

Eisenfragment-substituierte Silanole,
Silylamine und Heterosiloxane von Aluminium,
Gallium und Indium

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

vorgelegt von

Dirk Schumacher

aus

Fulda

Würzburg 2002

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: _____

„Wer glaubt, etwas zu sein, hat aufgehört, etwas zu werden.“

(Phillip Rosenthal)

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
April 2000 bis Dezember 2002
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
unter der Leitung von Prof. Dr. W. Malisch durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

A. Eisenfragment-substituierte Heterosiloxane von Aluminium, Gallium und Indium

	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	2
I.	Präparative Ergebnisse	7
1.	<i>Ferrio-silanole</i> $Cp(OC)_2Fe-Si(R)(R')OH$ ($R = Me, i-Pr, Ph$; $R' = Me, i-Pr, Ph, p-Tol$)	7
2.	<i>Ferrio-siloxyalane</i> $[Cp(OC)_2Fe-SiR_2OAlR'_2]_2$ ($R = Me, Ph, i-Pr$; $R' = Me, i-Bu$)	12
3.	<i>Ferrio-siloxygallane</i> $[Cp(OC)_2Fe-Si(R)(R')OGaMe_2]_2$ ($R = i-Pr, Ph$; $R' = Me, i-Pr, Ph$)	15
4.	<i>Ferrio-siloxyindane</i> $[Cp(OC)_2Fe-Si(R)(R')OInMe_2]_2$ ($R = i-Pr, Ph, p-Tol$; $R' = Me, i-Pr, Ph$)	20
5.	<i>Phosphan-substituierte Ferrio-siloxyalane, -gallane und -indane</i> $[Cp(OC)(Ph_3P)Fe-Si(R)(R')OEMe_2]_2$ ($R = Me$; $R' = Me, Ph$; $E = Al, Ga, In$)	25
6.	<i>Ferrio-heterosiloxanole</i> $[Cp(OC)_2Fe-Si(R)(OH)(OEMe_2)]_2$ ($R = Me, Ph, p-Tol$; $E = Ga, In$)	27
7.	<i>Umsetzungen von</i> $Cp(OC)_2Fe-Si(OH)_3$ <i>mit</i> $AlMe_3, GaMe_3$ <i>bzw.</i> $InMe_3$	30
7.1	<i>Ferrio-heterosiloxandiole</i> $[Cp(OC)_2Fe-Si(OH)_2(OEMe_2)]_2$ ($E = Ga, In$)	30
7.2	<i>Käfigheterosiloxan</i> $[Cp(OC)_2Fe-Si(OGaMe_2)(OGaMe)O]_2$	31
8.	<i>Ferriomethyl-siloxyalane, -gallane und -indane</i> $[Cp(OC)(L)Fe-CH_2-SiMe_2OER_2]_2$ ($L = CO, PPh_3$; $E = Al, Ga, In$; $R = Me, i-Pr, i-Bu$)	34
II.	Spektroskopische Befunde	40
III.	Experimentalteil und Spektroskopische Daten	46
	Literatur	72

**B. Phosphan-substituierte Ferrio-silanole und -silantriole:
Synthese und Kondensation mit Dimethylchlorsilan**

Kennnisstand und Aufgabenstellung	80
I. Präparative Ergebnisse	85
1. <i>Ferrio-silanole $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(R)(R')Cl$ ($R = R' = Me$; $R = Me, R' = p-Tol$)</i>	85
1.1 <i>Ferrio-diorganochlorsilane und Ferrio-diorganosilane $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(R)(R')X$ ($R = R' = Me$; $R = Me, R' = p-Tol$; $R = R' = p-Tol$; $X = Cl, H$)</i>	85
1.2 <i>Ferrio-silanole $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(R)(R')OH$ ($R = R' = Me$; $R = Me, R' = p-Tol$)</i>	87
1.3 <i>Ferrio-siloxan $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(Me)(p-Tol)OSiMe_2H$</i>	90
2. <i>Ferrio-silantriole $Cp(OC)(Ph_3P)Fe-Si(OH)_3$ und $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(OH)_3$</i>	91
2.1 <i>Ferrio-tetrasiloxane $Cp(R_3P)(L)Fe-Si(OSiMe_2H)_3$ ($R = Me, Ph$; $L = CO, PMe_3$)</i>	96
3. <i>Versuche zur Darstellung kationischer Silylen-Eisenkomplexe</i>	97
3.1 <i>Ferrio-silane $Cp(OC)(Me_3P)Fe-SiMes_2H$ und $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(i-Pr)_2H$</i>	98
3.2 <i>Umsetzungen von Ferrio-silanen mit $HB[C_6H_3(CF_3)_2]_4$</i>	101
II. Spektroskopische Befunde	104
III. Experimentalteil und Spektroskopische Daten	107
Literatur	122

C. Polychlorierte Metallo-siloxane: Synthese und Austauschreaktionen mit Methanol und Wasser

Kenntnisstand und Aufgabenstellung	130
I. Präparative Ergebnisse	131
1. Synthese polychlorierter Metallo-siloxane	131
2. Methanolyse polychlorierter Ferrio-siloxane	134
3. <i>Umsetzung von Hexachlorodisiloxan mit Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OH</i>	137
II. Spektroskopische Befunde	139
III. Experimentalteil und Spektroskopische Daten	141
Literatur	149

D. Primäre Ferrio-silylamine: Synthese und strukturelle Charakterisierung

Kenntnisstand und Aufgabenstellung	153
I. Präparative Ergebnisse	155
1. Primäre Ferrio-silylamine Cp(Me ₃ P) ₂ Fe-SiMe ₂ NH ₂ und Cp(Ph ₃ P)(OC)Fe-Si(R)(R')NH ₂ (R = R' = Me; R = Me, R' = Ph)	155
2. Ferrio-disilazan Cp(OC)(Ph ₃ P)Fe-Si(Me)(Ph)N(H)SiMe ₂ H	158
II. Spektroskopische Befunde	159
III. Experimentalteil und Spektroskopische Daten	160
Literatur	164

E. Kristallstrukturanalysen

Einleitung	168
Eisen-Silicium-Verbindungen	
$[C_5H_5(OC)_2(OC)_2Fe]_2Si(OMe)_2$ (1)	170
$C_5H_5(OC)_2(CO)_2Fe-SiF_3$ (2)	174
$C_5H_5(OC)(H)Fe(SiPh_2Cl)_2$ (3)	176
$R,R/S,S-C_5H_5(OC)(H)Fe[Si(Me)(Ph)Cl]_2$ (4)	176
Zirkon-Verbindungen	
$[Cp(OC)_2Fe-CH_2-SiMe_2O]_2ZrCp_2$ (5)	180
Silyl-Cyclopentadienyleisen-Komplexe	
$[(HO)Me_2Si-C_5H_4](OC)_2Fe-CH_3$ (6)	185
$[(MeO)Me_2Si-C_5H_4](Ph_3P)(OC)Fe-CH_3$ (7)	188
$\{[(MeO)Me_2Si-C_5H_4](CO)(\mu-CO)Fe\}_2$ (Fe-Fe) (8)	191
Silyl-Cyclopentadienylwolfram-Komplexe	
$[CH_2Me_2Si(C_5H_4)](OC)_3W$ (9)	194
$Me_2SiOMe_2Si(C_5H_4)(Me_3P)(OC)_2W$ (10)	194
$[H(Ph)_2Si(C_5H_4)](OC)_3W-Me$ (11)	198
Phosphan-Eisenkomplexe	
$[C_5H_5(OC)_2(dppe)Fe(NCCH_3)]BF_4$ (12)	201
$[C_5H_5(dppe)Fe[P(Ph)H_2]]BF_4$ (13)	201
$[C_5H_5(OC)_2Fe(DIOP)Fe[P(Ph)H_2]]BF_4$ (14)	206
$\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (15)	210
$\{C_5H_5(OC)(Me_3P)Fe[P(Mes)H_2]\}BF_4$ (16)	213
$[C_5H_5(OC)_2Fe[P(i-Pr)H_2]]BF_4$ (17)	213

Phosphan- und Phosphenium-Wolframkomplexe

$\{C_5H_5(OC)_2(OC)_3W[P(o-Tol)H_2]\}BF_4$ (18)	217
$\{C_5H_5(OC)_2(OC)_3W\{P(H)(Mes)[(CH_2)_2(2-Py)]\}\}BF_4$ (19)	220
$Cp(OC)_2W=PEt(s-Mes)$ (20)	223
$Cp(OC)_2W=P(i-Pr)(s-Mes)$ (21)	223

Literatur	228
------------------	-----

Zusammenfassung	232
------------------------	-----

Summary	241
----------------	-----

Anhang	250
---------------	-----

Erläuterungen

- ◆ Die vorliegende Arbeit ist in fünf abgeschlossene Kapitel unterteilt.
- ◆ Im Text weisen hochgestellte, arabische Zahlen in eckigen Klammern auf das Literaturverzeichnis am Ende jedes 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 Abbildungen wird durch arabische Zahlen in runden Klammern verwiesen.
- ◆ Aus den in 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>i</i> -Bu	=	<i>iso</i> -Butyl
<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
Cp [*]	=	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
THF	=	Tetrahydrofuran
d	=	Tage
h	=	Stunden
min.	=	Minuten

Publikationen

1. Synthesis and Structural Characterization of Iron-Substituted Heterosiloxanes of Aluminium, Gallium and Indium.
D. Schumacher, B. Schmiedeskamp, W. Malisch, IX. Conference on Inorganic Ring Systems (Saarbrücken **2000**), Abstract of Papers.
2. Synthesis and Structural Characterization of Iron-Substituted Heterosiloxanes of Gallium.
W. Malisch, D. Schumacher, 1st European Silicon Days (München **2001**), Abstract P 54.
3. 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.
4. Hydrophosphination with Cationic Primary Phosphine Iron Complexes: Synthesis of P-chiral, Functionalized Phosphines.
W. Malisch, B. Klüpfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 95-110.
5. Siloxy Titanocene and Zirconocene Complexes Derived from the Ferriomethyl-Silanol Cp(OC)₂Fe-CH₂SiMe₂OH: Synthesis and Structure of Cp(OC)₂Fe-CH₂SiMe₂O-M(Cl)Cp₂ (M = Ti, Zr) and [Cp(OC)₂Fe-CH₂SiMe₂O]₂-ZrCp₂.
M. Hofmann, W. Malisch, D. Schumacher; M. Lager; M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 21, 3485-3488.
6. Hydroxysilylene-Bridged Dinuclear Iron Complexes [Cp(OC)₂Fe]₂Si(X)(OH) (X = Cl, H, OH): Synthesis, Structural Characterization and Condensation with Chlorodimethylsilane.
W. Malisch, M. Vögler, D. Schumacher; M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 21, 2891-2897.
7. A Comparative Study on the Diastereofacial Control in the [4+2]

Cycloaddition of Sorbates and the Ene Reaction of Tiglates with Singlet Oxygen and PTAD by a Variety of Chiral Auxiliaries.

W. Adam, S. G. Bosio, H. G. Degen, O. Krebs, D. Stalke, D. Schumacher, *Eur. J. Org. Chem* **2002**, 3944-3953.

8. Polychlorinated Metallo-siloxanes of Iron, Molybdenum and Tungsten - Structure of 1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,3-pentachlorodisiloxane.

W. Malisch, H. Jehle, D. Schumacher, M. Binnewies, N. Söger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *in press*.

9. Iron Fragment Substituted Heterosiloxanes of Gallium [Cp(OC)₂Fe-SiR₂OGaR'₂]₂ (R,R' = alkyl, aryl) - Structures of [Cp(OC)₂Fe-SiR₂OGaMe₂]₂ (R = Me, Ph).

W. Malisch, D. Schumacher, B. Schmiedeskamp, H. Jehle, D. Eisner, W. Schöllner, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem* **2002**, *in press*.

10. Halfsandwich-Complexes of Iron and Tungsten with Silanol-Functionalized Cyclopentadienyl-Ligand.

A. Sohns, H. Bera, D. Schumacher, W. Malisch, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 5 (Eds.: N. Auner, J. Weis) Wiley-VCH, Weinheim **2003**, *in press*.

11. Metallo-Silanols - Precursors for the Generation of Novel Metallo-Siloxanes and Metallo-Heterosiloxanes.

W. Malisch, M. Hofmann, M. Vögler, D. Schumacher, H. Jehle, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 5 (Eds.: N. Auner, J. Weis) Wiley-VCH, Weinheim **2003**, *in press*.

12. Transition Metal Fragment Substituted Silanols of Iron and Tungsten - Synthesis, Structure and Condensation Reactions.

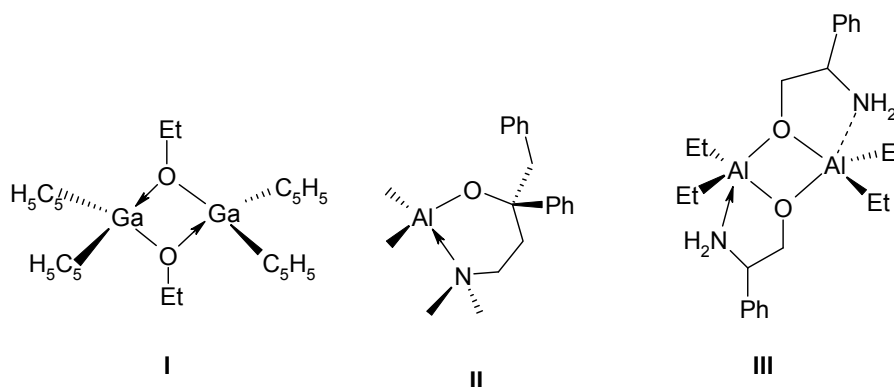
W. Malisch, M. Hofmann, M. Vögler, D. Schumacher, A. Sohns, H. Bera, H. Jehle, in *Silicium Chemistry - From Small Molecules to Extended Systems* (Eds.: P. Jutzi, U. Schubert) Wiley-VCH, Weinheim **2003**, *in press*.

Kapitel A

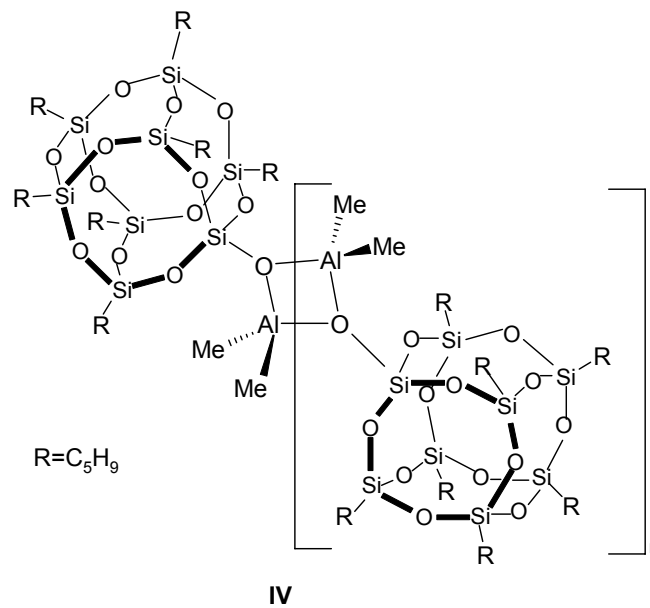
**Eisenfragment-substituierte Heterosiloxane
von Aluminium, Gallium und Indium**

Kennnisstand und Aufgabenstellung

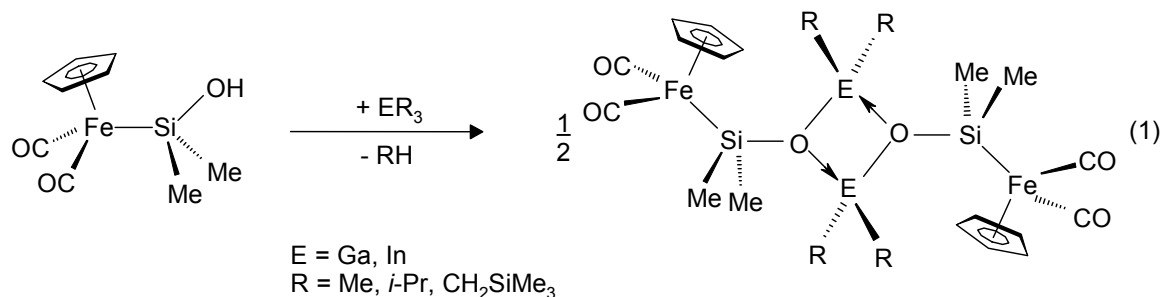
In den letzten Jahren hat die Organometallchemie der Gruppe 13-Elemente eine Renaissance erlebt^[1-3]. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf der Verbindungsklasse der Metallalkoxide $R_{3-n}M-OR'_n$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}; M = \text{Al, Ga, In}$) vornehmlich wegen ihres Potentials als Precursoren in der MOCVD-Synthese (metal-organic chemical vapor deposition)^[4-9]. Außerdem stellen diese Verbindungen Vorstufen zur Darstellung neuer Keramiken und Werkstoffe dar, deren physikalisch-chemischen Eigenschaften sich gezielt über den Metallanteil steuern lassen^[10]. Durch Ersatz der Alkoxyeinheit OR' gegen eine Siloxygruppe $OSiR_3$ gelangt man zur Klasse der Metallo-siloxane. Einfache Vertreter dieser Verbindungsklasse wie $[R_3SiO-MR'_2]_2$ ($M = \text{Ga, In}; R' = \text{Me}; R = \text{Me, Ph}$) sind entweder durch basenassistierte Kondensation von Triorgano-silanolen mit Diorganochlorgallanen bzw. -indanen^[11] oder durch eine thermisch induzierte Alkaneliminierung, ausgehend von R_3SiOH und Triorganogallanen bzw. -indanen R'_3M ^[12-14] zugänglich. Interessant ist das Aggregationsverhalten dieser Verbindungen, die mit dem Gruppe 13-Metall ein lewissaures Zentrum besitzen. Dieses bedingt zumeist die Ausbildung cyclischer M_2O_2 -Anordnungen **I**^[15] oder intramolekulare Absättigung mit einer Lewisbase **II**^[16]. Es existieren auch Beispiele einer Pentakoordination **III**^[17-19], bei der beide Stabilisierungsmechanismen gleichzeitig wirksam werden.



Vor kurzem wurden auch Silsesquioxanole in Alkaneliminierungsreaktionen mit Trimethylaluminium eingesetzt und hierbei die als Modelle für Silica-gebundene Alumoxane fungierenden Aluminosilsesquioxane gewonnen^[20]. So liefert die Umsetzung des Monosilanols $(C_5H_9)_7Si_8O_{12}(OH)$ mit Trimethylaluminium das Aluminosilsesquioxan **IV**, welches eine polymere Struktur besitzt.



Die ersten Übergangsmetall-substituierten Heterosiloxane der Gruppe 13 wurden von *Schmiedeskamp* aus dem Ferrio-dimethylsilanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ und Triorganogallanen bzw. -indanen durch Alkaneliminierungsreaktion dargestellt [Gl. (1)]^[21].

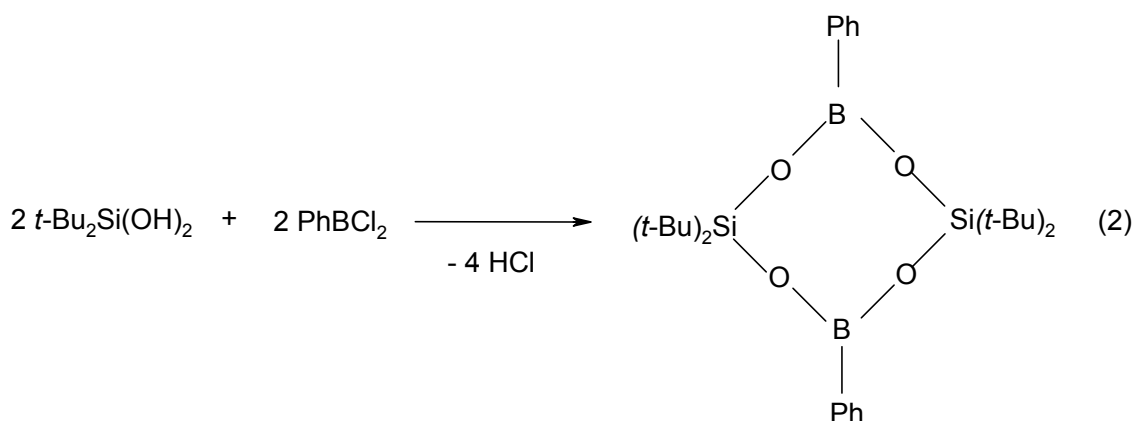


Gl. (1) belegt, daß die durch das Eisenfragment herabgesetzte Wasserstoffacidität der Silanolfunktion von Ferrio-silanolen noch für eine Reaktion mit Trialkylgallanen und -indanen ausreicht.

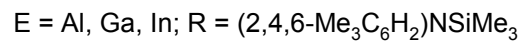
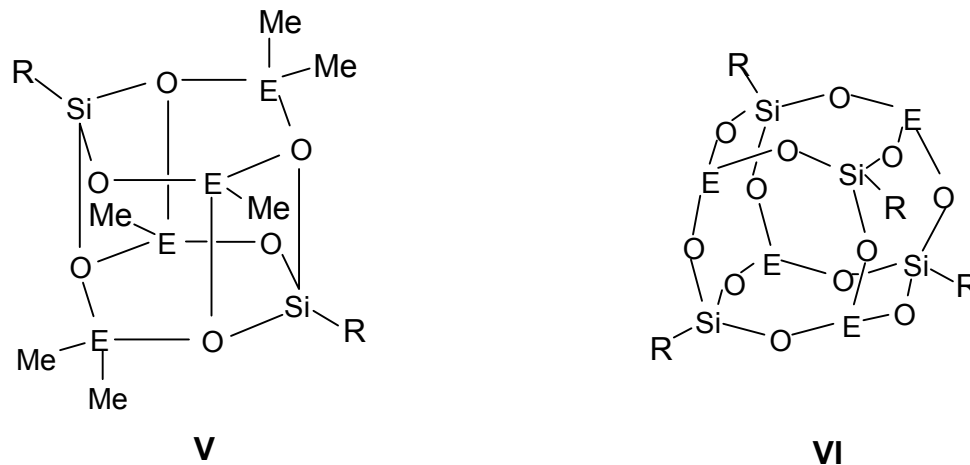
Im Rahmen dieser Arbeit sollten zum einen die Organoreste am Ferrio-silanol variiert werden, um deren Einfluß auf die Bildung der Heterosiloxane gemäß Gl. (1) und ihr Aggregationsverhalten zu untersuchen. Außerdem sollten erstmals Phosphan-substituierte Ferrio-silanole des Typs $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{SiR}_2\text{OH}$ (R = Alkyl, Aryl) zum Einsatz kommen, welche infolge erhöhter Elektronendichte am Eisen- bzw. Siliciumatom durch eine noch weiter herabgesetzte, die Alkaneliminierung erschwerende,

Acidität der OH-Funktion gekennzeichnet sind^[22]. Des weiteren sollte die Aggregation von Ferrio-siloxyalanen, -gallanen und -indanen mit chiralem Eisenzentrum untersucht und die Möglichkeit ihrer NMR-spektroskopischen Erfassung infolge Diastereomerenbildung überprüft werden.

Komplexere Heterosiloxanstrukturen sind bei Verwendung von Metallo-silandiolen zu erwarten. Hinweise hierfür liefern Studien von *Roesky et al.*, denenzufolge sich Diorganosilandiole und Organosilantriole in Kombination mit Triorganoverbindungen der Gruppe 13-Elemente zum Aufbau zwei- bzw. dreidimensionaler Silicon-Netzwerke eignen^[23-25]. So kann bei der Reaktion von Silandiolen mit PhBCl_2 ^[23] ein achtgliedriger Ring mit $\text{Si}_2\text{O}_4\text{M}_2$ -Grundgerüst ($\text{M} = \text{B}$) erhalten werden [Gl. (2)].



Ein noch recht junges und somit nur wenig erforschtes Gebiet stellt die Chemie der Silantriole dar, die den Aufbau von dreidimensionalen Silicium-Sauerstoffnetzwerken ermöglicht. Die Stabilität der Silantriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$ erreicht man einerseits durch Einführung elektronenreicher Organometallfragmente [$\text{R} = (\text{Cl})(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Os}$ ^[26], $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}$ ^[27], $\text{Cp}^*(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ ^[27], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ ^[28]], andererseits durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten [$\text{R} = (\text{SiMe}_3)_3\text{Si}$ ^[29], $(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3\text{C}$ ^[30] und Cp^* ^[31]]. Erst in den letzten Jahren gelang es, Organosilantriole gezielt mit Gallium- und Indiumorganylanen zum Aufbau von Metallo-siloxanen zu nutzen^[12,13]. Prominente Vertreter solcher Modellverbindungen wurden mit **V** und **VI** von *Roesky* ausgehend vom Silantriole $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSi}(\text{OH})_3$ und EMe_3 ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) dargestellt^[12,13].



Heterosiloxane des Typs **V** und **VI** können Modellverbindungen für komplexe Zeolithsysteme darstellen^[12,13]. Galliumdotierte Zeolithe haben inzwischen Anwendung als Katalysatoren bei der Dehydrierung^[32-34] bzw. Dehydrocyclisierung^[35] von entsprechenden organischen Verbindungen gefunden (Ga-Theta-1-Zeolith, Ga-ZSM-5, 30GaMFI). Aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft bieten sich speziell Metallo-siloxane zur mechanistischen Aufklärung solcher katalytischer Prozesse an.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zum ersten Mal das leicht zugängliche Eisenfragment-substituierte Silantriol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ zum Aufbau neuartiger Metallo-siloxane zum Einsatz kommen. Hierbei sollte überprüft werden, inwieweit das Übergangsmetall die Reaktivität des Silantriols beeinflusst bzw. den kontrollierten Aufbau dreidimensionaler Metallo-siloxane mit Si-gebundenem Metallfragment gestattet.

Im Gegensatz zur Substanzklasse der Ferrio-silanole mit direkter Eisen-Silicium-Bindung, welche sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Eigenkondensationsreaktionen auszeichnen, findet sich diese elektronische Eigenschaft für Ferriomethylsilanole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiR}_2\text{OH}$, in denen die Si-OH-Einheit von dem Eisenfragment durch eine CH_2 -Spacereinheit getrennt ist, deutlich weniger ausgeprägt^[36]. Dies hat eine Erhöhung der Acidität der Si-OH Funktion zur Folge, und somit sollten

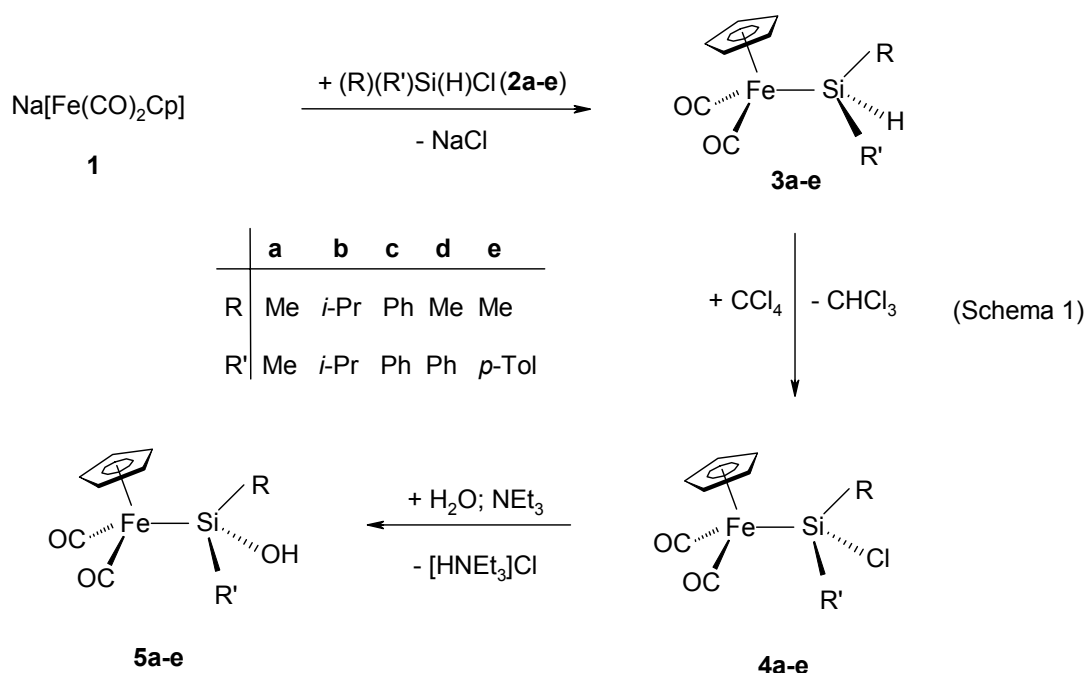
Ferriomethyl-silanole geeignete Ausgangsmaterialien zur Synthese von Heterosiloxanen der Gruppe 13 darstellen.

In dieser Arbeit sollte erstmalig das Ferriomethyl-dimethylsilanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ in Alkaneliminierungsreaktionen mit Triorganyle der Gruppe 13 zum Einsatz kommen. Es sollte zusätzlich untersucht werden, inwieweit das Aggregationsverhalten und strukturelle Bindungsparameter der Heterosiloxyalane, -gallane und -indane mit Si-gebundenem Metallfragment sich von denen mit einer M-C-Si-Bindungseinheit unterscheiden.

I. Präparative Ergebnisse

1. Ferrio-silanole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{OH}$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, p\text{-Tol}$)

Als Startmaterialien für Alkaneliminierungsreaktionen zum Aufbau von Metalloheterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums kamen zunächst Silanole mit Si-gebundener $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ -Einheit zum Einsatz. Die Synthese der Ferriodiorganosilanole **5a-e** erfolgt über die etablierte Syntheseroute der nucleophilen Substitution der Organochlorsilane $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ (**2a-e**) durch das Natrium-Eisensalz $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1**), gefolgt von einem Wasserstoff/Chlor-Austausch mit CCl_4 und abschließender Hydrolyse der dabei gebildeten Ferrio-chlorsilane $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{Cl}$ (**4a-e**) (Schema 1).



Die Verbindungen **5a,c-e** sind literaturbekannt^[28,37,38], das Ferrio-diisopropylsilanol **5b** wurde erstmalig dargestellt, wobei der problematische Schritt der Synthese, die mit einer Gesamtausbeute von 27 % abläuft, die Metallierung des sterisch recht anspruchsvollen Diisopropyl-chlorsilans **2b** ist. Hierzu werden Reaktionszeiten von ca. 6 d bei einer Temperatur von 60 °C und bei Verwendung von Cyclohexan als

Solvens benötigt. Nach Literaturangaben kann das sterisch etwas anspruchsvollere Diisopropyldichlorsilan nicht mehr mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1**) metalliert werden^[39]. Das Ferrio-diisopropylsilan **3b** erhält man als rotbraunes, viskoses Öl. Als Nebenprodukt fällt in großen Mengen der dimere Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ an. Der nachfolgende Wasserstoff/Chlor-Austausch läuft laut IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle nach ca. 6 h in CCl_4 als Lösungsmittel nahezu quantitativ ab. Das Ferrio-diisopropylchlorsilan **4b** isoliert man nach Aufarbeitung als braunen, wachsartigen Feststoff. Die abschließende Hydrolyse wird in Tetrahydrofuran bei 50 °C mit einem Überschuß H_2O durchgeführt. Hierbei kann man IR-spektroskopisch die für den Übergang eines Ferrio-chlorsilans zu einem Ferrio-silanol typische niederfrequente Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{CO})$ -Bande von 2008 cm^{-1} nach 1995 cm^{-1} beobachten. **5b** wird nach Aufarbeitung als kristallines, hellbeiges Pulver in einer Ausbeute von 55 % erhalten, ist in allen gängigen Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Benzol, Diethylether) gut löslich, kurzzeitig an Luft handhabbar und unter Argonatmosphäre bei 25 °C unbegrenzt lagerbar. Die Struktur von **5b** ist zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Einkristalle, welche für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren, konnten sowohl für das Ferrio-diisopropylsilanol **5b** als auch für das Ferrio-diphenylsilan **3c**, das die Ausgangsverbindung für das Ferrio-silanol **5c** darstellt, durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Benzol erhalten werden.

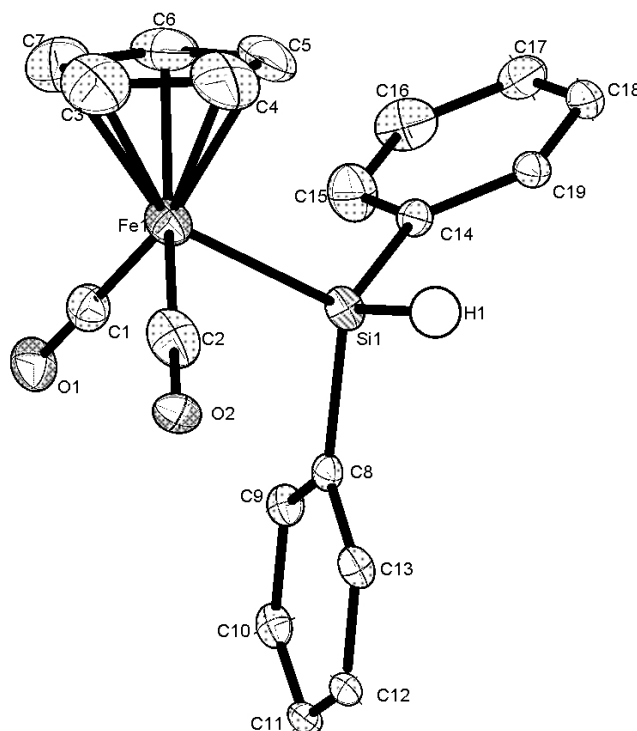


Abb. 1: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiPh}_2\text{H}$ (**3c**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1 1.7526(16), Fe1-C2 1.7475(16), Fe1-Si1 2.3119(5), Si1-H1 1.416(16), Si1-C14 1.8871(15), Si1-C8 1.8915(16); C2-Fe1-C1 95.03(7), C2-Fe1-Si1 85.59(5), C1-Fe1-Si1 87.40(5), Fe1-Si1-C8 114.20(5), Fe1-Si1-H1 110.0(7), Fe1-Si1-C14 113.40(5), H1-Si1-C14 105.2(7), H1-Si1-C8 104.4(7), C14-Si1-C8 108.94(7), O1-C1-Fe1 178.55(14), O2-C2-Fe1 178.45(14); C8-Si1-Fe1-C1 35.73 C8-Si1-Fe1-C2 59.51.

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt bei Betrachtung des Cp-Rings als dreizähligen Liganden eine pseudooktaedrische Koordination für das Eisenatom, wobei der Winkel C1-Fe1-C2 mit 95.03(7)° etwas aufgeweitet ist, während die Winkel C2-Fe1-Si1 mit 85.59(5)° bzw. C1-Fe1-Si1 mit 87.40(5)° verkleinert sind. Das Siliciumatom erscheint tetraedrisch koordiniert, wobei die Bindungswinkel, die das Eisenatom enthalten [Fe1-Si1-C8 114.20(5)°, Fe1-Si1-H1 110.0(7)° und Fe1-Si1-C14 113.40(5)°] gegenüber dem Tetraederwinkel etwas vergrößert, die übrigen Winkel dementsprechend reduziert [H1-Si1-C14 105.2(7)° und H1-Si1-C8 104.4(7)°] sind. Die Bindungslänge Fe-Si findet sich mit Fe1-Si1 2.3119(5) Å im literaturbekannten Bereich^[40,41]. Die Si-H Bindungslänge liegt mit 1.416(16) Å etwa 8 pm unter der für $\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{FeSiH}_3$ gefundenen^[42]. Man findet im Kristall eine Aggregation zu Dimeren

über C-H \cdots OC-Wasserstoffbrücken, wobei die Bindungslängen C \cdots O im Bereich von 3.368(2) Å bis 3.678(2) Å deutlich über der Summe der van-der-Waals-Radien liegen und man deshalb nur von sehr schwachen Wasserstoffbrücken sprechen kann^[43].

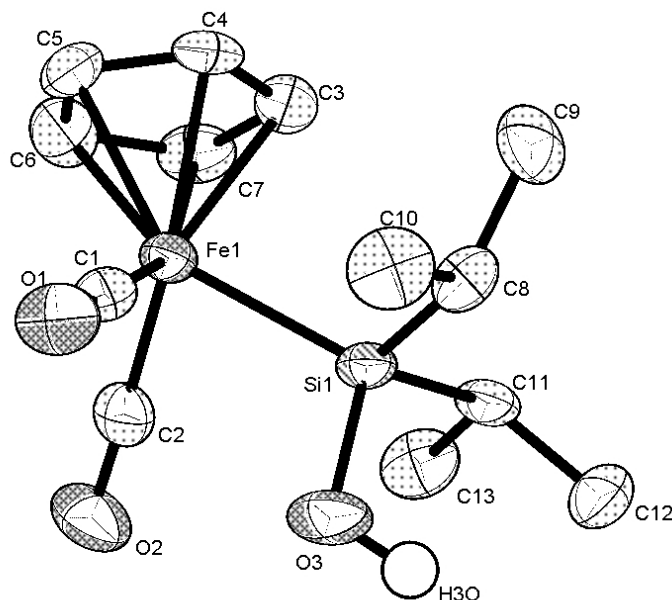


Abb. 2: Molekülstruktur von Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1 1.743(7), Fe1-C2 1.748(6), Fe1-Si1 2.3327(16), Si1-O3 1.674(4), Si1-C11 1.907(6), Si1-C8 1.887(6); C2-Fe1-C1 93.7(2), C2-Fe1-Si1 84.81(19), C1-Fe1-Si1 87.44(19), Fe1-Si1-C8 115.48(19), Fe1-Si1-O3 109.58(18), Fe1-Si1-C11 114.27(19), O3-Si1-C11 104.0(2), O3-Si1-C8 104.9(3), C11-Si1-C8 107.6(3), O1-C1-Fe1 177.0(5), O2-C2-Fe1 178.4(5); O3-Si1-Fe1-C1 51.3(2), O3-Si1-Fe1-C2 42.7(2).

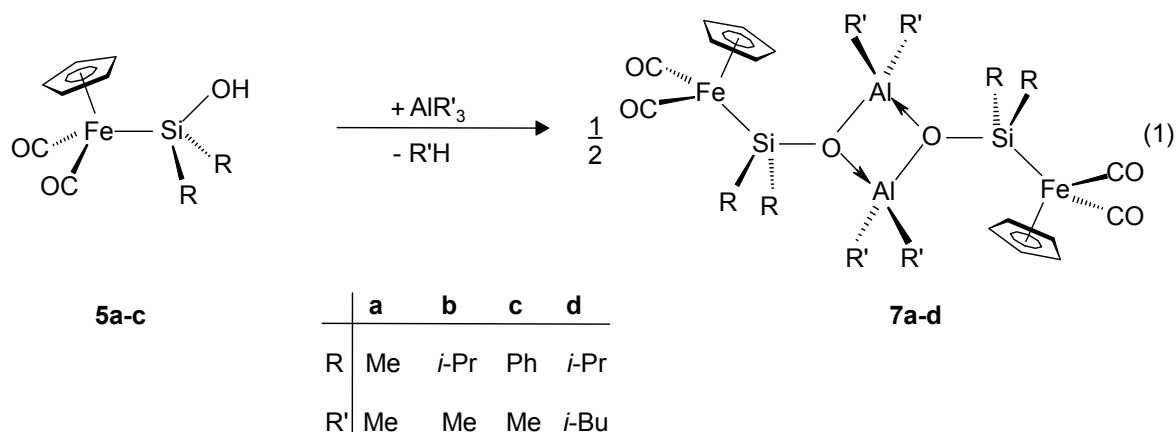
Für das Eisenatom des Ferrio-silanols **5b** findet man eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie, wobei der Winkel zwischen den Carbonyl-Kohlenstoffatomen mit C2-Fe1-C1 93.7(2)° gegenüber dem theoretischen Wert von 90° leicht aufgeweitet ist. Im Gegenzug sind die Winkel C2-Fe1-Si1 mit 84.81(19)° und C1-Fe1-Si1 mit 87.44(19)° entsprechend verkleinert. Das Siliciumatom findet man in verzerrt tetraedrischer Koordination mit einer Vergrößerung der Bindungswinkel, an denen das Eisenfragment beteiligt ist [Fe1-Si1-C8 115.48(19)°,

Fe1-Si1-O3 109.58(18)°, Fe1-Si1-C11 114.27(19)°]. Die übrigen Winkel [O3-Si1-C11 104.0(2)°, O3-Si1-C8 104.9(3)°, C11-Si1-C8 107.52(2)] sind gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert. Die Fe-Si-Bindungslänge liegt mit 2.3327(16) Å im Bereich bereits bekannter Eisen-Silicium-Verbindungen^[40,41].

Im kristallinen Zustand findet man für **5b** Aggregation über schwache^[43] Cp-H \cdots OC- [d(C \cdots O) = 345 pm] und OH \cdots OC-Brücken [d(O \cdots O) = 298.1 pm].

2. Ferrio-siloxalane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiR}_2\text{OAlR}'_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, i\text{-Pr}$; $\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Bu}$)

Die Umsetzung der Ferrio-diorganosilanole **5a-c** mit Trimethylaluminium (**6a**), eingesetzt als 2M-Lösung in *n*-Hexan, bzw. Triisobutylaluminium (**6b**) liefert unter Freisetzung von Methan die Ferrio-siloxalane **7a-d** in Ausbeuten von 63 bis 87 % [Gl. (1)].



Mit Ausnahme von **7a**, das in *n*-Pentan gute Löslichkeit zeigt und sich bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausfrieren lässt, fallen die Heterosiloxane nach Auftauen der Reaktionslösung direkt als mikrokristalline, farblose Pulver aus. Die ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerte von **7a-d** sind gegenüber den Ferrio-silanolen **5a-c** (**5a**: 66.05 ppm, **5b**: 76.36 ppm, **5c**: 50.38 ppm) um ca. 4-9 ppm (**7a**: 70.51 ppm, **7b**: 83.98 ppm, **7c**: 59.01 ppm) tieffeldverschoben. IR-spektroskopisch unterscheiden sich die Heterosiloxane **7a-c** in der Lage ihrer $\nu(\text{CO})$ -Banden kaum von den entsprechenden Ferrio-silanolen. **7a-c** sind in Substanz unter Schutzgas bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig und kurzzeitig auch an Luft handhabbar. Nur **7d** zersetzt sich innerhalb von wenigen Stunden in Lösung, weshalb die Charakterisierung nur ^1H -NMR-spektroskopisch erfolgte und keine kryoskopische Bestimmung des Aggregationsgrades möglich ist. Für **7b** kann die Tendenz von Siloxy- bzw. Alkoxyderivaten des Aluminiums zur Aggregation, eine Folge der Lewisacidität des Aluminiums bzw. der Lewisbasizität des Sauerstoffatoms, im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

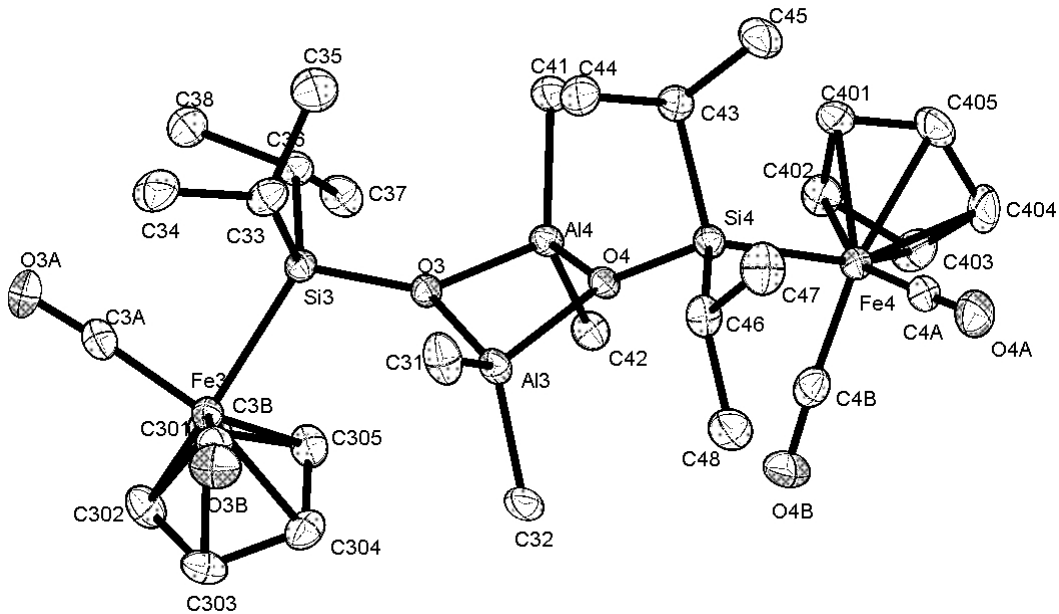


Abb. 3: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(i\text{-Pr})_2\text{OAlMe}_2]_2$ (**7b**)

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: Fe3-C3a 1.739(2), Fe3-C3b 1.753(2), Fe3-Si3 2.3433(6), Si3-O3 1.7064(13), Si4-O4 1.7156(13), O3-Al4 1.8696(13), O3-Al3 1.8751(13), O4-Al3 1.8603(13), O4-Al4 1.8641(13), Si3-C33 1.9171(19), Si3-C36 1.9064(19), Al3-C31 1.960(2), Al3-C32 1.9620(19); C3a-Fe3-C3b 94.78(10), C3a-Fe3-Si3 86.82(7), C3b-Fe3-Si3 88.66(6), Fe3-Si3-C33 115.15(6), Fe3-Si3-C36 114.14(6), Fe3-Si3-O3 112.01(4), Al4-O3-Al3 92.72(6), Al4-O4-Al3 93.37(6), O3-Al4-O4 84.38(6), O3-Al3-O4 84.33(6), C31-Al3-C32 115.44(9), C41-Al4-C42 116.94(8); O3-Al3-O4-Al4 17.18(5).

Das Heterosiloxan **7b** aggregiert im Festkörper über koordinative O-Al-Bindungen zum Dimer. Die Bindungslängen innerhalb des Vierringes, welcher durch O3, Al3, O4 und Al4 aufgespannt wird, liegen alle im Bereich zwischen dem Wert für eine koordinative AlO-Bindung (2.18 \AA)^[44] und für eine AlO- σ -Bindung (1.78 \AA)^[44] [O3-Al4 1.8696(13), O3-Al3 1.8751(13), O4-Al3 1.8603(13), O4-Al4 1.8641(13) \AA]. Die Winkel im viergliedrigen Ring liegen mit Al3-O3-Al4 $92.72(6)^\circ$ und O3-Al3-O4 $84.33(6)^\circ$ im erwarteten Bereich. Für die Aluminiumatome zeigen die Bindungswinkel von $84.38(6)^\circ$ bis $116.94(8)^\circ$ eine verzerrte Tetraederkoordination an. Für die Vierringanordnung findet sich eine *Butterfly*-Struktur mit einem Torsionswinkel O3-

Al3-O4-Al4 von 17.18° , eine Folge der sterisch anspruchsvollen siliciumgebundenen Isopropyl-Liganden (Abb. 4).

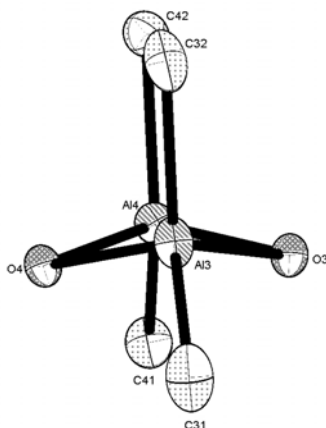
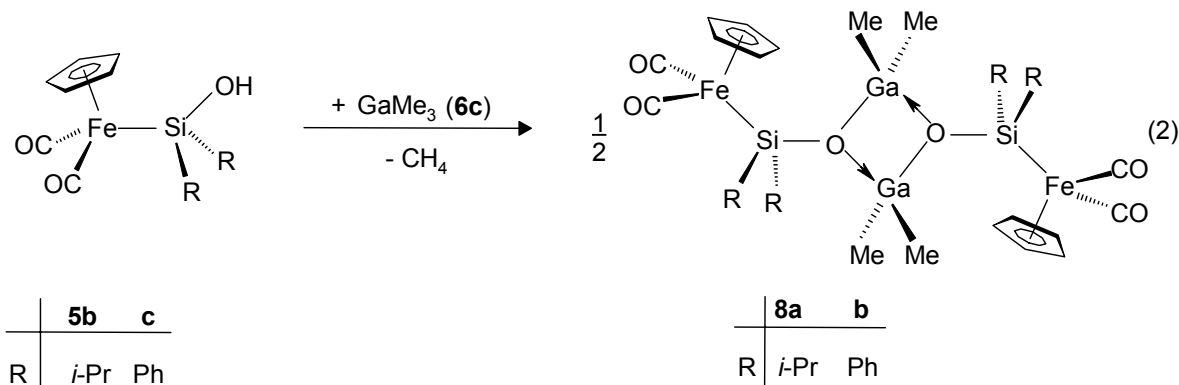


Abb. 4: Blick auf die Ringebene des durch O3, Al3, O4 und Al4 aufgespannten Vierrings von **7b**

Die Bindungslänge Fe3-Si3 liegt mit $2.3433(6)$ Å im Bereich des Ferrio-silanols $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{OH}$ [$2.3327(16)$ Å]. Das Eisenatom findet sich pseudooktaedrisch koordiniert, wobei der Winkel zwischen den Carbonylliganden und dem Eisenatom mit C3a-Fe3-C3b $94.78(10)^\circ$ etwas vergrößert ist. Dafür zeigt sich der Winkel C3a-Fe3-Si3 gegenüber dem Idealwert von 90° auf $86.82(7)^\circ$ verkleinert.

3. Ferrio-siloxygallane $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')\text{OGaMe}_2]_2$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}$)

Die Umsetzung der Ferrio-diorganosilanole **5b,c** mit Trimethylgallium **6c**, eingesetzt als Diethylether-Addukt, liefert unter Freisetzung von Methan die Ferrio-siloxygallane **8a,b** in Ausbeuten von 86 % bzw. 73 % [Gl. (2)].



Aufgrund der schlechten Löslichkeit in *n*-Pentan fallen die Heterosiloxane **8a,b** nach dem Auftauen der Reaktionslösung direkt als mikrokristalline Pulver aus. Vergleicht man die ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerte der Ferrio-siloxygallane (**8a**: 78.92 ppm, **8b**: 54.86 ppm) mit den entsprechenden Aluminiumverbindungen (**7b**: 83.98 ppm, **7c**: 59.01 ppm), so findet man eine Hochfeldverschiebung von jeweils etwa 5 ppm. Somit liegen **8a,b** eher im Verschiebungsbereich der Ferrio-silanole. **8a,b** sind in Substanz unter Schutzgas bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerbar und im Gegensatz zu den Edukten auch kurzzeitig an Luft handhabbar. In Lösung tritt jedoch bei **8b** nach mehreren Stunden Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten auf. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Reaktion des Ferrio-diphenylsilanols **5c** mit GaMe_3 (**6c**) in Diethylether als Lösungsmittel deutlich schlechtere Ausbeuten liefert als bei heterogener Reaktionsführung in *n*-Pentan.

Wie schon bei den Aluminiumsiloxanen **7a-c** findet man auch für die Galliumsiloxane **8a,b** die Tendenz zur Aggregation, welche für **8b** im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden kann. Außerdem belegen kryoskopische Messungen in Benzol, daß **8a** auch in Lösung als dimeres Aggregat (Aggregationsgrad 2.07) vorliegt. Bei **8b** verhindert die schlechte Löslichkeit in Benzol eine derartige Bestimmung.

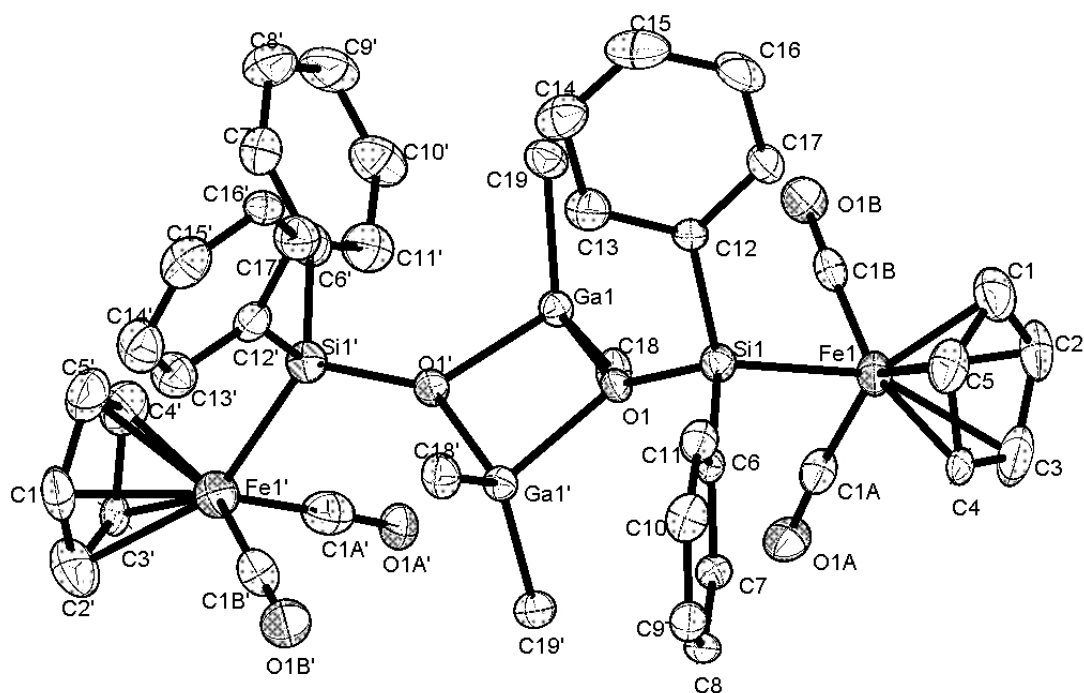


Abb. 5: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiPh}_2\text{OGaMe}_2]_2$ (**8b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1a 1.7487(18), Fe1-C1b 1.7460(19), Fe1-Si1 2.3091(5), Si1-O1 1.6674(11), Si1'-O1' 1.6703(11), O1-Ga1 1.9815(11), O1-Ga1' 1.9754(11), O1'-Ga1' 1.9792(19), O1'-Ga1 1.9748(11), Si1-C6 1.8914(17), Si1-C12 1.8909(16), Ga1-C19 1.9633(16), Ga1-C18 1.9615(16); C1a-Fe1-C1b 96.77(8), C1a-Fe1-Si1 86.86(6), C1b-Fe1-Si1 86.00(6), Fe1-Si1-C6 109.96(5), Fe1-Si1-C12 115.63, Fe1-Si1-O1 113.66(4), O1a-C1a-Fe1 175.59(16), O1b-C1b-Fe1 178.03(16), Ga1-O1-Ga1' 96.78(5), Ga1-O1'-Ga1' 96.87(5), O1-Ga1'-O1' 82.10(4), O1-Ga1-O1' 82.06(4), C18'-Ga1'-C19' 127.04(7), C18-Ga1-C19 125.17(7); O1-Ga1-O1'-Ga1' 11.24(4).

