C10-Si1-H1] und 113.40(14)° [C9-Si1-C11]. Das Siliciumgebundene Wasserstoffatom H1 wurde zwar lokalisiert, jedoch muß aufgrund einer

Fixierung des Wertes der Si-H-Bindungslänge eine Diskussion an dieser Stelle entfallen.

Richtet man den Blick auf die W1-C9-Bindung, so ist der Silylrest zwischen dem Cyclopentadienylring und einem CO-Liganden positioniert [C(1B)-W(1)-C(9)-Si(1) - 67.41(15)°] und nimmt eine „*anti*“-Stellung zum zweiten CO-Liganden ein [C(1A)-W(1)-C(9)-Si(1) - 173.51(17)°] (Abb. 2a). Der Blick entlang der C9-Si1-Bindung offenbart eine Pseudo-Ethan-Konformation mit einer *anti*-Stellung des Wolframfragments zu einer Methylgruppe am Silicium [W(1)-C(9)-Si(1)-C(10) - 167.73(13)°] mit einer Abweichung von der idealen Konformation von etwa 12° (Abb. 2b).

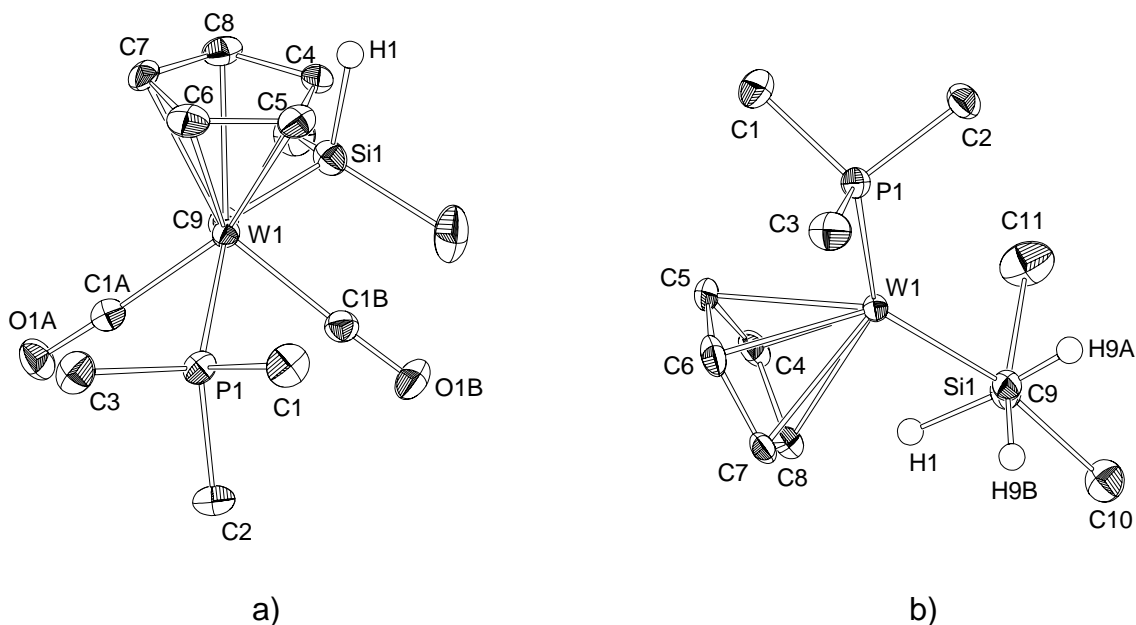


Abb. 2: a) Blick entlang der W1-C9-Bindung b) Blick entlang der C9-Si1-Bindung

Im Festkörper liegen weiterhin schwache Wechselwirkungen zwischen CpH-Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen vor, die durch C(Cp)⋯O(C)-Abstände zwischen 3.433(4) und 3.533(3) Å belegt werden.

V. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. - ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AMX 400 und JEOL Lambda 300 (chem. Versch. bez. auf das jeweilige Solvens als Standard). - ^{29}Si -NMR: Jeol Lambda 300 (TMS extern). - IR: Bruker IFS 25 oder Perkin Elmer 283. - Schmelzpunkte: Differential-Thermoanalyse (Du Pont 9000). - Ausgangsmaterialien: $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp}]^{[5b]}$, $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{C}_5\text{R}_5]^{[1a,c]}$, $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^{[22a]}$, $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{Me}_5]^{[22b-d]}$, $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}]^{[22e,f]}$ und $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})_{3-n}\text{H}_n$ ($n = 1-3$)^[23-25] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1-3$), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$, Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt, Methyltrioxorhenium und Et_3N wurden käuflich erworben. Das verwendete Dimethyldioxiran wurde freundlicherweise vom AK Adam zur Verfügung gestellt. Die eingesetzten Silane wurden unmittelbar vor Reaktionsbeginn bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum von gelöstem Chlorwasserstoff befreit. Triethylamin wurde durch Refluxieren über Calciumhydrid und Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend unter Stickstoff destilliert. Das verwendete Wasser wurde im Ultraschallbad bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ entgast und mit Stickstoff gesättigt.

1. *Dimethyl{dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio}-methyl}silan (**3a**):*

Eine Lösung von 1610 mg (4.14 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (**1a**) in 40 ml THF wird mit 714 mg (6.57 mmol) $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ (**2a**) versetzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird Flüchtigtes i. Vak. entfernt, der braune Rückstand in 20 ml Toluol suspendiert und unlösliche Bestandteile durch Filtrieren über Celite abgetrennt. Das Filtrat wird auf 5 ml eingeeengt, mit 15 ml Petrolether versetzt und **3a** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 1229 mg (68 %). - Ockergelbes Kristallpulver. - Schmp. $66\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PSiW}$ (454.23)

Ber. C 34.37, H 5.10

Gef. C 34.30, H 5.06

2. *Kristalldaten zur Strukturbestimmung von Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (3a)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von **3a** in Toluol/*n*-Pentan (1:2) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Summenformel C₁₃H₂₃O₂PSiW, Molekulargewicht: 454.22, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), $a = 11.9977(3)$, $b = 10.1487(3)$, $c = 14.2951(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 109.306(2)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 1642.71(7)\text{ \AA}^3$, $D_c = 1.837\text{ Mg m}^{-3}$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu\text{ (MoK}\alpha) = 7.195\text{ mm}^{-1}$, Kristallgrösse: 0.20 x 0.15 x 0.10 mm, Messtemperatur: 123(2) K, Gesamtelektronenzahl $F(000) = 880$; gemessene Reflexe: 28661 auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, unabhängige Reflexe: 4041, Messbereich $1.93^{\circ} < \Theta < 28.28^{\circ}$, GooF = 1.055, Restelektronendichte = 0.896 / -1.883 e. \AA^{-3} , $R_1 = 0.0204$, $wR2 = 0.0465$. Datenhinterlegung: Cambridge Crystallographic Data Centre; Publikationsnummer CCDC-xxxxx. Datenanfrage unter: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[26] und SHELXL-97^[27]. Code wma37_2m

3. *Dimethyl{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)wolframio]-methyl}silan (3b):*

Eine Suspension aus 254 mg (0.42 mmol) Li[W(CO)₂(PPh₃)Cp] (**1c**) in 20 ml Cyclohexan wird mit 196 mg (1.81 mmol) ClCH₂SiMe₂H (**2a**) versetzt und 25 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Unlösliche Bestandteile werden durch Filtrieren über Celite abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert und die vereinigten Toluolextrakte i. Vak. auf ein Volumen von 1 ml eingeeengt. **3b** wird nach Zugabe von 5 ml *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren, zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 159 mg (59 %). - Gelber, mikrokristalliner Feststoff. – Schmp. $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

C₂₈H₂₉O₂PSiW (640.45)

Ber. C 52.51, H 4.56

Gef. C 52.52, H 4.62

4. Methyl{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]-methyl}silan (**3c**):

Eine Suspension von 740 mg (1.91 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**) in 30 ml Cyclohexan wird mit 400 mg (4.23 mmol) ClCH₂SiMeH₂ (**2b**) versetzt und 30 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und der Rückstand in einem Gemisch aus 5 ml Toluol und 40 ml *n*-Pentan aufgenommen. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der hellgelbe Rückstand wird mit 1 ml Toluol und 15 ml *n*-Pentan versetzt und **3c** bei -78 °C ausgefroren, zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 295 mg (35 %). - Hellgelber, kristalliner, wachsartiger Feststoff. - Schmp. 54 °C.

C₁₂H₂₁O₂PSiW (440.21)

Ber. C 32.74, H 4.81

Gef. C 32.45, H 4.56

5. {[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]methyl}silan (**3d**):

Analog zu 4. aus 1.99 g (5.13 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**) und 1.00 g (12.4 mmol) ClCH₂SiH₃ (**2c**) in 35 ml Cyclohexan nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. - Ausb. 1.14 g (52 %). - Hell gelbbrauner, wachsartiger Feststoff. – Schmp. 51 °C (Zers.).

C₁₁H₁₉O₂PSiW (426.18)

Ber. C 31.00, H 4.49

Gef. C 31.00, H 4.43

6. {[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)wolframio]methyl}silan (**3e**):

Eine Lösung von 718 mg (1.22 mmol) Na[W(CO)₂(PPh₃)Cp] (**1c**) in 45 ml THF wird mit 153 mg (1.90 mmol) ClCH₂SiH₃ (**2c**) versetzt und 20 h bei Raumtemperatur unter

Lichtausschluss gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand viermal mit je 7 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand viermal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen. Der resultierende Feststoff besteht überwiegend aus **3e**, das noch mit geringen Mengen an Cp(OC)₂(Ph₃P)W-H verunreinigt ist, welches auch durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan bzw. Toluol/*n*-Pentan nicht abgetrennt werden kann. - Ausb. 527 mg. - Ockergelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. 60°C (Zers.).