Das Heterosiloxan **8b** aggregiert im Festkörper über koordinative O-Ga-Bindungen zum Dimer und bildet somit einen Vierring, der von O1, Ga1, O1' und Ga1' aufgespannt wird. Die Gallium-Sauerstoff-Bindungslängen [Ga1-O1 1.9815(11) Å, Ga1'-O1' 1.9792(19) Å] liegen im Bereich von dimeren Alkoxydialkylgallanen: $\{[(t\text{-Bu})_2\text{Ga}-\mu\text{-O}(t\text{-Bu})]_2: 1.990 \text{ Å}\}^{[45]}$ und damit zwischen einer koordinativen GaO-Wechselwirkung (2.47 Å)^[46] und einer GaO- σ -Bindung (1.82 Å)^[12]. Die Winkel im viergliedrigen Ring liegen mit Ga1-O1-Ga1' = 96.78(5)° und O1-Ga1'-O1' = 82.10(4)°

im erwarteten Bereich $\{[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{OGaMe}_2]_2$ $96.61(13)^\circ$, $83.39(13)^\circ\}^{[21]}$. Die Galliumatome besitzen mit Bindungswinkeln von $82.06(4)^\circ$ bis $127.04(7)^\circ$ stark verzerrte Tetraedergeometrie. Für die Anordnung des viergliedrigen Ringes findet sich im Gegensatz zu $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{GaMe}_2]_2$ mit Planarität ein Torsionswinkel O1-Ga1-O1'-Ga1' von 11.24° , eine Folge der sterisch anspruchsvolleren Phenylliganden am Silicium (Abb. 6).

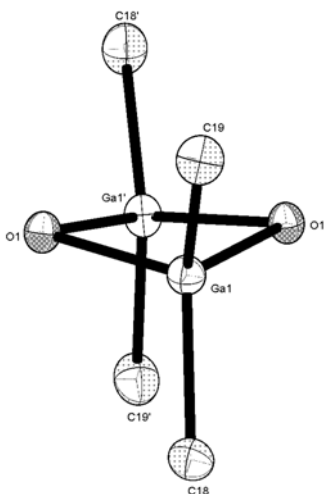


Abb. 6: Blick auf die Ringebene des durch O1, Ga1, O1' und Ga1' aufgespannten Vierrings von **8b**

Die Bindungslänge Fe1-Si1 liegt mit $2.3091(5)$ Å im Bereich literaturbekannter Verbindungen^[40,41]. Das Eisenatom findet sich pseudooktaedrisch koordiniert, wobei der Winkel zwischen den Carbonylliganden und dem Eisenatom mit $\text{C1a-Fe1-C1b} = 96.77(8)^\circ$ etwas vergrößert ist. Dafür zeigt sich der Winkel C1a-Fe1-Si1 gegenüber dem Idealwert von 90° auf $86.86(6)^\circ$ verkleinert.

Da man für das Ferrio-siloxygallan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{GaMe}_2]_2$ einen planaren, viergliedrigen Ring mit *trans*-Anordnung der Eisenfragmente findet und sich für $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiPh}_2\text{GaMe}_2]_2$ eine *Butterfly*-Struktur mit *cis*-Anordnung der Metallfragmente ergibt, wurden in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Schöller quantenchemische Berechnungen^[47] (B3LYP^[48,49] mit 6-31g(d) Basissatz^[50-52]) für die Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiH}_2\text{OGaH}_2$ durchgeführt, bei der die Methylgruppen am Siliciumatom und am Galliumatom durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Man erhält sowohl eine *cis*-(C_2 -Symmetrie festgesetzt) als auch eine *trans*-Geometrie (C_i -Symmetrie vorausgesetzt) der beiden Eisenfragmente (Abb. 7).

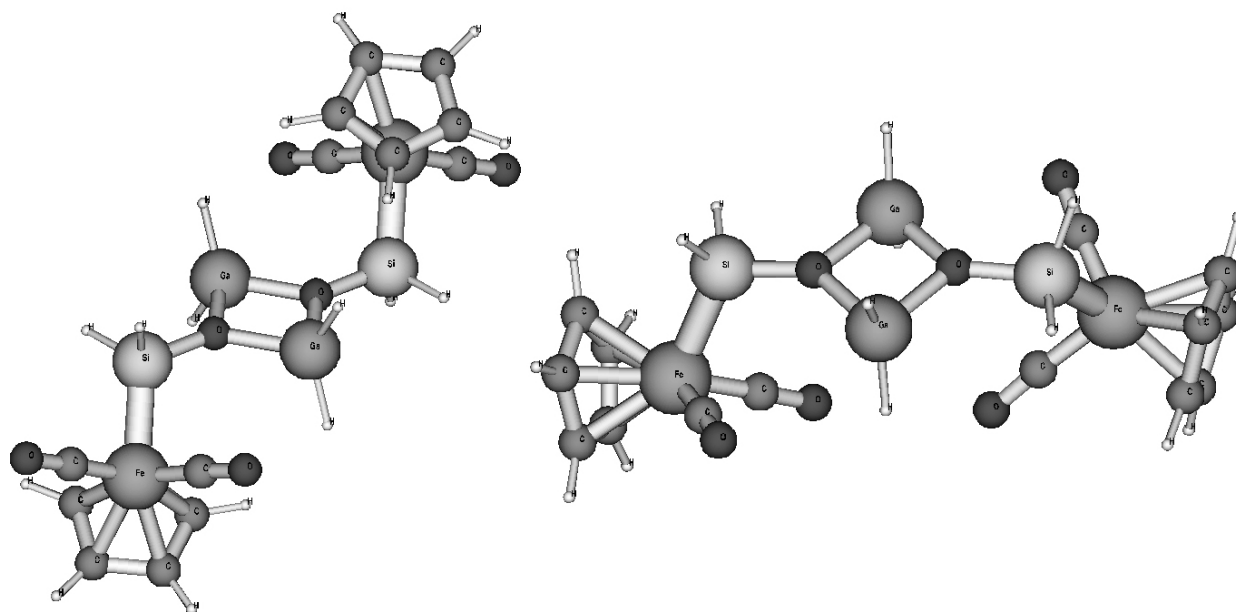
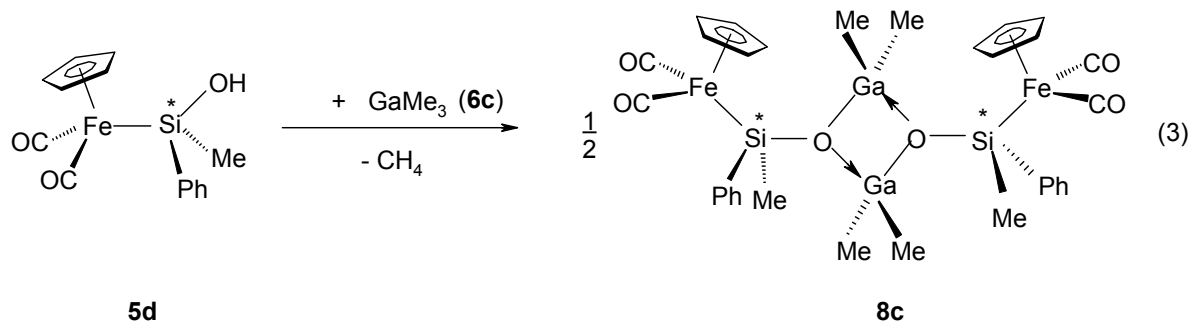


Abb. 7: Plots der Geometrien der Heterosiloxane in einer *cis*- und *trans*-Konformation, erhalten durch B3LYP/6-31g(d) quantenchemische Berechnungen.

Die berechneten Eisen-Silicium-Bindungslängen sind etwas kürzer (2.28 Å) und die Silicium-Sauerstoff-Bindungslängen etwas länger (1.69 Å) als die im Experiment gefundenen. Nach den theoretischen Berechnungen können die Heterosiloxane sowohl in einer *cis*- als auch einer *trans*-Konformation vorliegen. Beide Konformationen sind nahezu energiegelich ($\Delta E = 3.4$ kcal/mol, *trans*-Geometrie bevorzugt). Im Einklang mit dem Experiment sind die trigonal planar koordinierten Sauerstoffatome und die fast rechtwinklige, planare Anordnung des viergliedrigen Ringes, der durch die Sauerstoff- und Galliumatome aufgespannt wird. Eine weitere Analyse der Elektronendichteverteilung mit der elektronenlokalisierenden Funktion ELF bringt keine neuen Erkenntnisse hervor. Die Elektronendichte liegt vornehmlich an den elektronegativen Sauerstoffatomen und es kann keine Wechselwirkung der Galliumatome oder der Sauerstoffatome untereinander durch den Raum gefunden werden.

Bei Umsetzung des Ferrio-silanols **5d**, welches ein stereogenes Siliciumatom aufweist, mit GaMe_3 (**6c**) in *n*-Pentan entsteht das Ferrio-siloxygallan **8c** unter

Methaneliminierung in einer Ausbeute von 82 % als hellbeiger, mikrokristalliner Feststoff [Gl. (3)].



Die Aggregation von **8c** infolge koordinativer E-O-Wechselwirkungen ist in Lösung direkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar, da sie zur Bildung von Diastereomeren führt. Diese unterscheiden sich durch die Topizität der Ga-gebundenen Methylgruppen. Während ein Diastereomer, Rotationsfreiheit um die O-Si-Achse vorausgesetzt, homotope Methylgruppen besitzt, weist das zweite Stereoisomer diastereotopie Methylgruppen auf. Somit erhält man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Signale für die Ga-gebundenen Methylgruppen, zwei für die *unlike*-Form und eines für die *like*-Form. Das Diastereomerenverhältnis beträgt laut Integration 50 : 50.

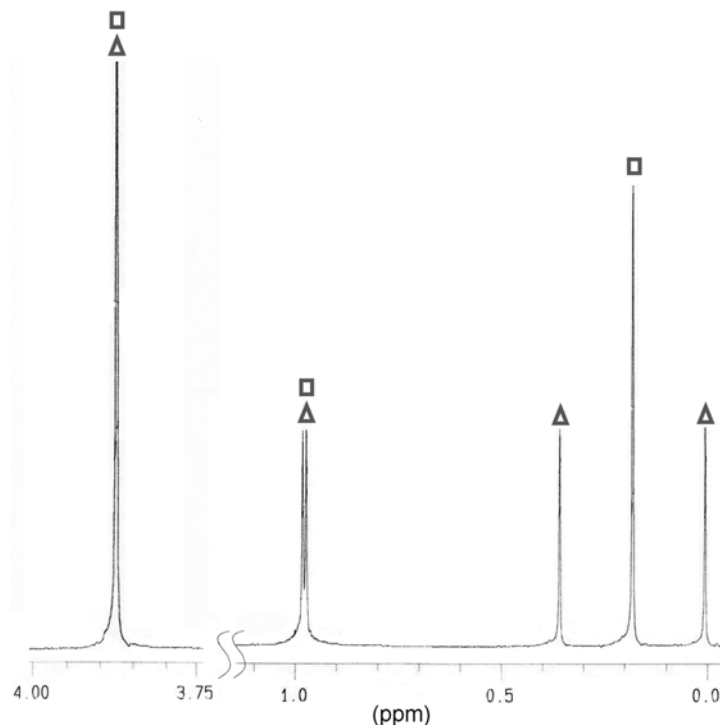
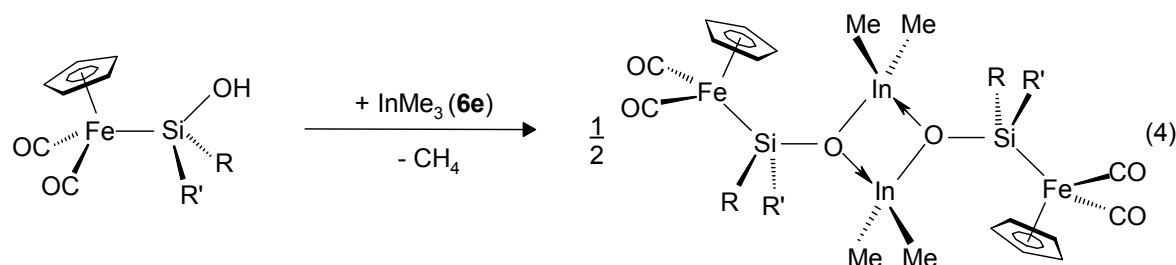


Abb. 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8c** in $[\text{D}_6]$ -Benzol (die aromatische Region wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen); \square = *like-8c*, Δ = *unlike-8c*; die *like* / *unlike*-Zuordnung der SiMe- und Cp-Signale ist nicht möglich.

4. Ferrio-siloxyindane [$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{OInMe}_2$]₂ (R = *i*-Pr, Ph, *p*-Tol; R' = Me, *i*-Pr, Ph)

Auch Triorganoindiumverbindungen, welche im Vergleich zu entsprechenden Triorganoaluminium- bzw. Triorganogalliumverbindungen eine geringere Element-Kohlenstoff-Bindungsenergie und schwächere Lewisacidität zeigen, sollten sich für Alkaneliminierungsreaktionen eignen. Tatsächlich liefert die Reaktion der Ferrio-diorganosilanole **5b,c,e** mit Trimethylindium **6e**, eingesetzt als Diethyletherat, in *n*-Pentan unter Methaneliminierung die Ferrio-siloxyindane **9a-c** in Ausbeuten von 76-91 % [Gl. (4)].



	5b	c	e
R	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>p</i> -Tol
R'	<i>i</i> -Pr	Ph	Me

	9a	b	c
R	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>p</i> -Tol
R'	<i>i</i> -Pr	Ph	Me

9a-c fallen nach Auftauen der Reaktionslösung direkt als mikrokristalline, farblose Pulver aus. Vergleicht man die ²⁹Si-NMR-Verschiebungswerte des Isopropyl-Si-Vertreters **9a** bzw. des Phenyl-Si-Systems **9b** mit den entsprechenden Gallium- bzw. Aluminiumvertretern, so findet man beim Übergang von Aluminium (84 / 59 ppm) zu Gallium (79 / 55 ppm) nach Indium (74 / 50 ppm) als Heteroatom eine sukzessive Hochfeldverschiebung von jeweils ca. 5 ppm. In Bezug auf die Ferrio-silanole Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**) bzw. Cp(OC)₂Fe-Si(Ph)₂OH (**5c**) bedeutet dies eine Hochfeldverschiebung für die Indiumheterosiloxane **9a,b** von ca. 5 ppm.

9a-c sind in Substanz unter Schutzgas bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerbar und kurzzeitig auch an Luft handhabbar. In Lösung jedoch tritt bei **9b** nach mehreren Stunden Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten auf. Die Aggregation von **9c** in Lösung infolge koordinativer In-O-Wechselwirkungen kann direkt ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sie wie im Falle des Galliumsiloxans **8c**

Diastereomere bildet, deren Verhältnis 1 : 1 beträgt. Auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet sich der Beleg für die Diastereomere anhand von zwei Signalen bei 54.73 und 54.67 ppm.

Kryoskopische Messungen in Benzol belegen, daß **9a** auch in Lösung als dimeres Aggregat (Aggregationsgrad 1.92) vorliegt. Die Aggregation von **9a,b** im Festkörper wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

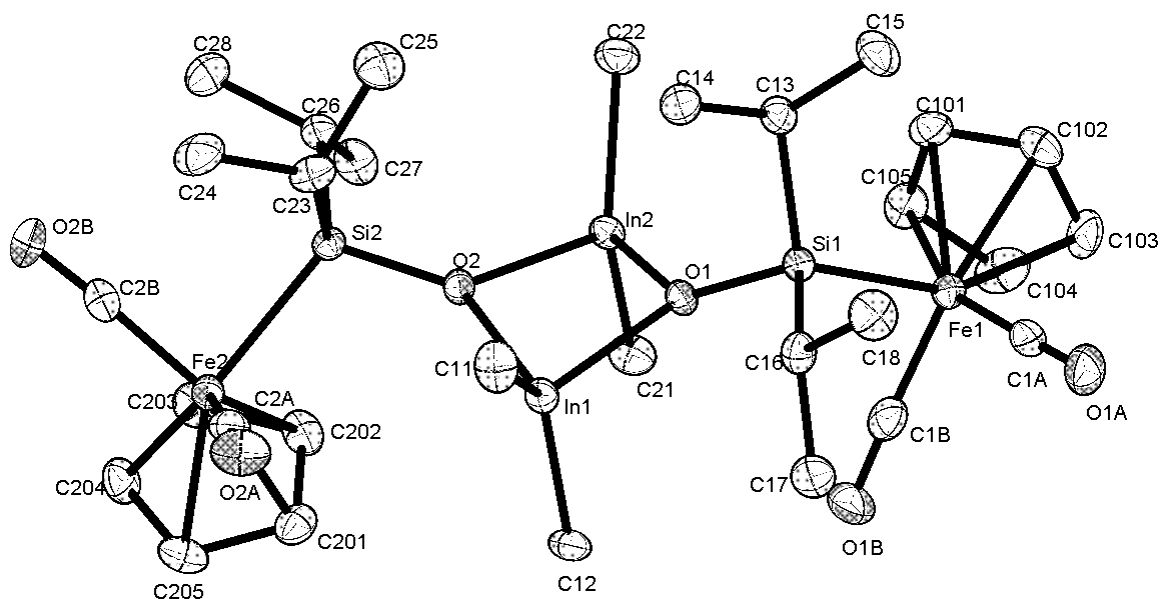


Abb. 9: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(i\text{-Pr})_2\text{OInMe}_2]_2$ (**9a**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1a 1.753(3), Fe1-C1b 1.748(3), Fe1-Si1 2.3701(6), Si1-O1 1.6645(15), Si2-O2 1.6658(16), O1-In1 2.1794(13), O1-In2 2.1671(13), O2-In2 2.1841(13), O2-In1 2.1871(14), Si1-C16 1.912(2), Si1-C13 1.905(2), In1-C12 2.145(2), In1-C11 2.153(2); C1a-Fe1-C1b 96.77(8), C1a-Fe1-Si1 86.86(6), C1b-Fe1-Si1 86.00(6), Fe1-Si1-C6 109.96(5), Fe1-Si1-C12 115.63, Fe1-Si1-O1 113.66(4), O1a-C1a-Fe1 175.59(16), O1b-C1b-Fe1 178.03(16), In1-O1-In2 97.29(6), In1-O2-In2 96.56(6), O1-In2-O2 80.58(5), O1-In1-O2 80.24(5), C12-In1-C11 131.47(9), C22-In2-C21 131.69(9); O1-In1-O2-In2 17.49(5).

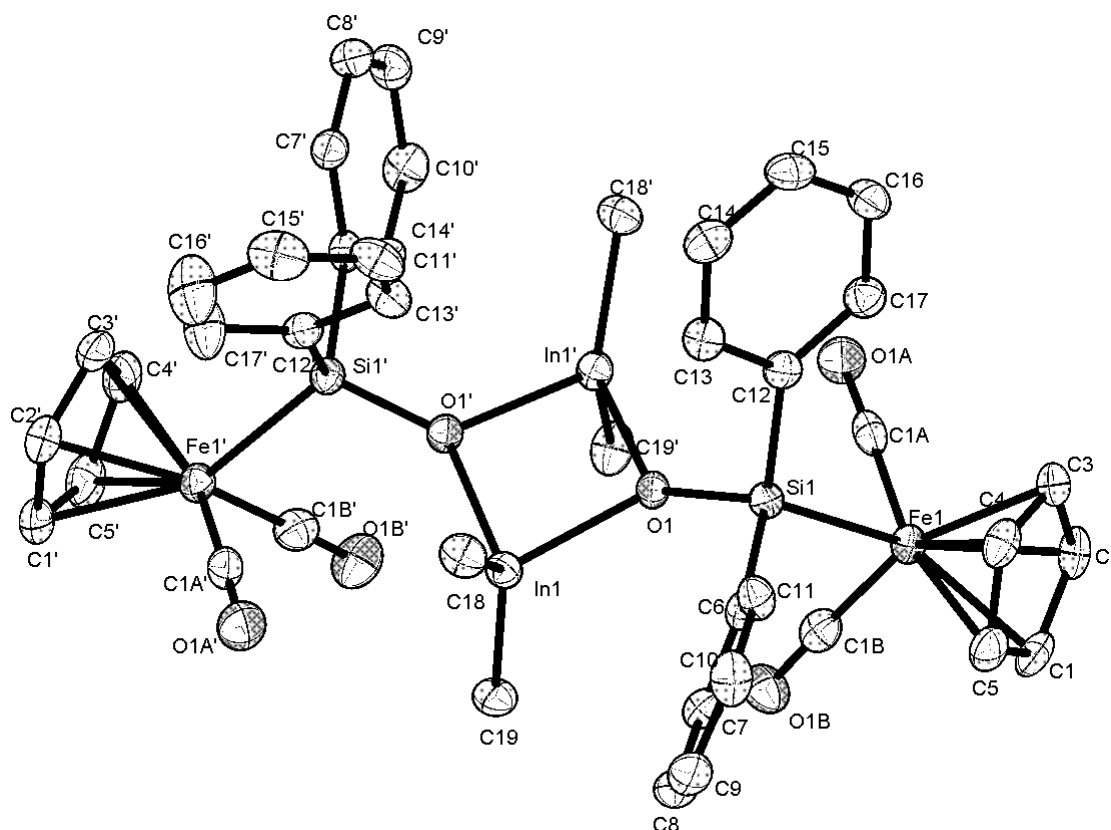


Abb. 10: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiPh}_2\text{OInMe}_2]_2$ (**9b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1a 1.746(3), Fe1-C1b 1.751(3), Fe1-Si1 2.3159(7), Si1-O1 1.6512(18), Si1'-O1' 1.6483(18), O1-In1 2.1867(16), O1-In1' 2.1901(17), O1'-In1 2.1882(17), O1'-In1' 2.1929(16), Si1-C12 1.899(3), Si1-C6 1.902(3), In1-C18 2.146(2), In1-C19 2.149(3); C1a-Fe1-C1b 94.28(13), C1a-Fe1-Si1 84.45(9), C1b-Fe1-Si1 85.97(8), Fe1-Si1-C12 114.38(8), Fe1-Si1-C6 110.09(8), Fe1-Si1-O1 113.82(7), O1a-C1a-Fe1 178.3(3), O1b-C1b-Fe1 177.7(2), In1-O1-In1' 100.24(7), In1-O1'-In1' 100.11(7), O1-In1'-O1' 78.96(6), O1-In1-O1' 79.13(6), C18-In1-C19 133.91(11), C18'-In1'-C19' 136.87(11); O1-In1-O1'-In1' 9.52(6).

Die Röntgenstrukturanalyse von **9a** liefert für die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle, welche sich nur geringfügig in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Der Atomabstand Fe1-Si1 liegt mit 2.3701(6) Å (**9a**) im Bereich des Ferrio-silanols $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{OH}$ [2.3327(16) Å] und mit 2.3159(7) Å (**9b**) im literaturbekannten Bereich^[40,41]. Für das Eisenatom findet man jeweils eine pseudooktaedrische Koordination, wobei die Winkel unter Beteiligung

beider Carbonylliganden [C1a-Fe1-C1b = 96.77(8)° (**9a**), C1a-Fe1-C1b 94.28(13)° (**9b**)] jeweils etwas gegenüber dem Idealwert von 90° aufgeweitet sind und dafür die Winkel mit Beteiligung eines Carbonyl-Kohlenstoffatoms und des Siliciumatoms [C1a-Fe1-Si1 86.86(6), C1b-Fe1-Si1 86.00(6)° (**9a**); C1a-Fe1-Si1 84.45(9), C1b-Fe1-Si1 85.97(8)° (**9b**)] entsprechend gestaucht sind. Analog zu [Cp(OC)₂Fe-SiPh₂OGaMe₂]₂ (**8b**) und [Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OAlMe₂]₂ (**7b**) findet man auch für die beiden Heterosiloxane des Indiums **9a,b** Aggregation im Festkörper zum Dimer. Im viergliedrigen Ring, der für **9a** von O1, In1, O2 und In2 und für **9b** von O1, O1', In1 und In1' aufgespannt wird, liegen die Bindungslängen im Bereich von 2.1671(13) Å (**9a**: O1-In2) bis 2.1929(16) Å (**9b**: O1'-In1') und ordnen sich somit zwischen den Wert für eine koordinative InO-Bindung (2.41 Å)^[9] und eine InO-σ-Bindung (2.03 Å)^[53] ein. Der viergliedrige Ring (Abb. 11) besitzt in beiden Fällen aufgrund des Torsionswinkels O1-In1-O2-In2 von 17.49(5)° (**9a**) bzw. O1-In1-O1'-In1' 9.52(6)° (**9b**) eine *Butterfly*-Struktur.

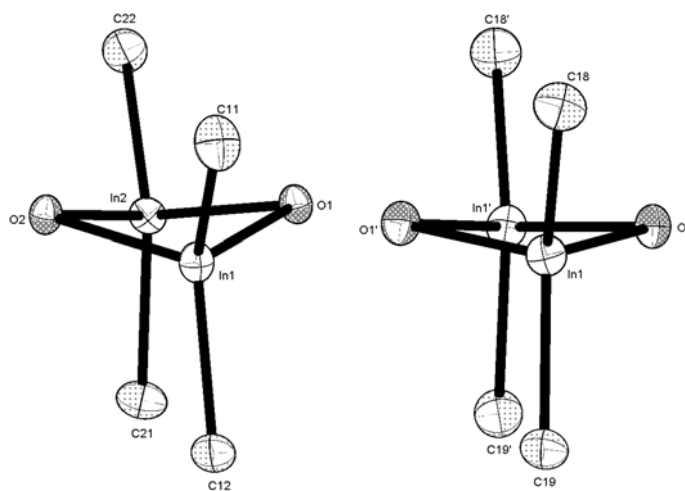
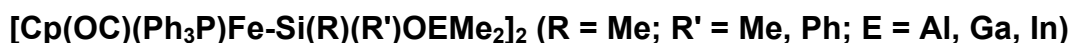


Abb. 11: Blick auf die Ringebene des Vierrings (**9a** links, **9b** rechts)

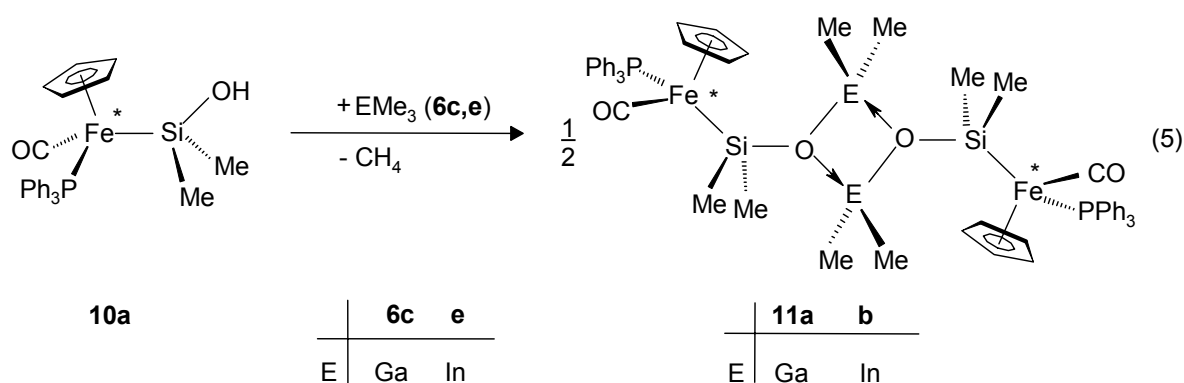
Dabei wird der größere Torsionswinkel von **9a** durch die den sterisch anspruchsvolleren siliciumgebundenen *Isopropyl*-Liganden verursacht. Die Bindungswinkel innerhalb des Vierringes liegen mit 97.29(6)° (In1-O1-In2) und 80.58(5)° (O1-In2-O2) (**9a**) bzw. 100.24(7)° (In1-O1-In1') und 78.96(6)° (O1-In1'-O1') (**9b**) im erwarteten Bereich [(Me₃SiOInPh₂)₂ 101.1(3)° / 78.9(3)°^[54]]. Der relativ kleine Bindungswinkel am Indiumatom wird auf die Abstoßung der beiden Indiumatome zurückgeführt, die einen großen C-In-C-Winkels nach sich zieht^[55]. Für die

Indiumatome findet man mit Bindungswinkeln von $80.24(5)^\circ$ (O1-In1-O2) bis $131.69(9)^\circ$ (C22-In2-C21) (**9a**) bzw. $79.13(6)^\circ$ (O1-In1-O1') bis $136.87(11)^\circ$ (C18'-In1'-C19') (**9b**) eine stark verzerrte Tetraedergeometrie.

5. Phosphan-substituierte Ferrio-siloxyalane, -gallane und -indane

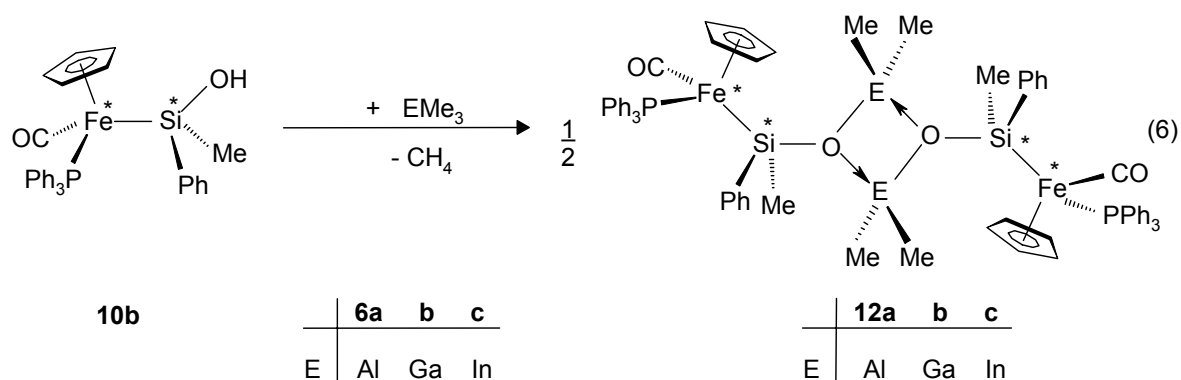


Um die Elektronendichte am Eisenzentrum zu erhöhen und so das lewissaure Gruppe 13-Element elektronisch weiter abzusättigen, wurde die Umsetzung des phosphan-substituierten Ferrio-silanols **10a** mit den Etheraten des Trimethylgalliums (**6c**) bzw. Trimethylindiums (**6e**) in *n*-Pentan durchgeführt. Sie liefert nach Erwärmen der Reaktionslösung von -78 °C auf 25 °C die Heterosiloxane **11a,b** [Gl. (5)].



11a,b werden als hellgelbe, kristalline Pulver in 60-70 %-iger Ausbeute isoliert. Den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten zufolge erfolgt die Ausbildung eines Diastereomerenpaares infolge der Aggregation der chiralen Heterosiloxane **11a,b** zum Dimer. Dieser Befund wird durch das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt, das für **11a,b** Signale bei 78.45 / 78.42 ppm (**11a**) bzw. 79.23 / 79.19 ppm (**11b**) liefert. In Lösung zersetzen sich **11a,b** schon bei geringer Luftfeuchtigkeit zum Edukt **10a** und dem entsprechenden Dimethylgalliumhydroxid bzw. -indiumhydroxid $[\text{Me}_2\text{EOH}]_4$ (E = Ga, In).

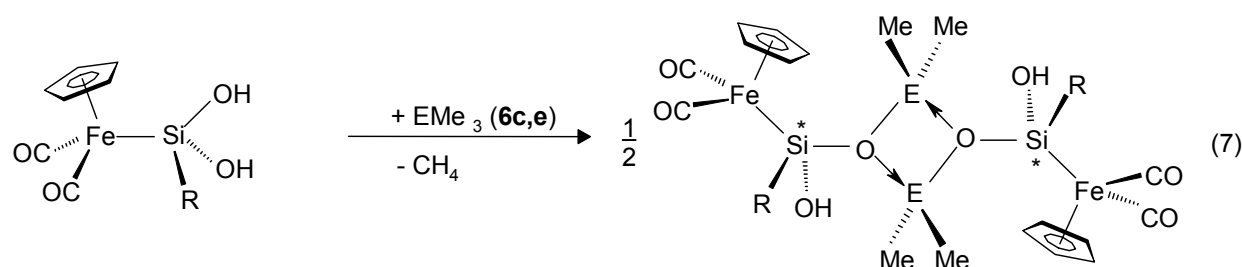
Eine weitere stereochemische Modifizierung der Ferrio-silanole ergibt sich durch den Aufbau eines chiralen Siliciumzentrums. Bei Kombination mit einem stereogenen Fe-Atom resultieren diastereomere Ferrio-silanole. Die Umsetzung des Ferrio-silanols **10b** mit Trimethylaluminium (**6a**), Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) in *n*-Pentan liefert nach einer Reaktionszeit von ca. 2 h die Heterosiloxane **12a-c** in guten Ausbeuten von 69-83 % [Gl. (6)].



12a-c zeigen auch in *n*-Pentan gute Löslichkeit und können bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ als gelbe, mikrokristalline Feststoffe ausgefroren werden. Der $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Wert von **12a,b** ist mit 1921 cm^{-1} identisch zu dem des Edukts **10b**. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren folgt für **12a-c** ebenfalls Aggregation zu Dimeren. Allerdings ergeben sich hier aufgrund des Vorhandenseins von vier stereogenen Zentren acht diastereomere Enantiomerenpaare, also 16 Stereoisomere. Eine theoretische Betrachtung unter Berücksichtigung, daß **10b** nicht racemisch, sondern in einem Diastereomerenverhältnis $S,S/R,R : R,S/S,R$ von 19.5 % : 80.5 % eingesetzt wurde^[56], wird unter Kapitel A/III/3 abgehandelt. Aufgrund von Symmetrieeigenschaften (C_2 -Achse bzw. Spiegelebene) bestimmter Stereoisomere reduziert sich die Zahl der diastereomeren Enantiomerenpaare auf sechs. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß vier Diastereomere diastereotope E-Me-Gruppen besitzen, während die beiden restlichen zwei homotope Methylgruppen tragen, sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zehn E-Methyl-Signale ($E = \text{Al, Ga, In}$) zu erwarten. Nach den gleichen Überlegungen sollten für die Si-Methylgruppen acht Signale detektiert werden. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird keines der Diastereomere bevorzugt gebildet.

**6. Ferrio-heterosiloxanole $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{OH})(\text{OEtMe}_2)]_2$ (R = Me, Ph, *p*-Tol;
E = Ga, In)**

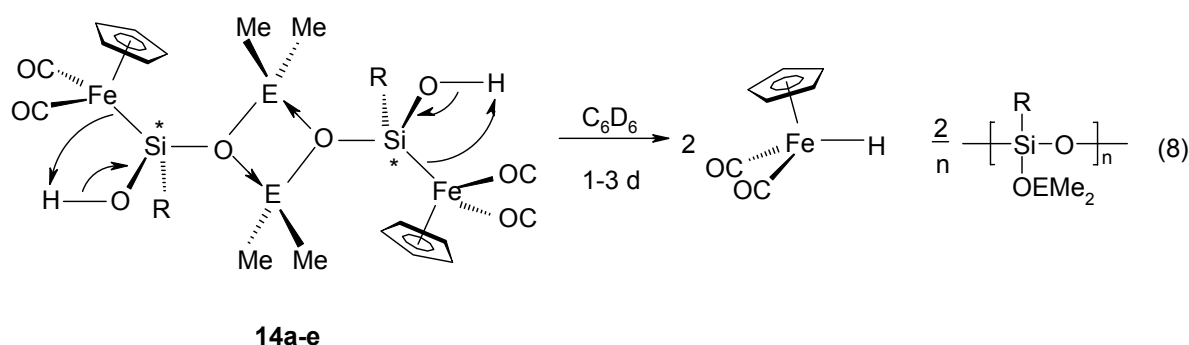
Die Umsetzung der Ferrio-silandiole **13a-c** mit einem Äquivalent Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) in *n*-Pentan liefert unter Eliminierung von Methan in glatter Reaktion nach 2 h die Eisen-substituierten Gallium- bzw. Indiumsiloanole **14a-e**, die nach Auftauen der Reaktionsmischung von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ als hellbeige Feststoffe direkt aus der Reaktionslösung ausfallen und in einer Ausbeute von 65-83 % isoliert werden können [Gl. (7)].



	13a	b	c		6c	e		14a	b	c	d	e
R	Me	Ph	<i>p</i> -Tol	E	Ga	In	E	Ga	Ga	In	In	In
							R	Me	Ph	Me	Ph	<i>p</i> -Tol

Die Heterosiloxanole **14a-e** sind in aromatischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) gut, in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran sehr gut löslich. Beim Vergleich der ^{29}Si -NMR-Resonanzen von **14b** (33.5 ppm) und **14d** (37.5 ppm) bzw. **14a** (45.0 ppm) und **14c** (50.3 ppm) findet man wieder die schon bei den Verbindungen **7-9** gefundene, typische Hochfeldverschiebung von ca. 5 ppm beim Übergang von Gallium zu Indium. Verglichen mit dem Edukt $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}(\text{OH})_2$ (**13a**) sind die Resonanzen der Heterosiloxane **14a,c** tieffeldverschoben. Da bei der Reaktion mit dem prochiralen Ferrio-silandiol ein neues stereogenes Zentrum aufgebaut wird, und die Heterosiloxane **14a-e** infolge E-O-Koordination dimerisieren, erhält man **14a-e** in Form von Diastereomeren (*like / unlike*), deren Verhältnis erwartungsgemäß 50 : 50 beträgt. Die verbleibende Silanolfunktion hat demnach keinen Einfluß auf den Assoziationsgrad. **14a-e** zeigen nur eine geringe Oxidationsempfindlichkeit und können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. In benzolischer Lösung zersetzen sie

sich innerhalb von 1-3 Tagen quantitativ. Diese hohe Zersetzungstendenz in Lösung zeigt sich auch in den deutlich schlechteren Ausbeuten von 22 - 37 % bei der homogenen Umsetzung in Diethylether. Hier werden die besten Ausbeuten erhalten, wenn man nach dem Auftauen der Reaktionslösung von -78 °C auf Raumtemperatur das Lösungsmittel sofort i. Vak. entfernt. Längere Reaktionszeiten führen zu erheblich verminderten Ausbeuten infolge von Zersetzung, die über eine formale β -Wasserstoffabstraktion der Hydroxy-Funktion abläuft [Gl.(8)].



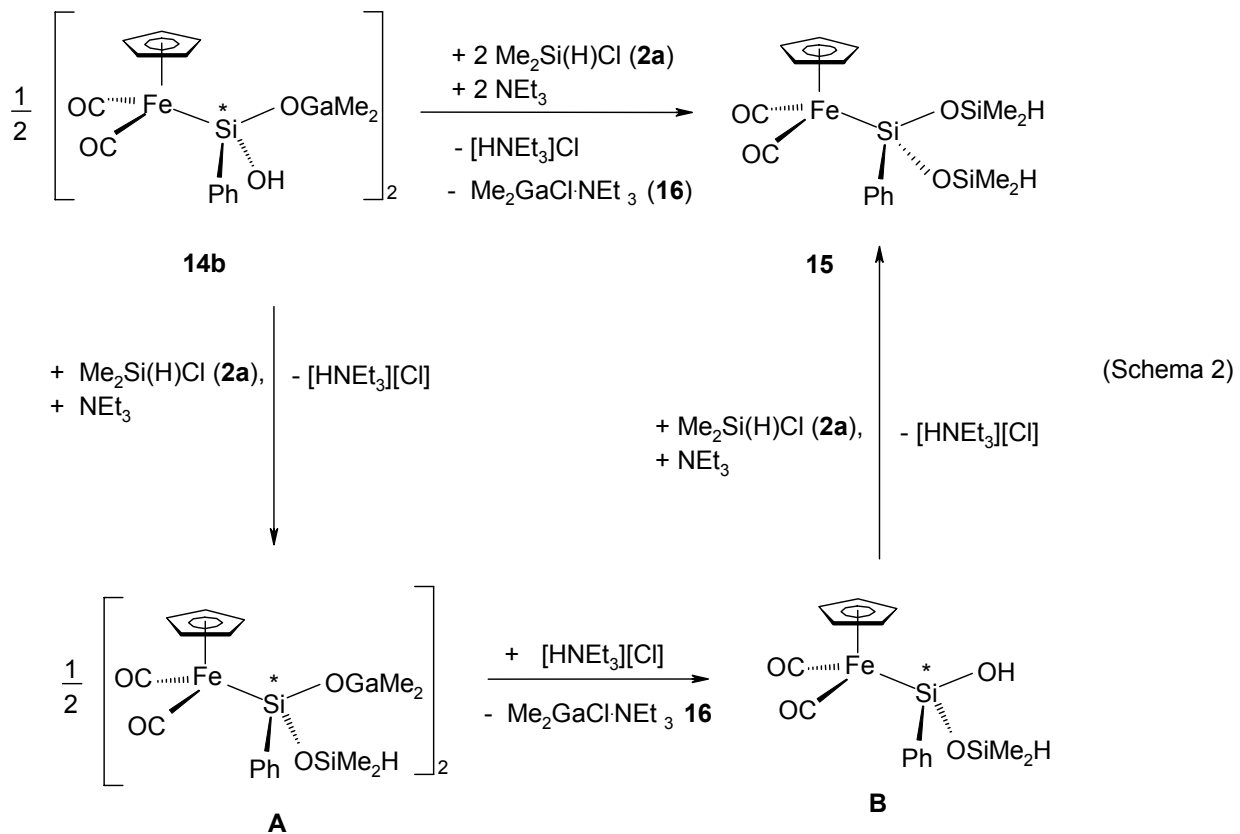
Die dabei entstehende Eisenhydridverbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-H}$ reagiert unter Wasserstoffabspaltung weiter zum dimeren Eisenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$. Das hypothetisch entstehende Silaketone $\text{RSi}(\text{OEt})_2(=\text{O})$ dürfte cyclische oder polymere Siloxane des Typs $[\text{RSi}(\text{OEt})_2\text{O}]_n$ bilden.

Die Umsetzung des Ferrio-silandiols **13a** mit zwei Äquivalenten Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) in *n*-Pentan liefert auch nach 1 d Reaktionszeit nicht die gewünschten Digalliumtrisiloxane, sondern nur die Monosiloxane **14a,c**. Wechselt man das Lösungsmittel (Diethylether bzw. Toluol), so tritt nach Reaktionszeiten von über 1 d lediglich Zersetzung nach Gl. (8) ein.

Setzt man die Ferrio-silandiole **13a,b** mit einem Äquivalent Trimethylaluminium (**6a**) in *n*-Pentan um, so kann man einen weißen, mikrokristallinen Feststoff isolieren, der sich jedoch beim Lösen in $[\text{D}_6]$ -Benzol spontan unter Gasentwicklung zersetzt. Aus diesem Grund wurden Festkörper- ^{29}Si -NMR-Messungen durchgeführt, welche auf die Bildung polymerer Siloxanverbindungen hinweisen.

Die Heterosiloxane **14a-e** bieten aufgrund ihrer Silanolfunktion die Möglichkeit zur Derivatisierung mit Chlorsilanen. Bei der Umsetzung von **14b** mit Dimethylchlorsilan

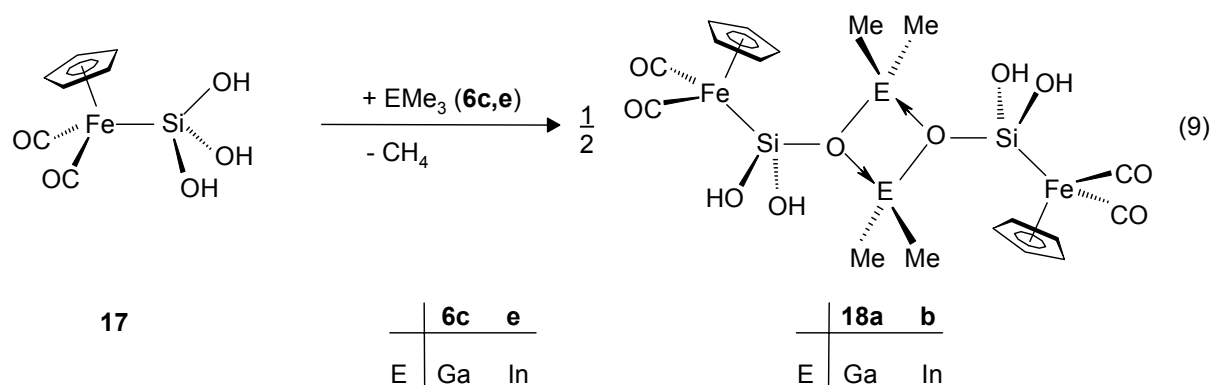
und NEt_3 als Hilfsbase entsteht jedoch nicht das erwartete Gallium-trisiloxan $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Ph})(\text{OGaMe}_2)_2$, sondern das Ferrio-trisiloxan **15** und das durch NEt_3 koordinativ abgesättigte Dimethylgallan $\text{Me}_2\text{GaCl} \cdot \text{NEt}_3$ (**16**) (Schema 2).



Es ist davon auszugehen, daß die Reaktion über das angestrebte Zielmolekül **A** verläuft, dieses jedoch infolge Protonierung durch das Ammoniumsalz $[\text{HNEt}_3][\text{Cl}]$ in das entsprechende Ferrio-siloxanol **B** und Dimethylchlorgallan gespalten wird. Das Ferrio-siloxanol kann dann mit überschüssigem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ zum Eisen-substituierten Trisiloxan **15** weiterreagieren (Schema 2).

7. Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ mit AlMe_3 , GaMe_3 bzw. InMe_3 7.1 Ferrio-heterosiloxandiole $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_2(\text{OEtMe}_2)]_2$ ($E = \text{Ga}, \text{In}$)

Bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) mit Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) in Diethylether [Gl. (9)] entsteht unter Methanabspaltung das Ferrio-galliumsiloxyandiol **18a** bzw. das Ferrio-indiumsiloxyandiol **18b** in guten Ausbeuten von 81 % bzw. 73 %.

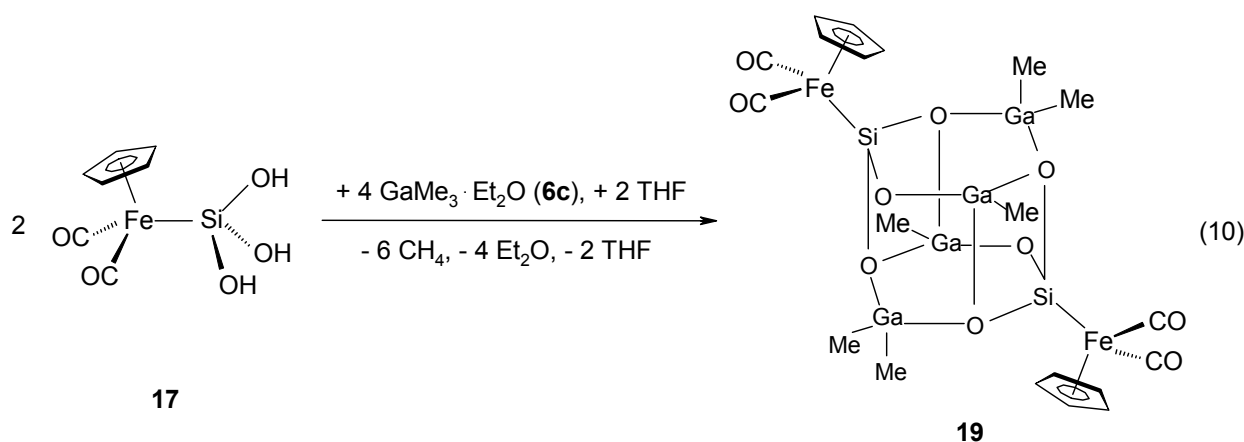


Nach Auftauen der Reaktionsmischung von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ läßt man solangeiterrühren, bis eine klare Lösung entstanden ist und entfernt dann das Lösungsmittel. **18a,b** werden als beige, kristalline Pulver isoliert, die kurzzeitig luftstabil sind. Sie zeigen in aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan keine, in aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol schlechte und in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril sehr gute Löslichkeit. Der Aggregationsgrad in Lösung von **18a,b** ist aufgrund der schlechten Löslichkeit in Benzol kryoskopisch nicht bestimmbar. Während die Struktur von **18a** vollständig durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie bzw. CH-Analyse belegt ist, fällt **18b** zusammen mit einem Nebenprodukt unbekannter Zusammensetzung an, welches bisher nicht abtrennbar war. Außerdem zersetzt sich **18b** in Lösung nach wenigen Stunden unter Bildung paramagnetischer Verbindungen, was den Einsatz der Heterokern-NMR-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode verhindert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Benzol kann der Aggregationsgrad von **18a,b** in Lösung nicht kryoskopisch bestimmt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß, ähnlich wie bei den entsprechenden Ferrio-heterosiloxanolsystemen **14a-e**, dimere Aggregate ausgebildet werden.

Die analoge Umsetzung des Ferrio-silantriols **17** mit Trimethylaluminium (**6a**) liefert analog zu den Umsetzungen der Ferrio-silandiole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{OH})_2$ [R = Me (**13a**), Ph (**13b**)] mit AlMe_3 einen weißen Feststoff, der in Solvens (C_6D_6 , CDCl_3 , CD_3CN) spontan einer Zersetzung unter Gasentwicklung unterliegt.

7.2. Käfigheterosiloxan $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OGaMe}_2)(\text{OGaMe})\text{O}]_2$

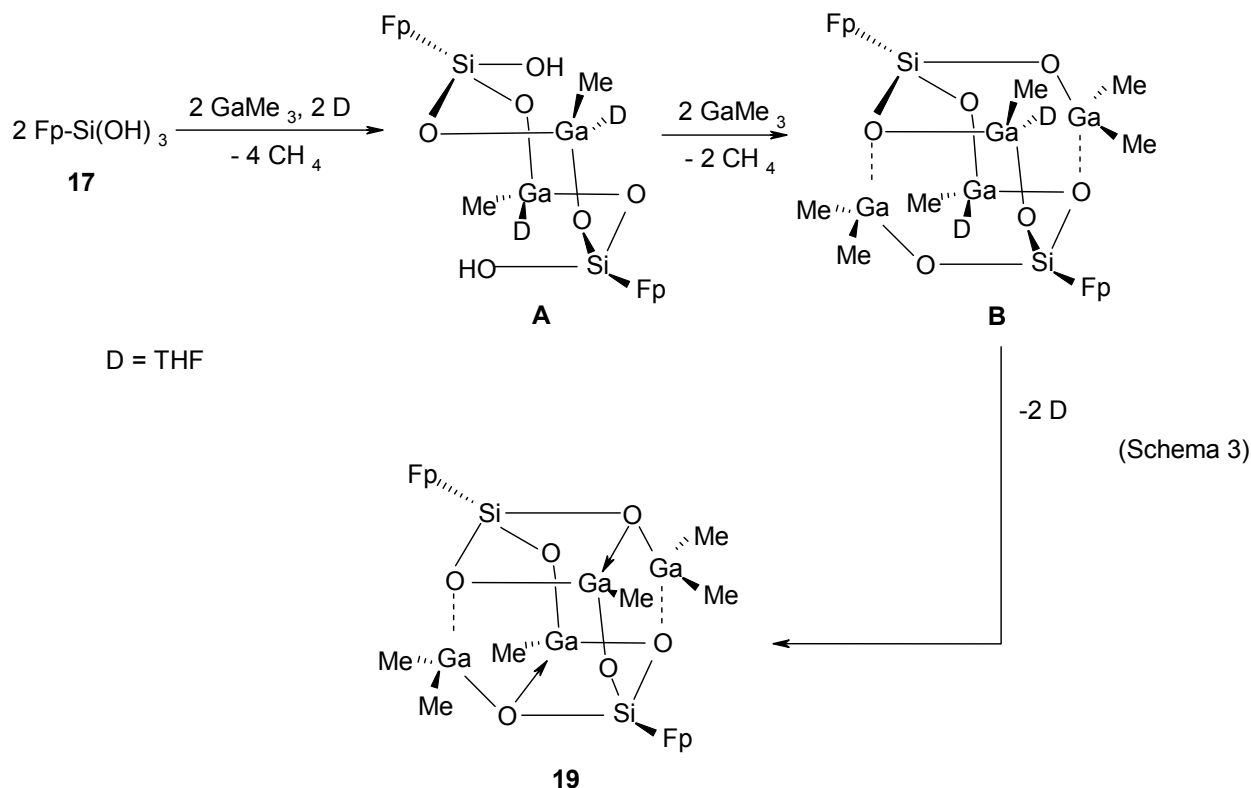
Setzt man das Ferrio-silantriol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) mit 2 Äquivalenten GaMe_3 -Etherat (**6c**) in siedendem *n*-Hexan gemäß [Gl. (10)] um, so fällt nach einer



Reaktionszeit von ca. 5 h das unter diesen Reaktionsbedingungen unlösliche Käfigsiloxan **19** als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung aus und kann in einer Ausbeute von 76 % isoliert werden. **19** ist unlöslich in aliphatischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, schlecht löslich in Benzol und mäßig löslich in polaren Solventien wie Acetonitril. Für die Gewinnung von **19** ist die exakte Einhaltung der Reaktionsbedingungen erforderlich. So erhält man in Toluol-Tetrahydrofuran bzw. Cyclohexan oder Tetrahydrofuran in der Siedehitze jeweils nur nicht charakterisierbare Zersetzungsprodukte. Wichtig ist der stöchiometrische Zusatz von Tetrahydrofuran, welches in Analogie zu dem von Roesky für die Reaktion von $\text{RSi}(\text{OH})_3$ mit Trimethylgallium postulierten Mechanismus die Reaktion zu **19** begünstigt (Schema 3).

Erster Schritt ist die Ausbildung des achteckigen Ringes, in dem die Galliumatome durch Tetrahydrofuran-Moleküle abgesättigt sind (**A**). Die beiden freien Silanol-funktionen gehen eine weitere Alkaneliminierung mit Trimethylgallium zu dem Intermediat **B** ein, und nach Verdrängung des Tetrahydrofuran-Donors unter

Ausbildung μ_3 -verbrückender Sauerstoffatome kommt es zur Bildung des Käfigsiloxans **19**.



Beim überstöchiometrischen Einsatz von Tetrahydrofuran gehen die Zwischenstufen **A** bzw. **B** und das Produkt **19** in Lösung, erleiden aber dann völlige Zersetzung. Eine heterogene Reaktionsführung ist demnach von entscheidender Bedeutung.