C₂₆H₂₅O₂PSiW (612.39)

Ber. C 50.99, H 4.11

Gef. C 50.33, H 4.21

7. *{[Dicarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]-methyl}silan (**3f**):*

Eine Suspension von 235 mg (0.51 mmol) Li[W(PMe₃)(CO)₂C₅Me₅] (**1b**) in 30 ml Cyclohexan wird mit 200 mg (2.48 mmol) ClCH₂SiH₃ (**2c**) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Unlösliche Bestandteile werden über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in einem Gemisch aus 2 ml Toluol und 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und der Hauptanteil des als Nebenprodukt anfallenden C₅Me₅(OC)₂(Me₃P)W-H bei -78 °C ausgefroren und abgetrennt. Die überstehende, gelbe Lösung wird bei -78 °C abgehoben und i. Vak. eingedampft. Der gelbbraune, ölige Rückstand wird in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und das Produkt bei -78 °C ausgefroren. Der gebildete Feststoff enthält neben **3f** noch zu einem Anteil von etwa 30 % den Hydrido-Wolfram-Komplex C₅Me₅(OC)₂(Me₃P)W-H, der auch durch wiederholte Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan nicht abgetrennt werden kann. - Ausb. 139 mg. - Gelber, kristalliner, wachsartiger Feststoff, verunreinigt mit C₅Me₅(OC)₂(Me₃P)W-H.

C₁₆H₂₉O₂PSiW (496.31)

Ber. C 38.72, H 5.89

8. Umsetzung von $M[W(CO)_3(C_5Me_5)]$ [$M = Na$ (**4a**), Li (**4b**)] mit $ClCH_2SiH_3$ (**2c**)

a) bei Raumtemperatur

Eine Lösung von 1654 mg (3.88 mmol) $Na[W(CO)_3C_5Me_5]$ (**4a**) in 60 ml THF wird mit 412 mg (5.11 mmol) $ClCH_2SiH_3$ (**2c**) versetzt und 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. abgezogen und der feste, braune Rückstand mit 35 ml *n*-Pentan versetzt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem über Celite wird das Filtrat auf 8 ml eingeeengt und zur Kristallisation bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der ausgefrorene Feststoff wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird ein komplexes Gemisch aus mehreren C_5Me_5 -haltigen Produkten nachgewiesen, von denen nur das komplexe Metallhydrid $C_5Me_5(OC)_3W-H$ eindeutig identifiziert werden kann. Das Wolframiomethyl-trihydrogensilan $C_5Me_5(OC)_3W-CH_2-SiH_3$ bildet sich nur in Spuren.

b) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

Eine Lösung von 635 mg (1.55 mmol) $Li[W(CO)_3(C_5Me_5)]$ (**4b**) in 30 ml THF wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 250 mg (3.10 mmol) $ClCH_2SiH_3$ (**2c**) versetzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Während des Erwärmens auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der rotbraune, ölige Rückstand bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fünfmal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert. Die goldgelbe Lösung wird i. Vak. auf 20 ml eingeeengt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Die überstehende Lösung wird abgehoben und der leuchtend gelbe, kristalline Rückstand i. Vak. getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird als Hauptprodukt wiederum der Hydrido-Komplex $C_5Me_5(OC)_3W-H$ nachgewiesen, das Vorliegen des Wolframiomethyl-silans $C_5Me_5(OC)_3W-CH_2-SiH_3$ kann zu einem geringen Anteil $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden, auf eine weitere Auftrennung des komplexen Gemischs wird jedoch verzichtet.

9. Umsetzung von $Na[W(CO)_3(C_5Me_5)]$ (**4a**) mit $ClCH_2SiCl_3$ (**5a**)

Eine Suspension von 1.87 g (4.39 mmol) $Na[W(CO)_3(C_5Me_5)]$ (**4a**) in 30 ml Cyclohexan wird mit 1.32 g (7.17 mmol) $ClCH_2SiCl_3$ (**5a**) versetzt und 24 h bei

Raumtemperatur gerührt. Die rotbraune Lösung wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 3 ml Toluol und 10 ml *n*-Pentan aufgenommen, bei -78 °C ausgefroren und der rot-braune Feststoff i. Vak. getrocknet. Die orangerote, überstehende Lösung wird bei -78 °C abgehoben und i. Vak. eingedampft. ¹H-NMR-spektroskopisch wird in beiden Fraktionen zu etwa 75 % als Hauptprodukt der Chloro-Komplex C₅Me₅(OC)₃W-Cl nachgewiesen. Zu etwa 10 % entsteht der Wolframiosilyl-Komplex C₅Me₅(OC)₃W-SiCl₂-CH₂Cl. Von den weiteren Nebenprodukten ist nur der zu etwa 3 % gebildete Hydrido-Komplex C₅Me₅(OC)₃W-H identifizierbar. Auf weitere Aufarbeitung wird verzichtet.

10. Umsetzung von Li[W(CO)₃(C₅Me₅)] (**4b**) mit ClCH₂Si(OMe)₃ (**5b**)

Eine Lösung von 541 mg (1.32 mmol) Li[W(CO)₃(C₅Me₅)] (**4b**) in 30 ml THF wird bei 0 °C mit 338 mg (1.98 mmol) ClCH₂Si(OMe)₃ (**5b**) versetzt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, der dunkelbraune, ölige Rückstand in 2 ml Toluol und 10 ml *n*-Pentan aufgenommen, bei -78 °C ausgefroren und der entstandene ölige Feststoff i. Vak. getrocknet. Die überstehende Lösung wird bei -78 °C abgehoben und i. Vak. eingedampft. Anhand der ¹H-NMR-Spektren kann in beiden Fraktionen nur der Hydrido-Komplex C₅Me₅(OC)₃W-H spektroskopisch identifiziert werden, der zusammen mit einer Reihe weiterer Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung vorliegt. Auf weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

11. Chlor-*[[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]methyl]dimethyl-silan* (**7a**):

a) durch Metallierung von ClCH₂SiMe₂Cl (**6a**) mit Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**)

Analog zu 4. aus 783 mg (2.02 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**) und 652 mg (4.56 mmol) ClCH₂SiMe₂Cl (**6a**) in 35 ml Cyclohexan nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Der gelb-braune Rückstand wird in einem

Gemisch aus 2 ml Toluol und 15 ml Petrolether aufgenommen und **7a** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren, zweimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb. 513 mg (52 %). - Ockerfarbenes Kristallpulver. - Schmp. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

b) durch Chlorierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit CCl_4

Eine Lösung von 199 mg (0.44 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 10 ml Benzol wird mit 680 mg (4.42 mmol) CCl_4 versetzt und 4 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, wobei sich die Lösung dunkelbraun verfärbt. Unlösliche Bestandteile werden über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ockerfarbene, leicht ölige Rückstand wird in einem Gemisch aus 1.5 ml Toluol und 7 ml *n*-Pentan aufgenommen und **5a** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgefroren, zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 128 mg (60 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{ClO}_2\text{PSiW}$ (488.67)

Ber. C 31.95, H 4.54

Gef. C 29.83, H 3.66¹

12. Umsetzung von $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (**1a**) mit $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$ (**6b**)

Analog zu 4. aus 790 mg (2.04 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (**1a**) und 771 mg (4.72 mmol) $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$ (**6b**) in 30 ml Cyclohexan nach 42 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. Der Rückstand wird mit 20 ml Toluol versetzt und von Unlöslichem über Celite abfiltriert. Das gelb-braune Filtrat wird i. Vak. auf 3 ml eingeeengt und mit 20 ml *n*-Pentan versetzt, worauf ein dunkelbrauner Feststoff ausfällt. Dieser wird abgetrennt, i. Vak. getrocknet und ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch überwiegend als Gemisch aus $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) und $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Si}(\text{Me})(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$ (**8a**) identifiziert. Die überstehende Lösung wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, worauf ein dunkelbraunes Öl ausfriert, in dem sich der Wolfram-Silyl-Komplex **8a** angereichert hat und zusammen mit dem Wolfram-chloro-komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) und dem Wolframiomethyl-dichlorsilan $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-$

¹ Starke Abweichung aufgrund hoher Zersetzungstendenz zu $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$

$\text{CH}_2\text{-Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**7b**) vorliegt. In der überstehenden Lösung wird **7b** als Hauptprodukt nachgewiesen, das wiederum im Gemisch mit **8a** und $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-Cl}$ (**9**) vorliegt. Eine weitere Auftrennung der Produktgemische durch fraktionierende Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan gelingt nicht. Der Versuch einer Hydrolyse der Produktgemische in Diethylether in Anwesenheit von Triethylamin resultiert in der überwiegenden Bildung des Zersetzungsproduktes **9**.

13. *Dichlor-(chlormethyl)-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-wolframio]-silan (**8b**):*

Eine Suspension von 1291 mg (3.33 mmol) $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (**1a**) in 40 ml Cyclohexan wird mit 1390 mg (7.57 mmol) $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ (**5a**) versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß wird Flüchtigtes i. Vak. abgezogen und der beigefarbene Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Es wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Es resultiert ein ockerbrauner, gummiartiger Feststoff, der in 3 ml Toluol aufgenommen wird und durch langsame Zugabe von 15 ml *n*-Pentan ausgefällt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. - Ausb. 1044 mg (59 %). - Ockerfarbenedes Kristallpulver. - Schmp. 62 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{PSiW}$ (529.52)

Ber. C 24.95, H 3.05

Gef. C 25.80, H 3.25

14. *Versuch der thermisch induzierten Umlagerung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**8b**):*

Eine Lösung von 113 mg (0.21 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**8b**) in 20 ml Dichlormethan bzw. Toluol wird jeweils 12 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. In beiden Fällen wird jeweils nur das Edukt **8b**, zusammen mit etwa 10 bzw. 30 % $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-Cl}$ (**9**) ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

15. *{[(Dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-wolframio]methyl}-trimethoxysilan (**10**)*

Analog zu 4. aus 1540 mg (3.98 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1a**) und 1690 mg (9.89 mmol) ClCH₂Si(OMe)₃ (**5b**) in 30 ml Cyclohexan nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Der orangebraune, ölige Rückstand wird in 1.5 ml Toluol und 6 ml *n*-Pentan aufgenommen und **10** bei -78 °C ausgefroren und i. Vak. getrocknet. - Ausbeute: 862 mg (42 %). - Gelber, kristalliner, wachsartiger Feststoff. - Schmp. 58 °C.

C₁₄H₂₅O₅PSiW (516.26)

Ber. C 32.57, H 4.88

Gef. C 31.64, H 4.53

16. *Umsetzung von Cp(OC)₂(Ph₃P)W-CH₂-SiH₃ (**3e**) mit Ph₃CCl*

Eine Lösung von 103 mg (0.17 mmol) Cp(OC)₂(Ph₃P)W-CH₂-SiH₃ (**3e**) in 40 ml Benzol wird mit 153 mg (0.55 mmol) Ph₃CCl versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 5 ml Toluol versetzt. Unlösliche Bestandteile werden über Celite abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf 1 ml eingengt und mit 10 ml *n*-Pentan versetzt, worauf ein farbloser Feststoff (überwiegend unumgesetztes Ph₃CCl) ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und i. Vak. eingedampft. Der resultierende gelbe Feststoff wird ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch als das Edukt **3e** identifiziert.

17. *Umsetzung von Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMeH₂ (**3c**) mit CCl₄*

Eine Lösung von 40 mg (0.09 mmol) Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMeH₂ (**3c**) in 4 ml Benzol wird mit 140 mg (0.91 mmol) CCl₄ versetzt und auf 57 °C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 2.5 h wird ³¹P-NMR-spektroskopisch der vollständige Umsatz von **3c** zu einem Gemisch aus Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMeCl₂ (**7b**) und

$\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ im Verhältnis von etwa 70:30 nachgewiesen. Es wird über Celite von Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 1 ml Toluol aufgenommen und mit 5 ml *n*-Pentan versetzt, wobei ein blaß-orangefarbener Feststoff ausfällt, der abgetrennt, zweimal mit 1 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Dieser liefert im ^{31}P - sowie ^1H -NMR-Spektrum Signale bei -19.55 ppm [$^1J(\text{PW}) = 210 \text{ Hz}$] bzw. 4.68 (d, 5H) und 0.84 (d, 9H) ppm, kann jedoch keinem bestimmten Produkt zugeordnet werden. In der überstehenden Lösung wird überwiegend der Wolfram-chlorokomplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) nachgewiesen.

18. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) mit CCl_4

a) in Benzol bei 50 °C

Eine Lösung von 149 mg (0.35 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) in 10 ml Benzol wird mit 1.08 g (7.04 mmol, 1.05 ml) CCl_4 versetzt und 2 h bei 50 °C gerührt, wobei sich die gelbe Lösung dunkelbraun verfärbt und ein schwarz-brauner Feststoff ausfällt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen, der dunkelbraune, ölige Rückstand zehnmal mit je 5 ml *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten Extrakte i. Vak. eingedampft. Die ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren des Extraktionsrückstandes und des eingedampften Extraktes zeigen das Vorliegen eines Produktgemisches, in dem das zweifach chlorierte Hauptprodukt $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ (**7c**) sowie zwei Zersetzungsprodukte vorliegen, wovon eines als $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) spektroskopisch identifiziert werden kann. Obwohl eine Anreicherung von **7c** im *n*-Pentan-Extrakt gelingt, scheitert die Isolierung aufgrund rascher Zersetzung.

Der Versuch, **7c** *in situ* durch Hydrolyse in Diethylether in Anwesenheit von Triethylamin in $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{H})(\text{OH})_2$ zu überführen, mißglückt.

b) in reinem CCl_4 bei 0 °C

Es werden 494 mg (1.16 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) bei 0 °C in 5 ml CCl_4 gelöst und unter Lichtausschluß bei dieser Temperatur gerührt. Die gelbe Lösung

verfärbt sich schnell dunkelbraun und es fällt ein schwarzbrauner Feststoff aus. Nach 3 h wird von Unlöslichem über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums des dunkelbraunen, öligen Rückstandes ist die hauptsächliche Bildung des Zersetzungsproduktes $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) und des zweifach chlorierten Komplexes $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ (**7c**) zu erkennen. Als Nebenprodukt ist die dreifach chlorierte Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ ^1H -NMR-spektroskopisch in Spuren nachweisbar. Der Versuch einer Isolierung von **7c** durch Tieftemperatur-Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol (2:1) misslingt.

c) mit CCl_4 in Benzol (1 : 1) und Radikalinitiator Dibenzoylperoxid

Eine Lösung von 252 mg (0.59 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) in 3 ml Benzol und 3 ml CCl_4 wird mit 1 Spatelspitze Dibenzoylperoxid versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird von unlöslichen Bestandteilen über Celite abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige, dunkelbraune Rückstand wird in 3 ml Toluol aufgenommen, mit 20 ml *n*-Pentan über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren und der entstandene Feststoff i. Vak. getrocknet. Die überstehende gelbe Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgehoben und i. Vak. eingedampft. Anhand der ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Fraktionen ist wiederum nur ein Produktgemisch aus der dichlorierten Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ (**7c**), dem Chloro-Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) sowie einem unbekanntem Produkt nachweisbar, das sich beim Versuch einer weiteren Auftrennung quantitativ zum Chloro-Komplex **9** zersetzt.

19. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) mit *N*-Chlorsuccinimid und Radikalinitiator *t*- Bu_2O_2*

Eine Lösung von 94 mg (0.22 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) in 20 ml Toluol wird mit 102 mg (0.75 mmol) *N*-Chlorsuccinimid sowie mit 3 Tropfen *t*- Bu_2O_2 versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung langsam orangebraun verfärbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der dunkelbraune, ölige Rückstand i. Vak. getrocknet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt eine

einzigste Phosphor-haltige Verbindung (δ [CD₃CN] = -23.73 ppm), die vermutlich dem als Zersetzungsprodukt gebildeten Chloro-Komplex Cp(OC)₂(Me₃P)W-Cl (**9**) zuzuordnen ist. Auf eine weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

20. *[[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]methyl}dimethyl-silanol (**11a**):*

a) durch Oxygenierung von Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (**3a**) mit Dimethyldioxiran

Eine Lösung von 264 mg (0.58 mmol) Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂H (**3a**) in 9 ml Aceton wird tropfenweise mit 6.1 ml (0.60 mmol) einer Dimethyldioxiranlösung (0.099 M) bei -78 °C versetzt und 1.5 h bei dieser Temperatur und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der ockergelbe, schmierige Rückstand bei -20 °C zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ein Volumen von 1 ml eingedampft und **11a** durch Zugabe von 8 ml *n*-Pentan ausgefällt, abgetrennt und i. Vak. getrocknet. – Ausb. 164 mg (60 %). - Ockerfarbener Feststoff. - Schmp. 68 °C (Zers.).

b) durch Hydrolyse von Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂Cl (**7a**)

Eine Lösung von 194 mg (0.40 mmol) Cp(OC)₂(Me₃P)W-CH₂-SiMe₂Cl (**7a**) und 292 mg (2.88 mmol) Et₃N in 20 ml Et₂O wird mit 50 mg (2.78 mmol) H₂O versetzt und 14 h bei RT gerührt. Flüchtiges wird i. Vak. abgezogen und der gelb-orange Rückstand in einem Gemisch aus 20 ml Toluol und 20 ml Petrolether suspendiert. Es wird über Na₂SO₄ abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 2 ml Toluol gelöst, mit 8 ml *n*-Pentan versetzt und **11a** bei -78 °C ausgefroren, mit 5 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. Identifizierung erfolgt durch spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe. - Ausb. 102 mg (54 %).

C₁₃H₂₃O₃PSiW (470.22)

Ber. C 33.21, H 4.93

Gef. C 33.10, H 4.72

21. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit Methyltrioxorhenium und Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt in Toluol

Eine Lösung von 302 mg (0.66 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 15 ml Toluol wird mit 94 mg (1.00 mmol) Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt und 5 mg (0.02 mmol) MeReO_3 versetzt und 7 d bei RT gerührt. Die überstehende gelbe Lösung wird von einem schwarzen Rückstand unbekannter Zusammensetzung abgetrennt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 ml Toluol und 2 ml *n*-Pentan versetzt und bei -78 °C ausgefroren. Sowohl der ausgefrorene Feststoff als auch die überstehende Lösung enthält lediglich das Edukt **3a**.

22. $\{[\text{Dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{triphenylphosphan})\text{wolframio}]\text{methyl}\}\text{dimethylsilanol}$ (**11b**):

Analog 20a. aus 60 mg (0.09 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3b**) und 1 ml (0.09 mmol) einer Dimethyldioxiranlösung (0.09 M) in 4 ml Aceton nach 1 h Rühren bei -78 °C und 1 h bei Raumtemperatur. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, wobei **11b** verbleibt, das zweimal mit je 1 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. – Ausb. 32 mg (55 %). – Ockerfarbener Feststoff.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PSiW}$ (656.44)

Ber. C 51.23, H 4.45

Gef. C 50.89, H 4.51

23. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) mit Dimethyldioxiran

Analog 20a. aus 58 mg (0.13 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) und 7 ml (0.49 mmol) einer Dimethyldioxiranlösung (0.07 M) in 15 ml Aceton und 15 min. Rühren bei -78 °C sowie 2 h bei 0 °C. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der gelborangene, ölige Rückstand i. Vak. getrocknet. Aus den ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren ist neben unumgesetztem Edukt die überwiegende Abspaltung des

Phosphan-Liganden von **3d** unter Bildung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ zu erkennen. Auf eine weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

24. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) mit Pyridin-N-oxid

Eine Lösung von 48 mg (0.11 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) in 5 ml Toluol wird mit 39 mg (0.41 mmol) Pyridin-N-Oxid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da ^{31}P -NMR-spektroskopisch auch am fünften Tag nur das Edukt **3d** detektiert wird, wird die Umsetzung abgebrochen.

25. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**10**) mit HCl

Eine Lösung von 93 mg (0.18 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**10**) in 20 ml Et_2O wird mit 5.5 ml (0.55 mmol) 0.1 M HCl versetzt und der Verlauf der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Es bildet sich ein Zweiphasensystem, welches 3 d bei Raumtemperatur kräftig gerührt wird. Die orangerot gefärbte Etherphase wird abgehoben und die rosafarbene Wasserphase dreimal mit je 10 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren des orangebraunen, öligen Rückstandes zeigen neben Resten von unumgesetztem Edukt **10** nur die Bildung des Chloro-Komplexes $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) als Zersetzungsprodukt. Auf weitere Aufarbeitung wird daher verzichtet.

26. 1,1,3,3-Tetramethyl-3-[[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-wolframio]methyl]-disiloxan (**13**):

Eine Lösung von 197 mg (0.43 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**11a**) und 219 mg (2.16 mmol) Et_3N in 30 ml Et_2O wird mit 174 mg (1.83 mmol) ClSiMe_2H (**12**) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Petrolether versetzt und von unlöslichen

Bestandteilen über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, mit 2 ml *n*-Pentan versetzt und das Nebenprodukt $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren und entfernt. Die überstehende Lösung wird i. Vak. eingedampft, wobei **13** verbleibt. – Ausb. 156 mg (77 %). - Dunkelgelbes, viskoses Öl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSiW}$ (470.22)

Ber. C 34.10, H 5.53

Gef. C 34.42, H 5.64

27. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$ (**13**) mit Dimethyldioxiran*

Eine Lösung von 43 mg (0.08 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}$ (**13**) in 10 ml Aceton wird innerhalb 10 min. bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.20 ml (0.08 mmol) DMD (0.07 M in Aceton) versetzt und 30 min. bei dieser Temperatur, dann weitere 6 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und der gelbbraune, ölige Rückstand dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. auf 2 ml eingengt und über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die überstehende, fast farblose Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgehoben und der gelbbraune, ölige Rückstand i. Vak. getrocknet. Die Extraktion wird mit 2 x 5 ml *n*-Pentan wiederholt und der resultierende gelbbraune, ölige Rückstand i. Vak. getrocknet. Aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist nur die Identifizierung des Eduktes **13** möglich, die Zielsubstanz $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2\text{OH}]$ ist nicht nachweisbar. Auf weitere Aufarbeitung sowie die Bestimmung der Ausbeute wird daher verzichtet.

28. *Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**11a**) mit $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**7a**)*

Eine Lösung von 104 mg (0.22 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**11a**) in 15 ml Et_2O wird mit einer Lösung von 84 mg (0.17 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ (**7a**) in 15 ml Et_2O sowie 227 mg (2.23 mmol, 0.30 ml) Et_3N versetzt und 6 d bei RT gerührt, wobei nach einiger Zeit eine geringe Menge eines farblosen Feststoffs ausfällt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und der orangebraune, ölige

Rückstand viermal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Die ^1H - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen hauptsächlich das Edukt **10a**, sowie als Zersetzungsprodukt den Chloro-Komplex **9**. Als weitere Nebenprodukte sind zwei unbekannte Verbindungen identifizierbar, davon eines nur in Spuren. Zur versuchten Abtrennung dieser beiden Produkte wird der Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan behandelt, die orangefarbene Lösung i. Vak. auf 3 ml eingeeengt und über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Die überstehende, orangefarbene Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgehoben und i. Vak. eingedampft, der orangebraune, ölige Rückstand wird i. Vak. getrocknet. Die NMR-Daten geben keinerlei Hinweise auf das anvisierte, zweikernige Disiloxan $\{[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}\}$. Auf weitere Aufarbeitung sowie die Bestimmung der Ausbeute wird daher verzichtet.

*29. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**8b**) mit Wasser in Anwesenheit von Et_3N :*

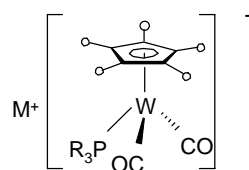
Eine Lösung von 134 mg (0.25 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ (**8b**) und 219 mg (2.16 mmol) Et_3N in 20 ml Et_2O wird mit 100 mg H_2O versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine leichte Trübung der Reaktionsmischung festgestellt werden kann. Es wird über Na_2SO_4 filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei nahezu quantitativ das Zersetzungsprodukt $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{Cl}$ (**9**) isoliert wird.

Literatur

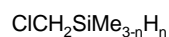
- [1] a) S. Schmitzer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**. – b) W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 979. – c) S. Schmitzer, U. Weis, H. Käß, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset, W. Kiefer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 303. – d) W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5622.
- [2] J.Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.
- [3] a) W. Ries, *Dissertation*, Universität Würzburg **1981**. – b) H.-U. Wekel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**.
- [4] a) W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1917. – b) W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701.
- [5] a) W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 259. – b) H. Jehle, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.
- [6] C. Lewis, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7768.
- [7] S. Sharma, R.N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, K.H. Pannell, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1177.
- [8] S. Sharma, K.H. Pannell, *Organometallics* **1993**, *12*, 3979.
- [9] T.S. Koloski, P.J. Carroll, D.H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6405.
- [10] a) W. Beck, K. Schloter, K. Suenkel, G. Urban, in *Inorganic Syntheses* (Ed.: R.J. Angelici), Vol. 28, Wiley, New York, N.Y. **1990**, S. 7. – b) A. Bainbridge, P.J. Craig, M.J. Green, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2715. – c) H.G. Alt, M.E. Eichner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *212*, 397. – d) H.G. Alt, H.E. Engelhardt,

- J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 317. – e) N. Fiederling, *Dissertation*, Universität Würzburg **1983**. – f) D.P. Tate, W.R. Knipple, J.M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 433. – g) S.A. Keppie. M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3216. – h) P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc, J. Rousell, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 445. – i) P. Kalck, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 115.
- [11] a) G.J. Kubas, G. Kiss, C.D. Hoff, *Organometallics* **1991**, 10, 2870. – b) R.B. King, A. Fronzaglia, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 709.
- [12] A.C. Filippou, J.G. Winter, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 35.
- [13] a) W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**. – b) F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Bd. 2, 1. Aufl., Pergamon Press Ltd., Oxford, **1982**, Kap. 2.
- [14] a) A.C. Filippou, J.G. Winter, G. Kociok-Köhn, C. Troll, I. Hinz, *Organometallics* **1999**, 18, 2649. – b) A.C. Filippou, J.G. Winter, M. Feist, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *Polyhedron* **1998**, 17, 1103.
- [15] a) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 279. – b) C. Windus, S. Sujishi, W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1951.
- [16] M. Hofmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1998**.
- [17] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2835.
- [18] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [19] E.R. Burckhardt, J.J. Doney, R.G. Bergman, C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2022.

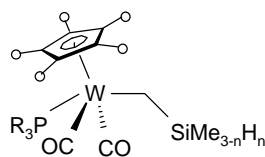
-
- [20] a) M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M. Extine, B.R. Stults, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2252. – b) P. Legzdins, S.J. Rettig, L. Sanchez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1470. – c) P. Legzdins, S.J. Rettig, L. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1411. – d) S.V. Evans, P. Legzdins, S.J. Rettig, L. Sanchez, J. Trotter, *Organometallics* **1987**, *6*, 7. – e) J.D. Debad, P. Legzdins, S.A. Lumb, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3288. – f) P. Legzdins, S.A. Lumb, S.J. Rettig, *Organometallics* **1999**, *18*, 3128. – g) J.D. Debad, P. Legzdins, S.A. Lumb, S.J. Rettig, R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3414.
- [21] A. Hofmann, *Dissertation*, Universität Würzburg **1995**.
- [22] a) T.S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 107. – b) R.J. Kazlauskas, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6005. – c) R. Maisch, M. Barth, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C35. – d) W. Malisch, R. Maisch, A. Meyer, D. Greissing, E. Gross, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *18*, 299. – e) J.E. Frommer, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5227. – f) M.Y. Darensbourg, P. Jimenez, J.R. Sackett, J.M. Hanckel, R.L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1521.
- [23] a) R.P. Bush, N.C. Lloyd, C.A. Pearce, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 253. – b) L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W.A. Swansiger, G.R. Buell, M.E. Freeburger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5682. – c) J. Hetflejš, F. Mares, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 1713.
- [24] W. Malisch, *Dissertation*, Universität Würzburg **1970**.
- [25] H.D. Kaesz, F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *63*, 1433.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Acta Crystallogr. A46 **1990**, 467.
- [27] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University Göttingen, **1997**.



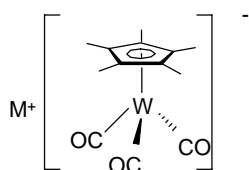
1	a	b	c
M+	Li	Li	Na
-o	H	Me	H
R	Me	Me	Ph



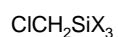
2	a	b	c
n	1	2	3



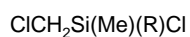
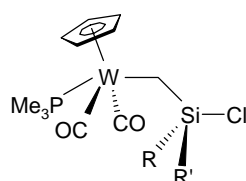
3	a	b	c	d	e	f
-o	H	H	H	H	H	Me
R	Me	Ph	Me	Me	Ph	Me
n	1	1	2	3	3	3