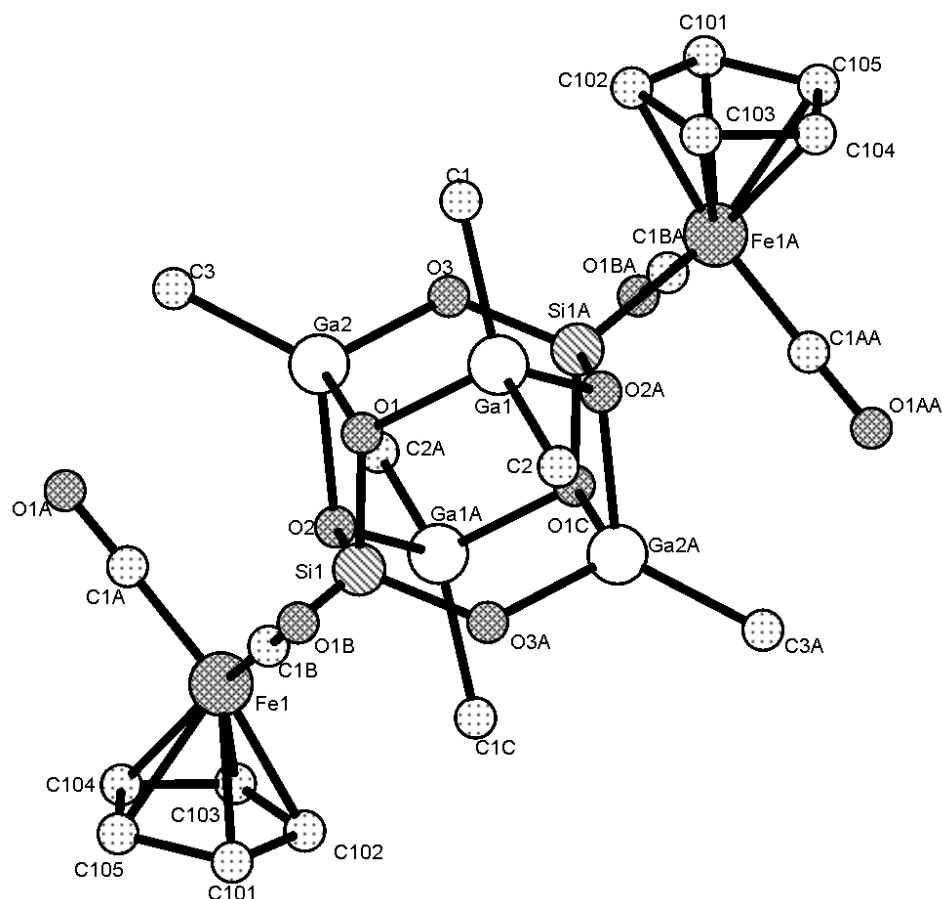


Abb. 12: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{OGaMe}_2)(\text{OGaMe})\text{O}]_2$ (**19**)

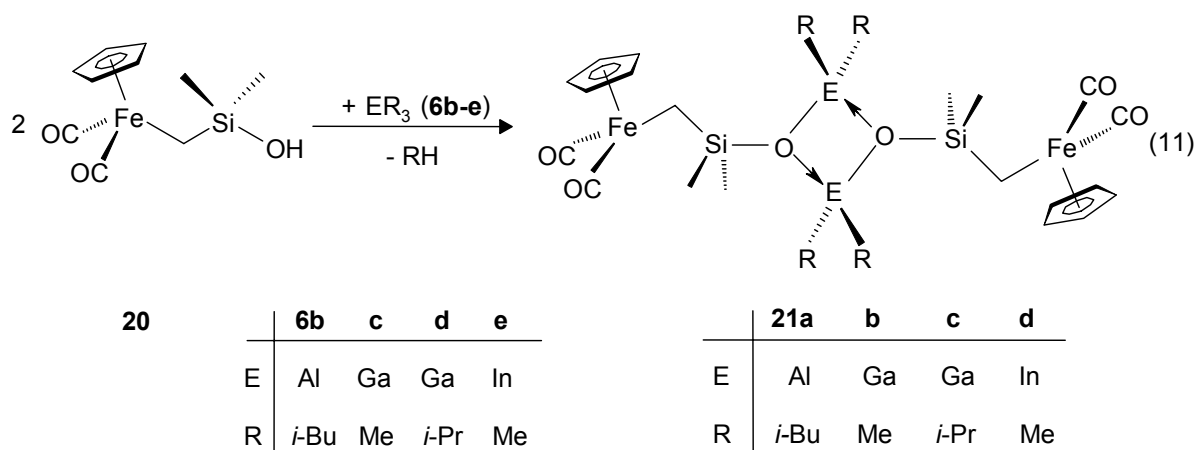
Aufgrund einer hohen Fehlordnung der Methylgruppen an den Galliumatomen konnte bei **19** keine vollständige Verfeinerung vorgenommen werden, so daß eine verlässliche Diskussion der Bindungsdaten entfällt. **19** belegt aber die erwartete Verknüpfung der Atome zu einem Käfigheterosiloxan (Abb. 12).

19, welches ein Inversionszentrum besitzt, und isostrukturell zu der von *Roesky* synthetisierten Verbindung $[(2,6-i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{OGaMe}_2)(\text{OGaMe})\text{O}]_2$ ^[12] ist, besteht aus zwei sechsgliedrigen Ringen, die jeweils von zwei Galliumatomen, drei Sauerstoffatomen und einem Siliciumatom gebildet werden und über zwei Ga-O- und zwei Si-O-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Sechsringe liegen jeweils in einer Bootkonformation vor, die verknüpfenden Vierringe sind nahezu planar. Die Ga-O-Bindungen unter Beteiligung von μ_2 -Sauerstoffatomen finden sich jeweils deutlich kürzer als die unter Beteiligung der μ_3 -Sauerstoffatome.

8. Ferriomethyl-siloxyalane, -gallane und -indane [Cp(OC)(L)Fe-CH₂-SiMe₂OER₂]₂ (L = CO, PPh₃; E = Al, Ga, In; R = Me, *i*-Pr, *i*-Bu)

Durch den Einsatz von Ferriomethyl-silanolen in Alkaneliminierungsreaktionen mit Triorganoverbindungen der Gruppe 13 sollte zusätzlich untersucht werden, inwieweit sich das Aggregationsverhalten und strukturelle Bindungsparameter der Heterosiloxyalane, -gallane und -indane mit Si-gebundenem Metallfragment von denen mit einer M-C-Si-Bindungseinheit unterscheiden.

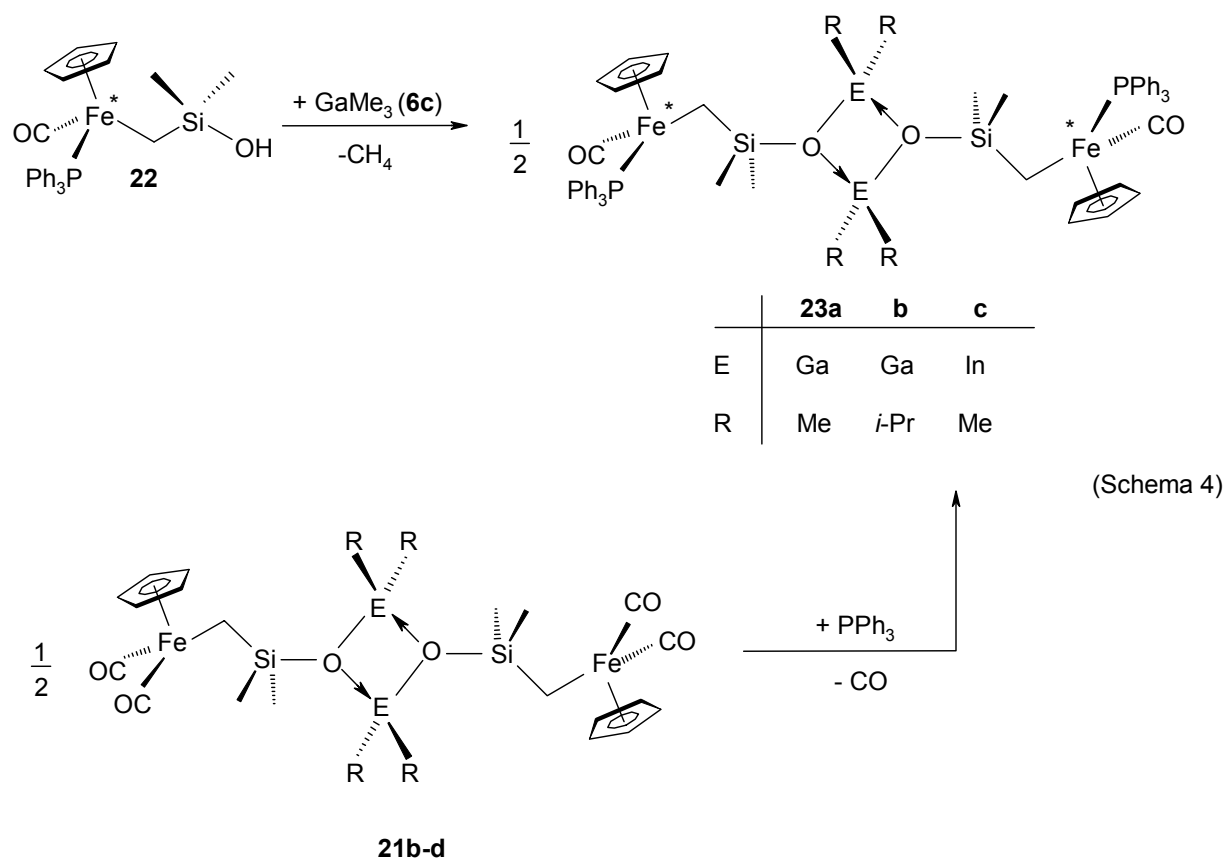
Die Umsetzung des Ferrio-methylsilanols **20** mit den Trialkylverbindungen der 13. Gruppe **6b-e** in *n*-Pentan liefert unter Alkaneliminierung glatt die Ferrio-methylsubstituierten Heterosiloxane **21a-d** in 60-85 %-iger Ausbeute [Gl. (11)].



Nur die Umsetzung von **20** mit Trimethylaluminium (**6a**) liefert nicht das zu erwartende Heterosiloxan [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OAlMe₂]₂, sondern einen braunen, öligen Feststoff, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte. **21a-d**, welche als hellgelbe Kristallpulver mit Schmelzpunkten von 72 bis 115 °C erhalten werden, zeigen gute Löslichkeit in *n*-Pentan und sehr gute Löslichkeit in Diethylether bzw. Benzol. Vergleicht man die ²⁹Si-NMR-Verschiebungswerte von **21a-d**, so findet man beim Übergang von Aluminium (24.4 ppm) zu Gallium [21.8 ppm (**21b**) bzw. 21.1 ppm (**21c**)] nach Indium (19.3 ppm) als Heteroatom eine sukzessive Hochfeldverschiebung von jeweils ca. 3 ppm. Denselben Trend findet man bei entsprechenden Heterosiloxanen mit Si-gebundener Übergangsmetalleinheit. Alle Verbindungen sind sowohl in benzolischer Lösung als auch in Substanz unter Schutzgasatmosphäre unbegrenzt haltbar. Im Feststoff kann die Aggregation zu

Dimeren für **21b-d** durch Röntgenstrukturanalysen belegt werden. Kryoskopische Messungen in Benzol zeigen, daß **21b,d** auch in Lösung als dimere Aggregate [Aggregationsgrad 2.12 (**7b**), 1.92 (**7d**)] vorliegen.

Eine stereochemische Modifizierung an **21a-d** läßt sich durch Austausch eines CO-Liganden durch ein Phosphan vornehmen. Die chiralen Heterosiloxane **23a-c** können auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden. Zum einen bietet sich die Alkaneliminierungsreaktion des phosphan-substituierten Ferriomethyl-silanols **22** mit Triorganyle der 13. Gruppe an, zum anderen besteht die Möglichkeit des photochemisch induzierten CO/Phosphan-Austauschs an den Heterosiloxanen **21b-d** (Schema 4).



Die Phosphan-substituierten Heterosiloxane **23a-c** werden als hellrote, mikrokristalline Pulver nach beiden Syntheserouten erhalten. Dabei wurde die Alkaneliminierung nur für **23a** exemplarisch durchgeführt. Es finden sich hierbei keine Vorteile der Alkaneliminierungsrouten gegenüber der des Phosphan-austausches. Beide Wege liefern die Produkte in Ausbeuten von 64-83 %. Da **23a-c**

zwei chirale Zentren im Molekül aufweisen, kann man die Aggregation zu Dimeren direkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachten. Auch im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum detektiert man für **23a-c** jeweils zwei dicht beieinander liegende Signale (**23a**: $\delta = 23.00, 22.98$ ppm, **23b**: $\delta = 23.03, 22.56$ ppm, **23c**: $21.38, 21.15$ ppm). Wiederum findet man den Indiumvertreter **23c** leicht hochfeldverschoben gegenüber den Galliumverbindungen **23a,b**.

Molekülstrukturen der Heterosiloxane 21b-d:

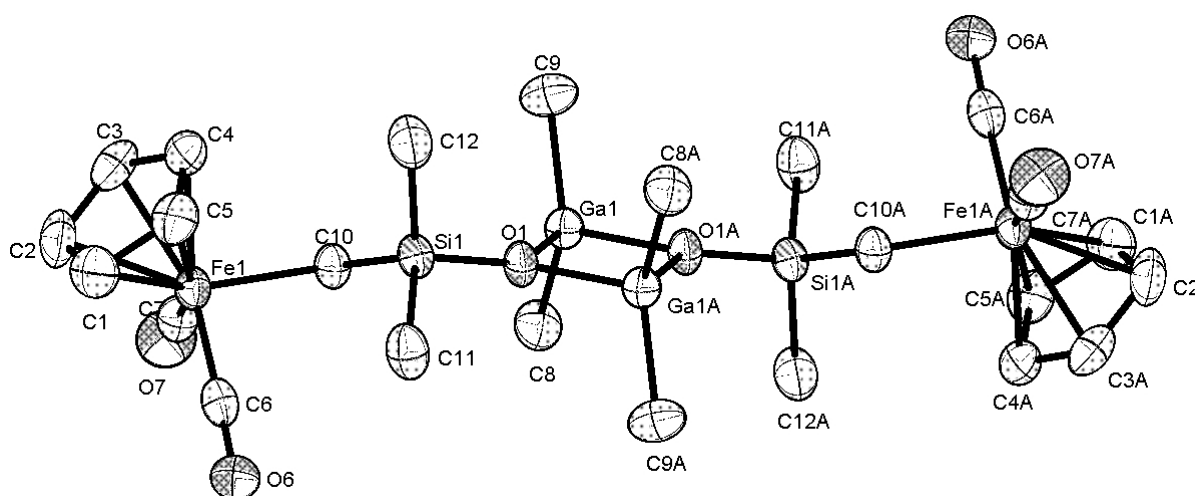


Abb. 12: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{SiMe}_2\text{-O-GaMe}_2]_2$ (**21b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-O1 1.9435(11), Ga1-O1A 1.9550(11), Ga1-C8 1.9537(18), Ga1-C9 1.9487(18), Si1-O1 1.6616(11), Fe1-C10 2.0903(4), Fe1-C6 1.7551(19); C7-Fe1-C6 92.83(8), C7-Fe1-C10 87.78(7), C6-Fe1-C10 89.01(7), Ga1-O1-Ga1A 97.64(5), O1-Ga1-O1A 82.36(4), C8-Ga1-C9 127.17(5), Si1-O1-Ga1 129.96(7), Si1-O1-Ga1A 131.49(7), O1-Si1-C10 106.50(7), C12-Si1-C11 109.36(12), Fe1-C10-Si1 118.89(8); Ga1-O1-Ga1A-O1A 0.0.

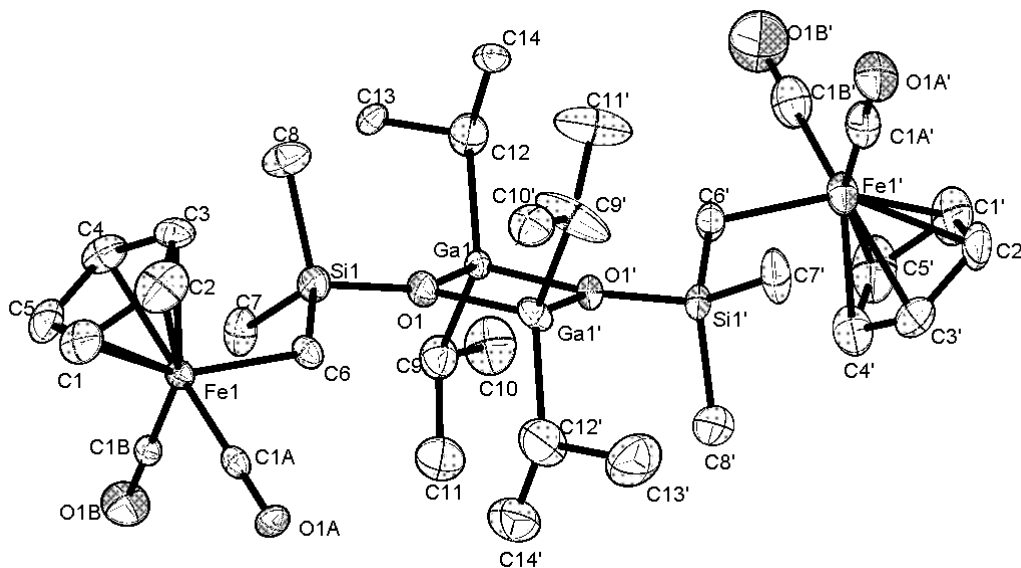


Abb. 13: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{SiMe}_2\text{-O-Ga}(i\text{-Pr})_2]_2$ (**21c**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1-O1 1.9677(17), Ga1-O1A 1.9473(17), Ga1-C12 1.988(3), Ga1-C9 1.979(3), Si1-C6 1.856(3), Si1-O1 1.6758(19), Fe1-C6 2.097(3), Fe1-C1A 1.752(3); C1A-Fe1-C1B 92.12(13), C1A-Fe1-C6 85.47(12), C1B-Fe1-C6 90.68(12), Ga1-O1-Ga1A 98.65(8), O1-Ga1-O1A 81.33(7), O1-Ga1'-O1' 81.33(7), C12-Ga1-C9 114.36(11), Si1-O1-Ga1 131.87(10), Si1-O1-Ga1A 129.38(10), O1-Si1-C6 107.25(11), C8-Si1-C7 108.81(15), Fe1-C6-Si1 119.59(14); Ga1-O1-Ga1A-O1A 1.29(7).

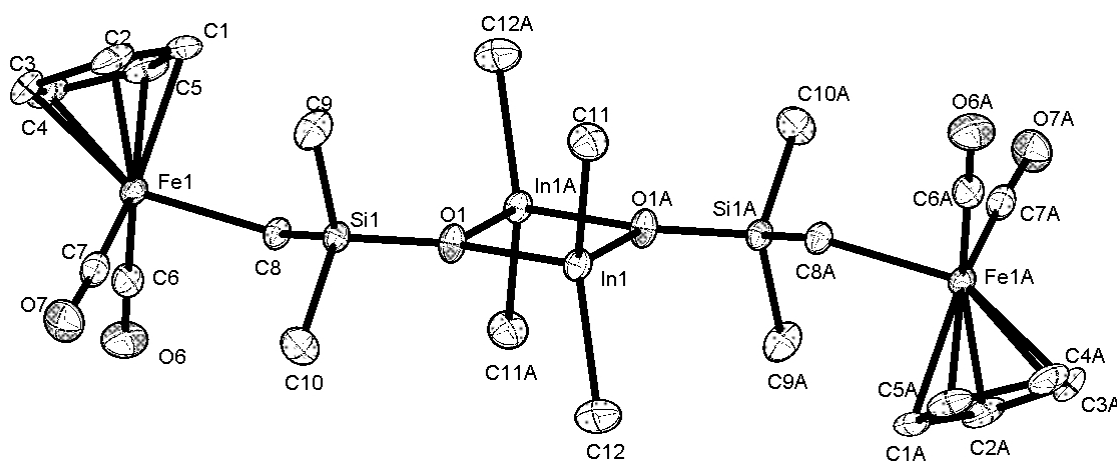


Abb. 14: Molekülstruktur von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{SiMe}_2\text{-O-InMe}_2]_2$ (**21d**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: In1-O1 2.1653(15), In1-O1A 2.1734(15) , In1-C11 2.145(2), In1-C12 2.147(3), Si1-O1 1.6457(15) , Fe1-C8 2.095(2), Fe1-C6 1.754(2); C7-Fe1-C6 92.51(10), C7-Fe1-C8 92.86(9), C6-Fe1-C8 85.01(9), In1-O1-In1A 101.07(6), O1-In1-O1A 78.93(6), C11-In1-C12 136.54(11), Si1-O1-In1 134.35(9), Si1-O1-In1A 123.98(8), O1-Si1-C8 106.12(9), C9-Si1-C10 107.85(12), Fe1-C8-Si1 121.10(10); In1-O1-In1A-O1A 0.0.

Die Röntgenstrukturanalysen der Ferriomethyl-substituierten Heterosiloxane der 13. Gruppe liefern für $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OEMe}_2]_2$ [E = Ga (**21b**), E = In (**21d**)] jeweils nur die Hälfte des Moleküls in der asymmetrischen Einheit, da sie mit dem Mittelpunkt des Vierringes ein Inversionszentrum besitzen. Nur für $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OGa}(i\text{-Pr})_2]_2$ (**3c**) findet man zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle, welche sich jedoch nur geringfügig in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Der Eisen-CH₂-Bindungsabstand liegt mit Fe1-C10 2.0903(4) Å (**21b**), Fe1-C6 2.097(3) Å (**21c**) bzw. Fe1-C8 2.095(2) Å (**21d**) im Bereich literaturbekannter Verbindungen [36,57-61]. Für das Eisenatom findet man in allen Fällen eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie, wobei die Winkel unter Beteiligung beider Carbonylliganden [C7-Fe1-C6 92.83(8) (**21b**), C1A-Fe1-C1B 92.12(13) (**21c**), C7-Fe1-C6 92.51(10)° (**21d**)] jeweils etwas gegenüber dem Idealwert von 90° aufgeweitet sind. Dementsprechend findet man jeweils einen Winkel unter Beteiligung eines Carbonyl-Kohlenstoffatoms und der Methyleneinheit [C7-Fe1-C10 87.78(7)° (**21a**), C1A-Fe1-C6 85.47(12)° (**21c**), C6-Fe1-C8 85.01(9)° (**21d**)] deutlich verkleinert. Bei allen Verbindungen findet man die für Alkoxy- bzw. Siloxyverbindungen der 13. Gruppe typische Aggregation zum Dimer. Der viergliedrige Ring, der für **21b,d** von O1, Ga1, O1' und Ga1' und für **21c** von O1, In1, O1' und In1' aufgespannt wird, liegt für die Gallium- bzw. Indium-dimethyl-substituierten Verbindungen **21b,d** planar vor. Die Diisopropyl-substituierte Verbindung **21c** weist eine *Butterfly*geometrie mit einem Torsionswinkel von Ga1-O1-Ga1A-O1A 1.29(7)° auf. Gründe hierfür liegen im sterischen Einfluß der Gallium-gebundenen *Isopropyl*-Liganden. Die Bindungslängen innerhalb des Vierringes liegen bei den Galliumvertretern mit Ga1-O1 1.9435(11), Ga1-O1A 1.9550(11) Å (**21b**) bzw. Ga1-O1 1.9677(17) Å, Ga1-O1A 1.9473(17) Å (**21c**) alle im Bereich zwischen einer koordinativen und einer σ -Bindung^[44]. Denselben Trend findet man beim Indiumvertreter **21d** mit Bindungslängen von In1-

O1 2.1653(15) Å und In1-O1A 2.1734(15) Å. Alle Bindungswinkel innerhalb der Vierringe mit einem Hauptgruppenelement als Scheitelpunkt [O1-Ga1-O1A 82.36(4)° (**21b**), O1-In1-O1A 78.93(6)° (**21d**), O1-Ga1-O1A 81.33(7)° und O1-Ga1'-O1A 81.33(7)° (**21c**)] liegen im erwarteten niedrigen Bereich, da es hierbei zur Abstoßung der Gallium- bzw. Indiumatome kommt^[55]. Die übrigen Winkel im Vierring Ga1-O1-Ga1A 97.64(5)° (**21b**), In1-O1-In1A 101.07(6)° (**21d**), Ga1-O1-Ga1A 98.65(8)° und Ga1-O1'-Ga1A 98.66(8)° (**21c**) finden sich im literaturbekannten Bereich von Alkoxy-substituierten Gallium- bzw. Indiumvertretern. Die Geometrie am Gallium- bzw. Indiumatom kann man als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Hierbei reichen die Winkel für **21b** von 82.36(4)° (O1-Ga1-O1A) bis 127.17(5)° (C8-Ga1-C9), für **21d** von 78.93(6)° (O1-In1-O1A) bis 136.54(11)° (C11-In1-C12) und für **21c** von 81.33(7)° (O1-Ga1-O1A) bis 116.24(10)° (O1'-Ga1-C9). Die Winkelsumme der Sauerstoffatome in den Heterosiloxanen **21b-d** läßt mit 359.1° (**21b**), 359.9° (**21d**) bzw. 359.4° (**21c**) auf eine sp²-Hybridisierung schließen.

II. Spektroskopische Befunde

Die Zusammensetzung und Konstitution der synthetisierten Verbindungen wird aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und finden sich im erwarteten Verschiebungsbereich.

1. Ferrio-diorganosiloxyalane (7a-c), -gallane (8a,b) und -indane (9a,b)

Die Resonanzen der Cyclopentadienyleinheit von **7a-c**, **8a,b** und **9a,b** findet man im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ im sehr engen Bereich von 3.95 (**8b**) bis 4.42 (**7b**) ppm, der auch für die Edukte **5a-c** charakteristisch ist. Die Resonanz der Al-, Ga- und In-gebundenen Methylprotonen liegen im üblichen Bereich von -0.49 (**7c**) bis 0.47 ppm (**9a**). Es zeigt sich, daß die Methylresonanzen beim Übergang von Al über Ga nach In eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die $^{29}\text{Si-NMR-Daten}$ zeigen beim Übergang vom Aluminium- über den Gallium- zum Indiumvertreter eine Hochfeldverschiebung von jeweils ca. 5 ppm (Tab. 1).

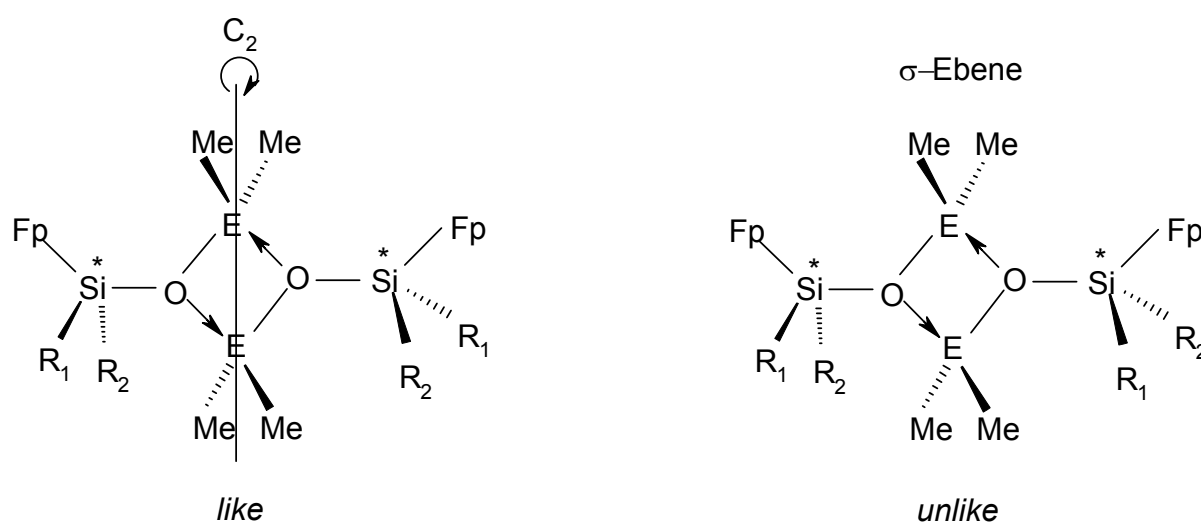
Tab. 1: $^{29}\text{Si-NMR-Resonanzen}$ von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}_2\text{OEMe}_2]_2$ in ppm

	R = Me	R = <i>i</i> -Pr	R = Ph
Al	70.51 (7a)	83.98 (7b)	59.01 (7c)
Ga	66.57	78.92 (8a)	54.86 (8b)
In	61.22	74.09 (9a)	50.44 (9b)

In Bezug auf das Ferrio-silanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{OH}$ (76.36 ppm) (**5b**) bedeutet dies eine Hochfeldverschiebung für das Indiumsiloxyan **9a** und Tieffeldverschiebung für das Aluminiumsiloxyan **7b** bzw. Galliumsiloxyan **8a**. Dieser Trend bestätigt sich auch bei den Ferrio-diphenylsiloxyanen **7c**, **8b** und **9b**.

2. Chirale Ferrio-diorganosiloxygallane und -indane

Eine spektroskopische Besonderheit zeigen die chiralen Ferrio-siloxygallane bzw. -indane **8c**, **9c** und **14a-e** infolge der Aggregation zu Dimeren, die zur Ausbildung von Diastereomeren führt. Diese *like* / *unlike*-Diastereomere unterscheiden sich in der Topizität der gallium- bzw. indiumgebundenen Methylgruppen. So findet man bei der *like*-Form nur ein Signal für die E-CH₃-Gruppen, da sie durch eine C₂-Achse



ineinander überführt werden können und somit homotop sind. Im Gegensatz dazu sind die Methylgruppen bei der *unlike*-Form diastereotop, da sie in der Spiegelebene des Moleküls liegen, d.h. sie können durch keine Symmetrieoperation ineinander überführt werden und erscheinen sowohl im **¹H-NMR-Spektrum** als auch im **¹³C-NMR-Spektrum** bei unterschiedlichem Feld.

¹H-NMR-Spektrum findet man die Resonanzen der E-gebundenen Methylgruppen im Bereich von 0.52 ppm (**9c**) bis 0.01 ppm (**8c**). Die Protonen der Cyclopentadienyleinheit treten im Bereich von 4.20 ppm (**14a**) bis 3.88 ppm (**8c**) in Resonanz. Bei **14a-e** findet man die Protonen der Si-OH-Gruppen im Bereich von 2.47 ppm (**14b**) bis 1.99 ppm (**14c**).

Die diastereomeren Verbindungen **14a-e** liefern im **²⁹Si-NMR-Spektrum** jeweils zwei Resonanzen, die sich in ihrer chemischen Verschiebung nur geringfügig unterscheiden.

Beim Vergleich der $^{29}\text{Si-NMR-Resonanzen}$ von **14a** und **14c** ergibt sich wieder die schon bei den Verbindungen **7a-c**, **8a,b** und **9a,b** gefundene typische Hochfeldverschiebung von ca. 5 ppm beim Übergang vom Gallium- zum Indiumvertreter (Tab. 2).

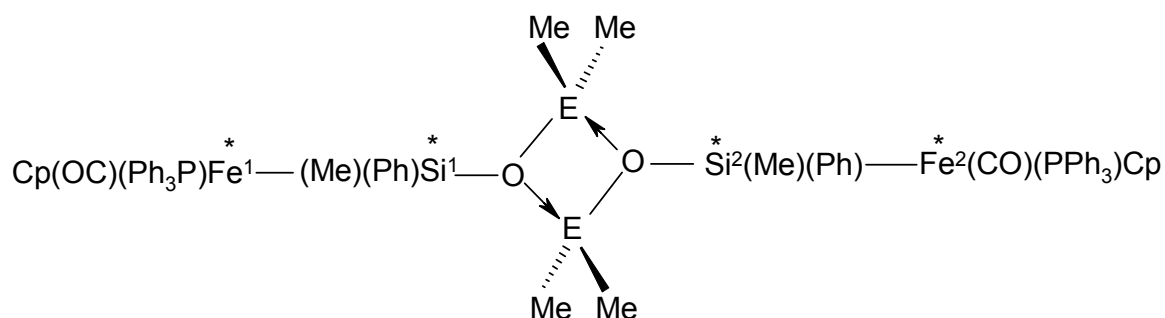
Tab. 2: $^{29}\text{Si-NMR-Resonanzen}$ von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{OH})\text{OEMe}_2]_2$ in ppm

E	R = Me	R = Ph	<i>p</i> -Tol
Ga	50.26 / 50.24 (14b)	37.49 / 37.47 (14a)	-
In	45.05 / 44.98 (14d)	33.61 / 33.54 (14c)	33.73 / 33.66 (14e)

3. Phosphan-substituierte Ferrio-diorganosiloxalane, -gallane und -indane

Die phosphansubstituierten Heterosiloxane **11a,b** fallen aufgrund des chiralen Eisenatoms als Diastereomere an. Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ detektiert man jeweils zwei dicht beieinander liegende Signale (**11a**: 78.45 ppm / 78.42 ppm; **11b**: 79.23 ppm / 79.19 ppm). Für **11a,b** gelten dieselben stereochemischen Überlegungen wie unter 2. beschrieben. Man findet hier im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ für die E-Me-Gruppen zwei Signale für die *unlike*-Form (**11a**: 0.44 ppm / 0.40 ppm; **11b**: 0.46 ppm / 0.40 ppm) und ein Signal für die *like*-Form (**11a**: 0.42 ppm; **11b**: 0.43 ppm). Für die diastereotopen Si-Me-Gruppen werden jeweils vier Signale detektiert (**11a**: 0.75 ppm / 0.74 ppm / 0.22 ppm / 0.21 ppm, **11b**: 0.68 ppm / 0.66 ppm / 0.16 ppm / 0.15 ppm).

Die Heterosiloxane **12a-c**, die vier stereogene Zentren besitzen, treten aus Symmetriegründen in Form von sechs Enantiomerenpaaren auf (s. Tab. 3).



Tab. 3. Mögliche Stereoisomere von **12a-c**

	Fe ¹	Si ¹	Fe ²	Si ²	% theor. ^{a)}	C ₂ ^{b)}	σ _h ^{c)}	E-Me ^{d)}	Si-Me ^{e)}	Cp ^{f)}	P ^{g)}
1	R	R	R	R	1.9	+	-	1	1	1	1
2	R	R	R	S	15.7	-	-	2	2	2	2
3	R	R	S	R	15.7	-	-	2	2	2	2
4	R	R	S	S	1.9	-	+	2	1	1	1
5	R	S	R	S	32.4	-	+	2	1	1	1
6	R	S	S	R	32.4	+	-	1	1	1	1

- a) Theoretische Ausbeute bei Einsatz von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)OH (**10b**) als Diastereomerenmischung (SS/RR):(RS/SR) von 19.5% : 80.5 %^[56].
- b) C₂-Achse, bezüglich der E-Me-Gruppen
- c) Spiegelebene, welche die E-Me-Gruppen enthält.
- d-f) Anzahl der zu erwartenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum für die E-Me-Gruppen, Si-Me-Gruppen bzw. Cp-Protonen.
- g) Anzahl der zu erwartenden Signale im ³¹P-NMR-Spektrum.

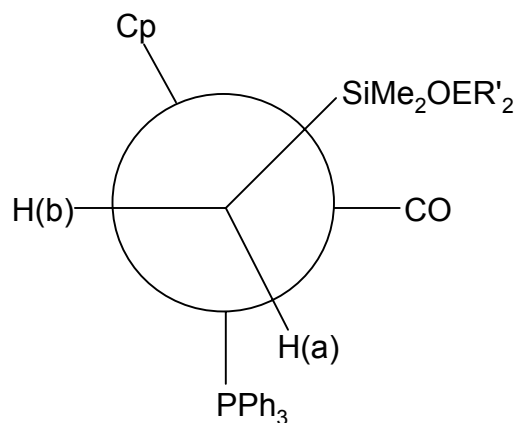
Die ¹H-NMR-Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen von **12a-c** liegen im engen Bereich von 4.59 ppm bis 4.23 ppm. Die Resonanzen der E-Methylprotonen findet man im ¹H-NMR-Spektrum im Verschiebungsbereich von 0.29 bis -0.72 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man die Resonanzen zwischen 76.47 und 73.88 ppm. Jedoch ist es aufgrund der Vielzahl der Signale nicht möglich, den einzelnen Stereoisomeren diskrete Signalsätze zuzuordnen.

4. Ferriomethyl-dialkylsiloxalane, -gallane und -indane (21a-d, 23a-c)

Für die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebung der Heterosiloxane **21a-d** findet man wie schon bei den Heterosiloxanen mit einer direkten Eisen-Silicium-Bindung beim Übergang von dem Aluminium- (**21a**: 24.4 ppm) über die Gallium- (**21b**: 21.8 ppm, **21c**: 21.1 ppm) zum Indiumvertreter (**21d**: 19.3 ppm) jeweils einen Hochfeldshift von ca. 2 ppm. Dies bedeutet einen geringen Tieffeldshift für das Aluminiumsiloxan **21a** und einen leichten Hochfeldshift für das Indiumsiloxan **21d**, während die Galliumsiloxane **21b,c** im Bereich des Ferriomethyl-silanols **20** (21.8 ppm) in Resonanz treten.

Die Heterosiloxane **23a-c** fallen aufgrund eines Chiralitätszentrums am Eisenatom und Aggregation über E-O-Bindungen zu Dimeren als Diastereomerenpaar an. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum kann man jeweils zwei Signale detektieren (**23a**: 23.00 ppm / 22.98 ppm; **23b**: 23.03 ppm / 22.56 ppm, **23c**: 21.38 ppm / 21.15 ppm), während im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nur ein etwas verbreitertes Singulett gefunden wird (**23a**: 83.12 ppm, **23b**: 82.94 ppm, **23c**: 83.23 ppm).

Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 4.03 ppm (**21a**) und 4.20 ppm (**23b**). Charakteristisch für **21a-d** ist die Resonanz der Fe-gebundenen CH_2 -Gruppe, welche bei relativ hohem Feld erscheint [-0.02 (**21a**), -0.23 (**21b**), -0.10 (**21c**)]. Durch Einführung des Triphenylphosphanliganden in **23a-c** kommt es zu einem Topizitätswechsel der Fe-gebundenen Methylengruppe, welche nun diastereotope Protonen trägt. Dabei findet man, daß die $^3J_{(\text{HCFeP})}$ -Kopplungskonstante für die diastereotopen Protonen unterschiedlich große Werte annimmt. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten wurden auch schon bei ähnlichen Verbindungen, wie z.B. $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{R}$ (R = Me, Ph, OH) beobachtet. Theoretisch ergeben sie sich aus der Anwendung der Karplus-Kurve^[62] auf das stabilste Rotationsisomer der Modellverbindung $\text{Cp}(\text{OC})(\text{H}_2\text{PhP})\text{Fe-CH}_2\text{Me}$, welches durch eine Konformationsanalyse anhand von EHMO-Berechnungen ermittelt wurde. Für ein Proton (H_a) ist die $^3J_{(\text{HCFeP})}$ -Kopplungskonstante nahezu identisch wie die geminale Kopplung $^2J_{(\text{HCH})}$ [12.6 Hz (**23a**), 11.9 Hz (**23b**), 11.4 Hz (**23c**)] und es wird ein pseudo-Triplett beobachtet. Im Falle von H_b kann nur die geminale Kopplung detektiert werden, und es kommt zu einem etwas verbreiterten Dublettsignal.



E = Ga, R = Me (**23a**), R = *i*-Pr (**23b**); E = In, R = Me (**23c**)

Abb. 1: Newman-Projektion entlang der Fe-CH₂-Bindung von **23a-c**

Ebenso charakteristisch ist die Resonanz der CH₂-Gruppierung im ¹³C-NMR-Spektrum, die auch bei vergleichsweise hohem Feld detektiert wird [-21.77 ppm (**21d**) bis -25.09 ppm (**21a**)].

Die Signale der Ring-Kohlenstoffatome der Cp-Liganden findet man im ¹³C-NMR-Spektrum im engen Bereich zwischen 84.70 ppm (**23b**) und 84.97 ppm (**21c**).

III. Experimententeil und Spektroskopische Daten

Alle Umsetzungen und Arbeitsvorgänge wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Trocknung über Silicagel und P₄O₁₀-Granulat; Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) in Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden ausgeheizt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit Argon geflutet. Sämtliche Lösungsmittel wurden über LiAlH₄ (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Petrolether) bzw. Na/K-Legierung (Toluol, THF) getrocknet, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt. Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Solventien wurden zur Trocknung über basischem Al₂O₃ filtriert und unter Schutzgas über Molekularsieb 3 Å (D₃-Acetonitril) bzw. Natrium (D₆-Benzol) aufbewahrt. - ¹H-NMR: JEOL LAMBDA 300 (Restprotonensignale des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ¹³C-NMR JEOL LAMBDA 300 (natürliche ¹³C-Häufigkeit des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ³¹P-NMR JEOL LAMBDA 300 (H₃PO₄ ext.). - ²⁹Si-NMR: JEOL LAMBDA 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. - Schmelzpunkte: DTA, Du Pont Thermal Analysis System.

Ausgangsmaterialien : **2a-e** und **6a,b** wurden käuflich erworben.

Na[Fe(CO)₂Cp] (**1**)^[63], **3-5**^[56,64], **6c**^[65], **6d**^[66], **6e**^[67], **10a,b**^[56], **13a-c**^[64], **17**^[64], **20**^[36] und **22**^[36] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

1. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-di(1-methylethyl)silan (3b)*

Zu einer Suspension von 4.00 g (20.0 mmol) Na[Fe(CO)₂Cp] (**1**) in 60 ml Cyclohexan gibt man 6.00 g (39.8 mmol) (*i*-Pr)₂Si(H)Cl (**2b**) und rührt das Reaktionsgemisch 6 d bei 55 °C unter Lichtausschluß. Nach Abtrennen von Unlöslichem durch Filtration und Entfernen von Flüchtigem i. Vak. wird der ölige Rückstand mehrmals mit je 3 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und verbleibendes **3b** i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 2.98 g (51 %). - Rotbraunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.44 [t, ³J_{(HSiCH)} = 2.9 Hz, 1 H, HSi], 4.13 (s, 5 H, H₅C₅), 1.38-1.33 [m, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.26 [d, ³J_{(HCCH)} = 6.5 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 1.16 ppm [d, ³J_{(HCCH)} = 6.6 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.48 (s, CO), 82.64 (s, C₅H₅), 21.42 [s, CH(CH₃)₂], 21.32 [s, (CH₃)₂CH], 18.75 ppm [s, (CH₃)₂CH]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 50.85 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (SiH) = 2079 (s) cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (vs), 1948 (vs) cm⁻¹. - C₁₃H₂₀FeO₂Si (292.23) Ber.: C 53.43 H 6.90, Gef.: C 53.59 H 7.12.}}}

 2. *Chloro-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-[di(1-methylethyl)]silan (4b)*

2.98 g (10.2 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂H (**3b**) in 10 ml CCl₄ werden 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Flüchtigem i. Vak. wird der ölige Rückstand dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und verbleibendes **4b** i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 3.17 g (95 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.29 (s, 5 H, H₅C₅), 1.36-1.29 [m, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.16 [d, ³J_{(HCCH)} = 6.8 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 1.04 ppm [d, ³J_{(HCCH)} = 7.1 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.48 (s, CO), 82.64 (s, C₅H₅), 21.42 [s, CH(CH₃)₂], 21.32 [s, (CH₃)₂CH], 18.75 ppm [s, (CH₃)₂CH]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 103.65 ppm (s). - IR (THF): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2008 (vs), 1956 (vs) cm⁻¹. - C₁₃H₁₉ClFeO₂Si (326.68) Ber.: C 47.80 H 5.86, Gef.: C 47.52 H 5.41.}}

3. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-di(1-methylethyl)silanol (5b)*

Eine Lösung von 3.17 g (9.70 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{Cl}$ (**4b**) in 20 ml THF wird mit 3 ml (167 mmol) H_2O und 1.5 g (14.8 mmol) NEt_3 versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter kräftigem Rühren 7 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Trocknen der organischen Phase über Na_2CO_3 wird das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 3 ml Et_2O aufgenommen, mit 12 ml *n*-Pentan versetzt, **5b** bei -78 °C kristallisiert, abgetrennt und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 1.64 g (55 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.19$ (s, 5 H, H_5C_5), 2.23 (s, 1 H, HO), 1.48 [sept, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.5$ Hz, 2 H, $\underline{\text{H}}\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.17 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.5$ Hz, 6 H, ($\underline{\text{H}}_3\text{C})_2\text{CH}$], 1.13 ppm [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.5$ Hz, 6 H, ($\underline{\text{H}}_3\text{C})_2\text{CH}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 215.79$ (s, CO), 82.62 (s, C_5H_5), 23.42 [s, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$], 19.47 [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2\text{CH}$], 19.10 ppm [s, ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2\text{CH}$]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 76.36$ ppm (s). - IR (Et_2O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1995 (vs), 1939 (vs) cm^{-1} . - $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{FeO}_3\text{Si}$ (308.23) Ber.: C 50.66 H 6.54, Gef.: C 51.23 H 7.14.

 4. *Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]dimethylsiloxy}dimethylalan} (7a)*

Eine Lösung von 130 mg (0.52 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OH}$ (**5a**) in 30 ml *n*-Pentan wird bei -78 °C mit 0.30 ml (0.60 mmol) einer 2M Lösung von Me_3Al (**6a**) in *n*-Hexan versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, wobei **7a** teilweise aus der Lösung ausfällt. Restliches, in Lösung verbleibendes **7a**, wird bei -78 °C ausgefroren, dreimal mit je 4 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 115 mg (72 %). - Braunes Pulver. - Schmp. (DTA): 80 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.19$ (s, 5 H, H_5C_5), 0.79 (s, 6 H, H_3CSi), -0.22 ppm (s, 6 H, H_3CAI). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 215.00$ (s, CO), 84.02 (s, C_5H_5), 12.00 (s, CH_3Si), -5.96 ppm (s, CH_3Al). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 70.51$ ppm (s). - IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1991 (vs), 1933 (vs) cm^{-1} . - $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AlFeO}_3\text{Si}$ (308.17) Ber.: C 42.87 H 5.56, Gef.: C 40.39 H 5.04.

5. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)siloxy} dimethylalan} (**7b**)

Analog 4. aus 147 mg (0.48 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**), gelöst in 10 ml *n*-Pentan und 0.24 ml (0.49 mmol) einer 2M Lösung von Me₃Al in *n*-Hexan (**6a**). - Ausb.: 128 mg (73 %). - Hellbraunes Pulver. - Schmp. (DTA): 96 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.42 (s, 5 H, H₅C₅), 1.89 [sept, ³J_(HCCH) = 7.3 Hz, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.26 [d, ³J_(HCCH) = 7.3 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 1.25 [d, ³J_(HCCH) = 7.3 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], -0.08 ppm (s, 6 H, H₃CAI). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 216.09 (s, CO), 83.50 (s, C₅H₅), 24.52 [s, CH(CH₃)₂], 20.71 [s, (CH₃)₂CH], 19.34 [s, (CH₃)₂CH], -3.60 ppm (s, CH₃Al). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 83.98 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1993 (vs), 1939 (vs) cm⁻¹. - C₁₅H₂₅AlFeO₃Si (728.56) Ber.: C 49.46 H 6.92, Gef.: C 47.24 H 6.40.

6. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]diphenylsiloxy} dimethylalan} (**7c**)

Eine Lösung von 139 mg (0.37 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh₂OH (**5c**) in 20 ml Toluol wird bei -78 °C mit 0.20 ml (0.40 mmol) einer 2M Lösung von Me₃Al (**6a**) in *n*-Hexan versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt es dann 3 h bei 60 °C. Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 1 ml fällt man **7c** durch Zugabe von 5 ml *n*-Pentan aus und vervollständigt die Fällung durch Ausfrieren bei -78 °C. **7c** wird noch dreimal mit je 4 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 144 mg (90 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 74 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.85 (d, ³J_(HCCH) = 6.8 Hz, 4 H, *o*-H), 7.30-7.18 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.97 (s, 5 H, H₅C₅), -0.49 ppm (s, 6 H, H₃CAI). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.19 (s, CO), 143.51 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 135.16 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.45 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.84 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.98 (s, C₅H₅), -5.57 ppm (s, CH₃Al). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 59.01 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (vs), 1944 (vs) cm⁻¹. - C₂₁H₂₁AlFeO₃Si (432.31) Ber.: C 58.34 H 4.90, Gef.: C 55.80 H 4.75.

7. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)siloxy}
di(2-methylpropyl)alan} (**7d**)

Analog 4. aus 145 mg (0.47 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**) in 25 ml *n*-Pentan und 99 mg (*i*-Bu)₃Al (**6b**) in 0.3 ml *n*-Hexan. - Ausb.: 112 mg (53 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.57 (s, 5 H, H₅C₅), 2.29-2.21 [m, 2 H, HC(CH₃)₂CH₂Al], 1.87 [sept, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, HC(CH₃)₂Si], 1.36 [d, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 6 H, (H₃C)₂CHSi], 1.34 [d, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 6 H, (H₃C)₂CHSi], 1.26 [d, ³J_(HCCH) = 6.5 Hz, 12 H, (H₃C)₂(CH)CH₂Al], 0.51 ppm [d, ³J_(HCCH) = 6.4 Hz, 4 H, H₂C(CH)(CH₃)₂]. - C₂₁H₃₇AlFeO₃Si (448.44).

8. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)siloxy}
dimethylgallan} (**8a**)

Analog 4. aus 163 mg (0.53 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**) und 104 mg (0.55 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**). - Ausb.: 186 mg (86 %). - Beiges Pulver. - Schmp. (DTA): 94 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.36 (s, 5 H, H₅C₅), 1.68 [sept, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.24 [d, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 1.24 [d, ³J_(HCCH) = 7.1 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 0.37 ppm (s, 6 H, H₃CGa). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 216.72 (s, CO), 83.13 (s, C₅H₅), 24.77 [s, CH(CH₃)₂], 20.49 [s, (CH₃)₂CH], 19.57 [s, (CH₃)₂CH], 0.55 ppm (s, CH₃Ga). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 78.92 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1994 (vs), 1938 (vs) cm⁻¹. - C₁₅H₂₅FeGaO₃Si (Ber.: 407.01, Gef.: 842.51) Ber.: C 44.26 H 6.19, Gef.: C 43.98 H 6.01.

9. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]diphenylsiloxy}
dimethylgallan} (**8b**)

Eine Suspension von 180 mg (0.48 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh₂OH (**5c**) in 20 ml *n*-Pentan wird bei -78 °C mit 94 mg (0.50 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**) versetzt. Man läßt

das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 25 °C erwärmen und rührt es dann ca. 2 h bei dieser Temperatur weiter, wobei **8b** direkt aus der Reaktionslösung ausfällt. Die Fällung vervollständigt man durch Abkühlen auf -78 °C. **8b** wird noch dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 166 mg (73 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 144 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.80 (d, ³J_(HCCH) = 6.8 Hz, 4 H, *o*-H), 7.30-7.18 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.95 (s, 5 H, H₅C₅), -0.05 ppm (s, 6 H, H₃CGa). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.79 (s, CO), 145.09 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 134.85 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.06 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.83 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.76 (s, C₅H₅), -1.36 ppm (s, CH₃Ga). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 54.86 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (vs), 1945 (vs) cm⁻¹. - C₂₁H₂₁FeGaO₃Si (475.05) Ber.: C 53.10 H 4.46, Gef.: C 52.72 H 4.29.

10. (*R,R/S,S*)-(*R,S*)-Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](methyl)(phenyl)siloxy}dimethylgallan} (**8c**)

Analog 4. aus 132 mg (0.42 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(Me)(Ph)OH (**5d**) in 25 ml *n*-Pentan und 85 mg (0.45 mmol) Me₃Ga-Et₂O (**6c**). - Ausb.: 142 mg (82 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 92 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃CGa-Signale: 50 : 50. δ = 7.74-7.70 (m, 4 H, *o*-H), 7.23-7.11 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.89 / 3.88 (s, 10 H, H₅C₅), 0.98 / 0.97 (s, 6 H, H₃CSi), 0.36 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), 0.18 (s, 6 H, H₃CGa, *lk*), 0.01 ppm (s, 3 H, H₃CGa, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 216.12 / 215.64 (s, CO), 146.75 / 146.62 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 133.28 / 133.20 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 128.94 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.83 / 127.79 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.28 (s, C₅H₅), 10.80 / 10.78 (s, CH₃Si), -0.66 (s, CH₃Ga, *ul*), -1.07 (s, CH₃Ga, *lk*), -1.49 ppm (CH₃Ga, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 59.32 / 59.22 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1992 (vs), 1934 (vs) cm⁻¹. - C₁₆H₁₉FeGaO₃Si (412.98) Ber.: C 46.53 H 4.64, Gef.: C 46.37 H 4.78.

11. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)siloxy} dimethylindan} (**9a**)

Analog 4. aus 211 mg (0.68 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**) in 20 ml *n*-Pentan und 164 mg (0.70 mmol) Me₃In·Et₂O (**6d**). - Ausb.: 249 mg (81 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 109 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.30 (s, 5 H, H₅C₅), 1.50 [sept, ³J_(HCCH) = 7.4 Hz, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.24 [d, ³J_(HCCH) = 7.4 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 1.21 [d, ³J_(HCCH) = 7.4 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 0.47 ppm (s, 6 H, H₃CIn). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.26 (s, CO), 82.73 (s, C₅H₅), 25.35 [s, CH(CH₃)₂], 20.19 [s, (CH₃)₂CH], 19.68 [s, (CH₃)₂CH], -0.57 ppm (s, CH₃In). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 74.09 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1993 (vs), 1935 (vs) cm⁻¹. - C₁₅H₂₅FeInO₃Si (Ber.: 452.11, Gef.: 868.05) Ber.: C 39.85 H 5.57, Gef.: C 39.80 H 5.39.

12. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]diphenylsiloxy} dimethylindan} (**9b**)

Analog 4. aus 216 mg (0.57 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh₂OH (**5c**) in 20 ml *n*-Pentan und 140 mg (0.60 mmol) Me₃In·Et₂O (**6c**). - Ausb.: 270 mg (91 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 156 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.79 [d, ³J_(HCCH) = 7.2 Hz, 4 H, *o*-H], 7.31-7.17 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.96 (s, 5 H, H₅C₅), 0.00 ppm (s, 6 H, H₃CIn). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 216.25 (s, CO), 146.32 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 134.46 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.27 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 129.02 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.51 (s, C₅H₅), -1.76 ppm (s, CH₃In). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 50.44 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (vs), 1945 (vs) cm⁻¹. - C₂₁H₂₁FeInO₃Si (520.15) Ber.: C 48.49 H 4.07, Gef.: C 48.65 H 3.96.