4	a	b
M+	Na	Li

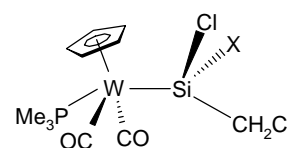


5	a	b
X	Cl	OMe

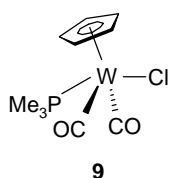


6	a	b
R	Me	Cl

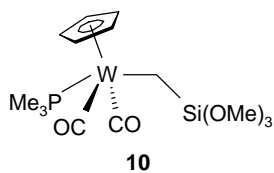
7	a	b	c
R	Me	Me	H
R'	Me	Cl	Cl



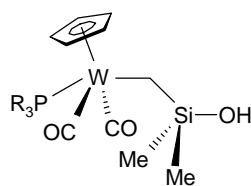
8	a	b
X	Me	Cl



9



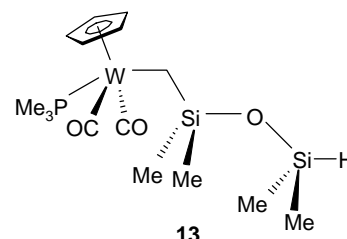
10



11	a	b
R	Me	Ph



12

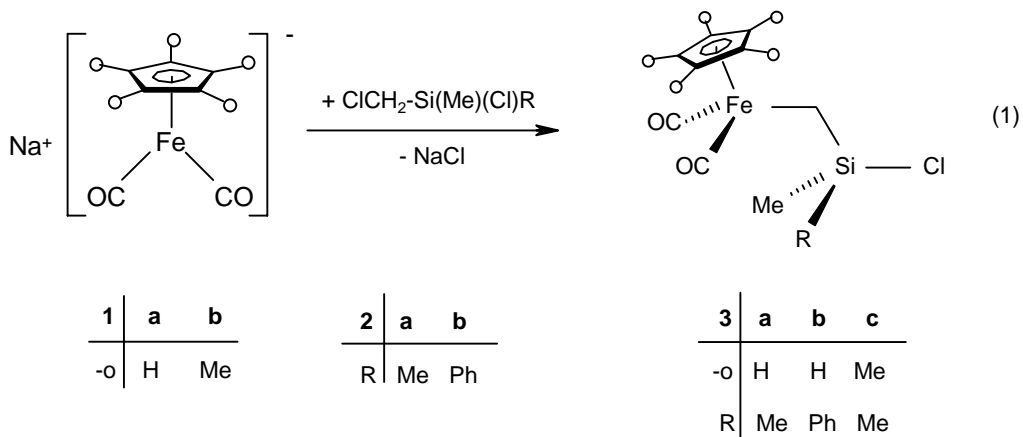


13

Zusammenfassung

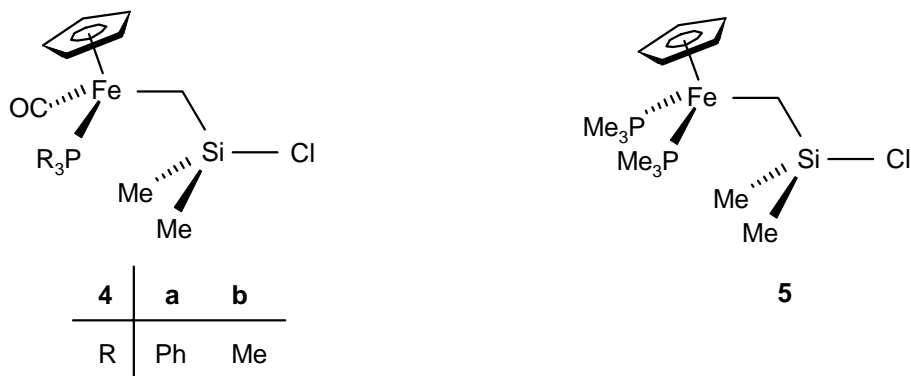
A. Synthese von Ferriomethyl-diorganosilanolen

Die Metallierung der Chlormethylsilane **2a,b** mit den Natrium-ferraten **1a,b** liefert die chlorfunktionellen Ferriomethyl-silane **3a-c** [Gl. (1)].



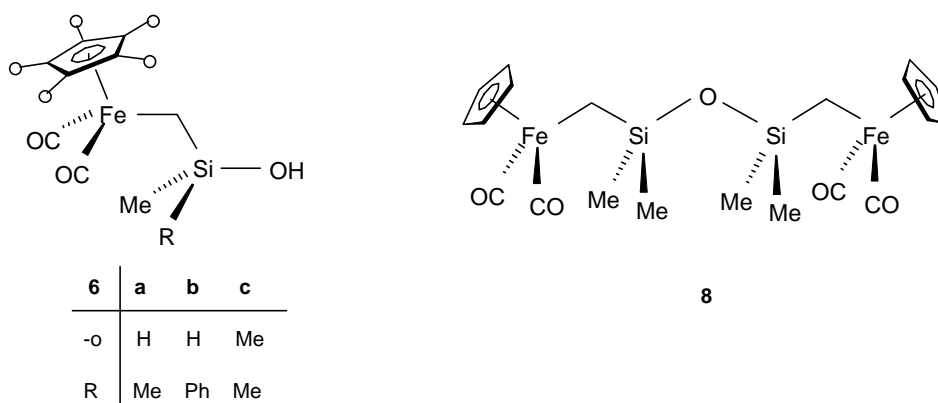
Während die Bildung von **3a,b** über die NMR-spektroskopisch nachweisbaren, isomeren Ferrio-silane Cp(OC)₂Fe-Si(Me)(R)CH₂Cl [R = Me (**3a'**), Ph (**3b'**)] nach thermischer Behandlung in Substanz erfolgt, resultiert **3c** direkt aus der Metallierungsreaktion.

Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂Cl (**3a**) ist durch photoinduzierten Kohlenmonoxid/Triorganophosphan-Austausch zu den phosphan-substituierten Ferriomethyl-chlorsilanen **4a,b** und **5** abwandelbar.



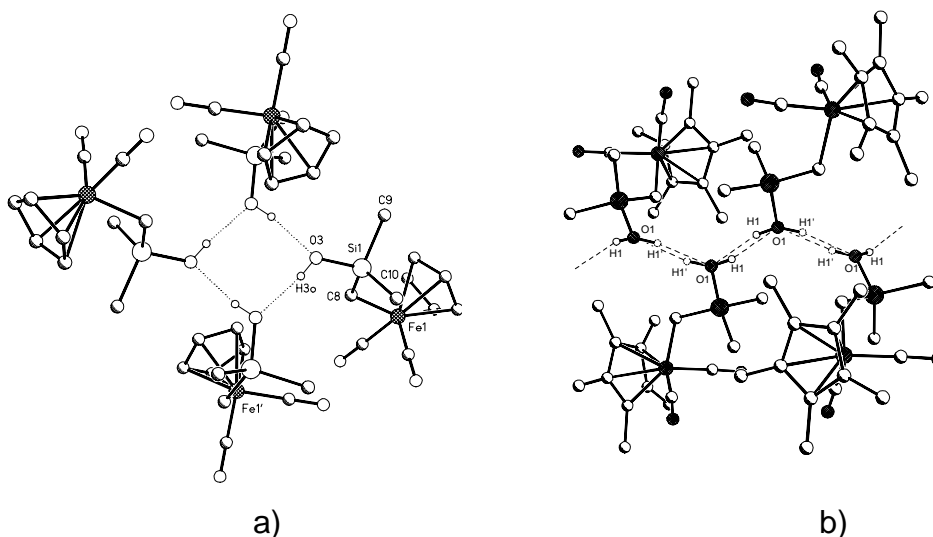
Hydrolyse der Ferriomethyl-chlorsilane **3a-c** in Diethylether liefert in Gegenwart der Hilfsbase Et₃N die Ferriomethyl-silanole **6a-c** in guten Ausbeuten.

6a ist darüber hinaus durch Oxofunktionalisierung des Ferriomethyl-dimethylsilans Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂H (**7**) mit Dimethyldioxiran in Aceton zugänglich.



Von den Ferriomethyl-silanolen **6a-c** zeigt **6a** eine bei Raumtemperatur langsam verlaufende Eigenkondensation zum 1,3-Bis-Ferriomethyl-Disiloxan **8**.

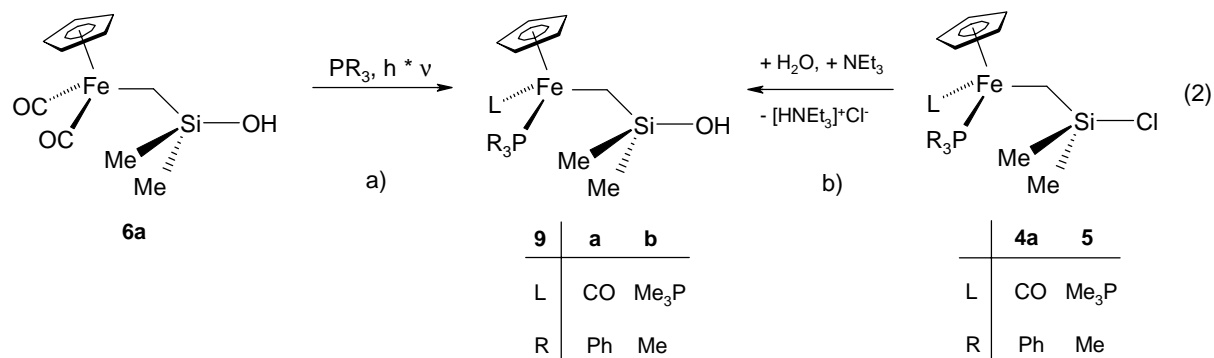
Die Röntgenstrukturanalysen von **6a-c** belegen das Vorliegen in wasserstoffverbrückten tetrameren (**6a,b**) bzw. kettenartigen Aggregaten (**6c**).



a) Tetramere Anordnung von **6a**

b) Unendliche Kettenstruktur von **6c**

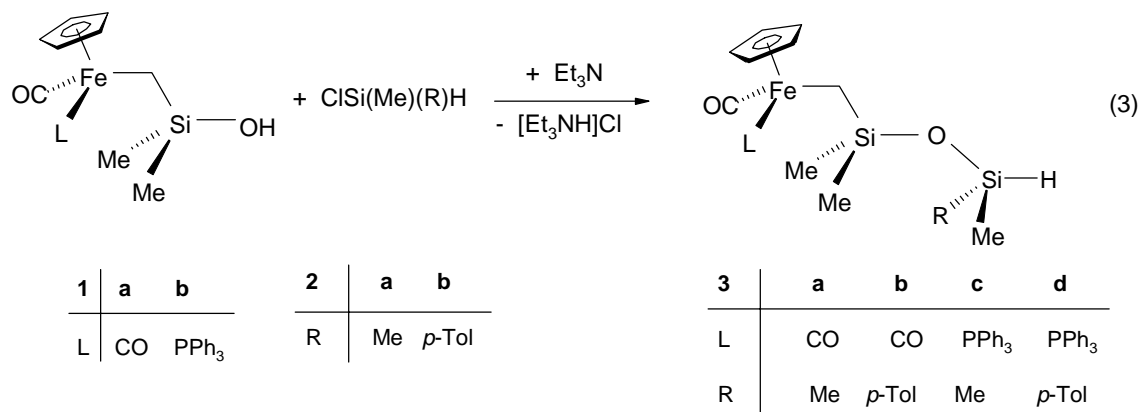
Die triorganophosphan-substituierten Ferriomethyl-silanole **9a,b** sind durch UV-Bestrahlung von **6a** in Gegenwart von Ph_3P bzw. Me_3P [Gl. (2a)] oder durch Hydrolyse der Ferriomethyl-chlorsilane **4a** bzw. **5** zugänglich [Gl. (2b)]. Die Hydrolysedauer ist gegenüber den $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -substituierten Vertretern **6a-c** deutlich verlängert.