13. *(R,R/S,S)-(R,S)-Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](methyl)(4-methylphenyl)siloxy}dimethylindan}* (**9c**)

Analog 4. aus 186 mg (0.57 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(Me)(*p*-Tol)OH (**5e**) und 140 mg (0.60 mmol) Me₃InEt₂O (**6c**). - Ausb.: 205 mg (76 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 74 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃CIn-Signale: 50 : 50. δ = 7.67 / 7.66 [d, ³J_(HCCH) = 7.2 Hz, 4 H, *o*-H], 7.04 / 7.03 [d, ³J_(HCCH) = 7.2 Hz, 4 H, *m*-H], 3.89 / 3.88 (s, 10 H, H₅C₅), 2.07 / 2.06 (s, 6 H, H₃C-Ar), 0.95 / 0.94 (s, 6 H, H₃CSi), 0.52 (s, 3 H, H₃CIn, *ul*), 0.29 (s, 6 H, H₃CIn, *lk*), 0.07 ppm (s, 3 H, H₃CIn, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.37 / 217.36 (s, CO), 215.99 / 215.98 (s, CO), 144.72 / 144.53 (s, *i*-C, *p*-Tol), 138.55 (s, *p*-C, *p*-Tol), 133.08 / 132.99 (s, *o*-C, *p*-Tol), 128.90 / 128.87 (s, *m*-C, *p*-Tol), 21.38 (s, CH₃-Ar), 10.98 / 10.93 (s, CH₃Si), -0.69 (s, CH₃In, *ul*), -1.19 (s, CH₃In, *lk*), -1.69 ppm (CH₃In, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 54.73 / 54.67 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1992 (vs), 1933 (vs) cm⁻¹. - C₁₇H₂₁FeInO₃Si (472.11) Ber.: C 43.25 H 4.48, Gef.: C 43.51 H 4.62.

14. *Bis{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]dimethylsiloxy}dimethylgallan}* (**11a**)

Eine Lösung von 151 mg (0.31 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂OH (**10a**) in 20 ml *n*-Pentan wird bei -78 °C mit 59 mg (0.31 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und danach noch 1 h rühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 5 ml eingeeengt, wobei **11a** teilweise aus der Lösung ausfällt. Restliches, in Lösung verbleibendes **11a**, wird bei -78 °C ausgefroren, abgetrennt, dreimal mit je 4 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 156 mg (86 %). - Gelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 61 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.68-7.54 (m, 6 H, Ar-H), 7.01-6.97 (m, 9 H, Ar-H), 4.33 (bs, 5 H, H₅C₅), 0.75 / 0.74 / 0.22 / 0.21 (s, 6 H, H₃CSi), 0.44 / 0.40 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), 0.42 ppm (s, 3 H, H₃CGa, *l*). - ³¹P{¹H}-

NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 78.45 / 78.42 ppm (s). - **IR** (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1915 (vs) cm⁻¹. - C₂₈H₃₂FeGaO₂PSi (585.19) Ber.: C 57.47 H 5.51, Gef.: C 58.61 H 6.52.

15. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]dimethylsiloxy}dimethylindan} (**11b**)

Analog 14. aus 171 mg (0.35 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂OH (**10a**) in 35 ml *n*-Pentan und 94 mg (0.40 mmol) Me₃In·Et₂O (**6e**). - Ausb.: 143 mg (65 %). - Gelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 73 °C (Zers.). - **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.70-7.52 (m, 6 H, Ar-H), 7.05-6.92 (m, 9 H, Ar-H), 4.32-4.31 (bs, 5 H, H₅C₅), 0.68 / 0.66 / 0.16 / 0.15 (s, 6 H, H₃CSi), 0.46 / 0.40 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), 0.43 ppm (s, 3 H, H₃CGa, *l*). - **³¹P{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 79.23 / 79.19 ppm (s). - **IR** (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1914 (vs) cm⁻¹. - C₂₈H₃₂FeInO₂PSi (630.29) Ber.: C 53.36 H 5.12, Gef.: C 54.21 H 5.71.

16. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](methyl)(phenyl)siloxy}dimethylalan} (**12a**)

Analog 14. aus 153 mg (0.28 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)OH (**10b**), gelöst in 20 ml *n*-Pentan und 0.15 ml (0.30 mmol) einer 2M Lösung von Me₃Al (**6a**) in *n*-Hexan. - Ausb.: 130 mg (77 %). - Gelber, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA): 58 °C (Zers.). - **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.64-6.85 (m, 20 H, H₅C₆), 4.59-4.24 (d, 5 H, H₅C₅), 0.99 / 0.96 / 0.94 / 0.93 / 0.52 / 0.51 / 0.47 / 0.46 (s, 3 H, H₃CSi), 0.13 / 0.03 / -0.04 / -0.17 / -0.23 / -0.29 / -0.34 / -0.42 / -0.61 / -0.72 ppm (s, 6 H, H₃CAI). - **³¹P{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 74.52 / 74.46 / 74.38 / 74.34 / 74.22 / 74.20 / 74.14 / 73.88 ppm (s) - **IR** (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1921 (vs) cm⁻¹. - C₃₃H₃₄AlFeO₂PSi (604.52) Ber.: C 65.57 H 5.67, Gef.: C 64.48 H 5.03.

17. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](methyl)(phenyl)siloxy}dimethylgallan} (**12b**)

Analog 14. aus 175 mg (0.32 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)OH (**10b**), gelöst in 25 ml *n*-Pentan und 66 mg (0.35 mmol) Me₃GaEt₂O (**6c**). - Ausb.: 172 mg (83 %). - Gelber, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA): 62 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.84-6.82 (m, 20 H, C₆H₅), [4.43 (d, ³J_(PFeCH) = 1.3 Hz) / 4.41 (d, ³J_(PFeCH) = 1.6 Hz) / 4.40 (d, ³J_(PFeCH) = 1.8 Hz) / 4.37 (d, ³J_(PFeCH) = 1.4 Hz) / 4.27 (d, ³J_(PFeCH) = 1.3 Hz), 5 H, H₅C₅], 0.82 / 0.79 / 0.60 / 0.58 / 0.57 / 0.52 / 0.49 / 0.48 (s, 3 H, H₃CSi), 0.26 / 0.23 / 0.20 / 0.16 / 0.09 / 0.03 / -0.14 / -0.17 / -0.24 / -0.25 ppm (s, 6 H, H₃CGa). - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 75.50 / 75.42 / 75.23 / 75.21 / 75.14 / 75.06 / 75.01 / 74.91 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1921 (vs) cm⁻¹. - C₃₃H₃₄FeGaO₂PSi (647.26) Ber.: C 61.24 H 5.29, Gef.: C 62.31 H 5.75.

18. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio](methyl)(phenyl)siloxy}dimethylindan} (**12c**)

Analog 16. aus 154 mg (0.28 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)OH (**10b**), gelöst in 25 ml *n*-Pentan und 70 mg (0.30 mmol) Me₃InEt₂O (**6c**). - Ausb.: 134 mg (69 %). - Gelber, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA): 88 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.44-6.85 (m, 20 H, C₆H₅), [4.45 (d, ³J_(PFeCH) = 1.3 Hz) / 4.43 (d, ³J_(PFeCH) = 1.5 Hz) / 4.41 (d, ³J_(PFeCH) = 1.1 Hz) / 4.39 (d, ³J_(PFeCH) = 1.3 Hz) / 4.32 (d, ³J_(PFeCH) = 1.3 Hz) / 4.30 (d, ³J_(PFeCH) = 1.1 Hz) / 4.25 (d, ³J_(PFeCH) = 1.1 Hz) / 4.23 (d, ³J_(PFeCH) = 1.1 Hz), 5 H, H₅C₅], 0.78 / 0.61 / 0.51 / 0.50 / 0.46 / 0.40 / 0.39 / 0.31 (s, 3 H, H₃CSi), 0.29 / 0.22 / 0.15 / 0.15 / 0.04 / -0.05 / -0.01 / -0.18 ppm (s, 6 H, H₃CIIn). - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 76.47 / 76.30 / 76.24 / 76.13 / 75.94 / 75.88 / 75.84 / 75.63 ppm (s). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 58.87 (d, ²J_(PFeSi) = 31.7 Hz) / 58.67 (d, ²J_(PFeSi) = 31.4 Hz) / 58.48 ppm (d, ²J_(PFeSi) = 31.0 Hz). - C₃₃H₃₄FeInO₂PSi (692.36) Ber.: C 57.25 H 4.95, Gef.: C 57.43 H 5.36.

19. *(R,R/S,S)-(R,S)-Bis*{*[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio](hydroxy)(methyl)siloxy}**dimethylgallan*} (**14a**)

Eine Suspension von 187 mg (0.74 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe(OH)₂ (**13a**) in 15 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei -78 °C mit 140 mg (0.74 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h weitergerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Flüchtiges wird daraufhin i. Vak. entfernt und zurückbleibendes **14a** dreimal mit je 7 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 235 mg (90 %). - Hellbeiges Kristallpulver. - Schmp. (DTA): 51 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃CGa-Signale: 50:50. δ = 4.20 (s, 10 H, H₅C₅), 2.07 (s, 2 H, HO), 0.68 (s, 6 H, H₃CSi), 0.29 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), 0.28 (s, 6 H, H₃Cl_{in}, *lk*), 0.27 ppm (s, 3 H, H₃Cl_{in}, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 214.55 / 214.30 (s, CO), 83.79 (s, C₅H₅), 12.80 / 12.78 (s, CH₃Si), - 2.56 (s, CH₃Ga, *ul*), -2.88 (s, CH₃Ga, *lk*), -3.15 ppm (s, CH₃Ga, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 50.26 / 50.24 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1995 (vs), 1940 (vs) cm⁻¹. - C₁₀H₁₅FeInO₄Si (352.88) Ber.: C 34.04 H 4.28, Gef.: C 33.29 H 3.64.

20. *(R,R/S,S)-(R,S)-Bis*{*[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio](hydroxy)(phenyl)siloxy}**dimethylgallan*} (**14b**)

Analog 21. aus 205 mg (0.65 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh(OH)₂ (**13b**) in 25 ml *n*-Pentan und 123 mg (0.65 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**) nach 2 h. - Ausb.: 229 mg (85 %). - Hellbeiges Pulver. - Schmp. (DTA): 88 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃CGa-Signale: 50:50. δ = 7.83 / 7.83 [d, ³J_(HCCH) = 6.0 Hz, 4 H, *o*-H], 7.26-7.10 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.99 (s, 10 H, H₅C₅), 2.47 (s, 2 H, OH), 0.37 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), 0.23 (s, 6 H, H₃Cl_{in}, *lk*), 0.09 ppm (s, 3 H, H₃Cl_{in}, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.16 / 215.11 / 215.09 (s, CO), 145.86 / 145.84 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 132.90 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.15 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.91 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.21 (s, C₅H₅), -1.14 (s, CH₃Ga,

ul), -1.48 (s, CH₃Ga, *lk*), -1.81 ppm (CH₃Ga, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 37.49 / 37.47 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1997 (vs), 1940 (vs) cm⁻¹. - C₁₅H₁₇FeGaO₄Si (414.95) Ber.: C 43.42 H 4.13, Gef.: C 44.59 H 4.29.

21. (R,R/S,S)-(R,S)-Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](hydroxy)(methyl)(siloxy)}dimethylindan} (**14c**)

Analog 21. aus 146 mg (0.57 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe(OH)₂ (**13a**) in 10 ml *n*-Pentan und 134 mg (0.57 mmol) Me₃InEt₂O (**6e**). - Ausb.: 154 mg (68 %). - Hellbeiges Kristallpulver. - Schmp. (DTA): 88 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.17 (s, br, 10 H, H₅C₅), 1.99 (s, 2 H, OH), 0.63 (s, 6 H, H₃CSi), 0.35 ppm (s, br, 12 H, H₃ClIn). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.98 / 215.95 / 215.45 (s, CO), 83.60 (s, C₅H₅), 13.43 / 13.38 (s, CH₃Si), -2.19 (s, CH₃In, *ul*), -2.99 (s, CH₃In, *lk*), -3.68 ppm (s, CH₃In, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.85 MHz): δ = 45.05 / 44.98 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1995 (vs), 1940 (vs) cm⁻¹. - C₁₀H₁₅FeInO₄Si (397.98) Ber.: C 30.18 H 3.80, Gef.: C 29.12 H 3.78.

22. (R,R/S,S)-(R,S)-Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](hydroxy)(phenyl)siloxy}dimethylindan} (**14d**)

Analog 21. aus 224 mg (0.71 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh(OH)₂ (**13b**) in 30 ml *n*-Pentan und 166 mg (0.71 mmol) Me₃InEt₂O (**6e**). - Ausb.: 248 mg (76 %). - Hellbeiges Pulver. - Schmp. (DTA): 82 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃ClIn-Signale: 50:50. δ = 7.81 (d, ³J_{(HCCH)} = 6.8 Hz, 4 H, *o*-H), 7.27-7.15 (m, 6 H, *m/p*-H), 3.97 (s, 10 H, H₅C₅), 2.39 (s, 2 H, OH), 0.41 (s, 3 H, H₃ClIn, *ul*), 0.30 (s, 6 H, H₃ClIn, *lk*), 0.20 ppm (s, 3 H, H₃ClIn, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.76 / 215.74 / 215.67 / 215.64 (s, CO), 146.92 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 132.56 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.01 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.85 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.06 (s, C₅H₅), -1.36 (s, CH₃In, *ul*), -1.83 (s, CH₃In, *lk*), -2.30 ppm (CH₃In, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ =}

33.61 / 33.54 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1998 (vs), 1940 (vs) cm⁻¹. - C₁₅H₁₇FeInO₄Si (460.05) Ber.: C 39.16 H 3.72, Gef.: C 40.01 H 3.63.

23. (R,R/S,S)-(R,S)-Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio](hydroxy) (4-methylphenyl)siloxy} dimethylindan} (**14e**)

Eine Lösung von 196 mg (0.59 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(*p*-Tol)(OH)₂ (**13c**) in 15 ml Aceton wird bei -78 °C unter Rühren mit 139 mg (0.59 mmol) Me₃InEt₂O (**6e**) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt alles Flüchtige i. Vak. Der zurückbleibende, beige Feststoff wird in ca. 2 ml Benzol gelöst, mit 10 ml *n*-Pentan versetzt, **14e** bei -78 °C ausgefroren, abgetrennt und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 129 mg (46 %). - Beiges Pulver. - Schmp. (DTA): 96 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): Diastereomerenverhältnis bestimmt aus der Integration der H₃CIn-Signale: 50:50. δ = 7.76-7.74 (m, 4 H, *o*-H), 7.10 - 7.07 (m, 4 H, *m*-H), 4.01 (s, 10 H, H₅C₅), 2.41 (s, 2 H, OH), 2.10 (s, 6 H, H₃C-C₆H₄), 0.43 (s, 3 H, H₃CIn, *ul*), 0.33 (s, 6 H, H₃CIn, *lk*), 0.22 ppm (s, 3 H, H₃CIn, *ul*). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.88 / 215.74 / 215.73 (s, CO), 143.70 (s, *i*-C, *p*-Tol), 138.51 (s, *p*-C, *p*-Tol), 132.75 (s, *o*-C, *p*-Tol), 128.85 (s, *m*-C, *p*-Tol), 84.11 (s, C₅H₅), 21.41 (s, CH₃-Ar), -1.31 (s, CH₃In, *ul*), -1.77 (s, CH₃In, *lk*), -2.22 ppm (CH₃In, *ul*). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 33.73 / 33.66 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1992 (vs), 1936 (vs) cm⁻¹. - C₁₆H₁₉FeInO₄Si (474.08) Ber.: C 40.54 H 4.04, Gef.: C 41.57 H 4.15.

24. Umsetzung von Cp(OC)₂Fe-SiPh(OH)₂ (**13b**) mit Me₃Al (**6a**)

Eine Suspension von 197 mg (0.62 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiPh(OH)₂ (**13b**) in 20 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei -78 °C mit 0.31 ml (0.62 mmol) einer 2M Lösung von Me₃Al in *n*-Hexan (**6a**) vereinigt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 0.5 h weitergerührt, bis keine Gasentwicklung mehr erkennbar ist. Alles Flüchtige wird i. Vak. entfernt und der zurückbleibende, hellbeige Feststoff nach dreimaligem Waschen mit je 7 ml *n*-Pentan bei -78 °C i. Vak.

getrocknet. Beim Lösen in C_6D_6 zersetzt sich der isolierte Feststoff jedoch sichtbar unter Gasentwicklung und kann 1H -NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden.

25. Umsetzung von $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ (**13a**) mit Me_3Al (**6a**)

Analog 26. aus 163 mg (0.64 mmol) $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ (**13a**) in 10 ml *n*-Pentan und 0.32 ml (0.64 mmol) einer 2M Lösung von Me_3Al in *n*-Hexan (**6a**). Der isolierte Feststoff zersetzt sich unter Gasentwicklung beim Lösen in C_6D_6 .

26. Umsetzung von $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ (**13a**) mit 2 Äquivalenten $Me_3E\cdot Et_2O$
[$E = Ga$ (**6c**), $E = In$ (**6e**)]

a) Eine Suspension von 181 mg (0.71 mmol) / 173 mg (0.68 mmol) $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ (**13a**) in 20 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei $-78\text{ }^\circ C$ mit 268 mg (1.42 mmol) $Me_3Ga\cdot Et_2O$ (**6c**) / 318 mg (1.36 mmol) $Me_3In\cdot Et_2O$ (**6e**) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt. Alles Flüchtige wird i. Vak. entfernt und der zurückbleibende, hellbeige Feststoff nach dreimaligem Waschen mit je 7 ml *n*-Pentan bei $-78\text{ }^\circ C$ i. Vak. getrocknet. Eine 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt, daß es sich bei den isolierten Feststoffen um $Cp(OC)_2Fe-Si(Me)(OH)OInMe_2$ (**14a**) bzw. $Cp(OC)_2Fe-Si(Me)(OH)-OGaMe_2$ (**14c**) handelt.

b) Analog 26a. aus 121 mg (0.48 mmol)/113 mg (0.44 mmol) $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ (**13a**) in 10 ml Et_2O und 181 mg (0.96 mmol) $Me_3Ga\cdot Et_2O$ (**6c**) / 206 mg (0.88 mmol) $Me_3In\cdot Et_2O$ (**6e**) nach einer Reaktionszeit von 5 h. 1H -NMR-spektroskopisch können nur Zersetzungsprodukte identifiziert werden.

27. *3-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,5,5-tetramethyl-3-phenyl-trisiloxan (15) und ClGaMe₂NEt₃ (16)*

Eine Lösung von 85 mg (0.20 mmol) [Cp(OC)₂Fe-Si(Ph)(OH)OGaMe₂]₂ (**14b**) in 6 ml Et₂O wird unter Rühren mit 100 mg (1.06 mmol) Me₂Si(H)Cl (**2a**) und 0.2 g (1.98 mmol) NEt₃ versetzt. Der Niederschlag von [HNEt₃][Cl] wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. von Flüchtigem befreit. Man erhält ein dunkelgelbes Öl, welches laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchung aus **15** und **16** besteht, sich aber aufgrund gleicher Lösungseigenschaften nicht weiter auftrennen läßt.

15: ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.82 (d, ³J_(HCCH) = 6.6 Hz, 2 H, o-H), 7.30 - 7.17 (m, 3 H, m/p-H), 5.16 [sept, ³J_(HCSiH) = 2.5 Hz, 2 H, HSi], 4.09 (s, 5 H, H₅C₅), 0.30 ppm (pseudo-t, ³J_(HCSiH) = 2.5 Hz, 12 H, H₃CSi). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₁]-Chloroform, 75.45 MHz): δ = 214.06 (s, CO), 145.27 (s, i-C, C₆H₅Si), 131.48 (s, o-C, C₆H₅Si), 128.16 (s, p-C, C₆H₅Si), 127.34 (s, m-C, C₆H₅Si), 83.62 (s, C₅H₅), 0.73 ppm (CH₃Si). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 17.94 (s, Si-Fe), -7.57 ppm (s, SiMe₂H).

16: ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 2.26 (q, ³J_(HCCH) = 6.9 Hz, 6 H, H₂CCH₃), 0.66 (s, br, 9 H, H₃CCH₂), 0.27 ppm (s, 6 H, H₃CGa). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₁]-Chloroform, 75.45 MHz): δ = 47.17 (s, CH₂CH₃), 9.31 (s, CH₃CH₂), 0.40 ppm (s, CH₃Ga).

28. *Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]dihydroxysiloxy}dimethylgallan} (**18a**)*

Eine Suspension von 195 mg (0.76 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(OH)₃ (**17**) in 10 ml Et₂O wird bei -78 °C unter Rühren mit 144 mg (0.76 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**) versetzt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur und läßt 20 min. rühren, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Daraufhin wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, zurückbleibendes **18a** dreimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 224 mg (83 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. -

Schmp. (DTA): 85 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300.4 MHz): $\delta = 4.90$ (s, 5 H, H_5C_5), 4.01 (s, 2 H, OH), -0.19 ppm (s, 6 H, H_3CGa). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 215.80$ (s, CO), 84.85 (s, C_5H_5), -3.09 ppm (s, CH_3Ga). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 4.37$ ppm (s). - IR (Et_2O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (vs), 1950 (vs) cm^{-1} . - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FeGaO}_5\text{Si}$ (354.85) Ber.: C 30.46 H 3.69, Gef.: C 30.18 H 3.56.

29. *Bis*{*[dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*ferrio*]*dihydroxysiloxy*} *dimethylindan*}
(18b)

Analog 30. aus 210 mg (0.82 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) in 10 ml Et_2O und 192 mg (0.82 mmol) $\text{Me}_3\text{In}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (**6e**). - Ausb.: 233 mg (71 %). - Hellbeiges, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 65 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300.4 MHz): $\delta = 4.87$ (s, 5 H, H_5C_5), 4.00 (s, 2 H, OH), -0.14 ppm (s, 6 H, H_3CIn). - IR (Et_2O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2006 (vs), 1950 (vs) cm^{-1} . - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{FeInO}_5\text{Si}$ (399.95) Ber.: C 27.03 H 3.28, Gef.: C 26.42 H 3.03.

30. *Umsetzung von* $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) *mit* Me_3Al (**6a**)

Analog 30. aus 159 mg (0.62 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) in 10 ml Et_2O und 0.31 ml (0.62 mmol) einer 2M Lösung von Me_3Al in *n*-Hexan (**6a**). Der isolierte Feststoff zersetzt sich unter Gasentwicklung beim Lösen in C_6D_6 , CD_3CN und CDCl_3 .

31. *[Cp*(OC) $_2$ Fe-Si(OGaMe $_2$)(OGaMeO) $_2$ (**19**)

Eine Suspension von 140 mg (0.55 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) in 20 ml *n*-Hexan wird bei -78 °C unter Rühren mit 208 mg (1.10 mmol) $\text{Me}_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (**6a**) und 79 mg (1.10 mmol) THF versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluß bei 68 °C.

Daraufhin wird Flüchtigtes i. Vak. entfernt, zurückbleibendes **19** dreimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 183 mg (76 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 112 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.26 (s, 5 H, H₅C₅), 0.32 [s, 6 H, (H₃C)₂GaO], 0.24 ppm [s, 3 H, (H₃C)GaO]. - C₂₀H₂₈Fe₂Ga₄O₁₀Si₂ (875.18) Ber.: C 27.45 H 3.22, Gef.: C 26.86 H 3.22.

Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit in Lösung konnte kein Heterokern-NMR-spektroskopischer Nachweis geführt werden.

32. *Umsetzungen von Cp(OC)₂-FeSi(OH)₃ (17) mit Me₃E Et₂O [E = Ga (6c), In (6e)]*

Analog 33. aus 143 mg (0.56 mmol) / 157 mg (0.61 mmol) / 113 mg (0.44 mmol) / 107 mg (0.42 mmol) / 167 mg (0.64 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si(OH)₃ (**17**) in 10 ml Toluol / 15 ml THF / 20 ml Cyclohexan / 15 ml Cyclohexan:THF (5:1) / 15 ml Toluol und 212 mg (1.12 mmol) / 231 mg (1.22 mmol) / 83 mg (0.44 mmol) Me₃GaEt₂O (**6c**) / 197 mg (0.84 mmol) / 150 mg (0.64 mmol) Me₃InEt₂O (**6e**) nach 2 h bei 50 °C / 1 h bei Raumtemperatur / 3 h bei 55 °C / 3 h bei 50 °C / 2 h bei 55 °C. Es werden jeweils Feststoffe von bislang unbekannter Struktur und Zusammensetzung isoliert.

33. *Umsetzung von Cp(OC)₂FeCH₂SiMe₂OH (20) mit AlMe₃ (6a)*

Eine Lösung von 135 mg (0.51 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**20**) in 25 ml *n*-Pentan wird bei -78 °C mit 0.26 ml (0.52 mmol) einer 2M Lösung von Me₃Al (**6a**) in *n*-Hexan versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 25 °C erwärmen, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung langsam schwarz verfärbt. Nach Entfernen von allem Flüchtigem i. Vak. erhält man ein dunkles Öl, welches laut ¹H-NMR-spektroskopischem Befund aus mehreren Cp-haltigen Verbindungen unbekannter Struktur und Zusammensetzung besteht.

34. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}dimethyl-siloxy}
diisobutylalan (**21a**)

Eine Lösung von 164 mg (0.62 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**20**) in 30 ml *n*-Pentan wird bei -78 °C mit 123 mg (0.62 mmol) (*i*-Bu)₃Al (**6b**) in 0.4 ml *n*-Hexan versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, wobei **21a** teilweise aus der Lösung ausfällt. Restliches, in Lösung verbleibendes **21a**, wird bei -78 °C ausgefroren, abgetrennt, dreimal mit je 4 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 142 mg (56 %). - Gelb-grünes Pulver. - Schmp. (DTA): 78 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.03 (s, 5 H, C₅H₅), 2.25 [non, ³J_(HCCH) = 6.4 Hz, 2 H, (CH₃)₂CH], 1.31 [d, ³J_(HCCH) = 6.4 Hz, 12 H, (CH₃)₂CH], 0.53 (s, 6 H, CH₃Si), 0.46 [d, ³J_(HCCH) = 6.4 Hz, CHCH₂Al], -0.02 ppm (s, 2 H, H₂CFe). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.40 (s, CO), 84.97 (s, C₅H₅), 29.04 [s, (CH₃)₂CH], 26.29 [s, (CH₃)₂CH], 25.33 (s, b, CHCH₂Al), 3.31 (s, CH₃Si), -25.09 ppm (s, CH₂Fe). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 24.37 ppm (s). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2001 (vs), 1950 (vs) cm⁻¹. - C₁₈H₃₁AlFeO₃Si (406.36) Ber.: C 53.20 H 7.69, Gef.: C 53.41, H 7.87.

35. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}dimethyl-siloxy}
dimethylgallan (**21b**)

Analog 35. aus 120 mg (0.45 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**20**) in 25 ml *n*-Pentan und 89 mg (0.47 mmol) Me₃Ga-Et₂O (**6c**). - Ausb.: 117 mg (71 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 115 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.03 (s, 5 H, H₅C₅), 0.34 (s, 6 H, H₃CSi), 0.20 (s, 6 H, H₃CGa), -0.23 ppm (s, 2 H, H₂CFe). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.66 (s, CO), 84.94 (s, C₅H₅), 3.59 (s, CH₃Si), -2.24 (s, CH₃Ga), -23.66 ppm (s, CH₂Fe). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 21.82 ppm (s). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (vs), 1949 (vs) cm⁻¹. - C₁₂H₁₉FeGaO₃Si (364.93) Ber.: C 39.50 H 5.25, Gef.: C 39.23 H 4.92.

36. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}dimethyl-siloxy}
di-isopropylgallan (21c)

Analog 35. aus 115 mg (0.43 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**20**) in 25 ml *n*-Pentan und 86 mg (0.43 mmol) (*i*-Pr)₃Ga (**6d**). - Ausb.: 135 mg (75 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 72 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.05 (s, 5 H, H₅C₅), 1.31-1.18 [m, 2 H, HC(CH₃)₂], 1.55 [d, ³J_(HCCH) = 7.5 Hz, 6 H, (H₃C)₂CH], 0.44 (s, H₃CSi), -0.10 ppm (s, 2 H, H₂CFe). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.70 (s, CO), 84.97 (s, C₅H₅), 21.79 [s, (CH₃)₂CH], 18.05 [s, CH(CH₃)₂], 3.94 (s, CH₃Si), -23.55 ppm (s, CH₂Fe). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 21.09 ppm (s). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2000 (vs), 1951 (vs) cm⁻¹. - C₁₆H₂₇FeGaO₃Si (421.04) Ber.: C 45.64 H 6.46, Gef.: C 45.38 H 6.28.

37. *Bis*{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl}dimethyl-siloxy}
dimethylindan (21d)

Analog 35. aus 156 mg (0.59 mmol) Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH (**20**) in 35 ml *n*-Pentan und 137 mg (0.59 mmol) Me₃In·Et₂O (**6e**). - Ausb.: 163 mg (67 %). - Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 98 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.08 (s, 5 H, H₅C₅), 0.29 (s, 6 H, H₃CSi), 0.25 (s, 6 H, H₃CIn), -0.31 ppm (s, 2 H, H₂CFe). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 217.81 (s, CO), 84.92 (s, C₅H₅), 4.48 (s, CH₃Si), -2.49 (s, CH₃In), -21.77 ppm (s, CH₂Fe). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 19.26 ppm (s). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2001 (vs), 1950 (vs) cm⁻¹. - C₁₂H₁₉FeInO₃Si (410.03) Ber.: C 35.15 H 4.67, Gef.: C 35.12 H 4.71.

38. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}dimethylsiloxy}dimethylgallan (**23a**)

Analog 35. aus 121 mg (0.24 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-CH₂-SiMe₂OH (**22**) in 35 ml *n*-Pentan und 46 mg (0.24 mmol) Me₃Ga·Et₂O (**6c**). - Ausb.: 93 mg (65 %). - Hellrotes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 83 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.70-7.52 (m, 6 H, Ar-H), 7.02-6.94 (m, 9 H, Ar-H), 4.11 (s, 5 H, H₅C₅), 0.45 / 0.38 (s, 6 H, H₃CSi), 0.05 / -0.09 (s, 3 H, H₃CGa, *ul*), -0.02 (s, 3 H, H₃CGa, *lk*), -0.20 (s, br, 1 H, H₂CFe), -0.96 ppm [t, ²J_{(HCH)} \approx ³J_{(HCF_eP)} = 12.6 Hz, 1 H, H₂CFe]. - ²⁹Si{¹H}-NMR(59.6 MHz, [D₆]-Benzol): δ = 23.00 (s), 22.98 ppm (s). - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 83.12 ppm (s). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1900 (vs) cm⁻¹. - C₂₉H₃₄FeGaO₂PSi (599.22) Ber.: C 58.13 H 5.72, Gef.: C 58.46, H 5.91.}}

39. *Bis*{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}dimethylsiloxy}di-isopropylgallan (**23b**)

Eine Lösung von 85 mg (0.20 mmol) [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OGa(*i*-Pr)₂]₂ (**21c**) in 10 ml Benzol wird mit 80 mg (0.31 mmol) PPh₃ versetzt und 2 h bestrahlt [UV-Licht (Hanau, TQ 718, 700 W)]. Anschließend wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 5 ml *n*-Pentan gelöst und **23b** bei -78 °C ausgefroren und abgetrennt. **23b** wird dreimal mit je 4 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 91 mg (69 %). - Hellrotes Pulver. - Schmp. (DTA): 62 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.57-7.52 (m, 6 H, Ar-H), 7.08-6.98 (m, 9 H, Ar-H), 4.20 (s, 5 H, H₅C₅), 1.50-1.38 [m, 12 H, (H₃C)₂CH], 1.15-0.99 [m, 2 H, HC(CH₃)₂], 0.54 / 0.46 (s, 6 H, H₃CSi), 0.19 (d, ²J_{(HCH)} = 11.4 Hz, 1 H, H₂CFe), -0.84 ppm (t, ²J_{(HCH)} \approx ³J_{(HCF_eP)} = 11.9 Hz, 1 H, H₂CFe). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 223.74 (d, ²J_{(CF_eP)} = 34.5 Hz, CO), 137.21 (d, ¹J_{(CP)} = 40.4 Hz, *i*-C, C₆H₅P), 133.43 (d, ²J_{(CCP)} = 9.4 Hz, *o*-C, C₆H₅P), 129.76 (d, ³J_{(CCCP)} = 2.4 Hz, *m*-C, C₆H₅P), 128.41 (s, *p*-C, C₆H₅P), 84.70 (d, ²J_{(CF_eP)} = 1.4 Hz, C₅H₅), 22.11 / 22.00 [s, (CH₃)₂CH, *ul*], 22.05 [s, (CH₃)₂CH, *lk*], 17.91 [s, CH(CH₃)₂], 4.74 / 3.86 (s, CH₃Si), -22.41 ppm (d,}}}}}}}}

$^2J_{(\text{CFeP})} = 15.8 \text{ Hz}$, CH_2Fe . - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 23.03 \text{ (s)}$, 22.56 ppm (s) . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.50 MHz): $\delta = 82.94 \text{ ppm (s)}$. - IR (Benzol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1902 \text{ (vs) cm}^{-1}$. - $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{FeGaO}_2\text{PSi}$ (655.32) Ber.: C 60.48 H 6.46, Gef.: C 60.15, H 6.39.

40. *Bis{[carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl}dimethylsiloxy}dimethylindan (23c)*

Analog 39. aus 103 mg (0.25 mmol) $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OInMe}_2]_2$ (**21d**) in 15 ml Benzol und 80 mg (0.31 mmol) PPh_3 durch Bestrahlung mit UV-Licht. - Ausb.: 109 mg (68 %). - Hellrotes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): $66 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). - ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.57\text{-}7.54 \text{ (m, 6 H, Ar-H)}$, $7.04\text{-}6.94 \text{ (m, 9 H, Ar-H)}$, $4.13 \text{ (s, 5 H, H}_5\text{C}_5)$, $0.44 / 0.43 / 0.35 \text{ (s, 6 H, H}_3\text{CSi)}$, $0.14 / -0.03 \text{ (s, 3 H, H}_3\text{CIn, } u/l)$, $0.05 \text{ (s, 3 H, H}_3\text{CIn, } l)$, $-0.10 \text{ (d, } ^2J_{(\text{HCH})} = 10.8 \text{ Hz, 1 H, H}_2\text{CFe)}$, $-1.02 \text{ ppm [t, } ^2J_{(\text{HCH})} \approx ^3J_{(\text{HCFeP})} = 11.4 \text{ Hz, 1 H, H}_2\text{CFe}]$. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(59.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 21.38 \text{ (s)}$, 21.15 (s) ppm . - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.50 MHz): $\delta = 83.23 \text{ ppm (s)}$. - IR (Benzol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1901 \text{ (vs) cm}^{-1}$. - $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{FeInO}_2\text{PSi}$ (644.32) Ber.: C 54.06 H 5.32, Gef.: C 54.28, H 5.50.

41. *Strukturbestimmung von [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-diphenylsilan (3c)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Ausfrieren einer gesättigten Lösung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiPh}_2\text{H}$ (**3c**) in *n*-Pentan bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 2 d erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeO}_2\text{Si}$, Molekulargewicht: 360.26, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P-2(1) (Nr. 4), $a = 6.6471(1) \text{ \AA}$, $b = 17.9735(5) \text{ \AA}$, $c = 14.0119(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.312(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1646.99(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$: 0.994 mm^{-1} , Kristallgröße: $0.55 \times 0.25 \times 0.1 \text{ mm}$, Meßbereich $2.71^\circ < \Theta < 28.34^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 744, Meßtemperatur: $123(2) \text{ K}$, gemessene Reflexe: 22725, unabhängige Reflexe: 7795, zur Lösung verwendete Reflexe: 7795,

Parameter: 421, GooF = 1.053, Restelektronendichte: 0.212 / -0.349 e·Å³, R₁ = 0.0223, wR₂ = 0.0520.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

42. *Strukturbestimmung von [Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)silanol (5b)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Ausfrieren einer gesättigten Lösung von Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OH (**5b**) in *n*-Pentan bei -30 °C nach 3 d erhalten.

Summenformel: C₁₃H₂₀FeO₃Si, Molekulargewicht: 308.23, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P-2(1) (Nr. 4), a = 8.8369(14) Å, b = 13.6184(22) Å, c = 12.1773(21) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.299(20)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 1465.09 Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$: 1.11 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.30 x 0.30 x 0.30 mm, Meßbereich $2.71^\circ < \Theta < 28.34^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 664, Meßtemperatur: 192 K, gemessene Reflexe: 2545, unabhängige Reflexe: 1903, Parameter: 179, GooF = 1.133, Restelektronendichte: 0.56 / -0.53 e·Å³, R₁ = 0.0418, wR₂ = 0.1514.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

43. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]di(1-methylethyl)siloxy}dimethylalan} (7b)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von [Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OAlMe₂]₂ (**7b**) in *n*-Pentan bei 25 °C erhalten.

Summenformel: C₃₀H₅₀A₂Fe₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 728.54, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/n (Nr. 14), a = 17.5625(2) Å, b = 25.4258(4) Å, c = 17.6782(3) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 117.807(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 6982.46(18) Å³, Z = 8, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$: 0.989 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.25 x 0.15 x 0.05 mm, Meßbereich $2.44^\circ < \Theta < 28.31^\circ$, Gesamtelektronenzahl F(000): 3072, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 89307, unabhängige Reflexe: 17076, Parameter: 757, GooF = 0.956, Restelektronendichte: 0.518 / -0.496 e·Å³, R₁ = 0.0329, wR₂ = 0.0737.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

44. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-di(1-methylethyl)siloxy}dimethylgallan} (**8a**)*

Geeignete hellgelbe Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von [Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OGaMe₂]₂ (**8a**) in Et₂O bei Raumtemperatur nach 4 d erhalten.

Summenformel: C₄₂H₄₂Fe₂Ga₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 950.08, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P-2(1)/c (Nr. 14), a = 16.9554(3) Å, b = 13.5810(2) Å, c = 17.4890(3) Å, α = 90°, β = 91.691(1)°, γ = 90°, V = 4025.46(12) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 2.137 mm⁻¹, Kristallgröße: 0.30 x 0.25 x 0.20 mm, Meßbereich 2.59° < Θ < 28.30°, Gesamtelektronenzahl F(000): 1936, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 66887, unabhängige Reflexe: 9935, zur Lösung verwendete Reflexe: 9935, Parameter: 487, GooF = 1.056, Restelektronendichte: 0.460 / -0.480 e·Å⁻³, R₁ = 0.0252, wR₂ = 0.0658.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

45. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]diisopropylsiloxy}dimethylindan} (**9a**)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von [Cp(OC)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂OInMe₂]₂ (**9a**) in Et₂O bei Raumtemperatur nach 5 d erhalten.

Summenformel: C₃₀H₅₀Fe₂In₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 904.22, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P-2(1)/n (Nr. 14), a = 17.6778(2) Å, b = 25.7486(3) Å, c = 17.7551(2) Å, α = 90°, β = 117.901(1)°, γ = 90°, V = 7142.30(14) Å³, Z = 8, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 2.176 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.682 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 x 0.25 x 0.05 mm, Meßbereich 2.68° < Θ < 28.29°, Gesamtelektronenzahl F(000): 3648, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 110740, unabhängige Reflexe: 17291, zur Lösung verwendete Reflexe: 17291, Parameter: 757, GooF = 1.014, Restelektronendichte: 0.749 / -1.054 e·Å⁻³, R₁ = 0.0260, wR₂ = 0.0581.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

46. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]diphenyl siloxy}dimethylindan} (**9b**)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von [Cp(OC)₂Fe-Si(Ph)₂OInMe₂]₂ (**9b**) in Et₂O bei Raumtemperatur nach 2 d erhalten.

Summenformel: C₄₂H₄₂Fe₂In₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 1040.28, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), a = 17.0499(4) Å, b = 13.7125(5) Å, c = 17.6530(6) Å, α = 90°, β = 91.877(2)°, γ = 90°, V = 4125.0(2) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α): 1.897 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.675 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.10 x 0.10 x 0.10 mm, Meßbereich 2.56° < Θ < 28.32°, Gesamtelektronenzahl F(000): 2080, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 64263, unabhängige Reflexe: 10053, zur Lösung verwendete Reflexe: 10053, Parameter: 487, GooF = 1.009, Restelektronendichte: 0.643 / -0.870 e·Å³, R₁ = 0.0494, wR₂ = 0.0739.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

47. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]methyl-dimethylsiloxy}dimethylindan} (**21b**)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OGaMe₂]₂ (**21b**) in *n*-Pentan bei 25 °C erhalten.

Summenformel: C₂₄H₃₈Fe₂Ga₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 729.86, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), a = 12.0018(10) Å, b = 7.1041(6) Å, c = 18.7618(16) Å, α = 90°, β = 102.095(2)°, γ = 90°, V = 1564.2(2) Å³, Z = 2, Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α): 2.723 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.550 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.50 x 0.30 x 0.20 mm, Meßbereich 1.74° < Θ < 26.37°, Gesamtelektronenzahl F(000): 744, Meßtemperatur: 193(2) K, gemessene Reflexe: 5044, unabhängige

Reflexe: 3189, zur Lösung verwendete Reflexe: 3189, Parameter: 209, GooF = 1.105, Restelektronendichte: 0.320 / -0.354 e·Å³, R₁ = 0.0225, wR₂ = 0.0600.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

48. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]methyl-dimethyl-siloxy}di(1-methylethyl)gallan} (21c)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von [Cp(OC)₂Fe-CH₂SiMe₂OGaMe₂]₂ (**21c**) in *n*-Pentan bei 25 °C erhalten.

Summenformel: C₃₂H₅₄Fe₂Ga₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 842.07, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), a = 12.8362(1) Å, b = 18.5404(2) Å, c = 18.6567(2) Å, α = 68.044(1)°, β = 70.342(1)°, γ = 73.947(1)°, V = 3819.84(7) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 2.241 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.464 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.25 x 0.20 x 0.02 mm, Meßbereich 1.20° < Θ < 25.35°, Gesamtelektronenzahl F(000): 1744, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 80093, unabhängige Reflexe: 13965, zur Lösung verwendete Reflexe: 13965, Parameter: 793, GooF = 1.039, Restelektronendichte: 1.258 / -1.088 e·Å³, R₁ = 0.0451, wR₂ = 0.0866.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

49. *Strukturbestimmung von Bis{[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]methyl-dimethylsiloxy}dimethylindan} (21d)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von [Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OInMe₂]₂ (**21d**) in *n*-Pentan bei 25 °C erhalten.

Summenformel: C₂₄H₃₈Fe₂In₂O₆Si₂, Molekulargewicht: 820.06, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), a = 6.9585(1) Å, b = 8.8124(1) Å, c = 13.6944(1) Å, α = 81.712(1)°, β = 77.211(1)°, γ = 73.720(1)°, V = 783.06(2) Å³, Z = 1, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 2.472 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.739 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.36 x 0.18 x 0.08 mm, Meßbereich 2.75° < Θ < 25.00°, Gesamtelektronenzahl

F(000): 408, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 15358, unabhängige Reflexe: 2759, zur Lösung verwendete Reflexe: 2759, Parameter: 163, GooF = 1.082, Restelektronendichte: 0.909 / -0.725 e·Å³, R₁ = 0.0204, wR₂ = 0.0531.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

50. *Strukturbestimmung von [Cp(OC)₂Fe-Si(OGaMe₂)(OGaMe)O]₂ (19)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer übersättigten Lösung von [Cp(OC)₂Fe-Si(OGaMe₂)(OGaMe)O]₂ (**19**) in C₆D₆ bei Raumtemperatur nach 2 d erhalten.

Summenformel: C₂₀H₂₈Fe₂Ga₄O₁₀Si₂, Molekulargewicht: 875.18, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), a = 8.6626(3) Å, b = 9.5258(3) Å, c = 10.2166(3) Å, α = 62.441(2)°, β = 86.010(2)°, γ = 76.736(2)°, V = 726.81(4) Å³, Z = 1, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 4.757 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 2.000 g · cm⁻³, Kristallgröße: 0.25 x 0.20 x 0.1 mm, Meßbereich 3.05° < Θ < 28.31°, Gesamtelektronenzahl F(000): 432, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 3507, Parameter: 185, GooF = 1.055, Restelektronendichte: 1.237 / -0.734 e·Å³, R₁ = 0.0320, wR₂ = 0.0759.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[68] und SHELXL-97^[69].

Literatur

- [1] A.H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1253.
- [2] A.C. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 101.
- [3] R.L. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 273.
- [4] A.L. Fahrenbuch, R.H. Bibe, *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, New York, **1983**.
- [5] A.D. Huelsmann, R. Greif, C. G. Fonstad, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 206.
- [6] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *12*, 156.
- [7] A. Melas, CVD, Inc., USA, *Patent number US 5147688* **1992**.
- [8] T. Nakanis, *J. Cryst. Growth* **1984**, *68*, 282.
- [9] M. Veith, S. Hill, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1343.
- [10] S.N. Borisov, M. G. Voronkov, E. Y. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Hetero Compounds*, New York, **1970**.
- [11] D. W. v. Gudenberg, H.-C. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1994**, *620*, 1719.
- [12] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 823.
- [13] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.

- [14] H. Schmidbaur, F. Schindler, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2178.
- [15] A. H. Cowley, S. Mehrotra, *Organometallics* **1985**, 4, 1115.
- [16] R. Kumar, M. L. Sierra, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, 13, 4285.
- [17] N. W. Alcock, I. A. Degnan, S. M. Roe, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 285.
- [18] Y. Shen, Y. Pan, X. Jin, X. Xu, X. Sun, X. Huang, *Polyhedron* **1999**.
- [19] D. A. Altwood, F. P. Gabbai, J. Lu, M. P. Remington, D. Rutherford, M. P. Sibi, *Organometallics* **1996**, 15, 2308.
- [20] M.D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, G.P. Yap, *Organometallics* **2001**, 20, 3519.
- [21] B. Schmiedeskamp, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [22] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1409.
- [23] A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1991**, 604, 93.
- [24] Y. Abe, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1970**, 43, 466.
- [25] A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 587.
- [26] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9682.

- [27] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising., *J. Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701.
- [28] W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol.1* (Eds.: N.Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, 185.
- [29] 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.
- [30] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147.
- [31] P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842.
- [32] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232.
- [33] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 571.
- [34] L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1986**, 94.
- [35] W. J. Ball, D. G. Stewart, *US-Pat. 4376104* **1980**, BP Co. Ltd.
- [36] M. Hofmann, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [37] W. Ries, T. Albright, J. Silvestre, I. Bernal, W. Malisch, C. Burschka, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 119.
- [38] W. Ries, *Dissertation*, Universität Würzburg **1981**.
- [39] U. Wachtler, *Dissertation*, Universität Würzburg **1989**.

- [40] J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [41] H. Kobayashi, K. Ueno, H. Ogino, *Organometallics* **1995**, *14*, 5490.
- [42] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H. Wekel, R. Piki, U. Posset, W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 117.
- [43] T. Steiner, *Cryst. Rev.* **1996**, *6*, 1.
- [44] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017.
- [45] M. B. Power, W. M. Cleaver, A. W. Apblett, A. R. Barron, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1992**, *11*, 477.
- [46] S. J. Retting, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1278.
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Acharski, G. A. Petersson, P. Y. Ayali, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanyakkar, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, **1998**.
- [48] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 5648.
- [49] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, 785.
- [50] T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.

- [51] W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
- [52] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- [53] A. Voigt, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, E. Parisini, P. Lubini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2313.
- [54] M. Self, A. McPhail, L. Wells, *J. Coord. Chem.* **1993**, *29*, 27.
- [55] D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **1988**, *7*, 1112.
- [56] M. Neumayer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [57] M. Akita, A. Kondoh, Y. Moroka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1083.
- [58] M. Akita, A. Kondoh, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1627.
- [59] G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-F. Lush, D. Mu, R.-S. Liu, *Organometallics* **1988**, *7*, 1155.
- [60] G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1513.
- [61] L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 309.
- [62] D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc* **1983**, *16*, 1.
- [63] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15.
- [64] H. Käß, *Dissertation*, Universität Würzburg **1991**.
- [65] G. Renwanz, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 1308.

- [66] J. P. Oliver, L. G. Stevens, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 953.
- [67] F. Runge, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1951**, 267, 39.
- [68] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [69] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

Kapitel B

**Phosphan-substituierte Ferrio-silanole und
-silantriole:
Synthese und Kondensation mit
Dimethylchlorsilan**

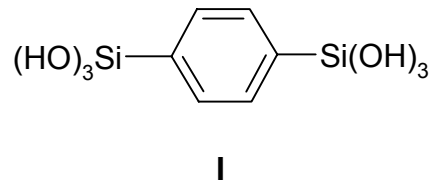
Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Organosilanole und -polysiloxane

Organosilanole des Typs $R_{4-n}Si(OH)_n$ sind seit langer Zeit von großer industrieller Bedeutung, da sie als wichtige Intermediate bei der Synthese von Organopolysiloxanen, den sogenannten Siliconen fungieren, welche erstmals 1901 von *Kipping* beschrieben wurden^[1]. Aufgrund ihrer höchst unterschiedlichen Konsistenzen und Eigenschaften besitzen Silicone ein äußerst breites Anwendungsgebiet. Dieses reicht von Siliconelastomeren als Werkstoffe in der Technik, Siliconöle als Antischaummittel bzw. Trennmittel über Siliconharze bis hin zur Anwendung in der Medizin und Pharmazie^[2-6]. Bei der Verbindungsklasse der Silicone sorgt das stabile Si-O-Si-Rückgrat für die chemische Resistenz sowie die Beständigkeit der physikalischen und mechanischen Eigenschaften gegenüber Temperaturschwankungen. So tritt erst ab Temperaturen um ca. 300 °C ein stärkerer Abbau der Polymere auf^[6]. Die an das Silicium gebundene organische Matrix sorgt für die ölige bis kautschukartige Beschaffenheit sowie die hydrophoben Eigenschaften.

Organosilanole zeigen mit zunehmender Umgebungstemperatur, steigender Anzahl an Si-OH-Gruppen und abnehmendem Raumbedarf des siliciumgebundenen organischen Restes R eine erhöhte Kondensationsbereitschaft. Zur Isolierung von Organosilanolen mit sterisch anspruchslosen Substituenten am Silicium sind deshalb spezielle präparative Maßnahmen, wie niedrige Reaktionstemperatur, neutrales Reaktionsmedium und Arbeiten in verdünnter Lösung notwendig^[7]. Stabile Silanole erhält man bei Einführung eines sterisch besonders anspruchsvollen Organorestes am Siliciumatom. Während die Silantriole $PhSi(OH)_3$, $t-BuSi(OH)_3$ und $Cy-Si(OH)_3$, deren Stabilisierung allein auf sterischen Aspekten beruht, noch kondensationsfähig sind, gelang es in den letzten 10 Jahren, die stabilen Silantriole $ArN(SiMe_3)-Si(OH)_3$ ^[8] ($Ar = 2,6-Me_2-C_6H_3$, $2,6-i-Pr_2-C_6H_3$, $2,4,6-Me_3-C_6H_2$, $2-i-Pr-6-Me-C_6H_3$), $2,4,6-t-Bu_3C_6H_2-O-Si(OH)_3$ ^[9] und $2,6-i-Pr_2-C_6H_3-N(SiMe_2i-Pr)Si(OH)_3$ ^[10] mit sehr sperrigen Si-gebundenen Amino- bzw. Alkoxy-substituenten darzustellen. *Jutzi et al.* konnten die Cyclopentadienyl-substituierten Silantriole $C_5Me_5Si(OH)_3$ ^[11], $[C_5H_4(SiMe_3)]-Si(OH)_3$ ^[12] und 9-Methyl-fluoren-9-yl-silantriole^[13] erhalten, während

Lickiss *et al.* die Triole $(RMe_2Si)_3C-Si(OH)_3$ ($R = Me, Ph$)^[14,15], $(Me_3Si)_3Si-Si(OH)_3$ ^[16] sowie $(Me_2SiOH)_3C-Si(OH)_3$ ^[17] synthetisierten. Bereits 1977 gelang es Seyferth *et al.*, das äußerst kondensationsstabile Tricobaltnonacarbonyl-methylidin-substituierte Silantriol $Co_3(CO)_9C-Si(OH)_3$ ^[18,19] darzustellen. Kürzlich berichteten Corriu *et al.* über die Synthese des Bis(trihydroxysilyl)benzols **I** welches die erste molekulare Verbindung mit zwei $Si(OH)_3$ -Einheiten darstellt^[20].



Organosilanole zeigen eine große Strukturvielfalt, welche auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Si-OH-Gruppen benachbarter Moleküle zurückzuführen ist. Dies führt zu Überstrukturen, wie Leiter- und Bandstrukturen bei Silandiolen bzw. Schicht-, Käfig- und Schachtstrukturen bei Silantriolen, welche wesentlich zur Stabilisierung der Silanole beitragen^[14].

Metallo-silanole

Ersetzt man einen Alkyl- oder Arylrest eines Organosilanols durch ein Übergangmetallfragment L_nM , so gelangt man zur Substanzklasse der Metallo-silanole. Die Chemie der Übergangsmetall-substituierten Silanole des Typs $L_nM-Si(R)_{3-n}(OH)_n$ ($n = 1-3$) begann 1978 mit der Synthese des von Lappert *et al.* beschriebenen Ferrio-silanols $Cp(OC)_2Fe-Si(Me)(n-Pr)(OH)$ ^[21]. 1982 gelang Malisch *et al.* auch die Isolierung des ersten Ferrio-silandiols $Cp(OC)_2Fe-SiMe(OH)_2$ ^[22]. Seit Beginn der 90er Jahre erfuhr dieses Gebiet eine intensivere Bearbeitung, hauptsächlich auf dem Gebiet der Silanole, Silandiole und Silantriole mit Metallfragmenten aus der Chrom- und Eisenreihe^[23-25].

Wichtigstes Merkmal von Metallo-silanolen ist die elektronische Stabilisierung der Si-OH Funktion, d.h. die Herabsetzung ihrer Acidität, durch den Einfluß des Metallfragments als starker Elektronen-Donor. Es zeigt sich, daß Metallo-silanole

eine hohe Stabilität bezüglich Eigenkondensation aufweisen, jedoch durchaus gezielt mit Chlorsilanen zur Reaktion gebracht werden können. Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Metallo-silanolen können entweder Metallo-chlorsilane sein, welche durch Hydrolyse in Gegenwart einer Hilfsbase in die entsprechenden Metallo-silanole umgewandelt werden, oder Si-H-funktionelle Metallo-silane, welche durch Oxygenierung der Si-H-Funktion transformiert werden. Ist das Siliciumatom für die Reaktion mit Wasser nicht mehr elektrophil genug, wie dies z.B. bei dem sehr elektronenreichen Metallfragment $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}$ der Fall ist, muß mit der Verwendung von wäßriger KOH ^[26-28] oder durch Erhöhung der Reaktionstemperatur für drastischere Reaktionsbedingungen bei dem Cl/OH-Austausch gesorgt werden. Versagt dieser Ansatz, so kommt die Oxygenierung von Si-H-funktionellen Metallo-silanen mit Dimethyldioxiran zum Einsatz^[29-33]. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metallo-silanolen bietet die selektive, hydrolytische Spaltung der Co-Si-Bindung in zweikernigen Komplexen des Typs $(\text{OC})_4\text{Co-SiR}_2\text{-ML}_n$ ^[22,34-36] sowie die Oxygenierung von metall-gebundenen Si-H-Einheiten mit dem Harnstoff/Wasserstoffperoxid-Addukt unter katalytischer Assistenz von Methyltrioxorhenium^[37].

Im Zuge dieser Arbeit sollten zum ersten Mal Ferrio-silanole dargestellt werden, welche zwei Phosphanliganden am Eisenatom tragen, womit das Siliciumatom eine außerordentlich starke Deaktivierung bezüglich Austauschreaktionen erfährt. Aus diesem Grunde waren neue Typen von Cl/OH-Austauschprozessen für Ferrio-chlorsilane zu erarbeiten und die Eignung der Oxofunktionalisierung für zweifach Phosphan-substituierte Ferrio-silane zu untersuchen.

Ersetzt man einen oder zwei Organoreste eines Metallo-silanols mit weiteren OH-Gruppen, so gelangt man zu Metallo-silandiolen bzw. Metallo-silantrien, die aufgrund ihrer Si-OH Funktionen ein hohes Synthesepotential besitzen.

In den vergangenen 10 Jahren konnten neben den schon erwähnten, sterisch abgeschirmten Organosilantrien auch mehrere Übergangsmetallfragment-substituierte Silantrien dargestellt werden, welche eine elektronische Stabilisierung erfahren und daher äußerst stabil bezüglich einer Eigenkondensation sind. Dabei

Von Metallfragment-substituierten Siloxanen sind cyclische Vertreter wie $\{L_n M - \overbrace{\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2}^{n} [L_n M = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}^{[46,47]}, (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}^{[48]}, (\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{OC})\text{Ir}^{[49]}]$ oder $(\text{OC})_4 M - M(\text{CO})_4 - \overbrace{\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2}^{n} (M = \text{Fe}, \text{Ru})^{[50]}\}$ bekannt, welche durch oxidative Addition SiH-funktioneller Siloxane an koordinativ ungesättigte Metallzentren erhalten werden. Offenkettige Vertreter sind problemlos durch Kondensationsreaktionen von Metallo-silanolen mit Organo-chlorsilanen zugänglich^[51-53].

Ziel dieser Arbeit war auch die Generierung neuartiger Metallo-siloxane auf dem Wege der Kondensation der Phosphan-substituierten Ferrio-silanolen mit Organo-chlorsilanen.

I. Präparative Ergebnisse

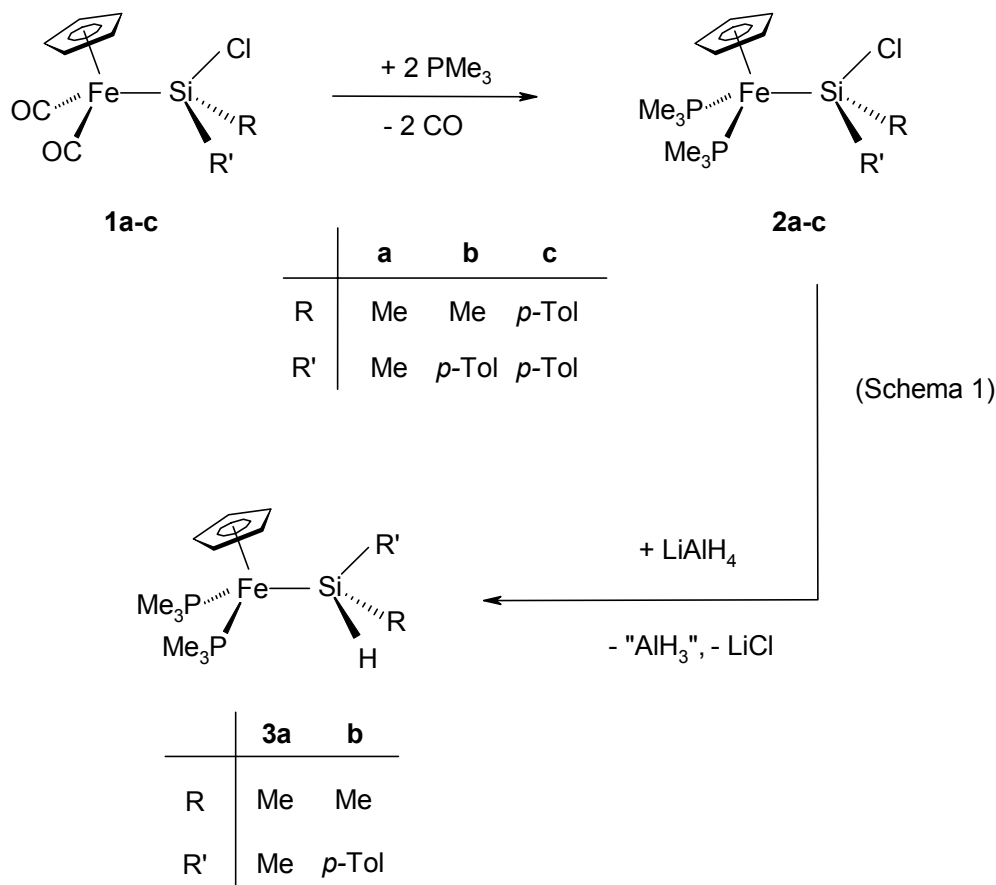
1. Ferrio-silanole $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = p\text{-Tol}$)

1.1 *Ferrio-diorganochlorsilane und Ferrio-diorganosilane* $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{X}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = p\text{-Tol}$; $\text{R} = \text{R}' = p\text{-Tol}$; $\text{X} = \text{Cl}$, H)

Als Startmaterialien zur Synthese von elektronenreichen Ferrio-silanolen sollten Eisenfragment-substituierte Silane bzw. Chlorsilane zum Einsatz kommen, welche mit zwei PMe_3 -Liganden substituiert sind, die aufgrund ihres hohen σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis ein elektronenreiches Metallzentrum garantieren. Aufgabe war es, zum einen geeignete Reaktionsbedingungen für einen Cl/OH-Austauschprozess zu finden und zum anderen die Möglichkeit einer Oxygenierung dieser SiH-funktionellen Ferrio-silane zu überprüfen. Dabei sollte der sterische Anspruch der Organosubstituenten am Silicium, ausgehend von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, H), durch Ersatz einer oder beider Methyl- gegen p -Tolyl-Gruppen sukzessive gesteigert werden.

Da es bei photoinduzierten Austauschreaktionen von Ferrio-silanen oft zu unerwünschten Nebenprodukten durch oxidative Addition der Si-H-Bindung an das Metallfragment kommt^[54], erfolgte die Einführung der Trimethylphosphanliganden am Eisen durch UV-Bestrahlung der dicarbonyl-substituierten Ferrio-chlorsilane. Die dabei resultierenden zweifach Trimethylphosphan-substituierten Ferrio-chlorsilane lassen sich dann leicht durch eine Hydrierungsreaktion in die entsprechenden Ferrio-silane überführen.

Bestrahlt man eine Lösung der Ferrio-silane **1a-c** in Benzol in Gegenwart von zwei Äquivalenten PMe_3 mit UV-Licht, so erhält man unter Eliminierung von Kohlenmonoxid die zweifach Trimethylphosphan-substituierten Vertreter **2a-c** in Ausbeuten von 77 bis 80 % (Schema 1).



Die weitere Umsetzung der Ferrio-chlorsilane **2a,b** mit LiAlH_4 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Et_2O führt glatt zu den entsprechenden Ferrio-silanen **3a,b** (Schema 1) in Ausbeuten von 87 % (**3a**) bzw. 98 % (**3b**). Im Gegensatz zu **2a,b** zeigt die zweifach *p*-Tolyl-substituierte Verbindung **2c** mit LiAlH_4 in Diethylether bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) keinerlei Reaktion. Nach mehrstündigem Rühren bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ werden laut ^{31}P -NMR-Kontrolle mehrere nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte sowie nicht umgesetztes **2c** beobachtet.

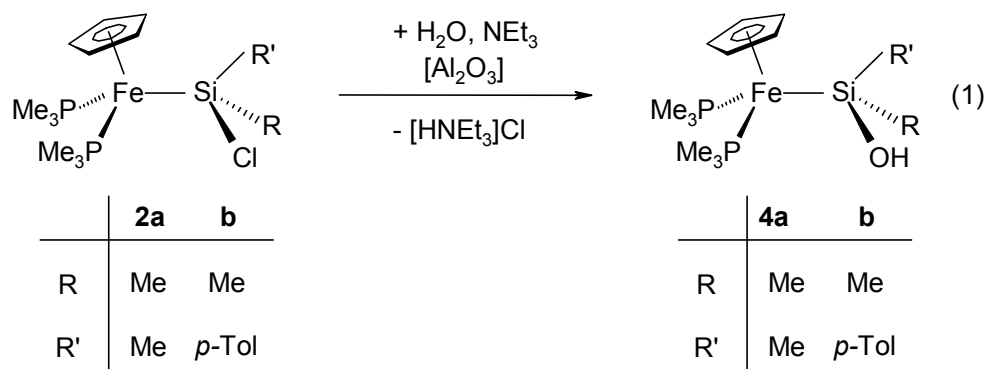
Der elektronische Einfluß der beiden Eisen-gebundenen Phosphanliganden macht sich bei **3a,b** deutlich anhand der $^1J_{(\text{SiH})}$ -Kopplung bemerkbar. Diese nimmt bei Variation des Metallfragments in der Reihe $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}_2\text{H}$ [$\text{SiR}_2 = \text{Si}(\text{OMe})$ (*o*-Tol) : 196.3 Hz]^[55], $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiR}_2\text{H}$ (R = *o*-Tol: 174.8 Hz)^[56] zu $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiR}_2\text{H}$ [$\text{SiR}_2 = \text{Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})$: 145.0 Hz (**3b**)] sukzessive ab.

2a-c und **3a,b** könne als gelbe, mikrokristalline Feststoffe isoliert werden, die in allen gängigen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Diethylether und *n*-Pentan sehr gut löslich sind. Die Verbindungen können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden und sind bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate ohne Zersetzung lagerbar.

1.2 Ferrio-silanole $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(R)(R')OH$ ($R = R' = Me$; $R = Me, R' = p-Tol$)

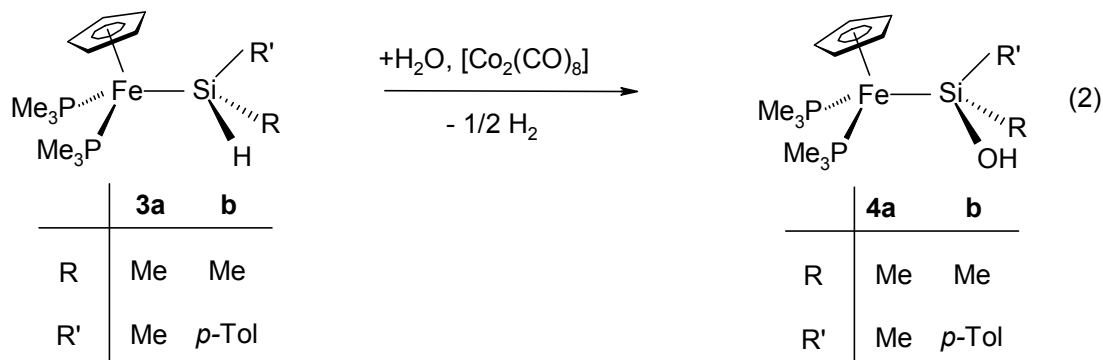
Die Hydrolyse von zweifach Phosphan-substituierten Ferrio-chlorsilanen kann nicht mehr über die übliche Route bewerkstelligt werden, da das Siliciumatom durch das hohe Elektronendonormögen des Eisenfragmentes kinetisch so stark deaktiviert ist, daß der nucleophile Angriff von H_2O unterbleibt. Aus diesem Grund bedarf es einer speziellen Aktivierung der Si-Cl-Bindung.

Die Hydrolyse von **2a,b** mit Wasser und Triethylamin als Hilfsbase in Tetrahydrofuran gelingt unter Assistenz von Al_2O_3 [Gl. (1)]. Es kommt zur Bildung der entsprechenden zweifach Phosphan-substituierten Ferrio-silanole **4a,b**, welche als gelbe, mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 79 % bzw. 81 % isoliert werden.

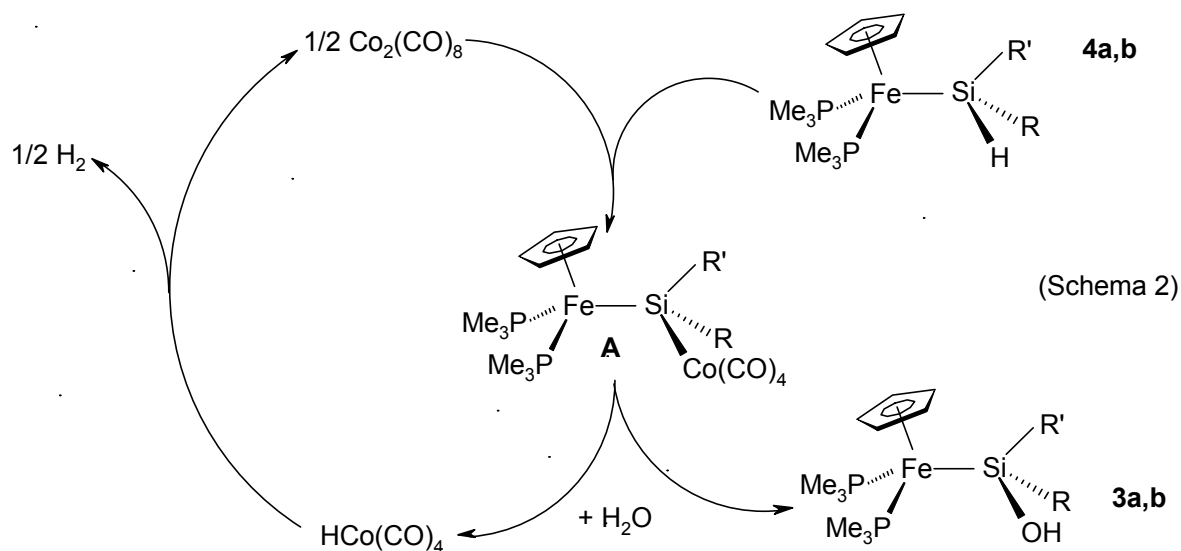


Die deutlich unterschiedlichen Reaktionszeiten von 4 d (**4a**) bzw. 7 d (**4b**) sind auf den höheren sterischen Anspruch des *p*-Tolyl-Substituenten im Vergleich zum Methyl-Substituenten zurückzuführen. **4a,b** können in Substanz über mehrere Monate bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden und neigen nicht zur Eigenkondensation. Das Ferrio-di(*p*-tolyl)chlorsilan **2c** geht weder unter den Bedingungen von Gl. (1), noch unter verschärften Reaktionsbedingungen (mehrtägiges Refluxieren in THF mit KOH) eine Reaktion zum entsprechenden Ferrio-silanol ein. Offenbar verhindert die Kombination aus sterischer Abschirmung und kinetischer Deaktivierung des Siliciumatoms den gewünschten Cl/OH-Austausch.

Als alternativer Zugang zu **4a,b** ergibt sich die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -assistierte Hydroxylierung der Ferrio-silane **3a,b**, welche mit katalytischen Mengen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (18 - 20 Mol %) und einem Überschuß an Wasser in Diethylether bei 25 °C zur Reaktion gebracht werden. **4a,b** werden dabei nach 5 min. (**4a**) bzw. 10 min. (**4b**) in Ausbeuten von 73 % bzw. 67 % erhalten [Gl. (2)].

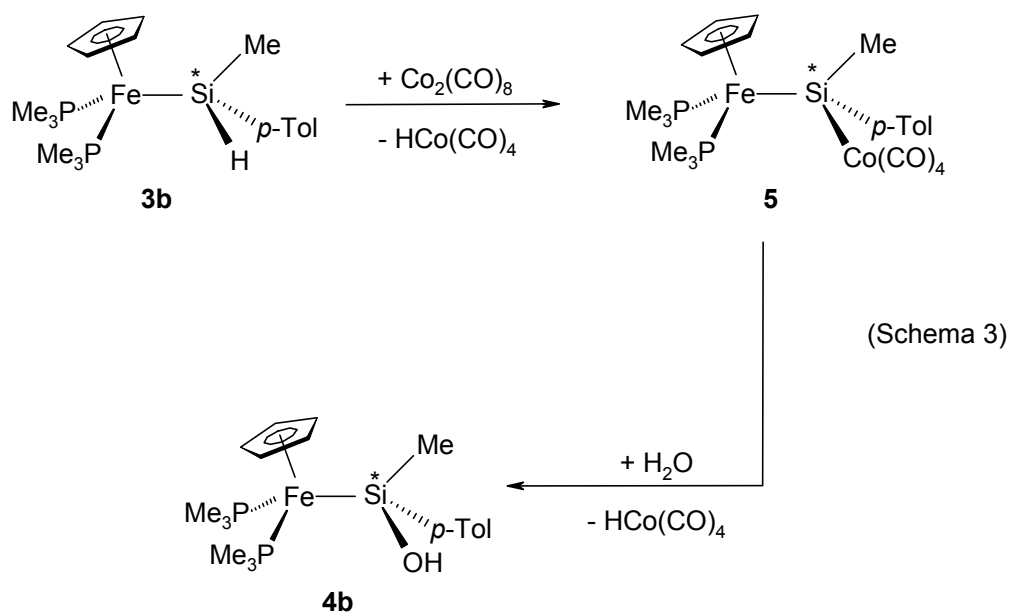


Vorteile dieser Reaktionsführung gegenüber der von Gl. (1) sind die kurzen Reaktionszeiten. Dabei beinhaltet der Primärschritt die Ausbildung der Hetero-Zweikern-Siliciumverbindung **A** infolge der Spaltung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch die SiH-Funktion.



Die hochreaktive Si-Co(CO)₄-Bindung wird durch Wasser äußerst leicht gespalten und entstehendes HCo(CO)₄ wird unter Wasserstoffabspaltung zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zurücküberführt, wodurch sich der katalytische Zyklus schließt.

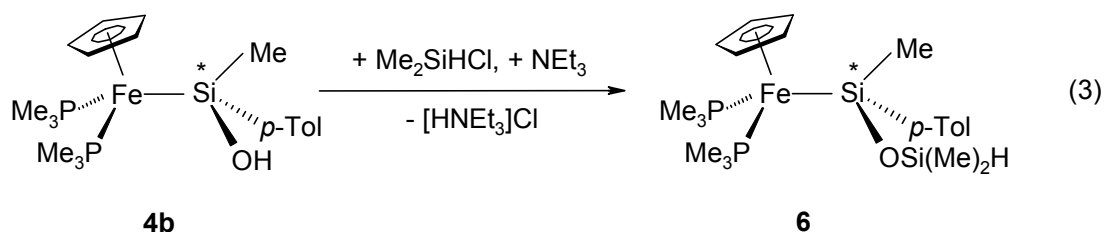
Zur Isolierung der postulierten Zweikernspezies **A** wurden die Ferrio-silane **3a,b** stöchiometrisch mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Pentan umgesetzt. Im Falle von **3a** erfolgt ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle zufolge die Bildung des zweikernigen Eisen-Cobalt-Komplexes $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$, welcher sich beim Versuch der Isolierung jedoch zersetzt. Demgegenüber gelingt die Darstellung des bis-metallierten Silans **5** ausgehend von **3b** nach einer Reaktionszeit von 15 min in einer Ausbeute von 74 % (Schema 3).



Signifikant für **5** ist die starke Tieffeldlage des ^{29}Si -NMR-Signals bei 101.89 ppm, welche auch für verwandte Systeme $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$: 101.3 ppm] von *Vögler* beobachtet wurde^[34]. Die Umsetzung des bis-metallierten Silans **5** mit H_2O in Et_2O bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ liefert erwartungsgemäß das chirale Ferrio-silanol **3b** in einer Ausbeute von 68 %.

1.3 Ferrio-siloxan $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(Me)(p-Tol)OSiMe_2H$

Um die Reaktivität der zweifach Phosphan-substituierten Ferrio-silanole bezüglich einer Kondensationsreaktion mit Organochlorsilanen zu untersuchen, wurde **4b** exemplarisch mit einem Äquivalent Dimethylchlorsilan und Triethylamin als Hilfsbase innerhalb von 1 h zum entsprechenden Ferrio-disiloxan **6** in einer Ausbeute von 90 % umgesetzt [Gl. (3)].

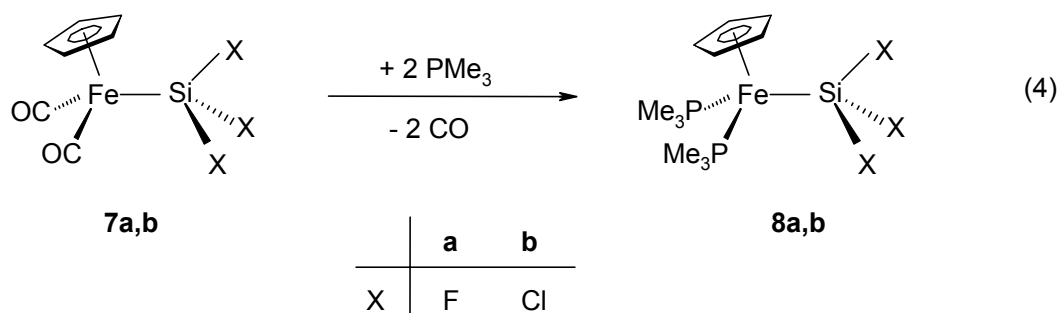


Man beobachtet im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine typische Hochfeldverschiebung der Resonanz des metallierten Siliciumatoms von ca. 4 ppm beim Übergang des Ferrio-silanols **4b** ($\delta = 68.2$ ppm) zum Ferrio-disiloxan **6** ($\delta = 64.2$ ppm). Bezüglich der Reaktivität ergeben sich keinerlei Unterschiede zu $Cp(OC)_2Fe$ -substituierten Vertretern.

2. Ferrio-silantriole $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ und $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$

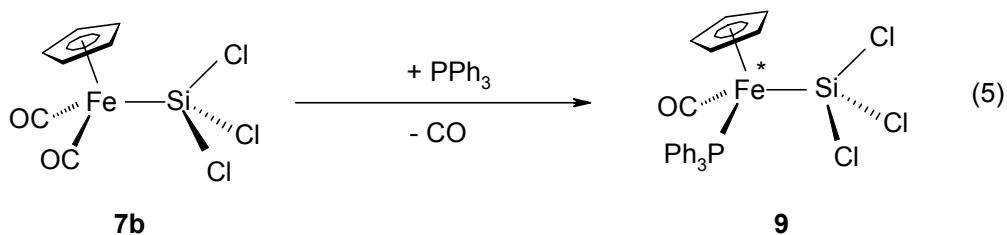
Ferrio-silantriole des Typs $\text{CpL}_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ sind bislang nur für $\text{L} = \text{CO}$ bekannt und exemplarisch bezüglich Kondensationsreaktionen mit Organochlorsilanen untersucht worden^[39]. Eine interessante Variation dieser Vertreter ergibt sich bei sukzessiver Substitution der Carbonylliganden durch Phosphane, da diese Maßnahme im ersten Schritt zu einem chiralen Eisenzentrum führt und außerdem eine elektronische Stabilisierung der Eisen-Silicium-Bindung bedingt. Jedoch fehlte es bislang an einem geeigneten Zugangsweg zu diesen Verbindungen, da sich der naheliegende CO/Phosphan-Austausch an den Ferrio-silantriole $\text{C}_5\text{R}_5(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) auch unter photochemischen Bedingungen nicht durchführen läßt. Der Cl/OH-Austausch ist daher an Phosphan-substituierten Ferrio-trichlorsilanen zu beschreiten, was aber, wie vorstehend diskutiert, spezielle Hydrolysebindungen erfordert.

Der photoinduzierte CO/ PMe_3 -Austausch an den Ferrio-fluoro/chlorosilanen **7a,b** in Gegenwart von zwei Äquivalenten PMe_3 in Benzol liefert nach ca. 2 h die zweifach Trimethylphosphan-substituierten Ferrio-silane **8a,b** in guten Ausbeuten von ca. 89 % [Gl. (4)].



Auffällig ist das Kopplungsmuster von **8a** im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum, welches ein Quartett von Triplets bei $\delta = 16.3$ ppm mit den Kopplungen $^1J_{(\text{SiF})}$ (422.5 Hz) und $^2J_{(\text{PFeSi})}$ (86.4 Hz) zeigt.

Setzt man das sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphan bei dem photoinduzierten CO-Austausch ein, so wird nur einer der beiden Carbonylliganden am Eisenatom ersetzt, und es kommt, wie für **7b** exemplarisch nachgewiesen, zur Bildung des Ferrio-trichlorsilans **9** mit metallzentrierter Chiralität [Gl. (5)].



Von **8a,b** und **9** konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Benzol Einkristalle erhalten werden, welche für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren.

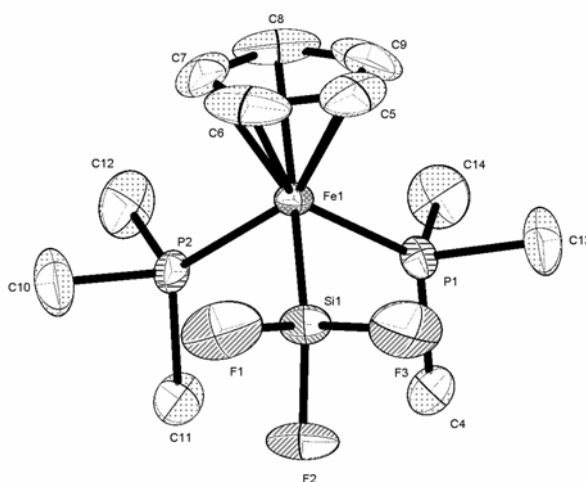


Abb. 1: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**8a**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P1 2.1764(7), Fe1-P2 2.1775(7), Fe1-Si1 2.1905(8), Si1-F1 1.607(2), Si1-F2 1.6116(18), Si1-F3 1.618(2); P1-Fe1-P2 98.37(3), P2-Fe1-Si1 92.41(3), P1-Fe1-Si1 91.55(3), Fe1-Si1-F1 117.23(9), Fe1-Si1-F2 122.64(7), Fe1-Si1-F3 117.05(9), F1-Si1-F2 98.38(11), F1-Si1-F3 98.85(14), F2-Si1-F3 98.23(12).

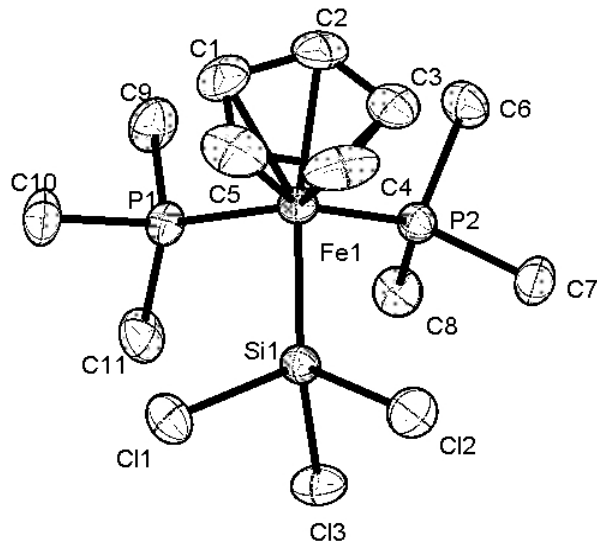


Abb. 2: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiCl}_3$ (**8b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P1 2.1966(6), Fe1-P2 2.1922(6), Fe1-Si1 2.1954(7), Si1-Cl1 2.1250(8), Si1-Cl2 2.1266(8), Si1-Cl3 2.1195(8); P1-Fe1-P2 98.01(2), P2-Fe1-Si1 94.06(2), P1-Fe1-Si1 93.66(2), Fe1-Si1-Cl1 116.31(3), Fe1-Si1-Cl2 118.36(3), Fe1-Si1-Cl3 124.14(3), Cl1-Si1-Cl2 98.24(3), Cl1-Si1-Cl3 98.22(3), Cl2-Si1-Cl3 96.53(3).

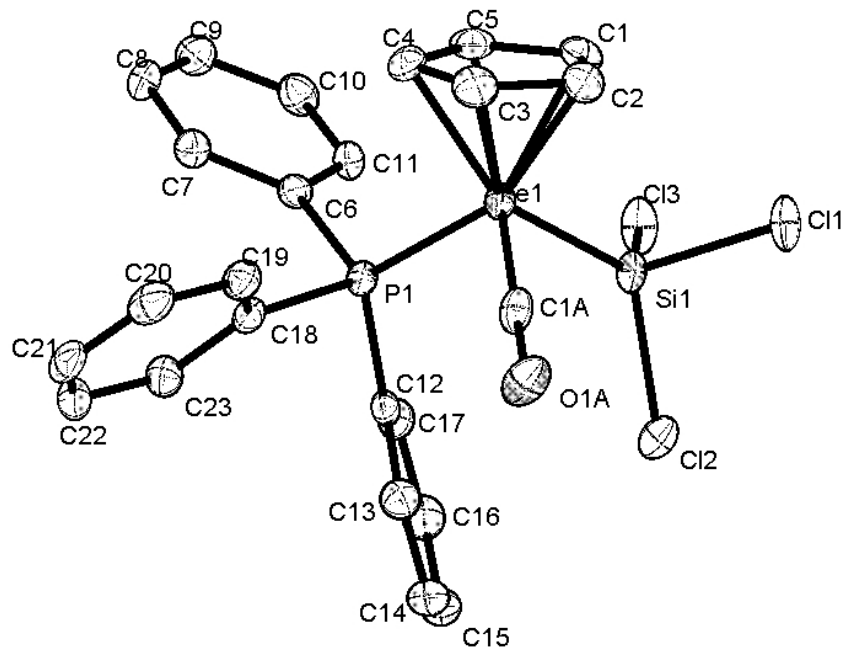


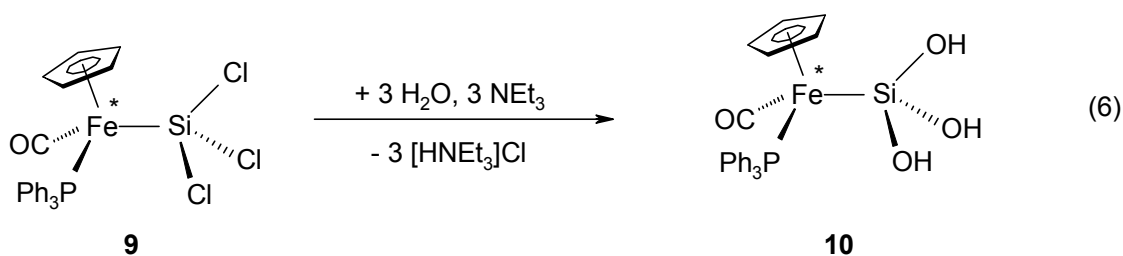
Abb. 3: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiCl}_3$ (**9**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1a 1.7447(18), Fe1-P1 2.2037(4), Fe1-Si1 2.2254(5), Si1-Cl1 2.1085(6), Si1-Cl2 2.0838(6), Si1-Cl3 2.1014(6); C1a-Fe1-P1 92.20(6), C1a-Fe1-Si1 87.68(5), P1-Fe1-Si1 98.528(17), Cl2-Si1-Cl1 98.90(2), Cl2-Si1-Cl3 101.42(3), Cl1-Si1-Cl3 100.75(2); Cl1-Si1-Fe1-P1 177.82(2), Cl3-Si1-Fe1-P1 157.88(6).

Die Molekülstrukturen der Ferrio-trihalogenasilane **8a,b** und **9** ergeben eine pseudo-oktaedrische Koordination für das zentrale Eisenatom. Das Triphenylphosphan-substituierte Ferrio-trichlorsilan **9** zeigt dabei die Winkel C1a-Fe1-P1 [92.20(6)°] bzw. P1-Fe1-Si1 [98.528(17)°] aufgrund des sterischen Anspruchs des Triphenylphosphanliganden gegenüber dem Winkel C1a-Fe1-Si1 mit 87.68(5)° vergrößert. Vergleichbare Verhältnisse findet man auch bei den Ferrio-chlorsilanen Cp(OC)(PPh₃)Fe-SiMe₂Cl und Cp(OC)(PPh₃)Fe-Si(Me)(Ph)Cl^[28]. Im Gegensatz dazu findet man bei den zweifach Trimethylphosphan-substituierten Verbindungen **8a,b** die Winkel P1-Fe1-P2 [98.37(3)° (**8a**), 98.01(2)° (**8b**)] deutlich gegenüber dem Idealwert von 90° vergrößert, während die übrigen Winkel unter Beteiligung von Phosphor und Silicium leicht aufgeweitet sind [P2-Fe1-Si1 92.41(3), P1-Fe1-Si1 91.55(3) (**8a**), P2-Fe1-Si1 94.06(2), P1-Fe1-Si1 93.66(2)]. Die Fe1-Si1-Bindungslängen sind mit 2.1905(8) Å (**8a**), 2.1954(7) Å (**8b**) bzw. 2.2254(5) Å (**9**) gegenüber der Summe der Kovalenzradien (2.34 Å) deutlich verkürzt. Der Trifluorsilyl-Komplex **8a** weist somit die kürzeste literaturbekannte Fe-Si-Bindung auf. Diese Verkürzung der Fe-Si-Bindung deckt sich mit Untersuchungen an Cp(OC)₂Fe-SiCl₃, bei denen Rückbindungseffekte von besetzten d-Orbitalen des Metalls in Si-Cl-σ*-Orbitale für die Verkürzung der Metall-Silicium Bindung und gleichzeitige Elongation der Si-Cl-Bindung verantwortlich gemacht werden^[57]. So findet man für **8a** eine Verlängerung der Si-F-Bindungen [Si1-F1 1.607(2) Å, Si1-F2 1.6116(18) Å, Si1-F3 1.618(2) Å] von ca. 2-3 pm gegenüber der Dicarbonyl-substituierten Verbindung Cp(OC)₂Fe-SiF₃ [Si-F 1.5877(9) Å]^[34]. Außerdem zeigt sich der erwartete Trend, daß bei sukzessiver Substitution eines Organoliganden am Silicium durch einen Halogenliganden die Fe-Si-Bindungslänge verkürzt wird [Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (2.28 Å), Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMeCl₂ (2.24 Å)]. Der erhöhte Platzanspruch des Metallfragments schlägt sich in der hohen Summe der Winkel am Siliciumatom mit 356.9° (**8a**), 358.8° (**8b**) bzw. 352.2° (**9**) nieder, während die

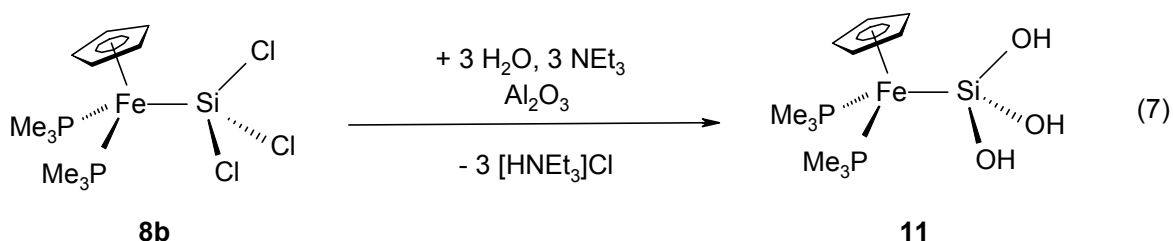
Summe der Winkel am Siliciumatom unter Beteiligung der Halogenatome lediglich 295.5° (**8a**), 293.0° (**8b**) bzw. 301.1° (**9**) beträgt.

Das Triphenylphosphan-substituierte Ferrio-trichlorsilan **9** kann im Zweiphasensystem THF/H₂O unter Basenassistenz von Triethylamin bei 25°C innerhalb von 3 h zum korrespondierenden Ferrio-silantriol **10** hydrolysiert werden [Gl. (6)].



10 wird als hellgelbes, mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von 87 % isoliert. Außergewöhnlich ist die für ein Silantriol starke Tieffeldverschiebung der ^{29}Si -NMR-Resonanz, die sich in CD₃CN als Lösungsmittel bei $\delta = 17.87$ ppm [$^2J_{(\text{SiFeP})} = 49.4$ Hz] findet.

Die Hydrolyse des zweifach Trimethylphosphan-substituierten Ferrio-trichlorsilans **8b** liefert bei Al₂O₃-Zusatz nach ca. 3 d bei 25°C das gewünschten Ferrio-silantriol **11** [Gl. (7)].



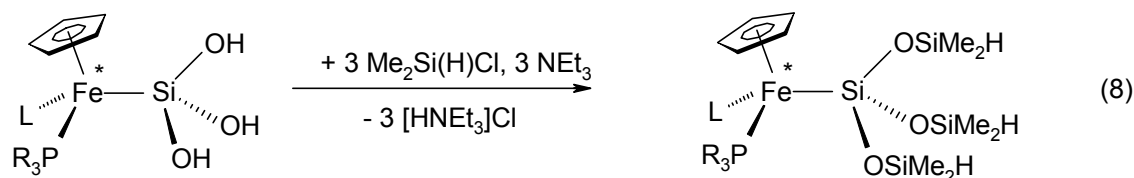
An der Trifluorsilylverbindung **8a** kann unter diesen Reaktionsbedingungen kein Halogen/Hydroxy-Austausch beobachtet werden.

11 wird in 85 %-iger Ausbeute als hellgelbes, mikrokristallines Pulver isoliert. Im Vergleich zu **10** liegt die ^{29}Si -NMR-Resonanz um ca. 18 ppm tieffeldverschoben bei $\delta = 35.2$ ppm mit einer Kopplung $^2J_{(\text{PFeSi})} = 75.4$ Hz. **10** und **11** zeigen gute Löslichkeit

in polaren Solventien wie THF oder CH₃CN und sind in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan unlöslich. **10** und **11** sind unter Argonatmosphäre bei -20 °C ohne Zersetzung unbegrenzt lagerbar und neigen nicht zur Eigenkondensation.

2.1 Ferrio-tetrasiloxane Cp(R₃P)(L)Fe-Si(OSiMe₂H)₃ (R = Me, Ph; L = CO, PMe₃)

Die Umsetzung der Ferrio-silantriole **10,11** mit drei Äquivalenten Dimethylchlorsilan und Triethylamin als Hilfsbase führt glatt zu den entsprechenden Tetrasiloxanen **12a,b** [Gl. (8)].



	10	11
L	CO	PMe ₃
R	Ph	Me

	12a	b
L	CO	PMe ₃
R	Ph	Me

Der Versuch, **12b** durch Reaktion mit drei Äquivalenten Dimethyldioxiran in Aceton bei -78 °C in das multifunktionelle Silanol Cp(Me₃P)₂Fe-Si(OSiMe₂OH)₃ umzuwandeln, scheitert. Hierbei kommt es zur Ablösung des Phosphans vom Eisen und anschließender Oxidation zu Trimethylphosphanoxid.

3. Versuche zur Darstellung kationischer Silylen-Eisenkomplexe

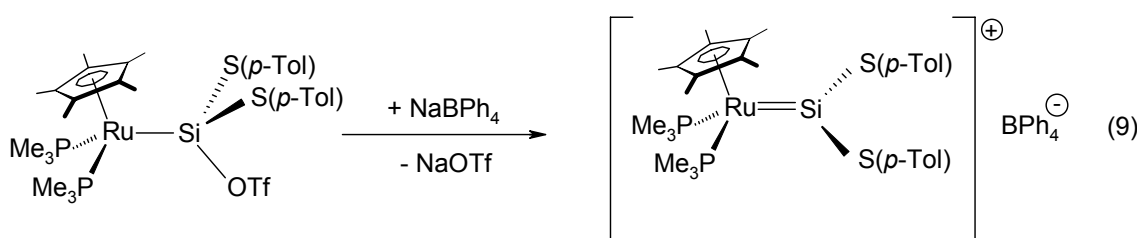
Silylen-Metallkomplexe

Die Synthese und Untersuchung von Übergangsmetall-stabilisierten Silylenen hat vor allem in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen^[58-61]. Als Ursache sei deren Rolle als Zwischenstufe in katalytischen Reaktionen von Organosilicium-Verbindungen wie der dehydrierenden Polymerisation^[61,62] von Silanen bzw. Disilanen, sowie ihre synthetische Nutzung zum Silyltransfer auf ungesättigte Verbindungen^[63,64] genannt.

Silylen-Metallkomplexen $L_nM=SiR_2$ sind durch eine Doppelbindung zwischen dem Metall und dem elektronenarmen sp^2 -Siliciumatom charakterisiert. Dieses kann zusätzlich mit Heteroatomsubstituenten (N, S) oder durch die Addition von Donoren, wie z.B. PMe_3 oder CH_3CN stabilisiert werden. Kationische Silylen-Metallkomplexe verlangen den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen, nichtkoordinierenden Anions. Beispiele hierfür sind BPh_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$ oder $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$.

Die ersten basenstabilisierten Silylen-Metallkomplexe wurden 1987 mit $[Cp^*(Me_3P)_2Ru=SiPh_2(NCMe)]BPh_4$ und $(OC)_4Fe=Si(Ot-Bu)_2(HMPA)$ dargestellt. 1990 konnten *Tilley et al.* den basenfreien Silylen-Rutheniumkomplex $\{[Cp^*(Me_3P)_2Ru=Si(SEt)_2]BPh_4\}$ ^[65] erzeugen, der seine Stabilität der Heteroatomsubstitution des Siliciums verdankt. Wenig später gelang die Synthese des ersten Dialkylsilylen-Metallkomplexes $\{[Cp^*(Me_3P)_2Ru=SiMe_2][B(C_6F_5)_4]\}$, der jedoch leicht unter Me_2Si -Eliminierung zerfällt^[66].

Die gängige Synthesestrategie zur Darstellung von Silylen-Metallkomplexen geht von Metallo-silanen aus, welche über eine gute Abgangsgruppe am Silicium, z.B. OSO_2CF_3 verfügen, die gegen ein nichtkoordinierendes Anion, wie z.B. $B(C_6F_5)_4^-$ oder BPh_4^- ausgetauscht wird [Gl. (9)]^[66].

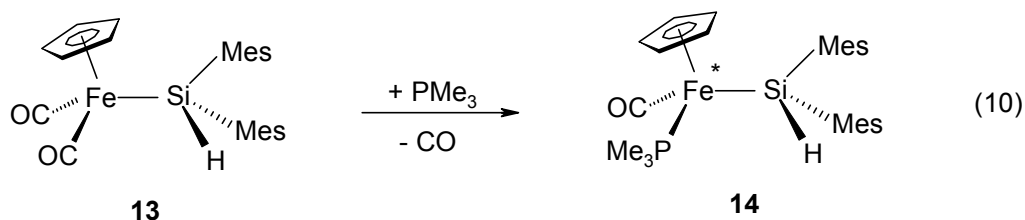


Im Zuge dieser Arbeit sollte überprüft werden, inwieweit entsprechende Eisen-Silylenkomplexe, ausgehend von elektronenreichen, über eine stark hydridische SiH-Funktion verfügenden Ferrio-silanen, durch Umsetzung mit geeigneten protischen Reagentien unter Wasserstoffeliminierung zugänglich sind.

Als Startverbindungen zur Synthese von Silylen-Eisenkomplexen sollten elektronenreiche Ferrio-silane mit einer stark hydridischen SiH-Funktion zum Einsatz kommen, für die Wasserstoffeliminierung bei Einwirkung protischer Reagentien zu erwarten ist.

3.1 Ferrio-silane $Cp(OC)(Me_3P)Fe-SiMes_2H$ und $Cp(Me_3P)_2Fe-Si(i-Pr)_2H$

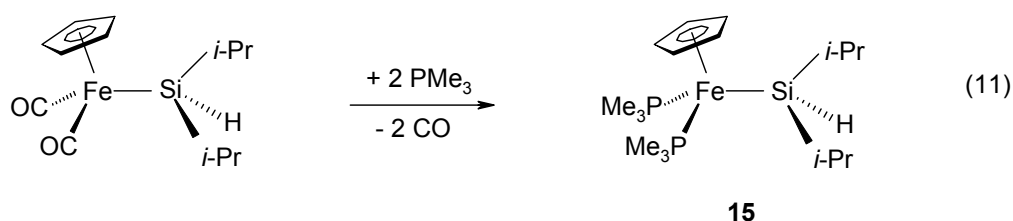
Neben dem Elektronenreichtum am Eisen erscheint die Substitution des Siliciumatoms mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten als wesentliche Voraussetzung für die Gewinnung von stabilen Eisen-Silylenkomplexen. Es zeigt sich, daß im Falle von Mesitylgruppen am Siliciumatom eine Metall-Siliciumbindungs-knüpfung durch Alkalisalzeliminierung, ausgehend von einem Metallat und dem Halogensilan, aus sterischen Gründen versagt^[54]. Eine alternative Möglichkeit zum Aufbau derartiger Metallo-silane besteht in der oxidativen Addition eines SiH-funktionellen Silans an ein Metallfragment. Die Synthese des Ferrio-dimesitylsilans $Cp(OC)(Me_3P)Fe-Si(Mes)_2H$ (**14**) erfolgt durch die photochemische Reaktion von $Cp(OC)_2Fe-Me$ mit Dimesitylsilan in Benzol, wobei es unter Eliminierung von Methan zur Bildung des Ferrio-dimesitylsilans **13** kommt. Photoinduzierter CO/ PMe_3 -Austausch in Benzol resultiert in der Ausbildung des chiralen Ferrio-silans **14** in einer Ausbeute von 31 % [Gl. (10)].



Es kann lediglich ein CO-Substituent am Eisen durch PMe_3 ersetzt werden, was auf den sterischen Anspruch der Mesityl-Liganden zurückzuführen ist. **14** besitzt eine

stark hydridische Si-H-Funktion, was vor allem im geringen Wert der $^1J_{(\text{SiH})}$ -Kopplung von 167 Hz zum Ausdruck kommt.

Ein sterisch anspruchsvolles Ferrio-silan mit zweifach Trimethylphosphan-substituiertem Eisenatom stellt **15** dar, das durch eine photochemische Austauschreaktion aus $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSi}(i\text{-Pr})_2\text{H}$ in Gegenwart von PMe_3 in einer Ausbeute von 49 % erhalten werden kann [Gl. (11)].



Von **15** konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Benzol Einkristalle erhalten werden, welche für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren.

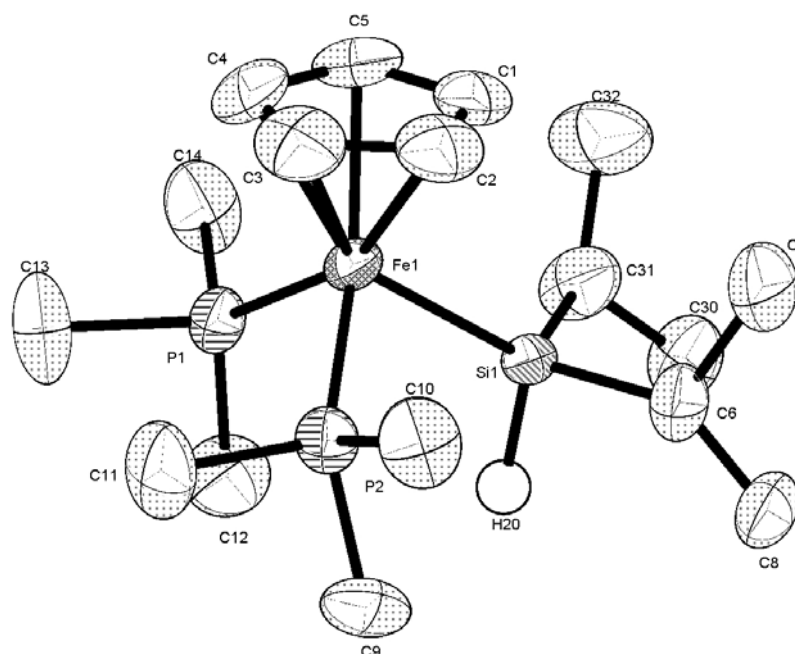


Abb. 4: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{H}$ (**15**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P1 2.1691(8), Fe1-P2 2.1702(8), Fe1-Si1 2.3131(8), Si1-H20 1.407(12), Si1-C31

1.941(4), Si1-C6 1.929(3); P2-Fe1-P1 96.26(3), P2-Fe1-Si1 90.97(3), P1-Fe1-Si1 91.96(3), Fe1-Si1-C31 117.31(11), Fe1-Si1-H20 113.94(7), Fe1-Si1-C6 115.43(12), C31-Si1-C6 112.52(18), H20-Si1-C6 97.65(8), H20-Si1-C31 96.67(7); Cp_z -Fe1-Si1-H20 179.9, Cp_z -Fe1-Si1-C31 -68.1, Cp_z -Fe1-Si1-C6 68.2.

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt bei Betrachtung des Cp-Rings als dreizähligen Liganden eine pseudooktaedrische Koordination für das Eisenatom, wobei der Winkel P1-Fe1-P2 mit $96.26(3)^\circ$ gegenüber dem Idealwert von 90° etwas aufgeweitet ist, was auf den sterischen Anspruch der Trimethylphosphanliganden zurückzuführen ist. Die Winkel P2-Fe1-Si1 mit $90.97(3)^\circ$ bzw. P1-Fe1-Si1 mit $91.96(3)^\circ$ sind nahezu ideal. Das Siliciumatom erscheint verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Bindungswinkel unter Beteiligung des Eisenatoms [Fe1-Si1-C31 $117.31(11)^\circ$, Fe1-Si1-H20 $113.94(7)^\circ$ und Fe1-Si1-C6 $115.43(12)^\circ$] gegenüber dem Tetraederwinkel etwas vergrößert, die übrigen Winkel dementsprechend reduziert [H20-Si1-C6 $97.65(8)^\circ$ und H1-Si1-C8 $96.67(7)^\circ$] sind. Die Bindungslänge Fe-Si liegt mit Fe1-Si1 $2.3131(8) \text{ \AA}$ im literaturbekannten Bereich^[23,28,40,67]. Dasselbe gilt auch für die Eisen-Phosphor-Bindungslängen mit Fe1-P1 $2.1691(8) \text{ \AA}$ und Fe1-P2 $2.1702(8) \text{ \AA}$. Die Si-H-Bindungslänge liegt mit $1.407(12) \text{ \AA}$ etwa 8 pm unter der für $C_5Me_5(OC)_2Fe-SiH_3$ gefundenen^[68] und damit im gleichen Bereich wie die Si-H-Bindungslänge von $Cp(OC)_2Fe-SiPh_2H$ [$1.416(16) \text{ \AA}$].

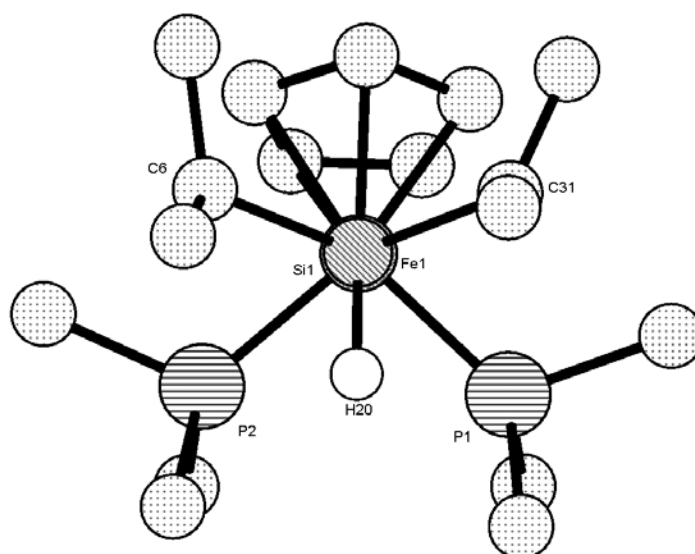


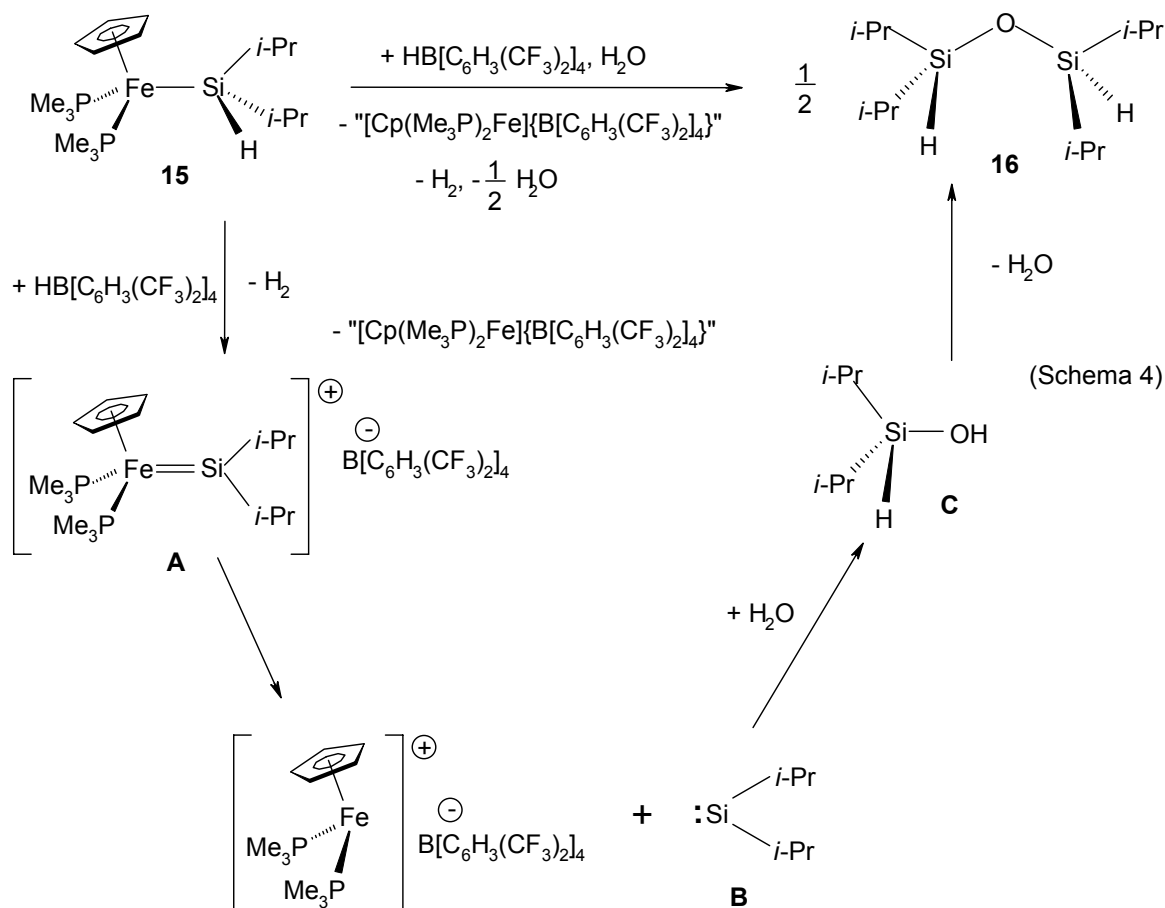
Abb. 5: *Newman*-Projektion auf die Fe-Si-Bindung von **15**

Die *Newman*-Projektion bezüglich der Fe-Si-Bindung zeigt eine *anti*-Stellung des Cp-Liganden zum Si-gebundenen Wasserstoffatom ($\text{Cp}_z\text{-Fe1-Si1-H20 } 179.9^\circ$), der sich zwischen den sterisch anspruchsvollen PMe_3 -Liganden findet. Die *Isopropylgruppen* ordnen sich somit jeweils *gauche* zwischen den Cp-Liganden und den Phosphanliganden an ($\text{Cp}_z\text{-Fe1-Si1-C31 } -68.1^\circ$, $\text{Cp}_z\text{-Fe1-Si1-C6 } 68.2^\circ$).