Versuche zur kontrollierten CO-Insertion in die Fe-C- σ -Bindung unter Ausbildung von Acyl-Eisenkomplexen mit terminaler Si-Cl- bzw. Si-OH-Funktion durch thermische Umsetzung von **3a** bzw. **6a** mit Triphenyl- bzw. Trimethylphosphan führen ausschließlich zum Acetylkomplex $\text{Cp}(\text{OC})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (R = Ph, Me).

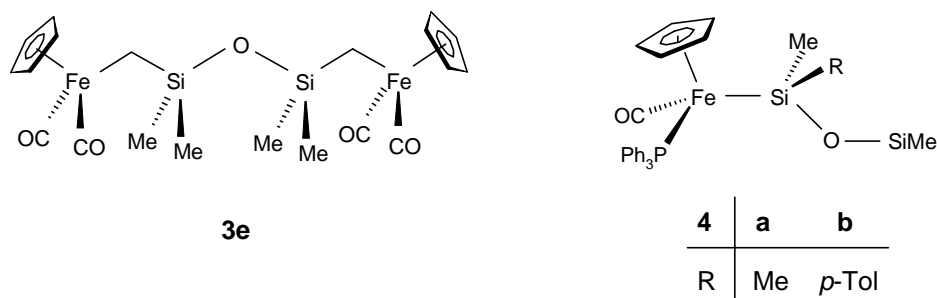
B. Zur Kondensation von Ferriomethyl-dimethylsilanolen mit Organochlorsilanen bzw. Dicyclopentadienyltitan/zirkon-dichlorid

Die Ferriomethyl-substituierten Disiloxane **3a-d** sind durch Et_3N -assistierte Kondensation der Silanole **1a,b** mit den Organochlorsilanen **2a,b** erhältlich [Gl. (3)].



Während die dicarbonyl-substituierten Vertreter **3a,b** in guten Ausbeuten von 76-85 % isoliert werden können und bei Raumtemperatur stabil sind, erhält man **3c,d** nur im Gemisch mit den Nebenprodukten Cp(OC)(Ph₃P)Fe-H und dem aus einer Umlagerungsreaktion hervorgegangenen Ferrio-siloxan Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(R)-O-SiMe₃ (**4a,b**).

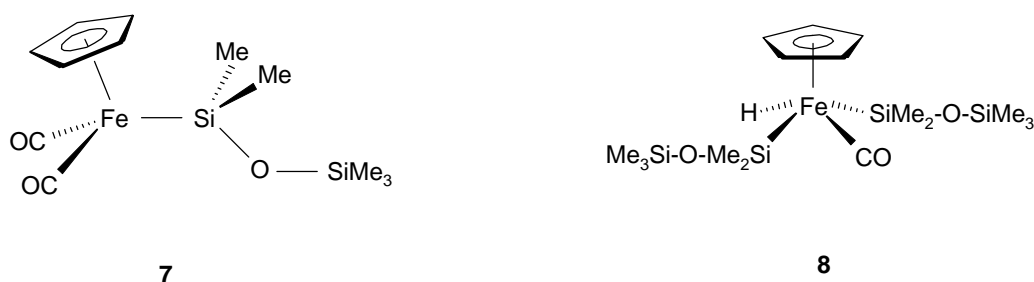
Die basenassistierte Umsetzung von **1a,b** mit Cp(OC)(L)Fe-CH₂-SiMe₂Cl [L = CO (**2d**), PPh₃ (**2e**)] liefert nur im Falle von **1a** das zweikernige Disiloxan **3e**.



Die Reaktion von *n*-Butyllithium mit dem Ferriomethyl-dimethylsilanol **1a** führt zur Bildung von [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂O]Li (**5**), das anhand von ²⁹Si-, ¹³C-, ⁶Li-CP/MAS-NMR-Spektren und der zu Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂H (**3a**) führenden Umsetzung mit Me₂Si(H)Cl (**2a**) charakterisiert wird.

Die Einwirkung von einem Äquivalent Dimethyldioxiran in Aceton auf Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂O-SiMe₂H (**3a**) führt zu einem Produktgemisch, in dem NMR-spektroskopisch das zweikernige Tetrasiloxan [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂]₂O (**6**) nachweisbar ist, das aus der Oxofunktionalisierung von **3a** zum Disiloxanol Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂-OSiMe₂OH und dessen Kondensation resultiert.

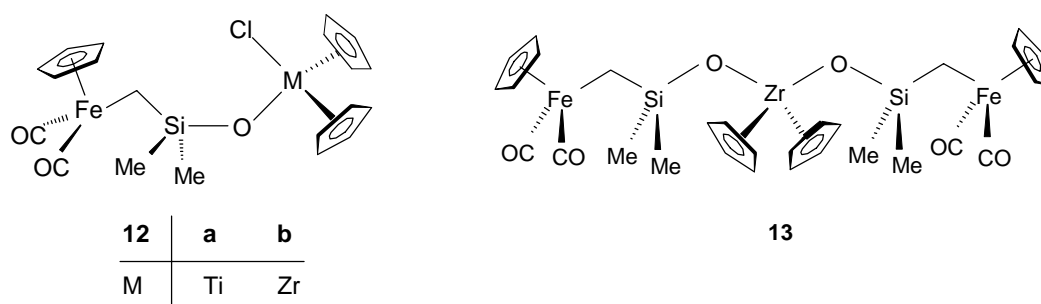
Die UV-Bestrahlung des Ferriomethyl-disiloxans **3a** in Benzol ergibt ein Gemisch des Ferrio-disiloxans **7** und des Bis-siloxanyl-Eisen(IV)-Komplexes **8**.



In Gegenwart von Triphenylphosphan erhält man das phosphan-substituierte Ferriodisiloxan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{SiMe}_2-\text{OSiMe}_3$ (**4a**). Für das intermediär entstehende cyclische Ferriomethyl-siloxan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2$ (**9**) gelingt der NMR-spektroskopische Nachweis.

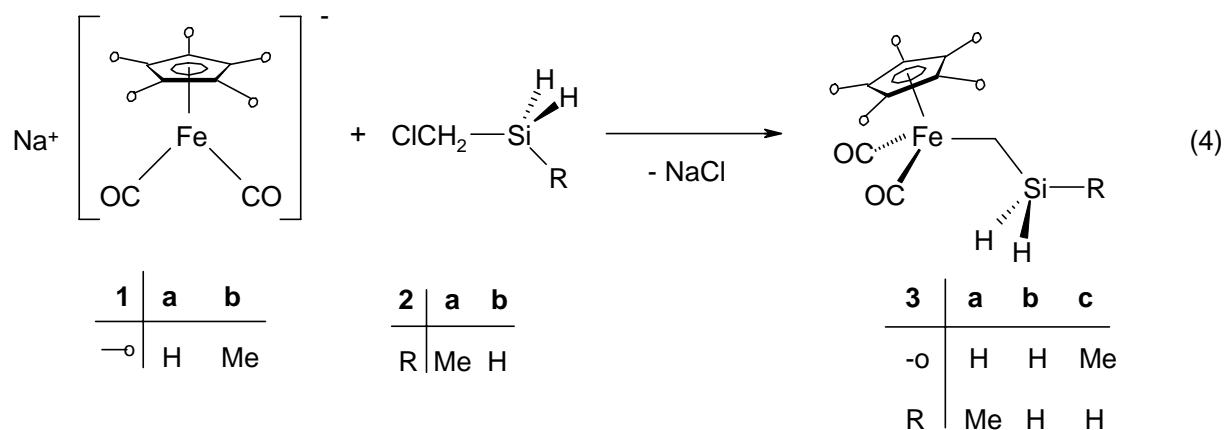
Et_3N -assistierte Umsetzung des Ferriomethyl-silanol **1a** mit Cp_2MCl_2 [$\text{M} = \text{Ti}$ (**11a**), Zr (**11b**)] führt nach 24 h zur Bildung der Heterosiloxane **12a,b** in guten Ausbeuten.

Die Weiterreaktion von **12b** mit **1a** in Et_2O liefert das dreikernige Heterosiloxan **13**, das wie **12b** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert ist.



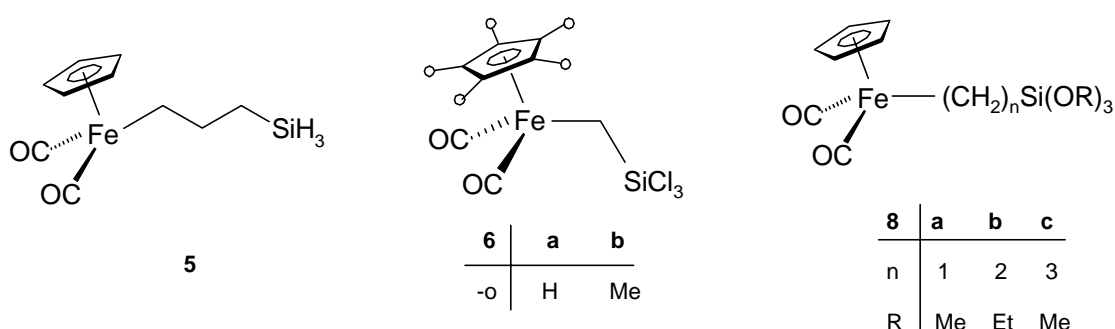
C. Ferriomethyl-silandiole und -triole – Synthese und Cyclisierungsreaktionen davon abgeleiteter Si-H-funktionaler Ferriomethyl-tri- und -tetrasiloxane

Die Si-H-funktionellen Ferriomethyl-silane **3a-c** sind durch Metallierung der Chlormethyl-silane **2a,b** mit den Natriumferraten **1a,b** zugänglich [Gl. (4)].