3.2 Umsetzungen von Ferrio-silanen mit $\text{HB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$

Das Ferrio-silan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{Mes})_2\text{H}$ (**14**) sollte aufgrund sterischer Abschirmung des Si-Atoms durch die Mesitylreste und des stark hydridischen Charakters der Si-H-Funktion zur Synthese von Silylen-Eisenkomplexen geeignet sein. Die Umsetzung mit $\text{HB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ bei -78°C in Et_2O ergibt jedoch nicht den gewünschten Silylenkomplex $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}=\text{Si}(\text{Mes})_2]\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}$, sondern lediglich freies Mesitylen. Anscheinend reicht der hydridische Charakter der SiH-Funktion nicht für eine H_2 -Eliminierung aus, so daß es zur bevorzugten protolytischen Spaltung der Si-Mes-Bindung kommt.

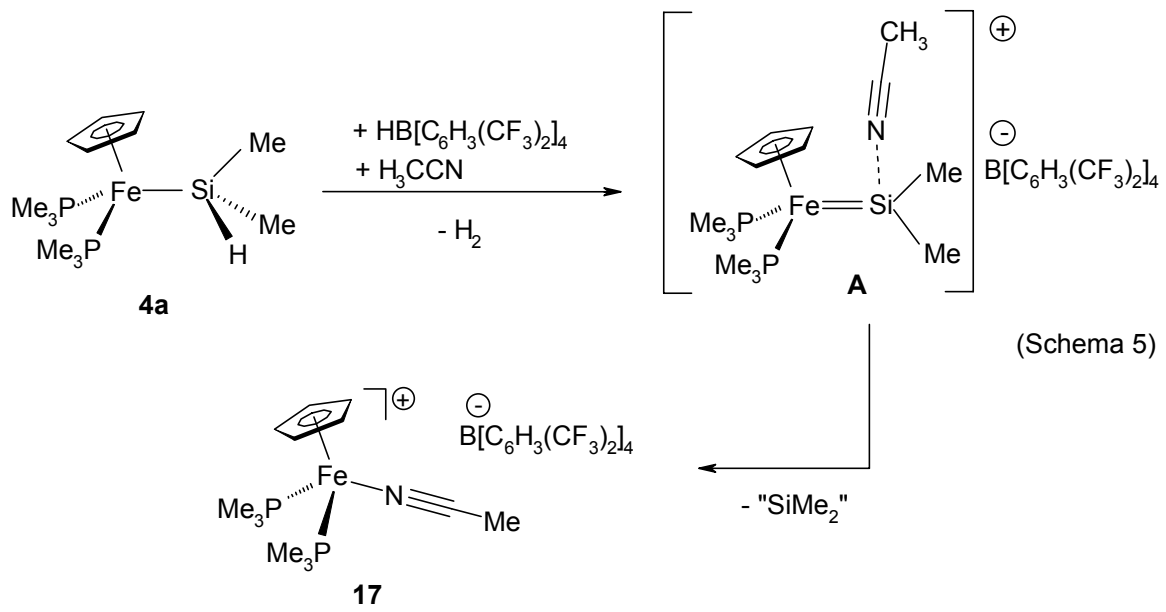
Setzt man das zweifach Trimethylphosphan-substituierte Ferrio-silan **15** mit äquimolaren Mengen an $\text{HB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ bei -78°C in Et_2O um, so entsteht laut NMR-spektroskopischem Befund das Disiloxan **16**. Dies läßt darauf schließen, daß das bei dieser Reaktion eingesetzte $\text{HB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ Spuren von Wasser enthält. Ein denkbarer Reaktionsverlauf ist in Schema 4 aufgeführt. Hierbei wird einleitend unter H_2 -Eliminierung der Eisen-Silylenkomplex **A** gebildet, der offenbar sehr leicht freies Diisopropylsilylen **B** eliminiert. Dieses reagiert mit Wasser zum Diisopropylsilanol **C**, welches zum Tetraisopropyldisiloxan **16** kondensiert.



Versuche, das in Schema 4 postulierte Diisopropylsilylen **B** durch Reaktion mit 2,4-Di-*tert*-butylorthobenzochinon abzufangen, blieben ohne Erfolg.

Eine Möglichkeit zur Stabilisierung von Metallo-Silylenkomplexen besteht in der Addition eines Donors, vorzugsweise Acetonitril, an das niederkoordinierte Siliciumatom, was z. B. $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{SiMe}_2(\text{NCMe})][\text{BPh}_4]$ in Dichlormethan eine Halbwertszeit von 17 d garantiert^[69].

Der analoge Eisenvertreter **4a** wurde daher mit einem Überschuß an Acetonitril und $\text{HB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ bei -78°C in Et_2O zur Reaktion gebracht. Nach 30 min. kommt es zur quantitativen Bildung des zweifach Phosphan-substituierten Acetonitril-Eisenkomplexes **17**, was man als Indiz für die Bildung des acetonitrilstabilisierten Dimethylsilylenkomplexes **A** werten kann (Schema 5).



Offenbar kommt Silylen-Eisenkomplexen auch bei Donorstabilisierung des niederwertigen Siliciumatoms keine zur Isolierung hinreichende Stabilität zu.

II. Spektroskopische Befunde

Die Zusammensetzung und Konstitution der synthetisierten Verbindungen wird aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und finden sich im erwarteten Verschiebungsbereich.

Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten geben Aufschluß über die elektronischen Verhältnisse am Siliciumatom. So findet man die Ferrio-chlorsilane **2a** (102.4 ppm) und **2c** (74.1 ppm) gegenüber den korrespondierenden Ferrio-silanolen **4a** (77.2 ppm) und **4b** (68.2 ppm) deutlich tieffeldverschoben und die Ferrio-silanen **3a** (26.3 ppm) und **3b** (35.2 ppm) signifikant hochfeldverschoben. Die Cobalt-substituierte Verbindung **5** findet man bei 101.9 ppm im Bereich anderer Cobalt-substituierter Ferrio-silane [$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$: 101.3 ppm^[34]]. Die Einführung der Phosphan-substituenten in den Ferrio-silantrien **10,11** läßt diese im Vergleich zum Dicarbonyl-substituierten Ferriosilantrien (6.83 ppm)^[34] bei tieferem Feld in Resonanz treten (**10**: 17.9 ppm, **11**: 35.2 ppm). Demgegenüber sind die α -Siliciumatome in den entsprechenden Ferrio-tetrasiloxanen **12a,b** um jeweils ca. 30 ppm hochfeldverschoben (**12a**: -9.38 ppm, **12b**: 3.82 ppm). Die SiH-Kopplungskonstante gibt Aufschluß über den hydridischen Charakter der SiH-Funktion, da eine kleinere Kopplungskonstante mit hydridischerem Charakter korreliert. **15** zeigt mit 141.0 Hz die kleinste gemessene SiH-Kopplung. Etwas größer fallen die Kopplungen bei den Ferrio-silanen **3b** (145.0 Hz) und **13** (167.5 Hz) aus. Das Trifluoro-substituierte Ferrio-silan **8a** zeigt im $^{29}\text{Si-NMR}$ als Aufspaltungsmuster ein Triplett von Quartetts mit einer Kopplung $^1J_{(\text{SiF})} = 422.5$ Hz und $^2J_{(\text{PF}_e\text{Si})} = 86.4$ Hz.

Für alle doppelt Phosphan-substituierten Ferrio-silane, -chlorsilane, -silanole und -siloxane sowie die Cobaltverbindung **5** finden sich die entsprechenden Cp-Resonanzen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ als Triplettssignale mit $^3J_{(\text{PF}_e\text{CH})}$ -Kopplungen von ca. 1.8 Hz zwischen 3.79 ppm (**5**) und 4.39 ppm (**10**) und liegen somit im erwarteten Bereich. Für **14** kann die $^3J_{(\text{PF}_e\text{CH})}$ -Kopplung nicht mehr aufgelöst werden und die Cp-Protonen treten als breites Singulett in Resonanz. Die Methylgruppen der *p*-Tolylsubstituenten sowie die der Mesitylsubstituenten sind im Bereich von 2.14 ppm bis 2.71 ppm als Singulettssignale zu finden. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der PMe_3 -Gruppen zeigen alle eine charakteristische Verschiebung von 1.16 ppm bis

0.87 ppm. Doppelt Phosphan-substituierte Verbindungen weisen bei achiralem Siliciumatom entweder ein virtuelles Triplett mit Kopplungen von $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PF}_e\text{PCH})}| = 7.9 \text{ Hz (4a)}$ bis 8.4 Hz (8a) auf, oder sie werden bei chiralem Siliciumatom als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{(\text{PCH})} = 6.4 \text{ Hz (5)}$ bis 7.0 Hz (2b) und $^4J_{(\text{PF}_e\text{PCH})} = 1.1 \text{ Hz (2b)}$ bis 1.7 Hz (5) detektiert. An den Verschiebungen der siliciumgebundenen Methylgruppen ist der Einfluß der am Silicium gebundenen funktionellen Gruppen zu erkennen. Je höher die Elektronegativität des am Silicium gebundenen Atoms, um so weiter tieffeldverschoben findet man das entsprechende Signal. So beträgt die Verschiebung der Methylgruppe des Chlorsilans **5b** 1.18 ppm, die des entsprechenden Siloxans **6** 0.98 ppm und die des analogen Silans **3b** 0.86 ppm.

Die Signale der siliciumgebundenen Protonen von **3a,b** findet man bei 4.41 bzw. 4.83 ppm, die von **14** weiter tieffeldverschoben bei 5.91 ppm, was auf ein elektronenärmeres Metallfragment zurückzuführen ist.

Die Kohlenstoffatome der Cp-Liganden findet man im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ im typischen Bereich von 76.3 ppm (**3b**) bis 83.7 ppm (**10**). Im Falle der doppelt Phosphan-substituierten Verbindungen werden Triplettssignale mit $^2J_{(\text{PF}_e\text{C})}$ -Kopplungen von 0.7 Hz (**4b**) bis 0.9 Hz (**2b**) detektiert. Die einfach Phosphan-substituierten Verbindungen zeigen Dublettaufspaltungen mit einer Kopplung $^2J_{(\text{PF}_e\text{C})}$ von 0.7 Hz. Die Kohlenstoffsignale der siliciumgebundenen Aromaten findet man im Bereich von 127 ppm bis 153 ppm, die der Methylgruppen von Mesityl- und *p*-Tolyl-Substituenten im Bereich von 22 ppm bis 20 ppm als Singulettssignale. Im Falle der doppelt Phosphan-substituierten Verbindungen liegen die Resonanzen der Kohlenstoffatome der PMe_3 -Substituenten zwischen 23.3 ppm (**3b**) und 25.0 (**14**) ppm, aufgespalten als Dublett von Dubletts (chirales Siliciumatom) oder virtuelles Triplett (achirales Siliciumatom). Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ ist der Einfluß der funktionellen Gruppen am Silicium auf siliciumgebundene Methylgruppen zu erkennen. So findet man die Methylgruppe des Chlorsilans **2b** bei 18.9 ppm, die des entsprechenden Silanols **4b** bei 14.3 ppm und die des analogen Silans **3b** bei 5.5 ppm. Aufgrund der Kopplung mit dem Multipolkern ^{59}Co erscheint das CO-Signal der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe von **5** verbreitert bei 202.2 ppm.

Die $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ der doppelt PMe_3 -substituierten Verbindungen zeigen Resonanzen im charakteristischen Bereich zwischen 26.8 ppm (**17**) und 34.2 ppm (**11**). Dabei findet man eine leichte Tieffeldverschiebung von ca. 3 ppm der Ferriochlorosilanole **4a** (33.2 ppm) und **4b** (33.2 ppm / 33.04 ppm) gegenüber den Ferriochlorosilanen **2a** (30.7 ppm) bzw. **2b** (30.4 ppm / 29.9 ppm). Aufgrund des chiralen Siliciumatoms der Verbindungen **2b,3b,4b,5** und **6** sind die Phosphoratome der beiden PMe_3 -Gruppen diastereotop und es ergibt sich im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ ein AB-System mit Kopplungen $^2J_{(\text{PFeP})} = 54.7 \text{ Hz}$ (**4b,6**) bis 57.1 Hz (**2b,5**). Da der Unterschied der chemischen Verschiebungen der diastereotopen PMe_3 -Gruppen nur geringfügig kleiner ist als die $^2J_{(\text{PFeP})}$ -Kopplung beobachtet man einen deutlichen Dacheffekt^[37]. Die Resonanzen der Triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **10** (80.0 ppm) und **12a** (79.8 ppm) werden im literaturbekannten Bereich detektiert.

III. Experimententeil und Spektroskopische Daten

Alle Umsetzungen und Arbeitsvorgänge wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Trocknung über Silicagel und P₄O₁₀-Granulat; Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) in Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden ausgeheizt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit Argon geflutet. Sämtliche Lösungsmittel wurden über LiAlH₄ (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Petrolether) bzw. Na/K-Legierung (Toluol, THF) getrocknet, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt. Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Solventien wurden zur Trocknung über basischem Al₂O₃ filtriert und unter Schutzgas über Molekularsieb 3 Å (D₃-Acetonitril) bzw. Natrium (D₆-Benzol) aufbewahrt. - ¹H-NMR: JEOL LAMBDA 300 (Restprotonensignale des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ¹³C-NMR JEOL LAMBDA 300 (natürliche ¹³C-Häufigkeit des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ³¹P-NMR JEOL LAMBDA 300 (H₃PO₄ ext.). - ²⁹Si-NMR: JEOL LAMBDA 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. - Schmelzpunkte: DTA, Du Pont Thermal Analysis System.

Ausgangsmaterialien: HB[C₆H₃(CF₃)₂]₄, Cp(OC)₂Fe-SiMe₂Cl (**1a**)^[23], Cp(OC)₂Fe-Si(Me)(*p*-Tol)Cl (**1b**)^[28], Cp(OC)₂Fe-Si(*p*-Tol)₂Cl (**1c**)^[23], Cp(Me₃P)₂Fe-SiMe₂Cl (**2a**)^[70], Cp(Me₃P)₂Fe-SiMe₂H (**3a**)^[70], Cp(OC)₂Fe-SiF₃ (**7a**), Cp(OC)₂Fe-SiCl₃ (**7b**)^[54] und Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiCl₃ (**9**)^[54], wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

1. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}](\text{chloro})(\text{methyl})(4\text{-methylphenyl})\text{silan (2b)}$

Eine Lösung von 3.18 g (9.17 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{Cl}$ (**1b**) in 150 ml Benzol wird mit 2.10 g (27.6 mmol) Trimethylphosphan versetzt und anschließend mit UV-Licht (Quecksilberdampfampe HANAU, TQ 719, 700 W) bestrahlt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch überwacht und ist nach 5 h beendet. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der gelbe Rückstand wird zweimal mit je 5 ml eines Diethylether/*n*-Pentan-Gemisches (Verhältnis 1:4) gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 3.22 g (79 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 57 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.87$ [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.8$ Hz, 2 H, *o*-H], 7.18 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.8$ Hz, 2 H, *m*-H], 3.82 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.23 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.18 (s, 3 H, H_3CSi), 1.06 [dd, $^2J_{(\text{PCH})} = 7.0$ Hz, $^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.1$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.99 ppm [dd, $^2J_{(\text{PCH})} = 7.2$ Hz, $^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.3$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 150.01$ (s, *i*-C), 135.97 (s, *p*-C), 133.26 (s, *o*-C), 128.22 (s, *m*-C), 77.67 [t, $^2J_{(\text{PFeC})} = 0.9$ Hz, C_5H_5], 24.03 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 21.1$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 3.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 23.58 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 21.0$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 4.1$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 21.36 (s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 15.89 ppm (s, CH_3Si). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 30.40$ [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 57.1$ Hz, PMe_3], 29.89 ppm [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 57.1$ Hz, PMe_3]. - $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{ClFeP}_2\text{Si}$ (442.80) Ber.: C 51.54 H 7.51, Gef.: C 50.23 H 6.91.

2. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}](\text{chloro})(\text{di-4-methylphenyl})\text{silan (2c)}$

Analog 1. aus 1.39 g (3.31 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(p\text{-Tol})_2\text{Cl}$ (**1c**) in 150 ml Benzol und 0.70 g (9.20 mmol) Trimethylphosphan nach 3 h. - Ausb.: 1.54 g (80 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 60 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.84$ [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.9$ Hz, 4 H, *o*-H], 7.12 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.9$ Hz, 4 H, *m*-H], 3.94 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.18 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.05 ppm [vt, $^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})} = 8.1$ Hz, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 147.56$ (s, *i*-C), 136.47 (s, *p*-C), 135.21 (s, *o*-C), 128.07 (s, *m*-C), 77.29 [t, $^2J_{(\text{PFeC})} =$

0.8 Hz, C₅H₅], 23.77 [vt, $|^1J_{(PC)} + ^3J_{(PFePC)}| = 24.8$ Hz, (C_H3)₃P], 21.34 ppm (s, C_H3C₆H₄). - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.5 MHz): δ = 27.98 ppm (s). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 74.09 ppm [t, ²J_{(PFeSi)} = 59.0 Hz]. - C₂₅H₃₇ClFeP₂Si (518.91) Ber.: C 57.87 H 7.19, Gef.: C 57.12 H 6.91.}

3. [*η*⁵-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio](methyl)(4-methylphenyl)silan (**3b**)

Es werden 954 mg (2.15 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-Si(Me)(*p*-Tol)Cl (**2b**) in 15 ml Diethylether gelöst und langsam zu einer Suspension aus 100 mg (2.63 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml Diethylether bei -78 °C zugetropft. Laut ³¹P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle ist die Reaktion nach 1.5 h beendet. Daraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan versetzt, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **3b** verbleibt. - Ausb.: 862 mg (98 %). - Gelbes, mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 47 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.83 [d, ³J_{(HCCH)} = 7.9 Hz, 2 H, *o*-H], 7.16 [d, ³J_{(HCCH)} = 7.9 Hz, 2 H, *m*-H], 4.83 (m, 1 H, HSi), 3.94 [t, ³J_{(PFeCH)} = 1.8 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.23 (s, 3 H, H₃CC₆H₄), 1.04 [vt, $|^2J_{(PCH)} + ^4J_{(PFePCH)}| = 7.9$ Hz, 9 H, (H₃C)₃P], 0.90 [vt, $|^2J_{(PCH)} + ^4J_{(PFePCH)}| = 7.9$ Hz, 9 H, (H₃C)₃P], 0.86 ppm [d, ³J_{(HSiCH)} = 3.9 Hz, 3 H, H₃CSi]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 149.20 (s, *i*-C), 135.65 (s, *p*-C), 135.14 (s, *o*-C), 128.35 (s, *m*-C), 76.33 [t, ²J_{(PFeC)} = 0.8 Hz, C₅H₅], 23.45 [dd, ¹J_{(PC)} = 13.1 Hz, ³J_{(PFePC)} = 11.0 Hz, (C_H3)₃P], 23.28 [dd, ¹J_{(PC)} = 14.5 Hz, ³J_{(PFePC)} = 10.0 Hz, (C_H3)₃P], 21.46 (s, C_H3C₆H₄), 5.50 ppm (s, CH₃Si). - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.5 MHz): δ = 31.09 ppm (s). - ²⁹Si-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 35.18 ppm [dtq, ¹J_{(SiH)} = 145.0 Hz, ²J_{(PFe-Si)} = 53.0 Hz, ²J_{(SiCH)} = 5.5 Hz]. - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (SiH) = 2002 cm⁻¹. - C₁₉H₃₄FeP₂Si (408.36) Ber.: C 55.88 H 8.39, Gef.: C 55.13 H 8.12.}}}}}}}}}}}}

4. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(p\text{-Tol})_2\text{Cl}$ (**2c**) mit Lithiumaluminiumhydrid

Analog 3. aus 384 mg (0.74 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(p\text{-Tol})_2\text{Cl}$ (**2c**) und 66 mg (1.74 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Et_2O . Laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle ist die Reaktion nach 1.5 h beendet. Nach der Aufarbeitung kann jedoch nur ein Gemisch aus nicht umgesetztem **2c** und vier weiteren phosphorhaltigen Verbindungen isoliert werden, welches nicht weiter aufgetrennt werden kann.

5. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}]$ dimethylsilanol (**4a**)a) durch Hydrolyse von **2a**

Es werden 240 mg (0.66 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{Cl}$ (**2a**) in 50 ml THF gelöst und 2 ml Triethylamin, 2 ml Wasser sowie 1.89 g Aluminiumoxid zugegeben. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur 4 d gerührt, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Zur weiteren Reinigung wird eine gesättigte Lösung des Rohprodukts in *n*-Pentan hergestellt und das Produkt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefroren. Die überstehende Lösung wird entfernt und **4a** i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 180 mg (79 %). - Gelber Feststoff. - Schmp. (DTA): $59\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

b) durch Umsetzung von **3a** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und anschließender Hydrolyse

Zu einer Lösung von 113 mg (0.34 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) in 15 ml Diethylether werden 0.15 ml Wasser und eine Spatelspitze $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (20 mg = 18 Mol %) zugegeben, was zu sofortigem heftigem Aufschäumen des Reaktionsansatzes führt. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion nach 5 min beendet ist. Danach wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 5 ml kaltem ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) *n*-Pentan gewaschen und danach i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 86.4 mg (73 %). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 3.81$ [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.4\text{ Hz}$, 5 H, H_5C_5], 1.11 [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 7.9\text{ Hz}$, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.62 ppm (s, 6 H, H_3CSi). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 76.59$ (bs, C_5H_5), 24.62 [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 23.5\text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 14.21 ppm (s, CH_3Si). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 33.15$ ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol,

59.58 MHz): $\delta = 77.21$ ppm [t, ${}^2J_{(\text{PFe-Si})} = 58.5$ Hz]. - $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{FeOP}_2\text{Si}$ (348.28) Ber.: C 44.83 H 8.68, Gef.: C 44.73 H 8.51.

6. *[η^5 -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio](methyl)(4-methylphenyl)-silanol (**4b**)*

a) durch Hydrolyse von **2b**

Es werden 235 mg (0.53 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{Cl}$ (**2b**) in 50 ml THF gelöst und 2 ml Triethylamin, 2 ml Wasser und 2.00 g Aluminiumoxid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 7 d gerührt, anschließend über Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. - Ausb.: 183 mg (81 %). - Gelber Feststoff. - Schmp. (DTA): 63 °C (Zers.).

b) durch Umsetzung von **3b** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und anschließender Hydrolyse

Analog **3b** aus 124 mg (0.30 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{H}$ (**3b**) in 15 ml Diethylether, 0.15 ml Wasser und einer Spatelspitze $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (20 mg = 20 Mol %) nach 10 min. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan gelöst und mit 3 ml Pyridin zur Cobaltsalzfallung versetzt. Anschließend wird über Na_2SO_4 getrocknet, die festen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **4b** verbleibt. - Ausb.: 85 mg (67 %). - ${}^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.64$ [d, ${}^3J_{(\text{HCCH})} = 7.7$ Hz, 2 H, *o*-H], 7.19 [d, ${}^3J_{(\text{HCCH})} = 7.5$ Hz, 2 H, *m*-H], 3.88 [t, ${}^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.6$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.56 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.16 [dd, ${}^2J_{(\text{PCH})} = 6.6$ Hz, ${}^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.5$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.99 [dd, ${}^2J_{(\text{PCH})} = 6.4$ Hz, ${}^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.5$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.81 ppm (s, 3 H, H_3CSi). - ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 153.29$ (s, *i*-C), 135.26 (s, *p*-C), 132.77 (s, *o*-C), 128.22 (s, *m*-C), 76.86 [t, ${}^2J_{(\text{PFeC})} = 0.7$ Hz, C_5H_5], 24.72 [dd, ${}^1J_{(\text{PC})} = 18.9$ Hz, ${}^3J_{(\text{PFePC})} = 5.2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 23.99 [dd, ${}^1J_{(\text{PC})} = 18.3$ Hz, ${}^3J_{(\text{PFePC})} = 5.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 21.45 (s, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 14.31 ppm (s, CH_3Si). - ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 33.04$ [d, ${}^2J_{(\text{PFeP})} = 54.7$ Hz, PMe_3], 32.70 ppm [d, ${}^2J_{(\text{PFeP})} = 55.9$ Hz, PMe_3]. - ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 68.16$ ppm [t, ${}^2J_{(\text{PFeSi})} = 59.7$ Hz]. - $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{FeOP}_2\text{Si}$ (424.36) Ber.: C 53.78 H 8.08, Gef.: C 53.13 H 7.81.

7. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(p\text{-Tol})_2\text{Cl}$ (**2c**) mit Wasser und Aluminiumoxid

Es werden 189 mg (0.43 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(p\text{-Tol})_2\text{Cl}$ (**2c**) in 50 ml THF gelöst und 2 ml Triethylamin, 2 ml Wasser und 1.73 g Aluminiumoxid zugegeben. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur 10 d gerührt, wobei keine Umsetzung erfolgt. Daraufhin wird der Ansatz unter Rückfluß nochmals 3 d gerührt, auch hier erfolgt kein Umsatz und es wird nur unumgesetztes **2c** zurückgewonnen.

8. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) mit Dicobaltoctacarbonyl

Es werden 219 mg (0.66 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ (**3a**) sowie 113 mg (0.33 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ jeweils in 20 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösungen anschließend im Eisbad gekühlt. Die kalte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Lösung wird zur Lösung des Ferrio-Silans getropft, wobei es zu einer Gasentwicklung kommt. Reaktionskontrollen erfolgen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die Reaktion ist nach 10 min beendet, woraufhin die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigen keine einheitliche Produktbildung.

9. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}](\text{methyl})(4\text{-methylphenyl})\text{-}(\text{tetracarboxylcobalt})\text{silan}$ (**5**)

Analog 8. aus 110 mg (0.27 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{H}$ **3b** und 48 mg (0.14 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in je 20 ml *n*-Pentan nach 15 min. Nach Beendigung der Reaktion (keine Gasentwicklung mehr beobachtbar) wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt und es verbleibt **5**. - Ausb.: 116 mg (74 %). - Brauner Feststoff. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.52$ [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.9$ Hz, 2 H, *o*-H], 7.16 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 8.1$ Hz, 2 H, *m*-H], 3.79 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.20 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.05 (s, 3 H, H_3CSi), 0.99 [dd, $^2J_{(\text{PCH})} = 6.4$ Hz, $^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.7$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.87 ppm [dd, $^2J_{(\text{PCH})} = 6.2$ Hz, $^4J_{(\text{PFePCH})} = 1.5$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 202.20$ (s, br, CO), 144.35 (s, *i*-C), 137.35 (s, *p*-C), 133.55 (s, *o*-C), 128.68 (s, *m*-C), 77.85 [t, $^2J_{(\text{PFeC})} = 0.7$ Hz, C_5H_5], 24.41 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 19.0$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 6.3$

Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{P}$], 24.10 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 19.7$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 5.5$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 21.42 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 8.49 ppm (s, CH_3Si). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 30.26$ [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 57.1$ Hz, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$], 29.94 ppm [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 57.1$ Hz, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 101.89$ ppm [t, $^2J_{(\text{PFe-Si})} = 57.4$ Hz].

10. *1- $[\eta^5$ -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio](1,3,3-trimethyl)[1-(4-methylphenyl)]disiloxan (6)*

Es werden 103 mg (0.24 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{OH}$ (**4b**) mit 35.0 mg (0.37 mmol) Dimethylchlorsilan in 10 ml Diethylether und 1 ml Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt. Nach 1 h werden die festen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **6** verbleibt. - Ausb.: 104 mg (90 %). - Gelb-braunes Öl. - ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.65$ [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.7$ Hz, 2 H, *o*-H], 7.18 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.9$ Hz, 2 H, *m*-H], 5.23 [sept, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 2.9$ Hz, 1 H, HSi], 3.80 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.24 (s, 3 H, $\underline{\text{H}}_3\text{CC}_6\text{H}_4$), 1.11 [d, $^2J_{(\text{PCH})} = 7.1$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.99 [d, $^2J_{(\text{PCH})} = 7.1$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$], 0.98 (s, 3 H, H_3CSi), 0.30 [d, $^3J_{(\text{HCSiH})} = 2.9$ Hz, 3 H, $(\underline{\text{H}}_3\text{C})_2\text{SiH}$], 0.28 ppm [d, $^3J_{(\text{HCSiH})} = 2.9$ Hz, 3 H, $(\underline{\text{H}}_3\text{C})_2\text{SiH}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 151.94$ (s, *i*-C), 135.24 (s, *p*-C), 132.82 (s, *o*-C), 128.09 (s, *m*-C), 77.21 (s, C_5H_5), 24.63 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 21.0$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 2.4$ Hz, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{P}$], 23.91 [dd, $^1J_{(\text{PC})} = 21.0$ Hz, $^3J_{(\text{PFePC})} = 2.4$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 21.43 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 13.16 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{SiFe}$), 2.06 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$], 2.00 ppm [s, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 32.75$ [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 54.7$ Hz, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$], 32.02 ppm [d, $^2J_{(\text{PFeP})} = 54.7$ Hz, $\underline{\text{P}}\text{Me}_3$]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 64.16$ [t, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 58.7$ Hz, Fe-Si], -11.95 ppm (s, SiH). - $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{FeP}_2\text{Si}_2\text{O}$ (468.50) Ber.: C 51.28 H 8.18, Gef.: C 52.57 H 8.78.

11. *$[\eta^5$ -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio]trifluorsilan (8a)*

Eine Lösung von 117 mg (0.45 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**7a**) in 150 ml Benzol wird mit 76 mg (1.00 mmol) Trimethylphosphan versetzt und anschließend mit UV-Licht

(Quecksilberdampfampe HANAU, TQ 719, 700 W) bestrahlt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch überwacht und ist nach 2 h beendet. Anschließend werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. von allem Flüchtigem befreit. Der gelbe Rückstand wird zweimal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 143 mg (89 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 3.92$ [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$ Hz, 5 H, H_5C_5], 0.98 ppm [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 8.4$ Hz, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 76.61$ [bs, C_5H_5], 24.07 ppm [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 27.2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 32.87$ ppm [q, $^3J_{(\text{PFeSiF})} = 13.4$ Hz]. - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 16.26$ ppm [qt, $^1J_{(\text{SiF})} = 422.5$ Hz, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 86.4$ Hz)]. - $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{FeP}_2\text{Si}$ (358.18) Ber.: C 36.89 H 6.47, Gef.: C 36.76 H 6.31.

12. *[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]silantriol (10)*

Eine Lösung von 543 mg (1.00 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{PPh}_3)\text{Fe-SiCl}_3$ (**9**) in 40 ml THF wird mit 10 ml H_2O und 3 ml NEt_3 versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch bei 25 °C solange rühren, bis ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr detektiert wird (ca. 3 h). Nach Zugabe von 30 ml Et_2O und Trennung der organischen von der wäßrigen Phase wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird achtmal mit je 20 ml Et_2O extrahiert und die vereinigten Extrakte i. Vak. eingedampft. Zurückbleibendes **10** wird dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 427 mg (87 %). - Hellgelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 87 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300.4 MHz): $\delta = 7.66$ -7.36 (m, 15 H, Ar-H), 4.39 [d, $^3J_{(\text{HCFeP})} = 1.3$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.67 ppm (s, 3 H, HO). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 75.45 MHz): $\delta = 219.98$ [d, $^2J_{(\text{CFeP})} = 27.2$ Hz, CO], 139.01 [d, $^1J_{(\text{CP})} = 42.8$ Hz, *i*-C], 134.15 [d, $^2J_{(\text{CCP})} = 10.0$ Hz, *o*-C], 130.56 [d, $^3J_{(\text{CCCP})} = 2.4$ Hz, *m*-C], 129.07 (s, *p*-C), 83.72 ppm [d, $^2J_{(\text{CFeP})} = 0.7$ Hz, C_5H_5]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 121.50 MHz): $\delta = 79.97$ ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 59.58 MHz): $\delta = 17.87$ ppm [d, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 49.4$ Hz]. - IR (THF):

$\tilde{\nu}$ (OH) = 3561, 3504 (w, br); $\tilde{\nu}$ (CO) = 1916 (s) cm^{-1} . - $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{FeO}_4\text{PSi}$ (490.35) Ber.: C 58.79 H 4.73, Gef.: C 58.67 H 5.01.

13. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}]silantriol$ (**11**)

Analog 12. aus 258 mg (0.63 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiCl}_3$ (**8b**) in 50 ml THF mit 10 ml H_2O , 3 ml NEt_3 und 2 g Al_2O_3 nach 3 d. - Ausb.: 189 mg (85 %). - Hellgelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 45 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300.4 MHz): δ = 4.02 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.7$ Hz, 5 H, H_5C_5], 2.62 (s, 3 H, HO), 1.32 ppm [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 8.3$ Hz, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 75.45 MHz): δ = 77.00 [t, $^2J_{(\text{PFeC})} = 0.7$ Hz, C_5H_5], 24.58 ppm [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 25.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 121.50 MHz): δ = 34.20 ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 59.58 MHz): δ = 35.18 ppm [t, $^2J_{(\text{PFe-Si})} = 75.4$ Hz]. - IR (THF): $\tilde{\nu}$ (OH) = 3550, 3494 (w, br) cm^{-1} . - $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{Si}$ (352.21) Ber.: C 37.51 H 7.44, Gef.: C 37.73 H 7.89.

14. $3\text{-[Carbonyl}(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{triphenylphosphan})\text{ferrio}]\text{-3-dimethylsiloxy-1,1,5,5-tetramethyltrisiloxan}$ (**12a**)

Zu einer Lösung von 107 mg (0.22 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**10**) in 20 ml Et_2O und 0.5 ml NEt_3 werden langsam 84 mg (0.88 mmol) Dimethylchlorsilan hinzugegossen. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 h rühren, filtriert das entstandene Ammoniumsalz ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein, wobei **12a** verbleibt. - Ausb.: 95 mg (71 %). - Gelbes Öl. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.65-7.59 (m, 6 H, Ar-H), 7.07-6.98 (m, 9 H, Ar-H), 5.06 [sept, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 2.7$ Hz, 3 H, HSiMe_2], 4.26 (bs, 5 H, H_5C_5), 0.31 [d, $^3J_{(\text{HCSiH})} = 2.7$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}$], 0.26 ppm [d, $^3J_{(\text{HCSiH})} = 2.7$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiH}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): δ = 219.84 [d, $^2J_{(\text{CFeP})} = 25.8$ Hz, CO], 138.83 [d, $^1J_{(\text{CP})} = 42.7$ Hz, *i*-C], 133.75 [d, $^2J_{(\text{CCP})} = 10.3$ Hz], 129.31 [d, $^3J_{(\text{CCCp})} = 2.4$ Hz, *m*-C], 127.91 (s, *p*-C), 83.51 [d, $^2J_{(\text{CFeP})} = 0.7$ Hz, C_5H_5], 1.26 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 1.18 ppm [s, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.50 MHz): δ =

79.83 ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): $\delta = -9.38$ [d, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 58.2$ Hz, SiFe], -11.90 ppm (s, SiH). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1915$ (vs) cm^{-1} . - C₃₀H₄₁FeO₄PSi₄ (664.82) Ber.: C 54.20 H 6.22, Gef.: C 53.45 H 5.76.

15. *3-[(η^5 -Cyclopentadienyl)(bis-trimethylphosphan)ferrio]-3-dimethylsiloxy-1,1,5,5-tetramethyl-trisiloxan (12b)*

Analog 14. aus 129 mg (0.37 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-Si(OH)₃ (**11**) in 20 ml Et₂O, 0.5 ml NEt₃ und 142 mg (1.5 mmol) Dimethylchlorsilan nach 2 h. - Ausb.: 161 mg (83 %). - Gelbes Öl. - ^1H -NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 5.25$ [sept, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 2.9$ Hz, 3 H, HSiMe₂], 3.96 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.7$ Hz 5 H, H₅C₅], 1.10 [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 8.1$ Hz, 18 H, (H₃C)₃P], 0.39 ppm [d, $^3J_{(\text{HCSiH})} = 2.9$ Hz, 18 H, (H₃C)₂Si]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 76.90$ [t, $^2J_{(\text{CFeP})} = 0.7$ Hz, C₅H₅], 24.26 ppm [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 24.8$ Hz, (CH₃)₃P], 1.76 ppm [s, (CH₃)₂SiH]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): $\delta = 33.16$ ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 3.82$ [t, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 82.4$ Hz, SiFe], -15.64 ppm (s, SiMe₂H). - C₁₇H₄₄FeO₃P₂Si₄ (526.68) Ber.: C 38.77 H 8.42, Gef.: C 40.13 H 9.08.

16. *[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)ferrio](di-2,4,6-trimethylphenyl)silan (14)*

Eine Lösung aus 853 mg (1.92 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMes₂H (**13**) in 150 ml Benzol wird mit 368 mg (4.82 mmol) Trimethylphosphan versetzt und 6 h mit der UV-Licht (Quecksilberdampfampe HANAU, TQ 719, 700 W) bestrahlt. Anschließend werden unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Säule 1.5 x 20 cm, Al₂O₃ Aktivitätsstufe II, Benzol) und ergibt eine erste rote Fraktion, welche den Zweikernkomplex [Cp(OC)₂Fe]₂ enthält, eine zweite ungeklärter Zusammensetzung und eine dritte gelb-orange Fraktion, die das Produkt **14** enthält. Fraktion 3 wird i. Vak. eingedampft und es verbleibt **14**. - Ausb.: 293 mg (31 %). - Gelb-oranges Öl. -

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 6.85$ (s, 2 H, *m*-H), 6.82 (s, 2 H, *m*-H), 6.05 [d, $^3J_{(\text{PFeSiH})} = 5.7$ Hz, 1 H, HSi], 4.07 (bs, 5 H, H_5C_5), 2.71 (s, 6 H, *o*- H_3C), 2.68 (s, 6 H, *o*- H_3C), 2.19 (s, 3 H, *p*- H_3C), 2.16 (s, 3 H, *p*- H_3C), 0.84 ppm [d, $^2J_{(\text{PCH})} = 8.7$ Hz, 9 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 220.81$ [d, $^2J_{(\text{PFeC})} = 37.6$ Hz, CO], 144.25 (s, *i*-C), 143.83 (s, *i*-C), 140.99 (s, *p*-C), 140.30 (s, *p*-C), 136.65 (s, *o*-C), 136.54 (s, *o*-C), 129.38 (s, *m*-C), 129.27 (s, *m*-C), 82.56 [d, $^2J_{(\text{PFeC})} = 0.4$ Hz, C_5H_5], 25.01 [d, $^1J_{(\text{PC})} = 16.5$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 21.07 (s, *o*- CH_3), 21.03 (s, *o*- CH_3), 20.61 (s, *p*- CH_3), 20.22 ppm (s, *p*- CH_3). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 32.39$ ppm (s). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = -4.48$ ppm [dd, $^1J_{(\text{SiH})} = 167.5$ Hz, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 39.0$ Hz]. - $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{FeOPSi}$ (492.50) Ber.: C 65.85 H 7.57, Gef.: C 64.93 H 7.12.

17. $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}](\text{di-1-methylethyl)silan}$ (**15**)

Analog 1. aus 1.13 g (3.87 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{H}$ in 150 ml Benzol und 0.85 g (11.20 mmol) Trimethylphosphan nach einer Bestrahlungsdauer von 7 h mit UV-Licht. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Säule 1.5 x 20 cm, Al_2O_3 Aktivitätsstufe II, Benzol). Die zweite Fraktion enthält **15** und wird i. Vak. eingedampft. - Ausb.: 743 mg (49 %). - Gelbes mikrokristallines Pulver. - Schmp. (DTA): 53 °C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.04$ [t, $^3J_{(\text{PFeSiH})} = 6.0$ Hz, 1 H, HSi], 3.99 [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.8$, 5 H, H_5C_5], 1.59 [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.1$ Hz, 6 H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$], 1.51 ppm [d, $^3J_{(\text{HCCH})} = 7.3$ Hz, 6 H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$], 1.42-1.30 [m, 2 H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$], 1.02 ppm [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 7.7$ Hz, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 29.96$ ppm (s). - $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 74.09$ ppm [dt, $^1J_{(\text{SiH})} = 141.0$ Hz, $^2J_{(\text{PFe-Si})} = 48.4$ Hz]. - $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{FeP}_2\text{Si}$ (388.37) Ber.: C 52.58 H 9.86, Gef.: C 53.24 H 10.32.

18. *Umsetzung von Cp(Me₃P)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂H (15) mit HBAR_f*

Eine Lösung von 39 mg (0.10 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂H (**15**) in 10 ml *n*-Pentan wird zu einer Lösung aus 101 mg (0.10 mmol) HBAR_f*2Et₂O in 10 ml Diethylether unter Rühren bei -78 °C langsam zugetropft. Hierbei ist eine Gasentwicklung und Trübung der Lösung erkennbar. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 10 min gerührt, anschließend wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wird erneut in 5 ml Diethylether gelöst, auf -78 °C abgekühlt und mit 3 ml *n*-Pentan versetzt, woraufhin es zur Fällung eines Niederschlags kommt. Sowohl die Waschlösung als auch der Rückstand werden NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand eines Vergleiches mit literaturbekannten NMR-Daten ergibt sich, daß die *n*-Pentanlösung das Siloxan [H(*i*-Pr)₂Si]₂O (**16**) enthält.

19. *Umsetzung von Cp(Me₃P)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂H (15) mit HBAR_f und 2,4-Ditertbutyl-orthobenzochinon*

Eine Lösung von 32 mg (0.08 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-Si(*i*-Pr)₂H (**15**) und 18.0 mg (0.09 mmol) 2,4-Di-*tert*-butylorthobenzochinon in 10 ml *n*-Pentan wird zu einer Lösung aus 94 mg (0.09 mmol) HBAR_f*2Et₂O in 10 ml Diethylether langsam unter Rühren bei -78 °C zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 1 h gerührt und anschließend i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht und zeigt keine einheitliche Produktbildung.

20. *{Acetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)eisen(II)}-tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat (17)*

Zu einer Lösung aus 105 mg (0.32 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-SiMe₂H (**4a**) und 0.3 ml Acetonitril in 20 ml *n*-Pentan werden 305 mg (0.310 mmol) HBAR_f* 1.62 Et₂O in 10 ml Diethylether langsam bei -78 °C zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 30 min gerührt, wobei sich zwei Phasen bilden, von denen die Acetonitrilphase (unten) tiefrot

gefärbt und die *n*-Pentan / Diethyletherphase klar ist. Die beiden Phasen werden getrennt, die Acetonitrilphase noch zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß es sich bei dem erhaltenen roten Feststoff um den Eisen(II)-komplex $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{NCCH}_3)]\text{BAr}_f$ (**17**) handelt. - Ausb.: 336 mg (92 %). - Roter mikrokristalliner Feststoff. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.72$ (s, 8 H, *o*-H), 7.53 (s, 4 H, *p*-H), 4.08 (s, 5 H, H_5C_5), 2.17 (s, 3 H, H_3CCN), 1.33 [s, br, 18 H, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 162.60$ [q, $^1J_{(\text{BC})} = 49.6$ Hz, *i*-C], 135.63 (s, *o*-C), 129.91 [m, *m*-C], 125.4 [q, $^1J_{(\text{CF})} = 271.6$ Hz, CF_3], 120.05 (s, NCCH_3), 118.85 (m, *p*-C), 78.13 (s, br, C_5H_5), 19.77 [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 27.2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$], 1.74 ppm (s, NCCH_3). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 121.5 MHz): $\delta = 26.77$ ppm (s). - $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{BF}_3\text{FeF}_{24}\text{NP}_2$ (1177.36) Ber.: C 45.91 H 3.15 N 1.19, Gef.: C 45.87 H 3.11 N 1.13.

21. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe-SiMes}_2\text{H}$ (**14**) mit HBAr_f

Zu einer Lösung aus 60 mg (0.12 mmol) $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe-Si}(\text{Mes})_2\text{H}$ (**14**) in 15 ml *n*-Pentan wird eine Lösung aus 121 mg (0.123 mmol) $\text{HBAr}_f \cdot 1.62 \text{ Et}_2\text{O}$ in 1 ml Diethylether langsam unter Rühren bei -78°C zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt und i. Vak. von allem Flüchtigem befreit. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Rückstandes zeigen die Bildung von freiem Mesitylen an. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

22. Strukturbestimmung von $[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio}]\text{-trifluorsilan}$ (**8a**)

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**8a**) in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{FeP}_2\text{Si}$, Molekulargewicht: 358.17, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: *Pbca* (Nr. 61), $a = 14.804(2) \text{ \AA}$, $b = 14.058(2) \text{ \AA}$, $c = 15.628(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3252.4(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, Absorptionskoeffizient

$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$: 1.209 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.463 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.15 x 0.20 x 0.20 mm, Meßbereich 2.39° < Θ < 28.25°, Gesamtelektronenzahl F(000): 1488, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 38766, unabhängige Reflexe: 3898, zur Lösung verwendete Reflexe: 3898, Parameter: 169, GooF = 1.150, Restelektronendichte: 0.473 / -0.246 e·Å³, R₁ = 0.0467, wR₂ = 0.1026.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[71] und SHELXL-97^[72].

23. *Strukturbestimmung von [η^5 -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio]-trichlorsilan · Benzol (8b)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von Cp(Me₃P)₂Fe-SiCl₃ (**8b**) in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: C₁₇H₂₉Cl₃FeP₂Si, Molekulargewicht: 485.63, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: Pbc_a (Nr. 61), a = 12.0599(6) Å, b = 16.6934(9) Å, c = 22.4568(12) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 4521.0(4) Å³, Z = 8, Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$: 1.215 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.427 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.25 x 0.20 x 0.20 mm, Meßbereich 2.27° < Θ < 28.31°, Gesamtelektronenzahl F(000): 2016, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 36610, unabhängige Reflexe: 5360, zur Lösung verwendete Reflexe: 5360, Parameter: 243, GooF = 1.052, Restelektronendichte: 0.610 / -0.269 e·Å³, R₁ = 0.0408, wR₂ = 0.0875.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[71] und SHELXL-97^[72].

24. *Strukturbestimmung von [Carbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(triphenylphosphan)ferrio]trichlorsilan · Benzol (9)*

Geeignete gelbe Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiCl₃ (**9**) in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: C₃₀H₂₆Cl₃FeOPSi, Molekulargewicht: 584.71, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), a = 9.3473(2) Å, b = 17.4184(3) Å, c =

15.9185(4) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.670(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2586.46(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$,
 Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 1.021 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.502 g/cm^{-3} , Kristallgröße:
 0.30 x 0.08 x 0.05 mm, Meßbereich $2.67^\circ < \Theta < 24.99^\circ$, Gesamtelektronenzahl
 $F(000)$: 1196, Meßtemperatur: 123(2) K, gemessene Reflexe: 38760, unabhängige
 Reflexe: 4537, zur Lösung verwendete Reflexe: 4537, Parameter: 292, GooF =
 1.039, Restelektronendichte: $0.544 / -0.346 \text{ e}\cdot\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0231$, $wR_2 = 0.0611$.
 Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach
 SHELXS-97^[71] und SHELXL-97^[72].

24. *Strukturbestimmung von [η^5 -Cyclopentadienyl-bis(trimethylphosphan)ferrio]-
 (di-1-methylethyl)silan (15)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten
 Lösung von $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-Si}(i\text{-Pr})_2\text{H}$ (**15**) in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.
 Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{FeP}_2\text{Si}$, Molekulargewicht: 388.35, Kristallsystem: monoklin,
 Raumgruppe: $P2(1)/n$ (Nr. 14), $a = 8.6110(5) \text{ \AA}$, $b = 27.7748(15) \text{ \AA}$, $c = 9.0339(5) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.4330(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2131.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient
 $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$: 0.908 mm^{-1} , Dichte_{ber.}: 1.210 g/cm^{-3} , Kristallgröße: 0.20 x 0.25 x 0.20 mm,
 Meßbereich $1.47^\circ < \Theta < 28.28^\circ$, Gesamtelektronenzahl $F(000)$: 840, Meßtemperatur:
 173(2) K, gemessene Reflexe: 21575, unabhängige Reflexe: 4922, zur Lösung
 verwendete Reflexe: 4922, Parameter: 210, GooF = 1.052, Restelektronendichte:
 $1.175 / -0.626 \text{ e}\cdot\text{\AA}^3$, $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1163$.
 Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach
 SHELXS-97^[71] und SHELXL-97^[72].

Literatur

- [1] F.S. Kipping, L.L. Lloyd, *J. Chem. Soc. (Transactions)* **1901**, 79, 449.
- [2] *Römpfs Chemie-Lexikon, Vol. 5, 8. Aufl.*, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **1987**.
- [3] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie, Vol. XIII/5, 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1980**.
- [4] F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Vol. 2, 1. Aufl.*, Pergamon Press Ltd., Oxford **1982**.
- [5] A. Tomanek, *Silicone und Technik (Hrsg.: Wacker-Chemie GmbH)*, München **1990**.
- [6] W.Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- [7] J.A. Cella, J.C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 23.
- [8] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, 14, 5298.
- [9] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H.W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1414.
- [10] A. Klemp, H. Hatop, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5832.
- [11] P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, 15, 2842.

- [12] Jutzi, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1997**, *16*, 5377.
- [13] M. Schneider, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Monatsh. Chem* **1999**, *130*, 33.
- [14] P.D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147.
- [15] R.I. Damja, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 275.
- [16] 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.
- [17] C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, P.D. Lickiss, P.C. Masangane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2293.
- [18] D. Seyferth, C.L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5209.
- [19] D. Seyferth, C.N. Rudie, M.O. Nestle, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 227.
- [20] G. Cerveau, R.J.P. Corriu, B. Dabiens, J.L. Bideau, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4707.
- [21] C.S. Cundy, M.F. Lappert, C.K. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 427.
- [22] W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob, F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 601-609.
- [23] H. Käß, *Dissertation*, Universität Würzburg **1991**.
- [24] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701.

- [25] W. Malisch, R. Lankat, O. Fey, J. Reising, S. Schmitzer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1917.
- [26] W. Malisch, M. Neumayer, O. Fey, W. Adam, R. Schuhmann, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1257.
- [27] C.E.F. Rickard, W.R. Roper, D.M. Salter, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9682.
- [28] M. Neumayer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [29] W. Adam, U. Azzena, F. Prechtel, K. Hindahl, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1409-1411.
- [30] W. Malisch, S. Schmitzer, R. Lankat, M. Neumayer, F. Prechtel, W. Adam, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1251.
- [31] W. Malisch, H. Jehle, S. Möller, C. Saha-Möller, W. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1585-1587.
- [32] R. Lankat, *Dissertation*, Universität Würzburg **1995**.
- [33] S. Schmitzer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1993**.
- [34] M. Vögler, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [35] W. Malisch, M. Vögler, in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol.4* (Eds.: N.Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **2000**, 442.
- [36] H.-U. Wekel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**.
- [37] W. Malisch, H. Jehle, C. Mitchel, W. Adam, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 259.

- [38] W. Malisch, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, S. Schmitzer, O. Fey in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials II*, (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **1996**, 575.
- [39] W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol.1* (Eds.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim **1994**, 185.
- [40] J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [41] M. Capka, J. Hetflejš, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, 39, 154.
- [42] M. Capka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, 55, 2803.
- [43] J. Cermak, M. Kvicalova, V. Blechta, M. Capka, Z. Bastl, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 77.
- [44] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1377.
- [45] F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Boston **1985**.
- [46] M.D. Curtis, J. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6362.
- [47] C. Eaborn, T.N. Metham, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, C3.
- [48] A.-M. Lluch, L. Jordi, F. Sanchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J.M. Moreto, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3021.
- [49] R.W. Murray, R. Jeyaramann, L. Mohan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2470.
- [50] J. Greene, M.D. Curtis, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2324.

-
- [51] E.A.V. Ebsworth, J.M. Edward, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1667.
- [52] E.A.V. Ebsworth, H.M. Ferrier, T.E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 836.
- [53] R.W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, 22, 205.
- [54] U. Wachtler, *Dissertation*, Universität Würzburg **1989**.
- [55] W. Kaupp, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1990**.
- [56] W. Seelbach, *Dissertation*, Universität Würzburg **1989**.
- [57] D.L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(8), 2923-2930.
- [58] K.H. Pannell, H.K. Sharma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351.
- [59] P.D. Lickiss, *Chem. Rev.* **1992**, 271.
- [60] M.D. Curtis, P.S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213.
- [61] T.D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 37.
- [62] K.A. Brown-Wensley, *Organometallics* **1987**, 6, 1590.
- [63] Y. Tanaka, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, 14, 530.
- [64] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, 11, 3227.
- [65] D.A. Straus, S.K. Grumbine, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801.

-
- [66] S.K. Grumbine, G.P. Mitchell, D.A. Straus, T.D. Tilley, *Organometallics* **1998**, *17*, 5607.
- [67] H. Kobayashi, K. Ueno, H. Ogino, *Organometallics* **1995**, *14*, 5490.
- [68] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H. Wekel, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 117-124.
- [69] S.K. Grumbine, D.A. Straus, T.D. Tilley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 127.
- [70] W. Ries, *Dissertation*, Universität Würzburg **1981**.
- [71] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [72] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen **1997**.

Kapitel C

Polychlorierte Metallo-siloxane: Synthese und Austauschreaktionen mit Methanol und Wasser

Kennnisstand und Aufgabenstellung

Die Kondensation von Organosilanolen führt zu Polysiloxanen, den sogenannten Siliconen, auf deren Eigenschaften schon in Kapitel B eingegangen wurde. Auch die Hydrolyseprodukte von perchlorierten Siloxanen, welche als Modellverbindungen für Silicate, Wassergläser oder Zemente dienen^[1-3], wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht^[4-6]. Der Grundkörper dieser Substanzklasse ist das Hexachlorodisiloxan, das erstmals 1868 von *Friedel* und *Ladenburg* synthetisiert wurde^[7]. Seit dieser Zeit wurden über 250 verschiedene Chlorosiloxane der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{O}_{n+x}\text{Cl}_{2(n-x)}$ ($x = -1-24$, $n > x$) charakterisiert, welche bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit elementarem Sauerstoff gebildet werden^[4]. Das komplexe Reaktionsgemisch kann dann weiter durch fraktionierende Destillation aufgetrennt werden. Vom thermodynamischen und kinetischen Standpunkt aus gesehen sind alle Perchlorosiloxane instabil gegenüber einem Zerfall in SiCl_4 und sauerstoffreichere Perchlorosiloxane^[4].

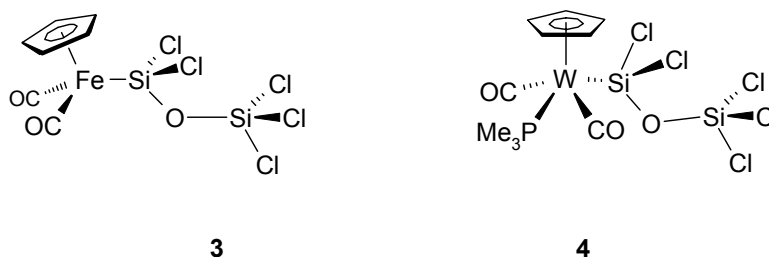
Durch die Substitution eines Chloratoms mit einem Metallfragment L_nM gelangt man zu der Substanzklasse der Metallo-siloxane, die im Gegensatz zu den metallfreien Siloxanen erst in neuerer Zeit größere Beachtung fand. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Darstellungsmethoden für Metallo-siloxane. Zum einen können sie durch basenassistierte Kondensation eines Metallo-silanols mit Halogensilanen aufgebaut werden, zum anderen besteht die Möglichkeit der oxidativen Addition eines SiH-funktionellen Siloxans an ein elektronisch ungesättigtes Metallfragment. Dabei kann der Übergangsmetalleffekt zu interessanten Eigenschaften in den Siloxannetzwerken führen, da der elektronendonierende Charakter des Metallfragments eine kinetische Deaktivierung nucleophiler Austauschreaktionen am α -Siliciumatom bedingt, wodurch regioselektive Austauschreaktionen ermöglicht werden^[8].

Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Metallo-perchlorosiloxane zu synthetisieren, dabei Metallfragmente und Kettenlänge des Siloxans zu variieren und die Reaktivität bezüglich Austauschreaktionen mit Wasser bzw. Methanol am Silicium zu untersuchen. Dabei sollte vor allem Wert auf die Generierung neuartiger Metallo-siloxanole gelegt werden.

I. Präparative Ergebnisse

1. Synthese polychlorierter Metallo-siloxane

Zur Synthese der polychlorierten Metallo-siloxane **3** und **4** kann man sich der etablierten Alkalisalzeliminierungsreaktion bedienen, indem man eine Suspension der Metallate Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**) bzw. Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1b**) in Cyclohexan mit einer äquimolaren Menge an Hexachlorodisiloxan (**2a**) bei 25 °C unter Lichtausschluß umsetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 16 bis 72 h erhält man nach Aufarbeitung die Ferrio- bzw. Wolframio-pentachlorodisiloxane **3** und **4** in Ausbeuten von 62 % bzw. 35 %.



3 und **4** werden als beigefarbene, wasser- und luftempfindliche Substanzen isoliert und können unter Argonatmosphäre bei -20 °C gelagert werden. Nach 30 Tagen tritt langsame Zersetzung zu nicht identifizierbaren Produkten ein. Die Metallierung eines Siliciumatoms kann man deutlich an dessen, im Vergleich zu Hexachlorodisiloxan (-46.0 ppm), charakteristischer Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals erkennen [38.5 ppm (**3**), 26.4 ppm (**4**)].

Die Struktur von **3** kann sowohl aus NMR-spektroskopischen Daten als auch durch eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung abgeleitet werden. Geeignete, farblose Kristalle von **3** wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan bei 25 °C erhalten. Die Molekülstruktur von **3** ergibt eine pseudo-oktaedrische Koordination des Eisenatoms, wobei die Winkel C6-Fe1-Si1 und C12-Fe1-Si1 mit 86.50° bzw. 87.27° gegenüber dem Idealwert von 90° etwas gestaucht

sind. Im Gegensatz dazu findet man den Winkel C12-Fe1-C6 auf 94.35° aufgeweitet. Die Winkel am metallierten Siliciumatom unter Beteiligung des Metallfragments sind auf 113.28° (Fe1-Si1-O3), 115.16° (Fe1-Si1-Cl5) und 116.21° (Fe1-Si1-Cl4) vergrößert, während die übrigen auf 103.11° (Cl4-Si1-Cl5), 103.36° (Cl4-Si1-O3) und 104.19° (Cl5-Si1-O3) gestaucht sind. Die Eisen-Silicium-Bindungslänge Fe1-Si1 (2.2099 \AA) findet man am unteren Ende der Skala bekannter Werte [Cp(OC)Fe{SiMe₂OC(Me)O·SiMe₂} 2.199 bis 2.206 \AA ^[9]] und deutet eine π -Wechselwirkung besetzter Metall d-Orbitale mit den Si-Cl- σ^* -Orbitalen an^[10]. Als Konsequenz beobachtet man zwei unterschiedliche Si-O-Bindungsabstände. Der größere Wert wird von Si1 und O3 gebildet (1.641 \AA), der kürzere findet sich für O3 und Si2 (1.562 \AA) {[Cp(OC)₂Fe-SiMeF₂O 1.603 \AA ^[11], SiCl₃OSiCl₃ 1.593 \AA ^[12]}. Der Winkel Si1-O3-Si2 (159.16°) ist vergleichsweise groß (SiCl₃OSiCl₃ 146.0°). Eine *Newman*-Projektion entlang der Si1-Fe1-Bindung zeigt eine *anti*-Position der OSiCl₃-Gruppe zum Cp-Liganden (Cp_z-Fe1-Si1-O3 179.1°). Von einer Diskussion der Bindungswinkel unter Beteiligung der SiCl₃-Gruppierung muß aufgrund einer Fehlordnung abgesehen werden.

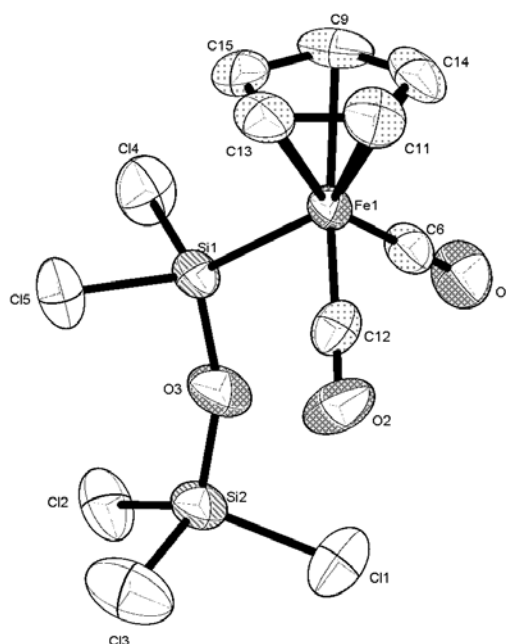


Abb. 1: Molekülstruktur von Cp(OC)₂Fe-SiCl₂OSiCl₃ (**3**). Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit für Schweratome gezeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Nur der Hauptteil der fehlgeordneten SiCl₃-Gruppe wurde dargestellt.

Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Fe(1)-Si(1) 2.2099(11), Si(1)-O(3) 1.641(3), Si(1)-Cl(4) 2.0638(14), Si(1)-Cl(5) 2.0723(14), Si(2)-O(3) 1.562(3); C(12)-Fe(1)-Si(1) 86.50(12), C(6)-Fe(1)-Si(1) 87.27(11), C(12)-Fe(1)-C(6) 94.35(15), Si(2)-O(3)-Si(1) 159.2(2), O(3)-Si(1)-Cl(4) 103.36(12), O(3)-Si(1)-Cl(5) 104.19(11), Cl(4)-Si(1)-Cl(5) 103.11(6), O(3)-Si(1)-Fe(1) 113.28(11), Cl(4)-Si(1)-Fe(1) 116.21(5), Cl(5)-Si(1)-Fe(1) 115.16(5); $\text{Cp}_z\text{-Fe1-Si1-O3}$ 179.1°.

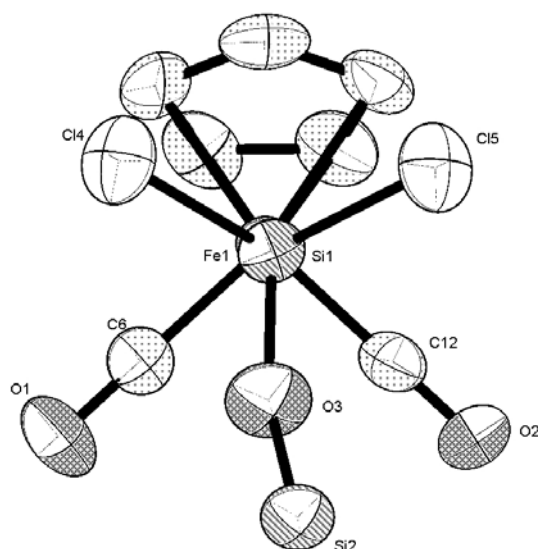
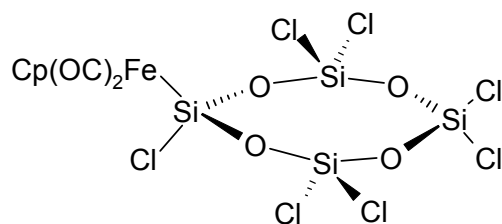


Abb. 2: *Newman*-Projektion entlang der Fe-Si-Bindung von **3**. Die Wasserstoffatome und die an Si2 gebundenen Chloratome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

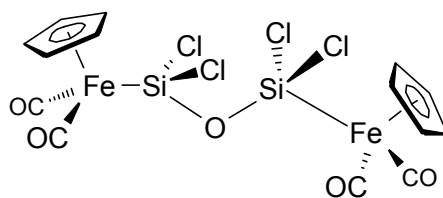
Die Umsetzung des cyclischen Octachlorotetrasiloxans **2b** mit $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) in Cyclohexan liefert das Ferrio-heptachloro-cyclotetrasiloxan **5** nach 16 h in einer Ausbeute von 63 % als beigefarbenen Feststoff. Dabei bleibt das Si_4O_4 -Ringsystem von **2b** intakt, d.h. eine durch das Eisen-Anion induzierte Ringöffnungsreaktion tritt nicht ein.



5

Die spektroskopischen Eigenschaften des γ -Si-Atoms im Siloxan-Ringsystem von **5** werden, im Gegensatz zum α -Siliciumatom, nicht mehr durch das Eisenfragment beeinflusst, was vor allem durch die Hochfeldresonanz im ^{29}Si -NMR Spektrum (-69.5 ppm) zum Ausdruck kommt. Diese ist vergleichbar mit der Resonanz des metallfreien Edukts **2b** (-72.3 ppm).

Das Ferrio-siloxan **3** kann durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Natriumferrats **1a** in die Bis(ferrio)-Spezies **6** überführt werden. Die Reaktion wird heterogen in Cyclohexan bei 25 °C durchgeführt und liefert nach 48 h **6** in einer Ausbeute von 35 %.



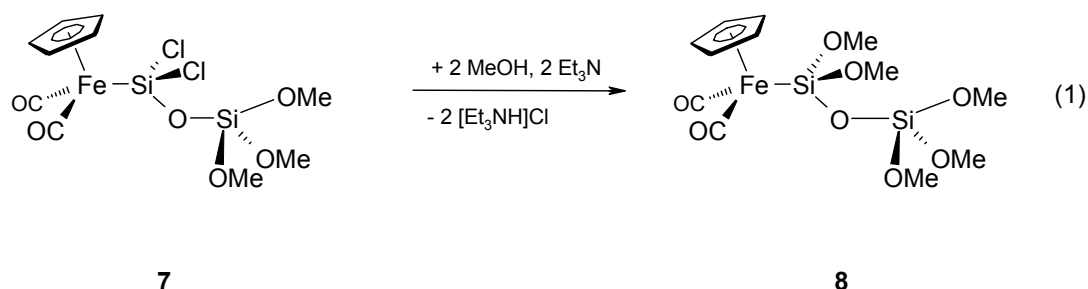
6

2. Methanolyse polychlorierter Ferrio-siloxane

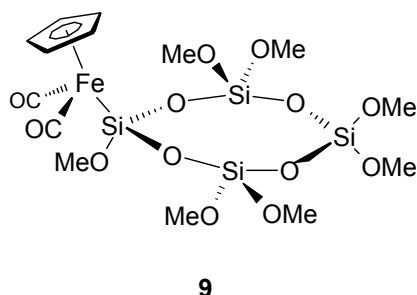
Ein wesentlicher Vorteil der polychlorierten Metallo-siloxane ist die hohe Anzahl an Si-Cl-funktionellen Positionen, welche auch regioselektive Substitutionsreaktionen erlauben sollten.

Im Falle von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{OSiCl}_3$ (**3**) zeigt das α -Si-Atom aufgrund des elektronenliefernden Metallfragmentes eine verringerte Elektrophilie. Aufgrund dieser

Tatsache läßt sich ein regiospezifischer Cl/OMe-Austausch am γ -Si-Atom vornehmen, wenn man $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{OSiCl}_3$ (**3**) mit drei Äquivalenten MeOH in Et_2O umsetzt. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{OSi}(\text{OMe})_3$ (**7**), das hierbei in einer Ausbeute von 83 % gebildet wird, kann innerhalb von 1 h durch Lösen in Methanol oder Zugabe eines Überschusses an MeOH in Gegenwart der Hilfsbase NEt_3 zu einer Lösung von **7** in das vollständig Methoxy-substituierte Derivat **8** umgewandelt werden [Gl. (1)].

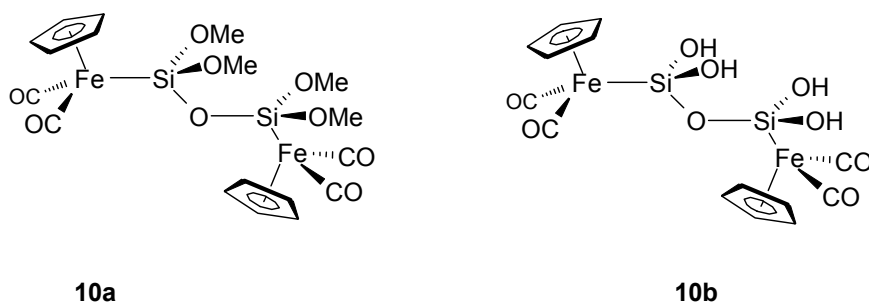


Wie schon anhand der ^{29}Si -NMR-Daten des Ferrio-cyclotetrasiloxans **5** diskutiert, hat das Eisenatom keinen Einfluß mehr auf das γ -Si-Atom. Die Umsetzung von **5** mit zwei Äquivalenten MeOH ergibt keinen regiospezifischen Cl/OMe-Austausch am ϵ -Si-Atom. Die ^1H -NMR-Daten weisen auf ein Gemisch von verschiedenen Produkten mit der allgemeinen Formel $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}_4\text{O}_4(\text{OMe})_x\text{Cl}_{(7-x)}$ ($x = 1-7$) hin, welches nicht weiter aufgetrennt werden kann. Bei Verwendung eines Überschusses an Methanol in Diethylether als Lösungsmittel erhält man nach 2 h das vollständig Methoxy-substituierte Ferrio-cyclotetrasiloxan **9** in einer Ausbeute von 60 %.



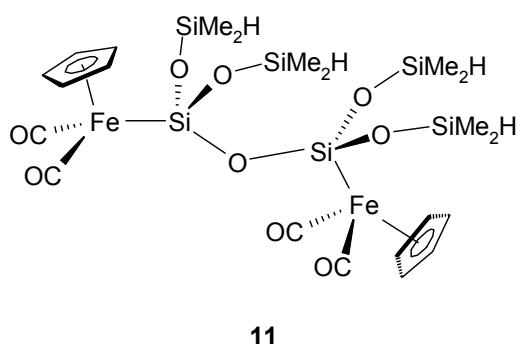
Vollständiger Cl/OMe-Austausch tritt erwartungsgemäß auch bei der Umsetzung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeSiCl}_2]_2\text{O}$ (**6**) mit Methanol und NEt_3 als Hilfsbase ein, und es kommt nach

4 h zur Bildung des Tetramethoxydisiloxans **10a**. Unter analogen Bedingungen verläuft auch die Hydrolyse von **6** kontrolliert und liefert das aufgrund des Übergangsmetalleffektes zweier elektronenliefernden Eisenfragmente stabile Tetrahydroxydisiloxan **10b**.



10b wird als beiges, mikrokristallines Pulver isoliert, welches eine schlechte Löslichkeit in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan oder Diethylether zeigt und in polarerer Solventien wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril gut löslich ist.

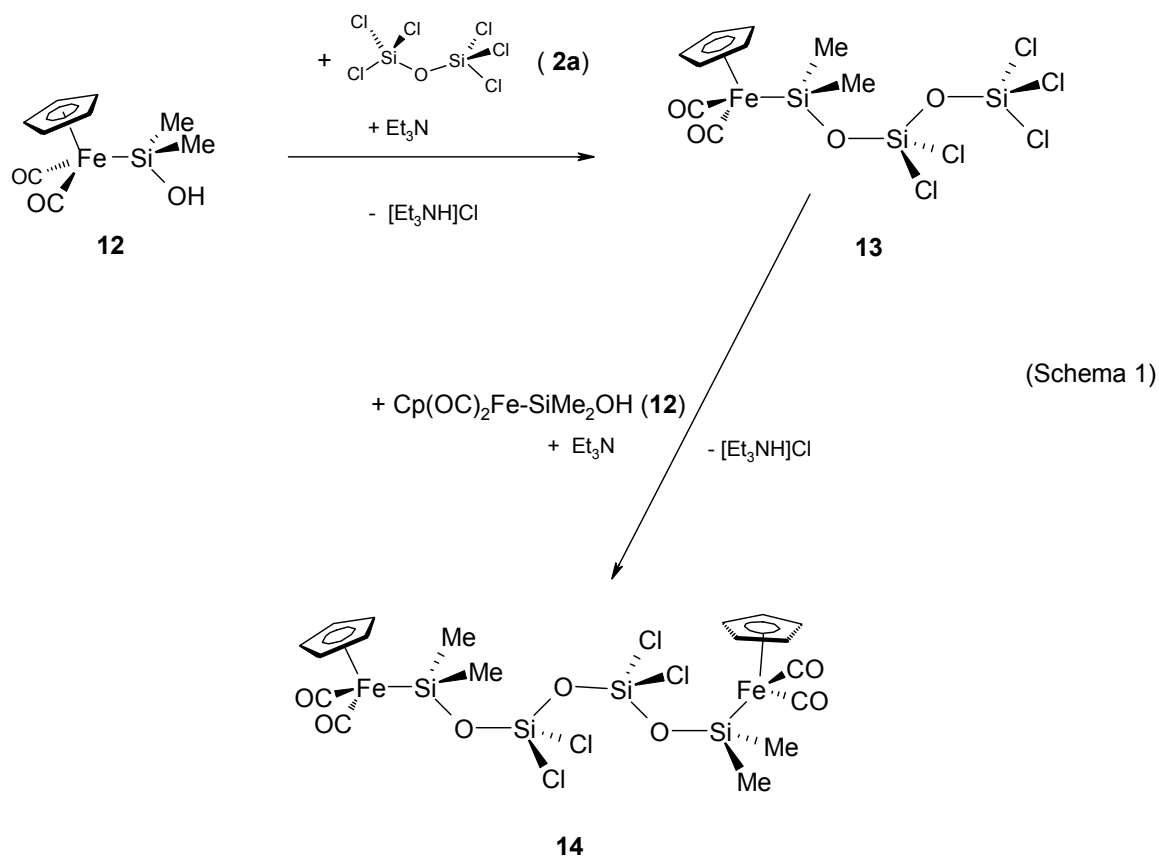
10b zeigt die erwartete Reaktivität bezüglich einer Kondensation mit Organochlorsilanen, wie z.B. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$. Durch NEt_3 -assistierte Umsetzung mit einem Überschuß an Dimethylchlorsilan in Diethylether resultiert unter Beanspruchung aller vier SiOH-Gruppen das SiH-funktionelle Hexasiloxan **11**, das nach 3 h in einer Ausbeute von 77 % isoliert werden kann.



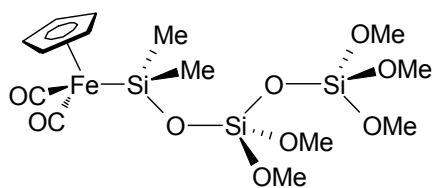
Interessant ist das große Synthesepotential von **11**, dessen SiH-Funktionen die Möglichkeit einer Oxygenierung mittels Dimethyldioxiran oder einer $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -assistierte Hydrolyse erlauben.

3. Umsetzung von Hexachlorodisiloxan mit $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OH}$

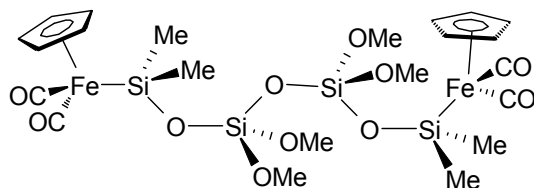
Ein weiterer Weg, um Metallo-siloxansysteme mit drei oder mehr Si-Atomen im Siloxan-Gerüst aufzubauen, ist die Kondensation von Perchlorosiloxanen mit einem Metallo-silanol. So liefert die Umsetzung des Ferrio-dimethylsilanols **12** mit Hexachlorodisiloxan (**2a**) in Diethylether das monometallierte Trisiloxan **13** in einer Ausbeute von 75 %, welches durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Ferrio-dimethylsilanol **12** in das bismetallierte Tetrasiloxan **14** überführt werden kann (Schema 1).



Die Methanolyse der Ferrio-siloxane **13** und **14** in Gegenwart von NEt_3 zeigt, daß die verbliebenen SiCl -Funktionen immer noch reaktiv bezüglich einer nucleophilen Austauschreaktion sind. Nach einer Reaktionszeit von jeweils 2 h erhält man die vollständig Methoxy-substituierten Verbindungen **15** und **16** in Ausbeuten von 79 % bzw. 81 %.



15



16

Bei dem Übergang vom Pentachloro-substituierten Ferrio-dimethyltrisiloxan **13** zum Pentamethoxy-substituierten Ferrio-dimethyltrisiloxan **15** findet sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung aller drei Siliciumsignale. **15** und **16** sind in *n*-Pentan, Diethylether und Benzol gut löslich und können mehrere Monate ohne Zersetzung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden.

II. Spektroskopische Befunde

Die Zusammensetzung und Konstitution der Ferrio-siloxane und -silanole **3-16** wird aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und finden sich im erwarteten Verschiebungsbereich.

Charakteristisches, spektroskopisches Merkmal der perchlorierten Ferrio-siloxane ist die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebung. Während das freie Hexachlorodisiloxan eine Resonanz bei -46.0 ppm und freies Cyclooctachlorotetrasiloxan bei -70 ppm zeigt, findet man bei Substitution eines Chloratoms durch ein Metallfragment einen deutlichen Tieffeldshift des metallgebundenen Siliciumatoms. So zeigen die Ferrio-substituierten Verbindungen mit einer $\alpha\text{-SiCl}_2$ -Gruppierung Resonanzen bei 38.5 ppm (**3**), 15.7 ppm (**5**), 30.4 ppm (**6**) und 32.7 ppm (**7**). Die Signale der $\alpha\text{-SiMe}_2$ -Gruppen der Verbindungen **13-16** findet man zwischen 60.3 ppm (**15**) und 73.5 ppm (**13**) im Bereich des entsprechenden Ferrio-dimethylsilanols **12** (66.6 ppm). Im Vergleich dazu zeigt das Wolframio-pentachlorosiloxan **4** eine Resonanz des $\alpha\text{-Si}$ -Atoms bei 26.44 ppm mit einer Kopplung $^2J_{(\text{PWSi})}$ von 20.9 Hz. Die Signale der SiCl_3 -Gruppierung findet man als Singulettssignale zwischen -46.8 ppm (**13**) und -59.1 ppm (**3**). Beim Übergang von chlorierten zu Methoxy-substituierten Verbindungen ergibt sich typischerweise pro Chlorid-Substitution ein Hochfeldshift von ca. 10 ppm. So findet man für **7** einen Hochfeldshift des $\gamma\text{-Si}$ -Atoms um ca. 30 ppm auf -87.2 ppm und für **15** sogar um ca. 40 ppm auf -85.5 ppm. Auch das $\alpha\text{-Si}$ -Atom erfährt diesen Hochfeldshift beim Übergang von einer Chloridsubstitution zu einer Methoxysubstitution. So erhält man für die $\alpha\text{-Si}(\text{OMe})_2$ -Gruppen Signale bei 0.62 ppm (**8**) bzw. -3.15 ppm (**10a**).

Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ findet man im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 3.95 ppm (**3**) und 4.54 (**11**) ppm. Die Trimethylphosphangruppierung von **4** erscheint als Dublett bei 0.90 ppm mit einer Kopplung von $^2J_{(\text{HCP})} = 9.7$ Hz.

Alle Signale der Ringkohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden liegen im normalen Bereich zwischen 83.4 ppm (**8**) und 89.8 ppm (**4**) und treten als Singulettssignale auf. Auch die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen findet man im typischen

Bereich zwischen 210.6 ppm (**3**) und 223.0 ppm (**4**), wobei das Signal der Carbonylkohlenstoffatome der Wolframioverbindung **4** als Dublett mit einer Kopplung von ${}^2J_{(\text{CWP})} = 21.0$ Hz erscheint.

III. Experimentalteil und Spektroskopische Daten

Alle Umsetzungen und Arbeitsvorgänge wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Trocknung über Silicagel und P₄O₁₀-Granulat; Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) in Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden ausgeheizt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit Argon geflutet. Sämtliche Lösungsmittel wurden über LiAlH₄ (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Petrolether) bzw. Na/K-Legierung (Toluol, THF) getrocknet, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt. Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Solventien wurden zur Trocknung über basischem Al₂O₃ filtriert und unter Schutzgas über Molekularsieb 3 Å (D₃-Acetonitril) bzw. Natrium (D₆-Benzol) aufbewahrt. - ¹H-NMR: JEOL LAMBDA 300 (Restprotonensignale des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ¹³C-NMR JEOL LAMBDA 300 (natürliche ¹³C-Häufigkeit des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ³¹P-NMR JEOL LAMBDA 300 (H₃PO₄ ext.). - ²⁹Si-NMR: JEOL LAMBDA 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. - Schmelzpunkte: DTA, Du Pont Thermal Analysis System.

Ausgangsmaterialien: Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**)^[13], Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1b**)^[14], Si₂OCl₆ (**2a**), Si₄O₃Cl₁₀ (**2b**) und Si₄O₄Cl₈ (**6**)^[4,15-17] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

1. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,3-pentachlorodisiloxan (3)*

Eine Suspension von 1.41 g (7.06 mmol) Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**) in 50 ml Cyclohexan wird mit 2.21 g (7.77 mmol) Si₂OCl₆ (**2a**) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 48 h bei 25 °C unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend werden unlösliche Bestandteile (nicht umgesetztes **1a** und gebildetes NaCl) abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml *n*-Pentan bei -78 °C gewaschen, um Spuren von [Cp(OC)₂Fe]₂ zu entfernen, und anschließend i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 2.04 g (62 %). - Beigefarbener Feststoff. - Schmp. (DTA): 63 °C (Zers.). **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 3.95 ppm (s, 5 H, H₅C₅). - **¹³C{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 210.6 (s, CO), 84.9 ppm (s, C₅H₅). - **²⁹Si{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 38.5 (s, α -Si), -59.1 ppm (s, γ -Si). - **IR** (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2025 (s), 1987 (vs) cm⁻¹. - **GC** ret. time: 9:09 min. - **MS**: 425.8 (1.0, [M]⁺), 397.8 (10.5, [M-CO]⁺), 390.8 (5.7, [M-Cl]⁺), 369.8 (100.0, [M-2CO]⁺). - C₇H₅Cl₅FeO₃Si₂ (426.84) Ber.: C 19.72 H 1.18, Gef.: C 20.24 H 1.32.

 2. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolframio]-1,1,3,3,3-pentachlorodisiloxan (4)*

Analog 1. aus 1.02 g (2.62 mmol) Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1b**) in 20 ml Benzol und 0.82 g (2.89 mmol) Si₂OCl₆ (**2a**) nach 20 h. - Ausb.: 572 mg (35 %). - Beigefarbener, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA) 72 °C (Zers.). - **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.58 (s, 5 H, H₅C₅), 0.91 ppm [d, ²J_(PCH) = 9.7 Hz, 9 H, (H₃C)₃P]. - **¹³C{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 223.00 [d, ²J_(PWC) = 21.0 Hz, CO], 89.79 (s, C₅H₅), 20.32 ppm [d, ¹J_(PC) = 35.9 Hz, (H₃C)₃P]. - **³¹P{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 121.5 MHz): δ = 17.35 ppm [¹J_(PW) = 238.0 Hz]. - **²⁹Si{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 26.44 [d, ²J_(PWSi) = 20.9 Hz, α -Si], -52.29 ppm (s, γ -Si). - **IR** (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1940 (s), 1861 (vs) cm⁻¹. - **MS**: 629.8 (49.3, [M]⁺), 601.8 (22.0, [M-CO]⁺), 594.8 (22.0, [M-Cl]⁺), 573.8 (42.9, [M-2CO]⁺), 571.8 (100.0, [M-CO-2Me]⁺). - C₁₀H₁₄Cl₅O₃PSi₂W (630.48) Ber.: C 19.05 H 2.24, Gef.: C 19.32 H 2.47.

3. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',5,5,-heptachloro cyclotetrasiloxan (5)*

Analog 1. aus 850 mg (4.25 mmol) Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**) in 30 ml Cyclohexan und 2.55 g (5.54 mmol) Si₄O₄Cl₈ (**6**) nach 16 h. - Ausb.: 1.61 g (63 %). - Beigefarbener, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA) 68 °C (Zers.). - **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 3.95 ppm (s, 5 H, H₅C₅). - **¹³C{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 210.74 (s, CO), 84.39 ppm (s, C₅H₅). - **²⁹Si{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 15.7 (s, α -Si), -69.5 (s, γ -Si), -72.3 ppm (s, ϵ -Si). - **IR** (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2026 (s), 1982 (vs) cm⁻¹. - **MS**: 573.6 (3.0, [M-CO]⁺), 564.7 (7.1, [M-Cl]⁺), 545.7 (100.0, [M-2CO]⁺), 507.7 (22.2, [M-2CO,-Cl]⁺). - C₇H₅Cl₇FeO₆Si₄ (601.47) Ber.: C 13.98 H 0.84, Gef.: C 14.37 H 1.08.

4. *1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3-tetrachlorotrisiloxan (6)*

Analog 1. aus 320 mg (1.60 mmol) Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**) in 15 ml *n*-Hexan und 768 mg (1.92 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si₂OCl₅ (**3**) nach 48 h. - Ausb.: 382 mg (35 %). - Beigefarbener, mikrokristalliner Feststoff. - Schmp. (DTA) 38 °C. - **¹H-NMR** ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.21 ppm (s, 5 H, H₅C₅). - **¹³C{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 211.6 (s, CO), 85.1 ppm (s, C₅H₅). - **²⁹Si{¹H}-NMR** ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 30.38 ppm (s). - **IR** (Cyclohexan): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2028 (vs), 1991 (vs) cm⁻¹. - C₁₄H₁₀Cl₄Fe₂O₅Si₂ (567.9) Ber.: C 29.61 H 1.77, Gef.: C 29.72 H 2.26.

5. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1-dichloro-3,3,3-trimethoxy disiloxan (7)*

Eine Lösung von 209 mg (0.49 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiCl₂OSiCl₃ (**3**) in 10 ml Diethylether wird mit 1 ml Et₃N und 60 μ l MeOH (1.47 mmol) bei -78 °C versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 h gerührt und dabei langsam auf 25 °C erwärmt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Ammoniumsalzes wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt,

wobei **7** verbleibt. - Ausb.: 167 mg (83 %). - Braunes Öl. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.23$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.56 ppm (s, 9 H, H_3CO). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 211.71$ (s, CO), 85.15 (s, C_5H_5), 51.23 ppm (s, CH_3O). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 32.74$ (s, Si-Fe), -87.17 ppm [s, $\text{Si}(\text{OMe})_3$]. - IR (Diethylether): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2028 (vs), 1980 (vs) cm^{-1} . - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FeO}_6\text{Si}_2$ (413.14) Ber.: C 29.07 H 3.42, Gef.: C 29.72 H 3.77.

6. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3,3-pentamethoxydisiloxan (8)*

Eine Lösung von 59 mg (0.14 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{OSi}(\text{OMe})_3$ (**7**) in 5 ml Diethylether wird mit 0.5 ml Et_3N und 0.5 ml MeOH versetzt und anschließend 1 h bei 25 °C gerührt. Danach werden unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **8** verbleibt. - Ausb.: 42 mg (73 %). - Braunes Öl. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.65 (s, 6 H, H_3COSiFe), 3.59 ppm (s, 9 H, $\text{H}_3\text{COSiOSi}$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 214.19$ (s, CO), 83.40 (s, C_5H_5), 51.02 (s, CH_3OSiFe), 50.33 ppm (CH_3OSiSiO). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 0.62$ (s, Si-Fe), -86.65 ppm [s, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. - IR (Et_2O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2014 (vs), 1961 (vs) cm^{-1} . - MS: 376.0 (17.7, $[\text{M-CO}]^+$), 373.0 (4.4, $[\text{M-OMe}]^+$), 348.0 (100.0, $[\text{M-2CO}]^+$), 345.0 (50.0, $[\text{M-CO,-OMe}]^+$), 341.0 (16.7, $[\text{M-2OMe}]^+$), 316.0 (58.9, $[\text{M-2CO,-OMe}]^+$), 314.0 (6.5, $[\text{M-CO,-2OMe}]^+$). - $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{FeO}_8\text{Si}_2$ (404.30) Ber.: C 35.65 H 4.99, Gef.: C 35.96 H 5.21.

7. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,3,3,3',3',5,5-heptamethoxy cyclotetrasiloxan (9)*

Analog 5. aus 102 mg (0.17 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_7$ (**5**) in 10 ml Diethylether, 0.5 ml Et_3N und 13.5 μl MeOH (0.34 mmol) bei -78 °C nach 2 h. Das NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch mehrerer Produkte an, welches in 10 ml Diethylether gelöst und analog 6. mit 0.5 ml MeOH und 0.5 ml NEt_3 umgesetzt wird. - Ausb.: 58 mg (60 %). - Braunes Öl. - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 4.37$ (s, 5 H, H_5C_5), 3.71 (s, 3 H,

α -H₃CO), 3.61 (s, 6 H, γ -H₃CO), 3.59 (s, 6 H, γ -H₃CO), 3.57 (s, 3 H, ε -H₃CO), 3.57 ppm (s, 3 H ε -H₃CO). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 213.84 (s, CO), 83.56 (s, C₅H₅), 51.21 (s, CH₃O), 51.03 (s, CH₃O), 51.02 (s, CH₃O), 50.97 (s, CH₃O), 50.20 ppm (s, CH₃O). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = -7.20 (s, SiFe), -92.50 (s, γ -Si), -94.13 ppm (s, ε -Si). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2009 (vs), 1965 (vs) cm⁻¹ - MS: 542.0 (1.6, [M-CO]⁺), 539.0 (3.6, [M-OMe]⁺), 514.0 (100.0, [M-2CO]⁺), 512.0 (5.3, [M-CO,-OMe]⁺), 482.0 (19.6, [M-2CO,-OMe]⁺), 467.0 (26.2, [M-2CO,-2OMe]⁺). - C₁₄H₂₆FeO₁₃Si₄ (570.54): Ber.: C 29.47 H 4.59, Gef.: C 29.62 H 4.68.

8. *1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3-tetramethoxydisiloxan (10a)*

Analog 6. aus 928 mg (1.63 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si₂OCl₄-Fe(CO)₂Cp (**6**) in 10 ml Benzol, 1 ml Et₃N und 0.5 ml MeOH nach 4 h. - Ausb.: 234 mg (26 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.50 (s, 5 H, H₅C₅), 3.65 ppm (s, 6 H, H₃CO). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 214.73 (s, CO), 83.61 (s, C₅H₅), 50.23 ppm (s, CH₃O). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = -3.15 ppm (s). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2010 (vs), 1960 (vs) cm⁻¹. - C₁₈H₂₂Fe₂O₉Si₂ (550.23) Ber.: C 39.29 H 4.03, Gef.: C 39.86 H 4.51.

9. *1,3-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3-tetrahydroxydisiloxan (10b)*

Eine Lösung von 633 mg (1.12 mmol) Cp(OC)₂Fe-Si₂OCl₄-Fe(CO)₂Cp (**6a**) in 40 ml Diethylether/Benzol (1:1) wird mit 2 ml Et₃N und 0.8 ml H₂O versetzt und 4 h bei 25 °C gerührt. Nach Trocknen über Na₂SO₄ werden unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird zehnmal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. - Ausb.: 463 mg (84 %). - Beigefarbenes, mikrokristallines Pulver. - ¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 300.4 MHz): δ = 4.95 (s, 5 H, H₅C₅), 4.08 ppm (bs, 2 H, HO). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₃]-Acetonitril, 75.45 MHz): δ =

215.86 (s, CO), 89.37 ppm (s, C₅H₅). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₃]-Acetonitril, 59.58 MHz): δ = -4.10 ppm (s). - IR (THF): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1999 (vs), 1948 (vs) cm⁻¹. - C₁₄H₁₄Fe₂O₉Si₂ (494.12) Ber.: C 34.03 H 2.86, Gef.: C 32.95 H 2.06.

10. *1,3-Bis[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]-1,1,3,3-tetra(dimethylsiloxy)hexasiloxan (11)*

Eine Suspension aus 85 mg (0.17 mmol) [Cp(OC)₂Fe-Si(OH)₂]₂O (**10b**) in 30 ml Diethylether wird mit 1 ml NEt₃ und 100 mg (1.06 mmol) Dimethylchlorsilan versetzt und 3 h bei 25 °C gerührt. Anschließend werden unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **11** verbleibt. - Ausb.: 95 mg (77 %). - Bräunliches Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 5.16 [sept, ³J_(HSiCH) = 2.7 Hz, 2 H, HSi(CH₃)₂] 4.54 (s, 5 H, H₅C₅), 0.38 ppm [d, ³J_(HSiCH) = 2.7 Hz, 12 H, (H₃C)₂OSiH]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 214.99 (s, CO), 83.81 (s, C₅H₅), 1.03 ppm [s, (CH₃)₂OSi]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = -9.46 [s, Si(CH₃)₂H], -26.71 ppm (s, SiFe). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2010 (vs), 1960 (vs) cm⁻¹.

11. *1-[Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,5,5,5-pentachloro-1,1-dimethyltrisiloxan (13)*

Eine Lösung aus 452 mg (1.79 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OH (**12**) in 10 ml Diethylether wird mit 1 ml NEt₃ und 560 mg (1.97 mmol) Si₂OCl₆ (**2a**) versetzt und 2 h bei 25 °C gerührt. Danach werden unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird zur Reinigung bei -78 °C zweimal mit je 3 ml *n*-Pentan gewaschen. - Ausb.: 673 mg (75 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.04 (s, 5 H, H₅C₅), 0.63 ppm [s, 6 H, (H₃C)₂Si]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 214.21 (s, CO), 83.62 (s, C₅H₅), 10.62 ppm [s, (CH₃)₂Si]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 73.47 (s, α-Si), -46.79 (s, ε-Si), -74.45 ppm (s, γ-Si). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2003 (vs), 1949 (vs) cm⁻¹. - C₉H₁₁Cl₅FeO₄Si₃ (500.55) Ber.: C 21.60 H 2.22, Gef.: C 21.83 H 2.41.

12. *1,1'-Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,3',3'-tetrachloro-1,1,1',1'-tetramethyltetrasiloxan (14)*

Analog 11. aus 363 mg (0.73 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OSiCl₂OSiCl₃ (**13**) und 183 mg (0.73 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OH (**12**) nach 48 h. - Ausb.: 322 mg (62 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.17 (s, 5 H, H₅C₅), 0.68 ppm [s, 6 H, (H₃C)₂Si]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 214.38 (s, CO), 83.75 (s, C₅H₅), 10.68 ppm [s, (CH₃)₂Si]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 71.70 (s, α -Si), -75.14 ppm (s, γ -Si). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2002 (vs), 1949 (vs) cm⁻¹.

13. *1-[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,5,5,5-pentamethoxy-1,1-dimethyltrisiloxan (15)*

Analog 6. aus 198 mg (0.40 mmol) Cp(OC)₂Fe-SiMe₂OSiCl₂OSiCl₃ (**13**) in 10 ml Diethylether, 0.5 ml NEt₃ und 0.5 ml MeOH nach 2 h. - Ausb.: 152 mg (79 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.33 (s, 5 H, H₅C₅), 3.56 (s, 6 H, H₃CO), 3.54 (s, 9 H, H₃CO), 0.78 ppm [s, 6 H, (H₃C)₂Si]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.46 (s, CO), 83.85 (s, C₅H₅), 51.02 (s, CH₃O), 50.88 (s, CH₃O), 10.83 ppm [s, (CH₃)₂Si]. - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 60.26 (s, α -Si), -85.50 (s, ε -Si), -92.71 ppm (s, γ -Si). - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2003 (vs), 1949 (vs) cm⁻¹. - C₁₄H₂₆FeO₉Si₃ (478.46): Ber.: C 35.15 H 5.48, Gef.: C 36.21 H 5.94.

14. *1,1'-Bis[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-3,3,3',3'-tetramethoxy-1,1,1',1'-tetramethyltetrasiloxan (16)*

Analog 6. aus 322 mg (0.45 mmol) **15** in 10 ml Diethylether, 0.5 ml NEt₃ und 0.5 ml MeOH nach 2 h. - Ausb.: 254 mg (81 %). - Braunes Öl. - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 4.36 (s, 5 H, H₅C₅), 3.58 (s, 6 H, H₃CO), 0.77 ppm [s, 6 H, (H₃C)₂Si]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 215.48 (s, CO), 83.88 (s, C₅H₅), 50.90 (s, CH₃O), 10.90 ppm [s, (CH₃)₂Si]. - IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2004 (vs), 1950 (vs) cm⁻¹.

15. *Strukturbestimmung von Cp(OC)₂Fe-SiCl₂OSiCl₃ (3)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Ausfrieren einer gesättigten Lösung von Cp(OC)₂Fe-SiCl₂OSiCl₃ (**3**) in *n*-Pentan bei 0 °C erhalten.

Summenformel: C₇H₅Cl₅FeO₃Si, Molekulargewicht: 426.39, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 (Nr. 2), a = 8.6022(19) Å, b = 9.809(2) Å, c = 10.416(2) Å; α = 100.028(4)°, β = 111.835(18)°, γ = 97.185(4)°; V = 785.8(3) Å³; Z = 2, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 1.955 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.802 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 x 0.20 x 0.15 mm, Meßbereich 2.16° < Θ < 25.05°, Gesamtelektronenzahl F(000): 420, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 13874, unabhängige Reflexe: 2782, zur Lösung verwendete Reflexe: 2782, Parameter: 248, GooF = 1.133, Restelektronendichte: 0.461 / -0.280 e·Å⁻³, R₁ = 0.0411, wR₂ = 0.0920.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[18] und SHELXL-97^[19].

Literatur

- [1] E. Bertling, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 166.
- [2] H. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 548, 193.
- [3] H. Marsmann, E. Bertling, *Phys. Chem. Minerals* **1988**, 16, 295.
- [4] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1127.
- [5] D. W. S. Chambers, C. J. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5088.
- [6] H. Emmeleus, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1590.
- [7] G. Friedel, A. Ladenburg, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 147, 355.
- [8] H. Jehle, *Dissertation*, Universität Würzburg **1999**.
- [9] K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoj, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4092.
- [10] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(8), 2923.
- [11] W. Ries, T. Albright, J. Silvestre, I. Bernal, W. Malisch, C. Burschka, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 111, 119.
- [12] W. Airey, C. Glidewell, A. C. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Structure* **1971**, 8, 413.
- [13] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 15.
- [14] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, R. Pikel, U. Posset, W. Kiefer, *Organometallics* **1995**, 14, 5622.

-
- [15] D. W. S. Chambers, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5088.
- [16] A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. Naturforsch. B.* **2000**, 55, 21.
- [17] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, VCH, Weinheim, **1999**.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

Kapitel D

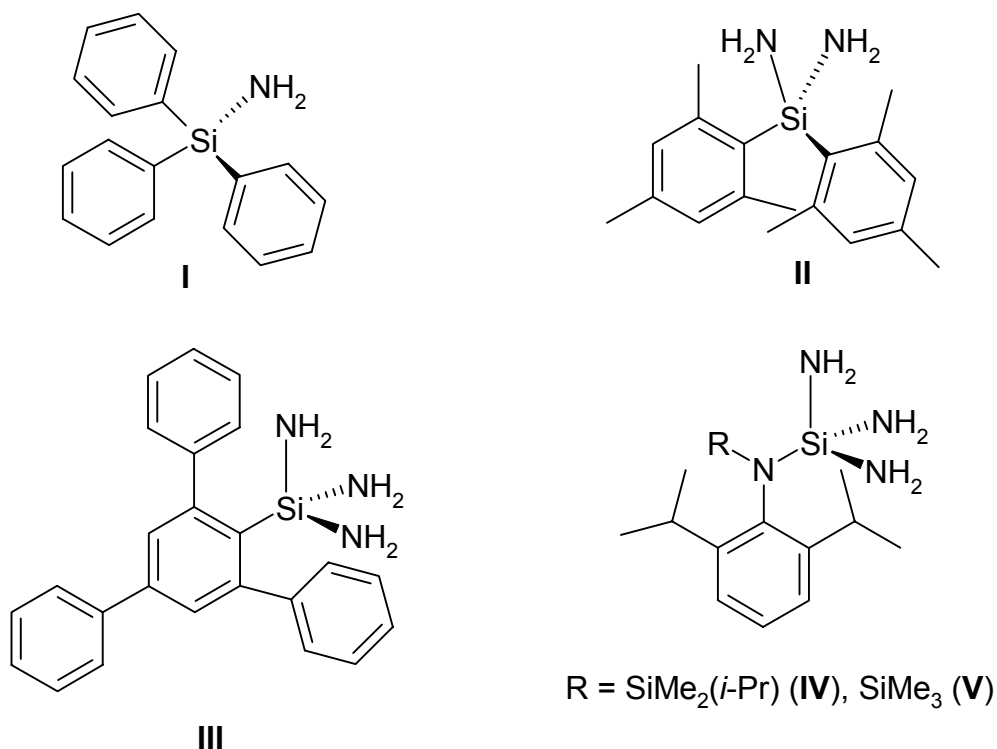
Primäre Ferrio-silylamine: Synthese und strukturelle Charakterisierung

Kennntnisstand und Aufgabenstellung

Organosilicium-Stickstoffverbindungen stellen eine sehr intensiv studierte Substanzklasse innerhalb der Siliciumchemie dar^[1-5]. Im allgemeinen werden Silylamine unter Aminierung von Chlorsilanen mit freien Aminen oder Alkali-Amiden dargestellt. Während die Synthese von tertiären und sekundären Silylaminen als gut untersucht gilt, sind Übergangsmetall-substituierte Silylamine bislang nur in Einzelfällen realisiert worden. Für diese gibt es grundsätzlich zwei Zugangswege. Zum einen bietet sich die Aminolyse von Metallo-chlorsilanen an, die 1971 von *Ebsworth et al.* im Falle der Umsetzung von *trans*-Cl(Et₃P)₂Pt-Si(H)₂Cl mit Dimethylamin erfolgreich zum ersten Übergangsmetall-substituierten Silylamin *trans*-Cl(Et₃P)₂Pt-Si(H)₂NMe₂ genutzt wurde^[6]. Im Falle der Ferrio-halogensilane Cp(OC)₂Fe-Si(Me)_(3-x)(Cl)_x führt die Reaktion mit Dimethylamin zu den entsprechenden Ferrio-silylaminen Cp(OC)₂Fe-Si(Me)_(3-x)(NMe₂)_x (x = 1,2)^[7,8]. Um das Siliciumatom mit drei Dimethylaminogruppen zu substituieren (x = 3), muß man entweder das reaktivere Ferrio-tribromsilan Cp(OC)₂Fe-SiBr₃ einsetzen, oder die zweifach Dimethylamino-substituierte Verbindung Cp(OC)₂Fe-Si(Cl)(NMe₂)₂ mit einem Äquivalent LiNMe₂ umsetzen^[8]. Auch die Isolierung eines sekundären Ferrio-silylamins, das am Stickstoff noch ein Proton trägt und sich somit zur weiteren Funktionalisierung gut eignet, konnte im Falle von Cp^{*}(OC)₂Fe-Si(Me)(H)(NHMe) verwirklicht werden. Allerdings ist dieses Ferrio-silylamin außerordentlich labil gegenüber einer Zersetzung zu Cp^{*}(OC)₂Fe-H unter Fe-Si-Bindungsspaltung^[9]. Eine zweite Möglichkeit zur Darstellung von übergangsmetall-substituierten Silylaminen besteht in der oxidativen Addition von Hydridosilylaminen an ungesättigte Metallfragmente. Diese Route führt im Falle der Umsetzung von Cp^{*}(Me₃P)₂Ru-CH₂SiMe₃ mit HSi(NMe₂)₃ unter Abspaltung von SiMe₄ zu dem Ruthenio-triaminosilan Cp^{*}(Me₃P)₂Ru-Si(NMe₂)₃^[10].

Primäre Silylamine R₃SiNH₂, die keine sterische Abschirmung am Siliciumatom durch sperrige Organoreste erfahren, wie z.B. Me₃SiNH₂, reagieren unter Abspaltung von NH₃ zu Disilazanen [Me₃Si]₂NH. Me₃SiNH₂ kann jedoch als Addukt mit InBr₃ stabilisiert werden^[11]. Entscheidend für die Existenz von Silylaminen ist die sterische Abschirmung des Siliciumatoms. So führt die Aminolyse von Trichlorsilanen RSiCl₃ für kleine Substituenten am Silicium zu Käfigverbindungen des Typs (RSi)₆(NH)₉

(R = Et) und für mittelgroße Substituenten dagegen zu acyclischen Disilazanen $[\text{RSi}(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$ [R = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$]^[12]. Sterisch extrem anspruchsvolle Organogruppen ermöglichen die Isolierung stabiler primärer Silylamine (I), Silyldiamine (II) und sogar Silyltriamine (III-V)^[13-15].



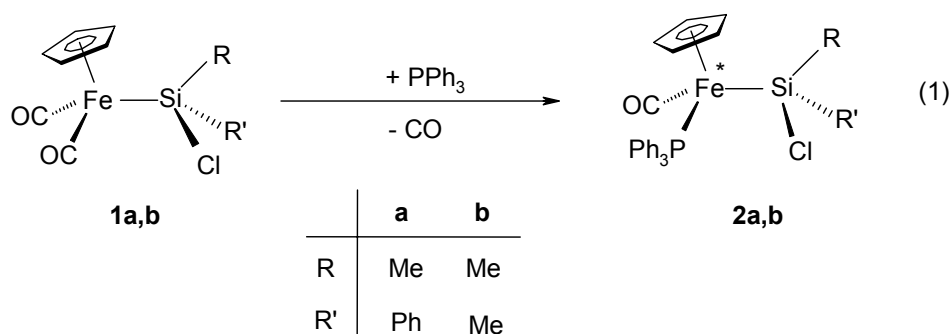
Ein anderer Ansatz zur Stabilisierung von primären Silylaminen besteht in der Einführung eines siliciumgebundenen Metallfragmentes, welches die Tendenz zur Silazanbildung unter Ammoniakabspaltung aufgrund des elektronenliefernden Charakters unterdrückt. In der Literatur sind bis heute keine Übergangmetall-substituierten primären Silylamine bekannt geworden, deren Synthese im Mittelpunkt dieses Kapitels steht. Desweiteren wird die Reaktivität der Si-NH₂-Funktion in Bezug auf Umsetzungen mit Elektrophilen, wie Organochlorsilanen überprüft.

I. Präparative Ergebnisse

1. Primäre Ferrio-silylamine $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{NH}_2$ und $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe-Si}(\text{R})(\text{R}')\text{NH}_2$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$)

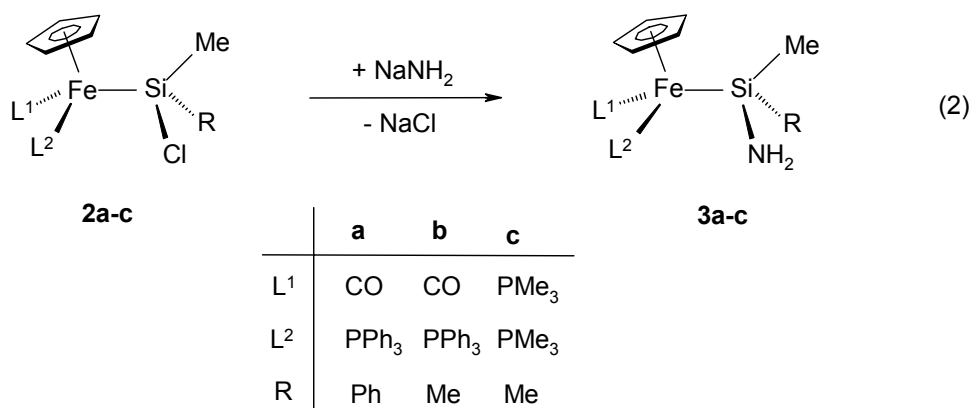
Als Startmaterialien zur Synthese von primären Ferrio-silylaminen sollen Phosphan-substituierte Ferrio-chlorsilane zum Einsatz kommen, die sich durch eine hohe Stabilität der Eisen-Silicium-Bindung auszeichnen.