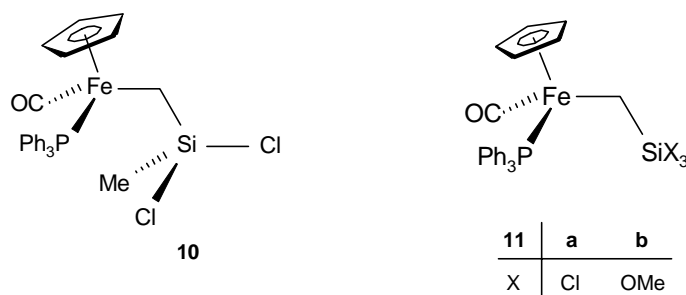
Analog ergibt die Metallierung des Chlorpropylsilans $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiH}_3$ (**4b**) mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) das Ferripropylsilan **5**, das in einer Ausbeute von 38 % isoliert werden kann.

Die Umsetzung von **3b,c** mit Ph_3CCl resultiert nach 4 h bei 0 °C unter Si-H/Si-Cl-Austausch in der Bildung der Ferriomethyl-trichlorsilane **6a,b**. Während **6a** durch Sublimation isoliert werden kann, ist **6b** aufgrund rascher Zersetzung nicht vom Nebenprodukt Ph_3CH abtrennbar. Der Versuch, **5** mit Ph_3CCl in den trichlorsilyl-funktionellen Vertreter $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiCl}_3$ umzuwandeln, blieb ohne Erfolg.

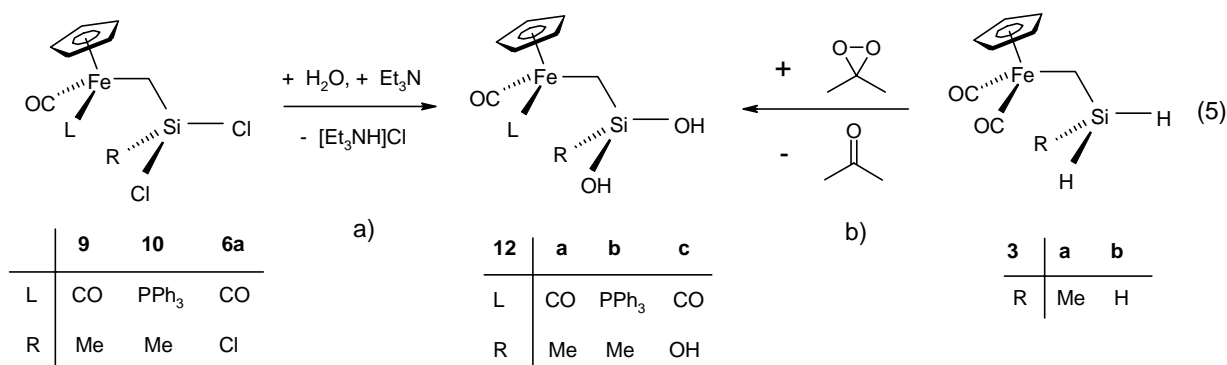


Die Ferrialkyl-trialkoxysilane **8a-c** sind durch Metallierung der Chloralkyl-trialkoxysilane $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ (**7a-c**) mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) erhältlich.

Photoinduzierter CO/ PPh_3 -Austausch an $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**9**) liefert das triphenylphosphan-substituierte Ferriomethyl-dichlorsilan **10**. In analoger Weise sind die Ferriomethyl-trichlor- bzw. -trimethoxysilane **11a,b** aus **6a** bzw. **8a** zugänglich.



Die Hydrolyse der dichlorfunktionellen Ferriomethyl-silane **9** und **10** in Gegenwart der Hilfsbase Et_3N resultiert nach 4 bzw. 16 h in der Bildung der Ferriomethyl-silandiole **12a,b** in Ausbeuten von 78-82 % [Gl. (5a)]. **12a** kann darüber hinaus auch durch Oxygenierung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})\text{H}_2$ (**3a**) mit Dimethyldioxiran erhalten werden [Gl. (5b)].

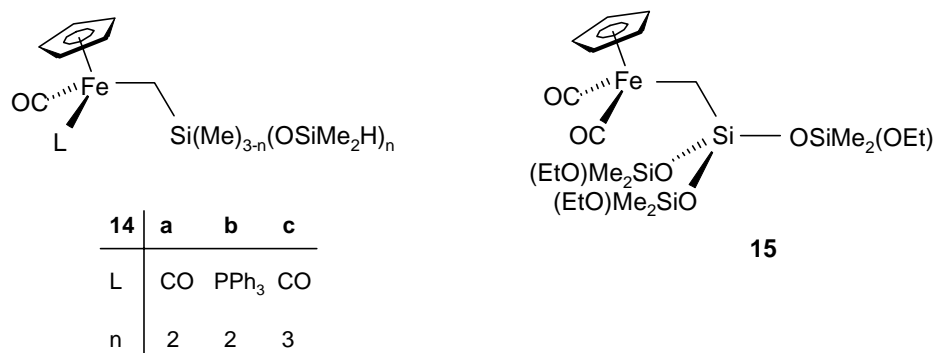


Das Ferriomethyl-silantriol **12c** ist sowohl durch Et₃N-assistierte Hydrolyse des Ferriomethyl-trichlorsilans **6a** (Ausbeute 71 %) [Gl. (5a)] als auch durch die Oxygenierung des entsprechenden Si-H-funktionellen Ferriomethyl-silans **3b** mit Dimethyldioxiran (Ausbeute 44 %) darstellbar [Gl. (5b)].

Ein weiterer Zugang zu **12c** eröffnet sich durch die Hydrolyse des Ferriomethyl-trimethoxysilans Cp(OC)₂Fe-CH₂-Si(OMe)₃ (**8a**) in Gegenwart von Eisessig.

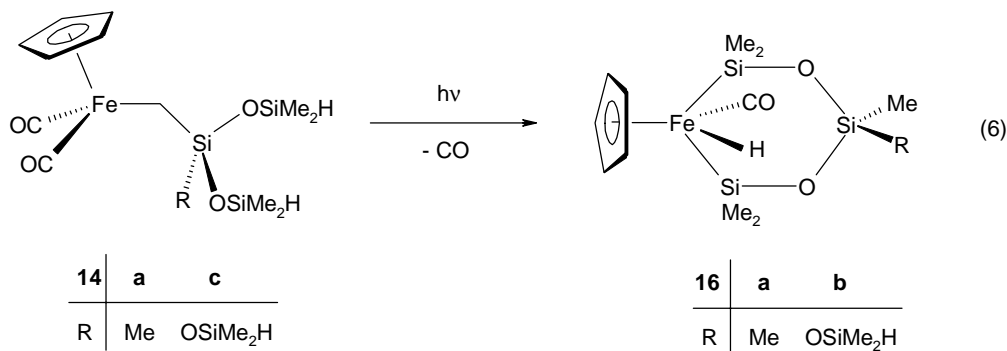
Die Ferriomethyl-silandiole und silantrirole **12a-c** sind nur bei -20 °C einige Wochen lagerfähig.

12a-c sind einer kontrollierten Kondensation mit Me₂Si(H)Cl (**13**) zu den Ferriomethyl-substituierten Tri- bzw. Tetra-siloxanen **14a-c** zugänglich.



14c ist durch Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl und EtOH unter Basenassistentz in das ethoxyfunktionelle Tetrasiloxan **15** überführbar.

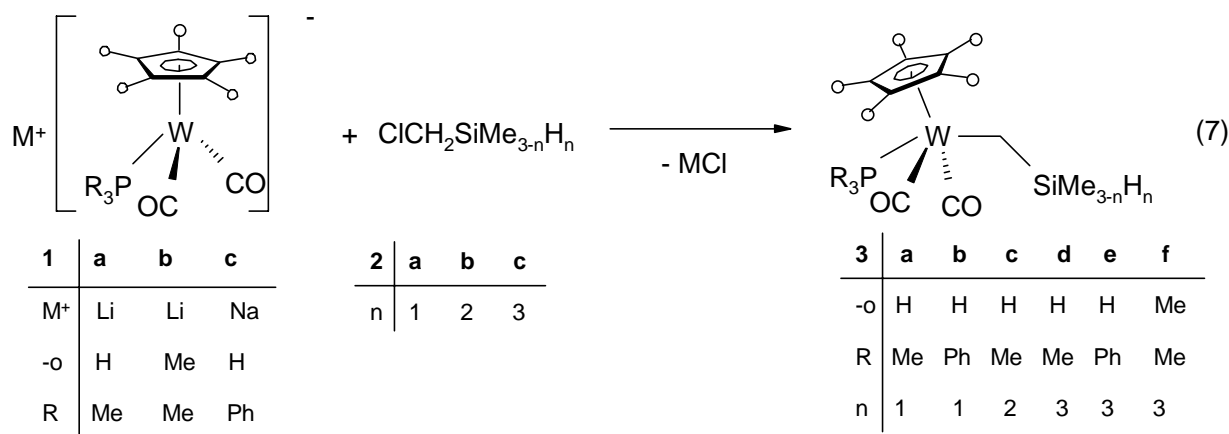
Die UV-Bestrahlung der Ferriomethyl-tri- und tetrasiloxane **14a,c** in Benzol induziert eine Umwandlung in die sechsgliedrigen Cyclo(ferra)-trisiloxane **16a,b** [Gl. (6)].



16b, dessen γ -ständiges Siliciumatom eine OSiMe₂H-Gruppierung trägt, fällt als Gemisch zweier Isomere an, die sich aus der relativen Stellung der CO/H-Substituenten am Eisen zu den Me/OSiMe₂H-Substituenten am γ -Silicium ergeben.

D. Wolframomethyl-substituierte Silane, Silanole und Siloxane

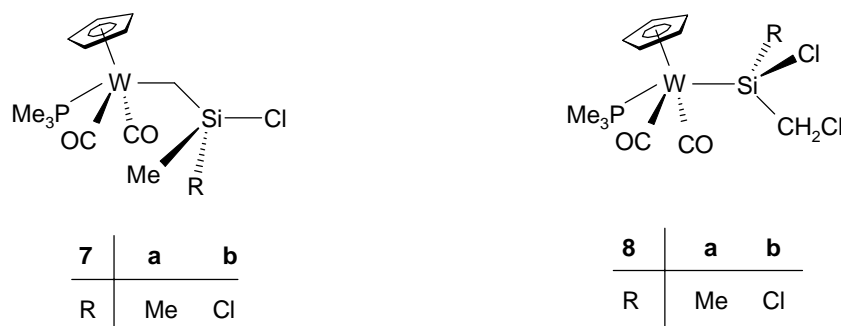
Die Si-H-funktionellen Wolframomethylsilane **3a-f** sind über die Metallierung der Chlormethylsilane **2a-c** mit den Natrium-Wolframaten **1a-c** verfügbar [Gl. (7)].



Bei Lichteinwirkung unterliegen **3a-f** zu Hydrido-Komplexen C₅R₅(OC)₂(R'₃P)W-H führenden β -H-Eliminierungsprozessen.

Die Metallierung der Chlormethyl-chlorsilane ClCH₂SiMe_{3-n}Cl_n mit dem Lithium-Wolframat **1a** zeigt unterschiedliche Regioselektivität in Abhängigkeit von der Zahl der Si-gebundenen Chloratome.

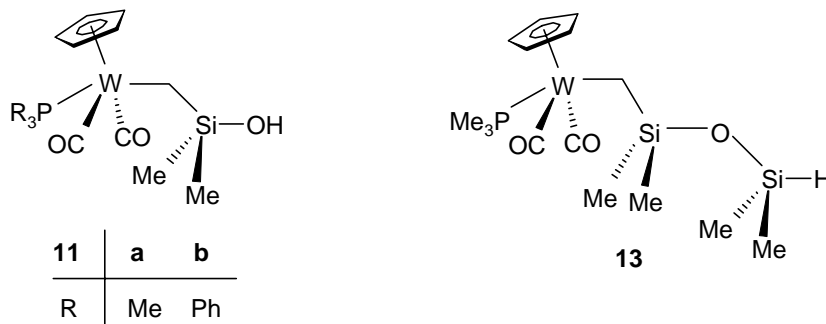
$\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**6a**) erfährt ausschließlich Metallierung am Kohlenstoffatom unter Bildung des Wolframomethyl-silans **7a**. $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2$ (**6b**) liefert ein nicht vollständig auftrennbares Gemisch des Wolframomethyl-silans **7b** und des Silyl-Wolfram-Komplexes **8a**. $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ (**5a**) reagiert selektiv am Siliciumatom zum Wolframio-silan **8b**.



7a lässt sich außerdem durch einen Si-H/Si-Cl-Austausch aus dem Wolframomethyl-silan $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit CCl_4 gewinnen. $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R})\text{H}_2$ [R = Me (**3c**), H (**3d**)] erfahren bei Einwirkung von CCl_4 eine Zweifach-Chlorierung, d.h. im Falle von **3d** resultiert das Wolframomethyl-dichlorsilan $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$ (**7c**).

Die Wolframomethyl-dimethylsilanole **11a,b** sind durch Umsetzung der Si-H-funktionellen Wolframomethyl-silane $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{H}$ (**3a,b**) mit Dimethyldioxiran zugänglich. Der Versuch, in analoger Weise das Silantriol $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OH})_3$ aus $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ (**3d**) darzustellen, mißlingt.

11a kann außerdem durch Et_3N -assistierte Hydrolyse des chlorfunktionellen Wolframomethyl-silans $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (**7a**) erhalten werden.



11a lässt sich mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**12**) zum Si-H-funktionellen Disiloxan **13** kondensieren.

Anhang

1. Elementaranalysen

Die C-H-N-Analysen wurden nach dem mikrochemischen Verfahren im Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

2. NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs Jeol Lambda 300 und Bruker AMX 400 aufgezeichnet.

Die Substanzen wurden als 1-10%-ige Lösungen vermessen, die chemische Verschiebung ist als δ -Wert in ppm angegeben. Negative Werte geben die Lage bei höheren Feldstärken relativ zum jeweiligen Standard an (^1H -NMR: Restprotonensignale des Lösungsmittels rel. TMS, ^{13}C -NMR: Lösungsmittelsignale als interner Standard rel. TMS, ^{29}Si -NMR: ^2H -Lock intern, rel. TMS extern).

Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sext = Sextett, sept = Septett, n = Nonett, dec = Dezett, m = Multiplett.

3. IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer, Modell 283 aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösungen in NaCl-Flüssigkeitsküvetten der Schichtdicke 0.1 mm nach der Kompensationsmethode vermessen. Als Standard diente die Polystyrolbande bei der Wellenzahl 1601.4 cm^{-1} . Zur Angabe der Intensität der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, b = broad.

4. Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte durch Differentialthermoanalyse (DTA) am Anorganischen Institut der Universität Würzburg mit einem Gerät der Firma Du Pont, Thermal Analyzer und einer DSC-Zelle.

5. Röntgenstrukturanalysen

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich folgenden Herren:

Dr. Martin Nieger (Universität Bonn):	Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ OH
	Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -Si(Me)(Ph)OH
	C ₅ Me ₅ (OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ OH
	Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ O-Zr(Cl)Cp ₂
	Cp(OC)(H)Fe-SiMe ₂ -O-SiMe ₂ -O-SiMe ₂
	Cp(OC) ₂ (Me ₃ P)W-CH ₂ -SiMe ₂ H
Dipl.-Chem. Dirk Schumacher:	[Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ O] ₂ -ZrCp ₂

6. Danksagung

Meinem Chef, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Malisch, danke ich für die Betreuung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Folgenden Damen und Herren danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Analysen und Messungen: R. Schedl (CHN-Analyse und DTA), C.P. Kneis (CHN-Analyse), Dr. W. Buchner, M.-L. Schäfer, Dipl.-Chem. D. Schumacher, Dr. H. Jehle (NMR Bruker AMX 400) sowie Dr. R. Bertermann (Festkörper-NMR). Für ihre engagierte Mitarbeit danke ich meinen F-Praktikanten Alexander Breuning, Matthias „Highlander“ Ullrich und Andreas „Ändy“ Sohns, der sich nicht abschrecken ließ und inzwischen den Weg in unseren AK gefunden hat.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises schulde ich grossen Dank für das hervorragende Arbeitsklima. Zunächst seien hier meine fleissigen Korrekturleser Matthias "MV" Vögler, Dr. Heinrich "Heinerle" Jehle und Bernd "HoppAuf(BK)" Klüpfel genannt. Auch allen ehemaligen und jetzigen „Bewohnern“ des Labors 320, Mike "Ič" Boras, Holger "Holgi" Bera und Rainer "derAnnere" Schmitt gilt mein Dank für entspannte Laboratmosphäre. Dirk "SuperKird" Schumacher, Andreas "Ändy" Sohns und Markku „das Schnitzel“ Lager danke ich ebenfalls für die gute Kameradschaft. Nicht zu vergessen sei an dieser Stelle Dr. Bernd "Herrscher über die grüne Mamba" Schmiedeskamp, der mir besonders in der Anfangszeit oft mit Rat und Tat zur Seite stand. Unserer (inzwischen verstärkten) „Damenriege“ Sabine, Patricia und Antje sowie den „Ehemaligen“ Dr. Christa "MystChem" Abdelbaky und Carina "Mirabella" danke ich für ihre angenehme Gesellschaft.

Grosser Dank gebührt auch meinem langjährigen WG-Genossen, Fast-Teufelskeller-Bewohner und Siedler-Mitspieler Thomas sowie Martin(Chef), Siggie und Ralf für außerchemische Aktivitäten. Nie werde ich die Abende in der Eichendorffstrasse 8^{1/2} vergessen, die meist verhängnisvoll endeten.

Last but not least möchte ich meinen Eltern für ihre stete Unterstützung während meines Studiums danken und natürlich auch Martina, die während der letzten Monate öfter auf mich verzichten musste, dies aber (meistens) mit Fassung trug und darüberhinaus immer wieder zur Verbesserung meiner Laune beigetragen hat.

Lebenslauf

Name	Marco Heinz Pius Hofmann
Geburtsdatum	02.12.1972
Geburtsort	Erlenbach am Main
Familienstand	ledig
Eltern	Manfred Hofmann Anni Hofmann, geb. Müller
1978-1982	Besuch der Grundschule in Mönchberg
1982-1991	Besuch des Hermann-Staudinger-Gymnasiums in Erlenbach am Main
Juni 1991	Abitur
Oktober 1991-September 1992	Grundwehrdienst im 3.SanBtl. 12 in Veitshöchheim
Oktober 1992	Immatrikulation an der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität Würzburg für das Fach Chemie (Diplom)
Oktober 1994	Diplom-Vorprüfung
April/Mai 1997	Diplom-Hauptprüfung (mündlich)
Juni 1997-Juni 1998	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit dem Thema: "Synthese und Reaktivität Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrio-alkyl-substituierter Silanole und Siloxane."
Oktober 1998-September 2001	Anfertigung der Dissertation bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch.
August 1997-September 1998	Wissenschaftliche Hilfskraft
Oktober 1998-Juni 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“
Juni 2001-Oktober 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des SFB 347 „Selektive Reaktionen metallaktiverter Moleküle“

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation "Ferriomethyl- und Wolframomethyl-substituierte Silane, Silanole und Siloxane – Synthese und Reaktivität" selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 13.09.2001

Marco Hofmann