Die Phosphan-substituierten Ferrio-chlorsilane **2a,b** können in einer photochemisch induzierten CO/ PPh_3 -Austauschreaktion ausgehend von **1a,b** synthetisiert werden [Gl. (1)].



Dabei wird nur einer der beiden CO-Liganden am Eisen ersetzt, und es kommt zum Aufbau eines chiralen Metallzentrums. Im Falle von **2a**, das ein stereogenes Siliciumatom besitzt, erfolgt die Ausbildung von Diastereomeren (82 : 18, $R,R/S,S : R,S/S,R$)^[16]. **2a,b** fallen als hellgelbe, mikrokristalline Pulver in guten Ausbeuten von jeweils ca. 80 % an und sind in allen gängigen Lösungsmitteln wie Benzol, Diethylether oder Tetrahydrofuran gut löslich.

Die Umsetzung der Triphenylphosphan-substituierten Ferrio-chlorsilane **2a,b** und des zweifach Trimethylphosphan-substituierten Ferrio-chlorsilans **2c** mit Natriumamid führt unter Eliminierung von NaCl zu den entsprechenden primären Ferrio-silylaminen **3a-c**, welche in Ausbeuten von 63 - 70 % isoliert werden können [Gl. (2)].



Die Umsetzung der Ferrio-chlorsilane **2a-c** mit NaNH₂ erfolgt in Diethylether bzw. in Toluol (**2c**). Es findet sich eine Abstufung in der Reaktionsdauer von 5 d (**2a**) zu 3 d (**2b**), was auf den erhöhten sterischen Anspruch des Si-gebundenen Phenylliganden zurückzuführen ist. Dagegen wird für die Reaktion des zweifach Trimethylphosphan-substituierten Ferrio-chlorsilans **2c** eine deutlich längere Reaktionszeit von 9 d benötigt, was eine Folge der elektronischen Deaktivierung des Siliciumatoms durch das elektronenreiche Metallfragment ist. Bei der Umsetzung des diastereomeren Ferrio-chlorsilans **2a** reagiert das (*R,S/S,R*)-Diastereomer deutlich schneller als das (*S,S/R,R*)-Diastereomer, so daß **3a** diastereomerenrein erhältlich ist. **3a-c** sind mäßig löslich in *n*-Pentan, gut löslich in Benzol oder Diethylether und können über mehrere Monate hinweg bei -20 °C ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden.

Von **3b** konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Benzol Einkristalle erhalten werden, welche für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignet waren.

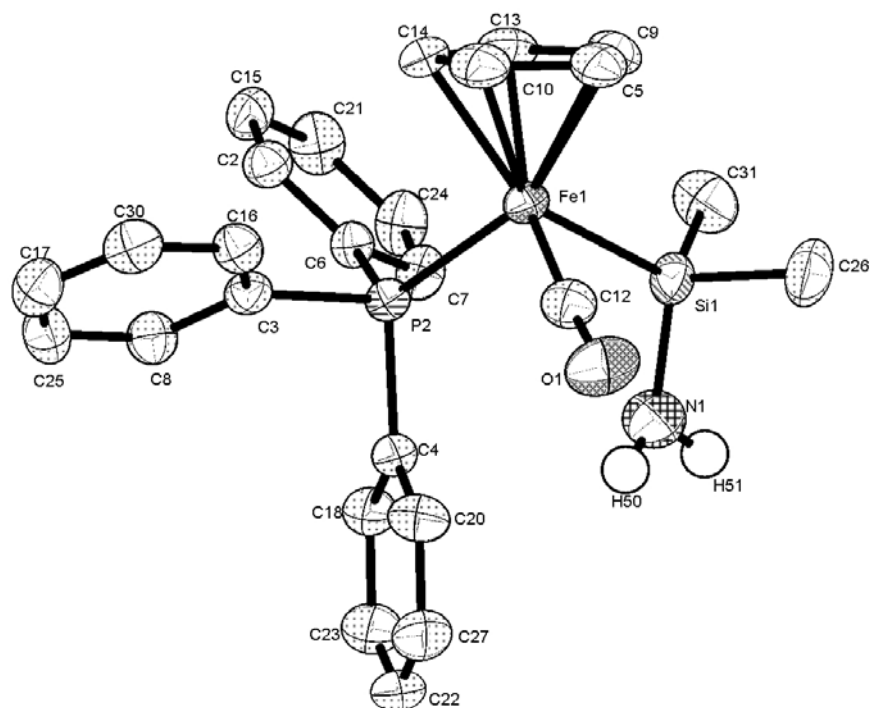


Abb. 1: Molekülstruktur von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂NH₂ (**3b**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C12 1.725(4), Fe1-P2 2.1887(9), Fe1-Si1 2.3314(10), Si1-N1 1.751(4), Si1-C26 1.892(4), Si1-C31 1.874(4); C12-Fe1-P2 97.19(11), C12-Fe1-Si1 83.29(11), P2-Fe1-Si1 96.80(3), C31-Si1-C26 104.4(2), C31-Si1-N1 103.65(19), C31-Si1-Fe1 115.96(13); Fe1-Si1-N1 115.95(14); Cp_z-Fe1-Si1-N1 164.8.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** ergibt bei Betrachtung des Cp-Rings als dreizähligen Liganden eine pseudooktaedrische Koordination für das Eisenatom, wobei die Winkel C12-Fe1-P2 [97.19(11)°] bzw. P2-Fe1-Si1 [96.80(3)°] aufgrund des sterischen Anspruchs des Triphenylphosphanliganden deutlich größer ausfallen als der Winkel C12-Fe1-Si1 mit 83.29(11)°. Die Fe1-Si1-Bindungslänge entspricht mit 2.3314(10) Å genau der Summe der Kovalenzradien (2.33 Å). Die Silicium-Stickstoff-Bindungslänge ist mit 1.751(4) Å etwas länger als die in den primären Organosilylaminen Ph₃SiNH₂ [1.711(2) Å], Mes₂Si(NH₂)₂ [1.713(2) Å, 1.717(2) Å]

bzw. $(C_6H_2Ph_3)Si(NH_2)_3$ [1.710(6) Å, 1.710(7) Å, 1.708(7) Å^[14]]. Die Abstände Fe1-P1 [2.1887(9) Å], Si1-C26 [1.892(4) Å] und Si1-C31 [1.874(4) Å] liegen im erwarteten Bereich.

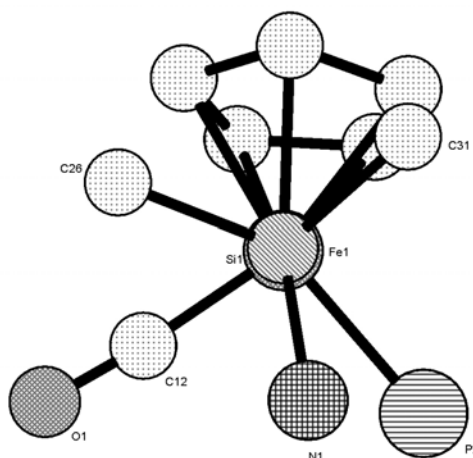
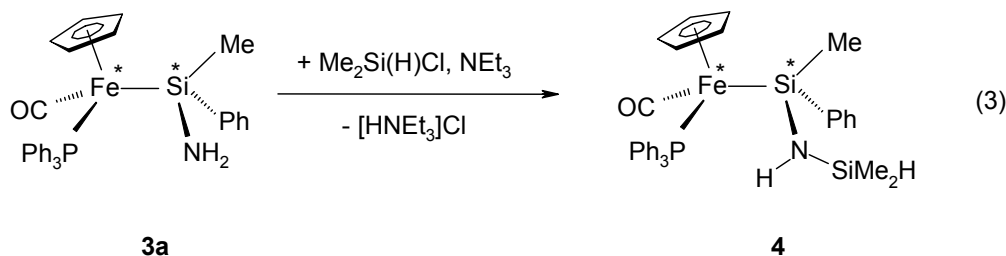


Abb. 2: *Newman*-Projektion entlang der Fe-Si-Bindung von **3b**

Die *Newman*-Projektion entlang der Fe-Si-Bindung zeigt deutlich eine *anti*-Stellung der NH_2 -Gruppierung zum Cp-Liganden ($Cp_z-Fe1-Si1-N1$ 164.8°) (Abb. 2).

2. Ferrio-disilazan $Cp(OC)(Ph_3P)Fe-Si(Me)(Ph)N(H)SiMe_2H$

Das primäre Ferrio-silylamin **3a** bietet aufgrund der NH-Funktionen die Möglichkeit zur Umsetzung mit Elektrophilen. Die Reaktion von diastereomerenreinem **3a** mit Dimethylchlorsilan unter Assistenz von NEt_3 in Et_2O liefert glatt das entsprechende Ferrio-disilazan **4** in einer Ausbeute von 78 % [Gl. (3)].



Im ^{29}Si -NMR-Spektrum detektiert man für **4**, welches ebenfalls diastereomerenrein anfällt, ein Dublett bei 39.12 ppm [$^2J_{(PFeSi)} = 34.2$ Hz] für das metallierte Siliciumatom und ein Singulett für das Siliciumatom der $NSiMe_2H$ -Gruppierung bei -14.95 ppm.

II. Spektroskopische Befunde

Die Zusammensetzung und Konstitution der Phosphan-substituierten Ferrio-silylamine **3a-c** und des -silazans **4** wird aus den spektroskopischen Daten abgeleitet. Alle NMR-Resonanzen zeigen die geforderten Intensitäten ($^1\text{H-NMR}$) und finden sich im erwarteten Verschiebungsbereich.

Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebung der Ferrio-silylamine **3a-c** findet man bei 39.5 ppm (**3a**), 47.22 ppm (**3b**) bzw. 51.2 ppm (**3c**). Dies bedeutet eine sehr starke Hochfeldverschiebung von ca. 43 bis 51 ppm in bezug auf die als Startmaterialien eingesetzten Ferrio-chlorsilane $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}$ [83.3 ppm (*R,S/S,R*), 82.16 ppm (*R,R/S,S*)], $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiMe}_2\text{Cl}$ (91.22 ppm) bzw. $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{Cl}$ (102.4 ppm). Für das Silazan **4** findet man das Eisen-substituierte Siliciumatom mit 39.1 ppm im Verschiebungsbereich des Ferrio-silylamins **3a**.

Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ findet man im erwarteten Verschiebungsbereich zwischen 3.86 ppm (**3c**) und 4.08 ppm (**3b**). Dabei zeigen die Cp-Protonen der Triphenylphosphan-substituierten Verbindungen **3a,b** und **4** jeweils Kopplungen zum Phosphoratom mit $^3J_{(\text{HCFeP})} = 1.3$ Hz, während die zweifach Trimethylphosphan-substituierte Verbindung **3c** ein Triplett mit einer Kopplung von $^3J_{(\text{HCFeP})} = 1.7$ Hz aufweist. Auffallend bei Verbindung **4** ist, daß die Kopplungen $^3J_{(\text{HSiCH})}$ und $^3J_{(\text{HSiNH})}$ mit 3.1 Hz ungefähr gleich groß sind, und daher als Aufspaltungsmuster für das Si-gebundene Wasserstoffatom ein pseudo-Oktett erscheint.

Alle Signale der Ringkohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden liegen im erwarteten Bereich zwischen 76.8 ppm (**3c**) und 84.1 ppm (**4**) und treten als Dublettsignale [**3a**: $^2J_{(\text{CFeP})} = 0.7$ Hz, **3b**: $^2J_{(\text{CFeP})} = 1.1$ Hz, **4**: $^2J_{(\text{CFeP})} = 0.7$ Hz] bzw. als Triplettsignal [**3c**: $^2J_{(\text{CFeP})} = 1.7$ Hz] auf. Die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen detektiert man im typischen Bereich zwischen 220.1 ppm (**3b**) und 220.6 ppm (**4**) als Dublettsignale mit einer Kopplung von $^2J_{(\text{CFeP})} = 28.3$ Hz (**3a**), 27.9 Hz (**3b**) bzw. 27.5 Hz (**4**).

III. Experimententeil und Spektroskopische Daten

Alle Umsetzungen und Arbeitsvorgänge wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (Trocknung über Silicagel und P₄O₁₀-Granulat; Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) in Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden ausgeheizt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit Argon geflutet. Sämtliche Lösungsmittel wurden über LiAlH₄ (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Petrolether) bzw. Na/K-Legierung (Toluol, THF) getrocknet, abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt. Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Solventien wurden zur Trocknung über basischem Al₂O₃ filtriert und unter Schutzgas über Molekularsieb 3 Å (D₃-Acetonitril) bzw. Natrium (D₆-Benzol) aufbewahrt. - ¹H-NMR: JEOL LAMBDA 300 (Restprotonensignale des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ¹³C-NMR JEOL LAMBDA 300 (natürliche ¹³C-Häufigkeit des jeweiligen Lösungsmittels als interner Standard). - ³¹P-NMR JEOL LAMBDA 300 (H₃PO₄ ext.). - ²⁹Si-NMR: JEOL LAMBDA 300 und Bruker AMX 400 (TMS extern). - IR Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. - Schmelzpunkte: DTA, Du Pont Thermal Analysis System.

Ausgangsmaterialien: Dimethylchlorsilan wurde käuflich erworben. Cp(OC)₂Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**1a**)^[16], Cp(OC)₂Fe-SiMe₂Cl (**1b**)^[17], Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**2a**)^[16], Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂Cl (**2b**)^[16] und Cp(Me₃P)₂Fe-SiMe₂Cl (**2c**)^[18] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

1. *[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]methyl-phenyl-aminosilan (3a)*

Zu einer Lösung von 253 mg (0.45 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)Cl (**2a**) in 40 ml Diethylether gibt man bei 25 °C 100 mg (2.56 mmol) NaNH₂ und lässt das Reaktionsgemisch solange rühren, bis ³¹P-NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr detektiert werden kann (ca. 5 d). Anschließend wird alles Unlösliche durch Filtration abgetrennt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit 4 ml *n*-Pentan behandelt. Die Waschlösung wird verworfen und der Rückstand i. Vak. getrocknet, wobei **3a** verbleibt. - Ausb.: 156 mg (63 %). - Gelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 42 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.87-6.89 (m, 20 H, H-Ar), 4.05 [d, ³J_(HCFeP) = 1.3 Hz, 5 H, H₅C₅], 0.74 (s, 3 H, H₃CSi), 0.35 ppm (bs, 2 H, H₂N). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 220.47 [d, ²J_(CFeP) = 28.3 Hz, CO], 152.42 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 138.81 [d, ¹J_(CP) = 40.7 Hz, *i*-C, C₆H₅P], 133.68 [d, ²J_(CCP) = 7.6 Hz, *o*-C, C₆H₅P], 133.19 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.41 [d, ³J_(CCCP) = 2.1 Hz, *m*-C, C₆H₅P], 128.12 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.98 (s, *p*-C, C₆H₅P), 127.50 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 83.77 [d, ²J_(CFeP) = 0.7 Hz, C₅H₅], 9.71 ppm [d, ³J_(CSiFeP) = 0.7 Hz, CH₃Si]. - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 80.04 ppm (s). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 39.53 ppm [d, ²J_(SiFeP) = 33.6 Hz]. - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1905 (s) cm⁻¹. - C₃₁H₃₀FeNPSi (547.49) Ber.: C 68.01 H 5.52 N 2.56, Gef.: C 68.42 H 5.73 N 2.79.

2. *[Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]dimethyl-aminosilan (3b)*

Analog 1. aus 180 mg (0.36 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂Cl (**2b**) in 40 ml Diethylether und 100 mg (2.56 mmol) NaNH₂ nach 3 d. - Ausb.: 115 mg (66 %). - Gelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 38 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): δ = 7.71-7.64 (m, 6 H, H-Ar), 7.03-6.93 (m, 9 H, Ar-H), 4.08 [d, ³J_(HCFeP) = 1.3 Hz, 5 H, H₅C₅], 0.57 (s, 3 H, H₃CSi), 0.41 (s, 3 H, H₃CSi), 0.20 ppm (bs, 2 H, H₂N). - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 220.11 [d, ²J_(CFeP) = 27.9 Hz, CO],

139.29 [d, $^1J_{(CP)} = 40.3$ Hz, *i*-C], 133.66 [d, $^2J_{(CCP)} = 10.0$ Hz, *o*-C], 129.29 [d, $^3J_{(CCCP)} = 2.0$ Hz, *m*-C], 128.12 (s, *p*-C), 83.39 [d, $^2J_{(CFeP)} = 1.1$ Hz, C₅H₅], 11.89 (s, CH₃Si), 10.39 ppm (s, CH₃Si). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): $\delta = 81.21$ ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 47.22$ ppm [d, $^2J_{(\text{SiFeP})} = 31.5$ Hz]. - IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1901$ (s) cm⁻¹. - C₂₆H₂₈FeNOPSi (485.42) Ber.: C 64.33 H 5.81 N 2.89, Gef.: C 64.02 H 5.62 N 3.01.

3. *[(η⁵-cyclopentadienyl)(bis-trimethylphosphan)ferrio]dimethyl-aminosilan (3c)*

Analog 1. aus 205 mg (0.56 mmol) Cp(Me₃P)₂Fe-SiMe₂Cl (**2c**) in 30 ml Toluol und 100 mg (2.56 mmol) NaNH₂ bei 25 °C nach 9 d. - Ausb.: 136 mg (70 %). - Gelbes Pulver. - Schmp. (DTA): 46 °C (Zers.). - ^1H -NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 3.86$ [t, $^3J_{(\text{PFeCH})} = 1.7$ Hz, 5 H, H₅C₅], 1.04 [vt, $|^2J_{(\text{PCH})} + ^4J_{(\text{PFePCH})}| = 7.7$ Hz, 18 H, H₃CP], 0.60 ppm (s, 6 H, H₃CSi). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): $\delta = 76.80$ [t, $^3J_{(\text{HCFeP})} = 0.7$ Hz, C₅H₅], 24.61 [vt, $|^1J_{(\text{PC})} + ^3J_{(\text{PFePC})}| = 23.1$ Hz, (C₃H₃)₃P], 14.02 ppm (bs, CH₃Si). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): $\delta = 32.43$ ppm (s). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): $\delta = 51.23$ ppm [t, $^2J_{(\text{PFeSi})} = 54.8$ Hz]. - C₁₃H₃₁FeNP₂Si (347.28) Ber.: C 44.96 H 9.00 N 4.03, Gef.: C 44.12 H 8.40 N 3.89.

4. *1-[Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ferrio]-1,3,3-trimethyl-1-phenyl-disilazan (4)*

Eine Lösung von 98 mg (0.18 mmol) Cp(OC)(Ph₃P)Fe-Si(Me)(Ph)NH₂ (**3a**) wird mit 30 mg (0.32 mmol) Dimethylchlorsilan und 0.1 ml Triethylamin in 10 ml Diethylether versetzt und bei 25 °C gerührt. Nach 30 min. werden die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei **4** verbleibt. - Ausb.: 83 mg (76 %). - Gelbes Öl. - ^1H -NMR ([D₆]-Benzol, 300.4 MHz): $\delta = 7.95$ -6.89 (m, 20 H, H-Ar), 4.61 [pseudo-oct, $^3J_{(\text{HNSiH})} = ^3J_{(\text{HCSiH})} = 3.1$ Hz, 1 H, HSiMe₂], 3.96 [d, $^3J_{(\text{HCFeP})} = 1.3$ Hz, 5 H, H₅C₅], 0.95 (s, 3 H, H₃CSiFe), 0.13 [d, $^3J_{(\text{HSiNH})} = 3.1$ Hz, 1 H, HNSi], -0.05 [d, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 3.1$ Hz, 3 H, (H₃C)₂SiH], -0.07 ppm [d, $^3J_{(\text{HSiCH})} = 3.1$ Hz, 3

H, (H₃C)₂SiH]. - ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 75.45 MHz): δ = 220.55 [d, ²J_(CFeP) = 27.5 Hz, CO], 152.02 (s, *i*-C, C₆H₅Si), 138.93 [d, ¹J_(CP) = 40.3 Hz, *i*-C, C₆H₅P], 133.53 [d, ²J_(CCP) = 10.0 Hz, *o*-C, C₆H₅P], 133.52 (s, *o*-C, C₆H₅Si), 129.53 [d, ³J_(CCCP) = 2.4 Hz, *m*-C, C₆H₅P], 128.20 (s, *p*-C, C₆H₅Si), 127.40 (s, *p*-C, C₆H₅P), 127.30 (s, *m*-C, C₆H₅Si), 84.13 [d, ²J_(CFeP) = 0.7 Hz, C₅H₅], 9.30 (bs, CH₃SiFe), 1.32 [s, (CH₃)₂SiH], 1.09 ppm [s, (CH₃)₂SiH]. - ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 121.50 MHz): δ = 79.89 ppm (s). - ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Benzol, 59.58 MHz): δ = 39.12 [d, ²J_(SiFeP) = 34.2 Hz, Fe-Si], -14.95 ppm (s, N-SiMe₂H). - IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ (CO) = 1903 (vs) cm⁻¹. - C₃₃H₃₆FeNOPSi₂ (605.65) Ber.: C 65.44 H 5.99 N 2.31, Gef.: C 66.23 H 6.29 N 2.51.

5. *Strukturbestimmung von [Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-ferrio]dimethyl-aminosilan (3b)*

Geeignete farblose Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂NH₂ (**3b**) in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

Summenformel: C₂₆H₂₈FeNOPSi, Molekulargewicht: 485.40, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2(1)/c (Nr. 14), a = 9.4414(13) Å, b = 30.019(4) Å, c = 9.1408(12) Å, α = 90°, β = 112.913(2)°, γ = 90°, V = 2386.3(6) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ(Mo-K_α): 0.767 mm⁻¹, Dichte_{ber.}: 1.351 g/cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 x 0.20 x 0.15 mm, Meßbereich 1.36° < Θ < 25.06°, Gesamtelektronenzahl F(000): 1016, Meßtemperatur: 173(2) K, gemessene Reflexe: 28467, unabhängige Reflexe: 4215, zur Lösung verwendete Reflexe: 4215, Parameter: 290, GooF = 1.258, Restelektronendichte: 0.465 / -0.266 e·Å⁻³, R₁ = 0.0577, wR₂ = 0.1113.

Strukturlösung (nach der Patterson Methode) und Strukturverfeinerung nach SHELXS-97^[19] und SHELXL-97^[20].

Literatur

- [1] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, T. Roeser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3532.
- [2] C. Drost, I. Hemme, B. Tecklenburg, U. Klingebiel, *Organosilicon Chem.* **1994**, 45.
- [3] P. Neugebauer, B. Jaschke, U. Klingebiel, *Chemistry of Organic Silicon Compounds* **2001**, *3*, 429.
- [4] P. Neugebauer, B. Jaschke, U. Klingebiel, *Science of Synthesis* **2002**, *4*, 451.
- [5] M. Veith, M. Opsolder, M. Zimmer, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *6*, 1143.
- [6] J.E. Bentham, S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 587.
- [7] G. Thum, W. Ries, D. Greissinger, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C67-C72.
- [8] G. Thum, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, C5-C9.
- [9] G. Thum, *Dissertation*, Universität Würzburg **1984**.
- [10] S.K. Grumbine, G.P. Mitchell, D.A. Straus, T.D. Tilley, *Organometallics* **1998**, *17*, 5607-5619.
- [11] S. Kühner, H.D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1997**, *624*, 13.
- [12] C. Ackerhans, B. Räge, K. R., P. Müller, H.W. Roesky, I. Uson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 827-830.

-
- [13] C. Rennekamp, A. Gouzyr, A. Klemp, H.W. Roesky, C. Brönneke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413.
- [14] K. Ruhlandt-Senge, R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 459.
- [15] K. Wraage, A. Künzel, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, H.W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2954.
- [16] M. Neumayer, *Dissertation*, Universität Würzburg **1996**.
- [17] H. Käß, *Dissertation*, Universität Würzburg **1991**.
- [18] W. Ries, *Dissertation*, Universität Würzburg **1981**.
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen **1997**.

Kapitel E

Kristallstrukturanalysen

I. Einleitung

Die Datensammlung erfolgte auf einem BRUKER-SMART-APEX Diffraktometer, ausgestattet mit D8-Goniometer und einer Tieftemperatursteuerung bei 173(2) K^[1], mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ im ω -Scanmodus.

Die Bestimmung und Verfeinerung der Zellparameter wurde mit dem Programm SMART durchgeführt. Integration der Daten erfolgte mittels SAINT^[2]. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden oder der *Patterson*-Schweratommethode mit dem Programm SHELXS-97^[3] und wurde mit Hilfe des Programmes SHELXL-97^[4] nach der "full matrix least squares"-Methode gegen F^2 verfeinert. Diese Strukturfaktorquadrate F^2 sind direkt proportional zu den gemessenen Intensitäten. Die Nichtwasserstoffatome wurden durch Fourier-Transformationen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert (full-matrix least-squares). Die Definition der angegebenen Gütekriterien R_1 (für $|I| > 2\sigma(I)$) und wR_2 (für alle Daten) lautet wie folgt:

$$R_1 = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^4}}$$

$$w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (g1P)^2 + g2P \quad \text{mit} \quad P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Die nicht gefundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und zum Teil mit freien U-Werten in die Verfeinerung miteinbezogen. Bei Nicht-Freigabe der U-Werte beziehen sich diese auf die Temperaturfaktoren des gebundenen Atoms mit 120 % der U_{ij} -Werte bzw. mit 150 % bei Methylgruppen. Die Torsion der Methylgruppen wurde mit je einem Parameter berücksichtigt.

Der in den Tabellen angegebene isotrope Temperaturfaktor $U_{(eq)}$ bzw. anisotrope Temperaturfaktor U ist wie folgt definiert:

$$U_{(eq)} = \exp(-8\pi^2 U [\sin\Theta/\lambda]^2)$$

$$U = \exp\{-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{(1,1)} + k^2 b^2 U_{(2,2)} + l^2 c^2 U_{(3,3)} + 2klbc U_{(2,3)} + 2hlac U_{(1,3)} + 2hkab U_{(1,2)}]\}$$

Die im Folgenden dargestellten ORTEP-Strukturbilder wurden mit dem Programm XSELL erzeugt und zeigen Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome. Die restlichen Darstellungen erfolgten mit Hilfe des Programmes XP-Interactive Molecular Graphics von *Bruker*, mit welchem auch die Cp(Z)-Werte ermittelt wurden.

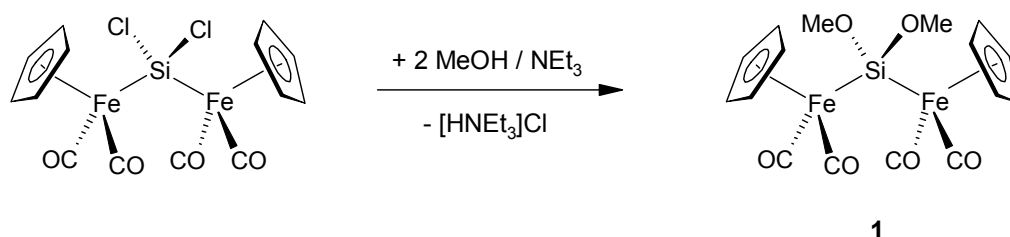
Die Atompositionen fehlgeordneter Strukturfragmente wurden mit geometrischen und *ADP-restraints* verfeinert. *Restraints* sind mit Standardabweichungen versehene, zusätzliche Informationen über die Struktur einer Verbindung, die aufgrund chemischer und/oder struktureller Erwägungen als sinnvoll erachtet werden, und die in der Verfeinerung wie zusätzliche Daten behandelt werden.

Um eine anisotrope Verfeinerung zu ermöglichen und fehlgeordnete Positionen besser auflösen zu können, werden *restraints* verwendet, die die Auslenkungsparameter betreffen (*ADP-restraints*). So werden mit Hilfe von *rigid bond restraints (DELU)* die Komponenten der anisotropen Auslenkungsparameter entlang der Bindungen innerhalb einer Standardabweichung miteinander korreliert. Dies bewirkt eine sinnvolle Schwingung der Atome und verhindert Kompensation von Elektronendichte, die z. B. durch Fehlordnung beobachtet wird. *Similarity restraints (SIMU)* sind schwache *restraints*, die die Auslenkungsparameter von Atomen in einem bestimmten Radius ähnlich werden lassen.

[C₅H₅(OC)₂Fe]₂Si(OMe)₂ (1)

μ₂-[(Dimethoxy)silandiyl]-bis[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)eisen(II)]

Das Dimethoxy-substituierte Bis(ferrio)silan **1** erhält man durch Methanolyse des entsprechenden Bis(ferrio)dichlorsilans in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin ^[5].



Einkristalle des Bis(ferrio)dimethoxysilans **1** wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

Identifikations-Code	dirk10	
Summenformel	C ₁₆ H ₁₆ Fe ₂ O ₆ Si	
Molekulargewicht	444.08	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem / Raumgruppe	triklin / P-1 (No.2)	
Einheitszelle	a = 8.3043(4)	α = 91.439(3) °
	b = 14.2272(7)	β = 105.325(3) °
	c = 15.2937(8)	γ = 93.885(3) °
Volumen / Z	1736.91(15) Å ³ / 5	
Ber. Dichte	1.698 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.768 mm ⁻¹	
F(000)	904	
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.25 x 0.1	
Meßbereich	1.38 < θ < 30.60 °	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	27157 / 9667	
R(int)	0.0273	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	9667 / 0 / 455	
GooF an F ²	1.071	
R Indizes [>2σ(I)]	R1 = 0.0567	wR2 = 0.0917
Restelektronendichte	0.860 / -0.448 e/Å ³	

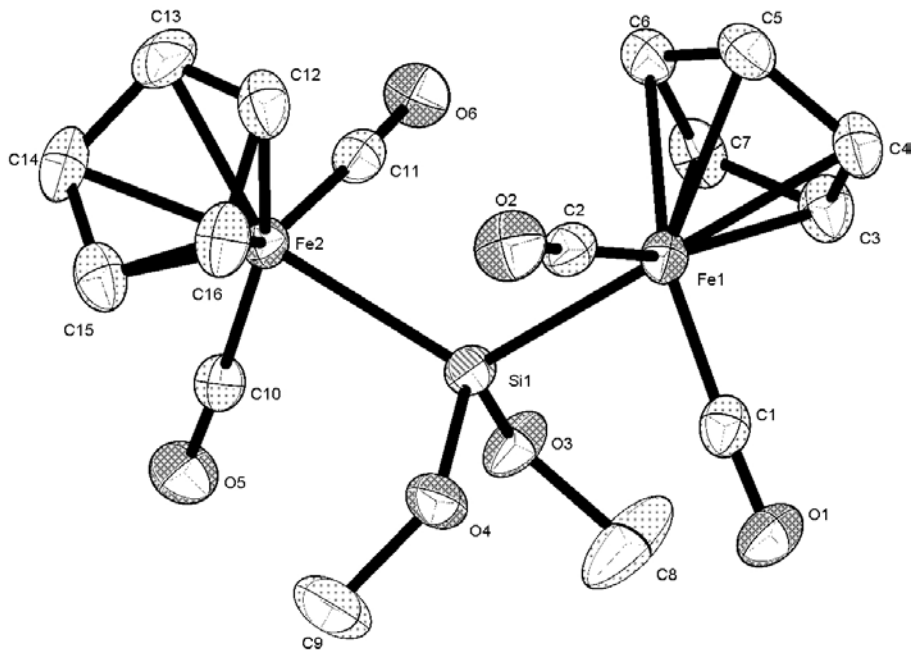


Abb. 1: Molekülstruktur des quasi- C_2 -symmetrischen Konformers von **1**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-Si1 2.3372(7), Fe2-Si1 2.3409(7), C1-O1 1.149(3), C1-Fe1 1.747(2), O3-Si1 1.6731(16), O4-Si1 1.6626(16); C11-Fe2-C10 93.40(10), C11-Fe2-Si1 87.78(7), C10-Fe2-Si1 85.96(7), Fe1-Si1-Fe2 119.91(3), O4-Si1-O3 106.74(9), O4-Si1-Fe1 103.86(6), O3-Si1-Fe1 110.14(6), O4-Si1-Fe2 110.75(6), O3-Si1-Fe2 104.86(6).

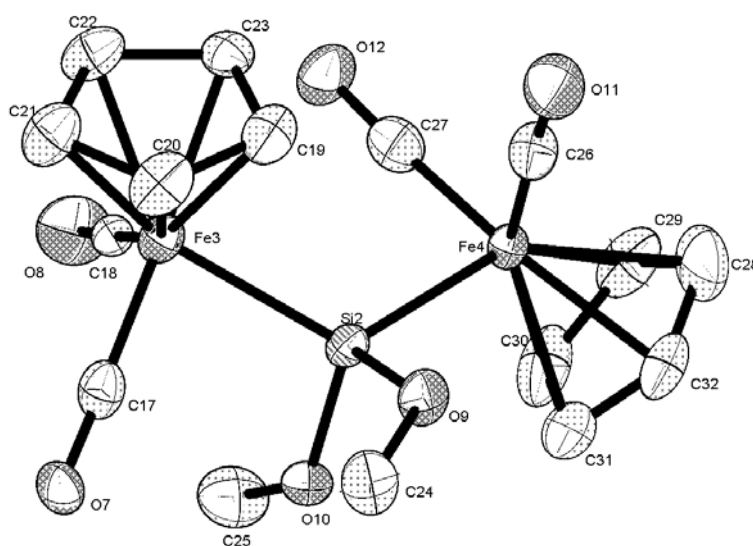


Abb. 2: Molekülstruktur des C_1 -symmetrischen Konformers von **1**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe3-Si2 2.3494(6), Fe4-Si2 2.3520(7), C17-O7 1.145(3), O9-Si2 1.6659(15), O10-Si2 1.6728(15), Fe3-Si2-Fe4 121.56(3), C18-Fe3-Si2 90.56(7), O9-Si2-O10 100.37(8), C17-Fe3-Si2 84.45(7), O9-Si2-Fe3 110.58(6), O10-Si2-Fe3 108.34(6), O9-Si2-Fe4 103.43(6), O10-Si2-Fe4 110.45(6), C18-Fe3-C17 94.24(10).

In der asymmetrischen Einheit findet man zwei kristallographisch unterschiedliche Moleküle von **1**, welche sich bezüglich ihrer Konformation unterscheiden. Während Konformer (1) quasi-C₂-Symmetrie besitzt und die Substituenten CO/Fp, CO/OMe und Cp/OMe in *anti*-Position zueinander stehen (*Newman*-Projektion auf die Fe2-Si1-Bindungsachse), ist Konformer (2) dagegen C₁-symmetrisch und weist entlang der Fe4-Si2-Bindungsachse die *anti*-ständigen Substituenten Cp/Fp, CO/OMe und CO/OMe auf. Abgesehen von ihrer unterschiedlichen Konformation weisen beide Isomere sehr ähnliche Bindungsparameter auf. Man findet für alle vier Cp(OC)₂Fe-Einheiten die typische pseudooktaedrische Geometrie mit leicht aufgeweiteten Winkeln zwischen den beiden CO-Liganden (92.01-94.24°) und etwas gestauchten Winkeln unter Beteiligung eines CO-Liganden, des Eisenatoms und des Siliciumatoms (84.45-90.26°). Man beobachtet für beide Isomere die für bismetallierte Siliciumverbindungen typische, verzerrte Tetraedergeometrie am zentralen Si-Atom mit großen Fe-Si-Fe-Winkeln (119.91° bzw. 121.56°) und entsprechend verkleinerten Winkeln zwischen den beiden Methoxy-Substituenten (106.74° bzw. 100.37°). Die Fe-Si-Bindungsabstände sind im Vergleich zu Mono-Ferriosilanen elongiert und liegen im Falle von Isomer (2) mit 2.35 Å sogar über der Summe der Kovalenzradien von Eisen und Silicium (2.34 Å). **1** bildet im Festkörper tetramere Einheiten, die aus zwei Molekülen jedes Konformers aufgebaut sind. Dabei ist Konformer (1) jeweils über ein Carbonyl-Sauerstoffatom, Konformer (2) dagegen über ein O-Atom einer Methoxygruppe mit einem Cp-gebundenen Wasserstoffatom des anderen Isomers verknüpft (Abb. 3).

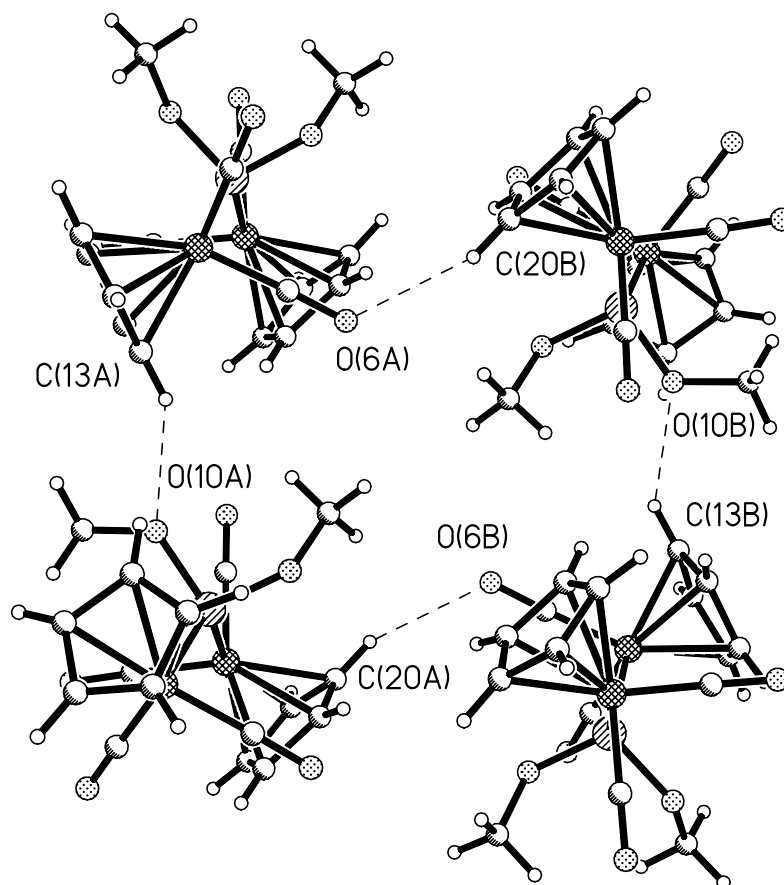


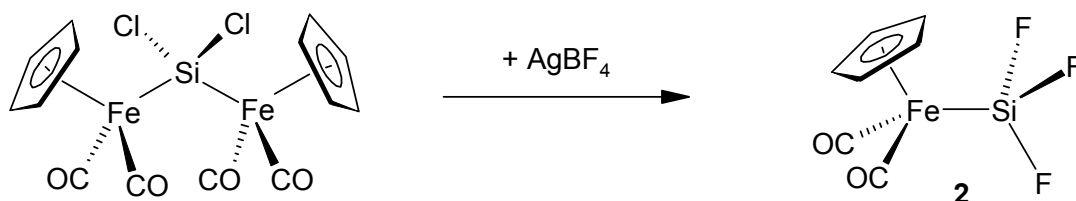
Abb. 3: Tetramere Einheit von 1

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
C13-H13 \cdots O10	0.95	2.55	3.275(3)	133.6°
C20-H20 \cdots O6	0.95	2.27	3.144(3)	152.4°

$C_5H_5(OC)_2Fe-SiF_3$ (2**)**

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio-trifluorsilan

Bei der Umsetzung des Bis(ferrio)dichlorsilans $[Cp(OC)_2Fe]_2SiCl_2$ mit $AgBF_4$ erhält man unter Fe-Si-Bindungsspaltung das Ferrio-trifluorsilan **2**^[5].



Durch Sublimation von **2** bei 80 °C (10^{-4} Torr) ließen sich zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewinnen.

Identifikations-Code	dirk2	
Summenformel	$C_{14}H_{10}F_6Fe_2O_4Si_2$	
Molekulargewicht	262.04	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K $_{\alpha}$)	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnmm (No. 58)	
Einheitszelle	$a = 10.9317(6)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.9376(4)$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.2693(5)$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen / Z	$891.08(8) \text{ \AA}^3 / 2$	
Ber. Dichte	1.953 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.842 mm^{-1}	
F(000)	520	
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.25 x 0.1	
Meßbereich	$2.72 < \theta < 28.24^\circ$	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	1143 / 1143	
R(int)	0.0000	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	1143 / 0 / 73	
GooF an F^2	1.121	
R Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0214$	$wR2 = 0.0558$
Restelektronendichte	$0.387 / -0.255 \text{ e/\AA}^3$	

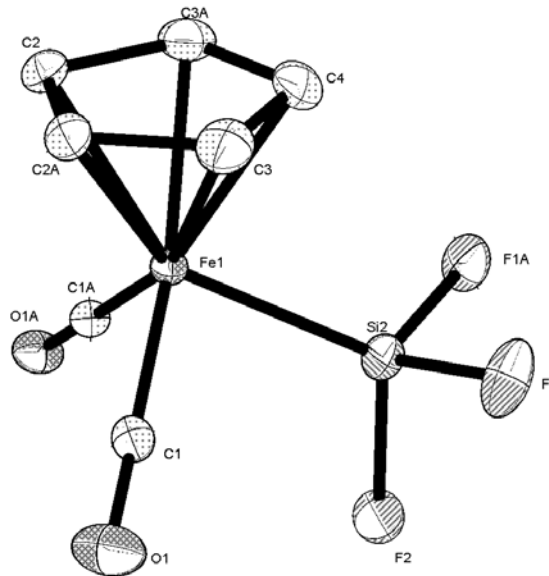
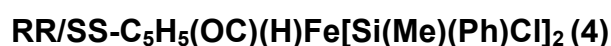
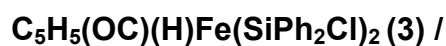


Abb. 4: Molekülstruktur des Ferrio-trifluorsilans (**2**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-Si 2.2024(6), Si-F1 1.5877(9), Si-F2 1.5880(14), C1-O1 1.1433(17), Fe1-C1 1.7628(14); C1A-Fe1-C1 94.14(9), F1-Si-F1A 102.79(8), C1-Fe1-Si 88.47(4), F1-Si-F2 101.72(5), O1-C1-Fe1 179.53(13), F1-Si-Fe1 115.87(4); C1-Fe1-Si-F2 -47.09(4), C4-Fe1-Si-F2 180.0, C1A-Fe1-Si-F2 47.09(4), C1-Fe1-Si-F1 -72.62(7).

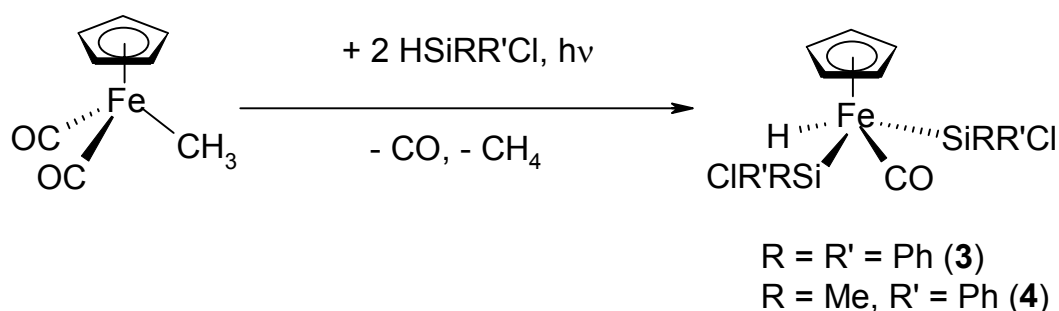
Das Ferrio-trifluorsilan **2** weist eine pseudooktaedrische Ligandenanordnung am Eisenzentrum auf. Typischerweise ist der Winkel zwischen den CO-Gruppen C1-Fe1-C1A mit 94.14° etwas aufgeweitet und dafür die Winkel C1/C1A-Fe1-Si mit 88.47° gegenüber dem Idealwert von 90° verkleinert. Die Eisen-Silicium-Bindungslänge ist mit 2.20 \AA die kürzeste, die für Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}_3$ gefunden wurde. Dies belegt einen hohen Doppelbindungsanteil [$d(\text{Fe})-\sigma^*(\text{Si-F})$] der Fe-Si-Bindung aufgrund der stark elektronegativen Fluorsubstituenten am Si-Atom^[6]. Am Si-Zentrum findet man eine verzerrt tetraedrische Ligandenanordnung, wobei die Winkel unter Beteiligung des Übergangsmetallsubstituenten aufgrund des sterischen Einflusses erwartungsgemäß einen etwas größeren Wert einnehmen [$\text{F1-Si-Fe1 } 115.87(4)^\circ$] als die F-Si-F-Winkel [$\text{F1-Si-F2 } 101.72(5)^\circ$].



Carbonyl-bis(chlordiphenylsilyl)-(η⁵-cyclopentadienyl)-hydrido-eisen(IV) und

Carbonyl-bis(chlormethylphenylsilyl)-(η⁵-cyclopentadienyl)-hydrido-eisen(IV)

3 und **4** werden aus Cp(OC)₂Fe-CH₃ und dem entsprechenden SiH-funktionellen Silan durch Bestrahlung mit UV-Licht erhalten^[7].



Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung von **3** bzw. **4** in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

	3	4
Identifikations-Code	dirk41	dirk38
Summenformel	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ FeOSi ₂	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ FeOSi ₂
Molekulargewicht	585.44	461.31
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1) (No.19)	Pbca (No.61)
Einheitszelle	a = 9.7084(17) b = 14.877(3) c = 18.427(3) α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 13.120(3) b = 17.158(4) c = 18.655(4) α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen / Z	2661.3(8) Å ³ / 4	4199.5(15) Å ³ / 8
Ber. Dichte	1.461 Mg/m ³	1.459 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.881 mm ⁻¹	1.094 mm ⁻¹
F(000)	1208	1904

Kristallgröße (mm)	0.3 x 0.25 x 0.2	0.2 x 0.2 x 0.2
Meßbereich	1.76 < θ < 28.30 °	2.18 < θ < 28.30 °
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	23096 / 6186	66848 / 5065
R(int)	0.0263	0.0333
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Data / restraints / parameters	6186 / 0 / 329	5065 / 0 / 241
Goof an F ²	1.042	1.145
R Indizes [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0267	0.0490
	wR2 = 0.0656	0.1169
Restelektronendichte	0.407 / -0.203 e/Å ³	0.747 / -0.429 e/Å ³

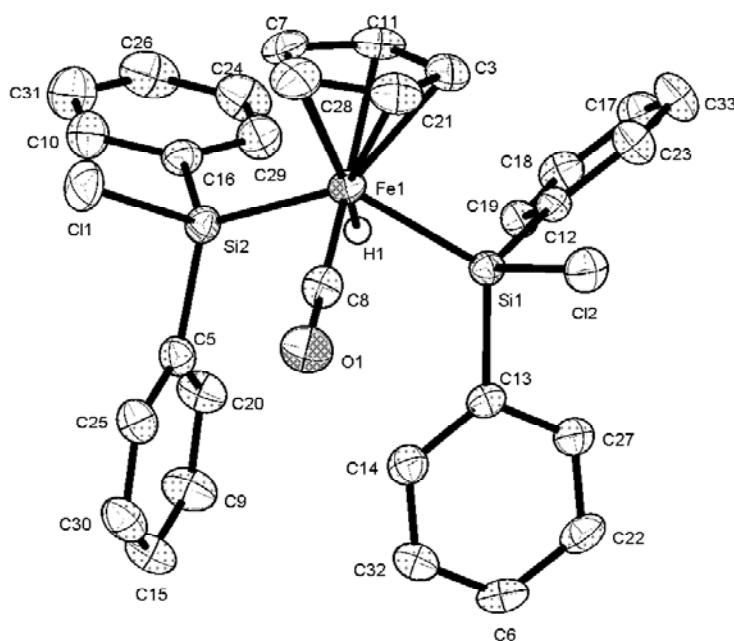


Abb. 5: Molekülstruktur von **3**. Die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Hydridwasserstoffs am Fe-Atom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C8 1.746(19), Fe1-Si1 2.298(6), Fe1-Si2 2.304(6), Fe1-H1 1.409(6), Cl1-Si2 2.108(7), Cl2-Si1 2.112(7); C8-Fe1-Si1 86.5(6), C8-Fe1-Si2 86.4(6), Si1-Fe1-Si2 118.2(2), C8-Fe1-H1 102.6(8), Si1-Fe1-H1 57.7(9), Si2-Fe1-H1 64.5(9), C13-Si1-Cl2 101.8(6), C12-Si1-Cl2 105.4(6), Cl2-Si1-Fe1 109.2(3), C5-Si2-Cl1 102.7(6), C16-Si2-Cl1 105.4(6), Cl1-Si2-Fe1 108.8(3); C8-Fe1-Si1-Cl2 -70.25(6), Si2-Fe1-Si1-Cl2 -154.29(2), C8-Fe1-Si2-Cl1 72.97(6), Si1-Fe1-Si2-Cl1 157.02(2).

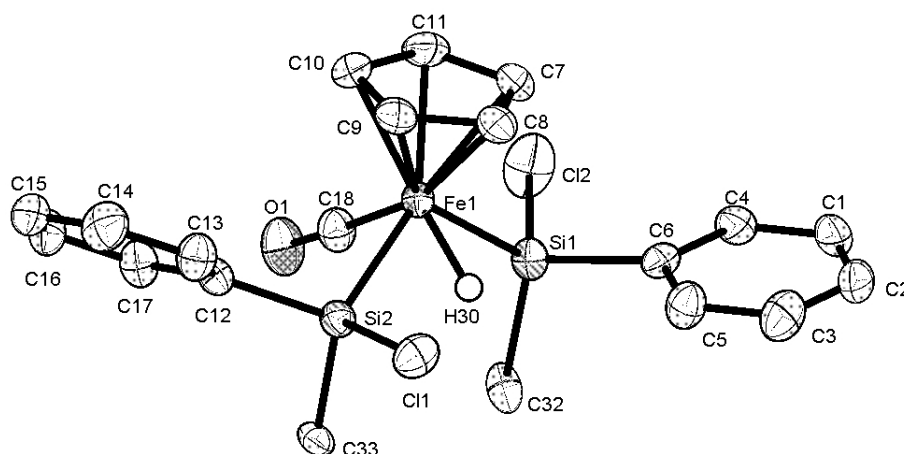


Abb. 6: Molekülstruktur von **4**. Die Wasserstoffatome mit Ausnahme des Hydridowasserstoffs am Fe-Atom wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C18 1.739(27), Fe1-Si1 2.297(9), Fe1-Si2 2.291(9), Fe1-H30 1.407(6), Cl1-Si2 2.096(10), Cl2-Si1 2.091(11); C18-Fe1-Si1 82.3(9), C18-Fe1-Si2 84.1(9), Si1-Fe1-Si2 113.8(3), C18-Fe1-H30 103.4(9), Si1-Fe1-H30 58.1(8), Si2-Fe1-H30 63.1(8), C6-Si1-Cl2 104.4(9), C32-Si1-Cl2 105.9(10), Cl2-Si1-Fe1 107.3(4), C12-Si2-Cl1 104.6(8), C33-Si2-Cl1 105.1(9), Cl1-Si2-Fe1 110.5(4); C18-Fe1-Si1-Cl2 65.26(10), Si2-Fe1-Si1-Cl2 145.33(4), C18-Fe1-Si2-Cl1 167.03(10), Si1-Fe1-Si2-Cl1 88.12(4).

Stereochemisch zeigen die Verbindungen Cp(OC)(H)Fe(SiPh₂Cl)₂ (**3**) und *R,R/S,S*-C₅H₅(OC)(H)Fe[Si(Me)(Ph)Cl]₂ (**4**) eine verzerrt tetragonal-monopyramidale Anordnung der Liganden am Metall mit der Cyclopentadienyleinheit in der apikalen Position, während der Carbonyl-, der Hydrido- und die beiden Silylliganden die basalen Positionen besetzen. Die *trans*-ständigen Silyl-Gruppen schließen mit dem Eisenatom einen Winkel von 118.2(2)° (**3**) bzw. 113.8(3)° (**4**) ein. Dabei fällt der Winkel für **4** aufgrund des geringen sterischen Anspruches der Methylgruppen etwas kleiner aus als bei **3**. Beide Werte liegen jedoch im literaturbekannten Bereich für Si-Fe-Si-Winkel in Bis(silyl)-Eisen(IV)-Verbindungen Cp(OC)(H)Fe(SiCl₃)₂ [115.3(1)°], Cp^{*}(OC)(H)Fe(SiCl₃)₂ [110.9(3)°] bzw. Cp^{*}(OC)(H)Fe(SiPh₂Cl)₂ [110.3(5)°]^[8]. Der Winkel zwischen den *trans*-ständigen Carbonyl- und Hydrido-Liganden ist mit 102.6(8)° (**3**) bzw. 103.4(9)° (**4**) deutlich kleiner als der zwischen den *trans*-ständigen Silylliganden. Die Winkel zwischen *cis*-ständigen Liganden [C8-Fe1-Si1 86.5(6)°, C8-

$\text{Fe1-Si2 } 86.4(6)^\circ$, $\text{Si2-Fe1-H1 } 64.5(9)^\circ$ und $\text{Si1-Fe1-H1 } 57.7(9)^\circ$ (**3**) bzw. $\text{C18-Fe1-Si1 } 82.3(9)^\circ$, $\text{C18-Fe1-Si2 } 84.1(9)^\circ$, $\text{Si1-Fe1-H30 } 58.1(8)^\circ$ und $\text{Si2-Fe1-H30 } 63.1(8)^\circ$ (**4**) fallen alle deutlich geringer aus als die der *trans*-ständigen Liganden, wobei diejenigen unter Beteiligung des Wasserstoffatoms um ca. 30° gegenüber denen unter Beteiligung des Carbonyl-Kohlenstoffs gestaucht sind. Die Fe-H Bindungslänge liegt mit $1.409(6) \text{ \AA}$ (**3**) bzw. $1.407(6) \text{ \AA}$ (**4**) im Bereich literaturbekannter Eisenhydrid-Verbindungen. Auch die Eisen-Silicium-Bindungslängen mit $\text{Fe1-Si1 } 2.297(9) \text{ \AA}$, $\text{Fe1-Si2 } 2.291(9) \text{ \AA}$ (**3**) bzw. $\text{Fe1-Si1 } 2.298(6) \text{ \AA}$, $\text{Fe1-Si2 } 2.304(6) \text{ \AA}$ (**4**) liegen im erwarteten Bereich. Die Siliciumatome von **3** und **4** erscheinen verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Bindungswinkel bei **3** zwischen $101.84(6)^\circ$ [C13-Si1-Cl2] und $122.42(6)^\circ$ [C13-Si1-Fe1] und bei **4** zwischen $104.39(9)^\circ$ [C6-Si1-Cl2] und $116.80(8)^\circ$ [C33-Si2-Fe1] liegen. Eine *Newman*-Projektion bezüglich der Fe1-Si1-Bindung von **3** (Abb.7, links) bzw. **4** (Abb.7, rechts) zeigt, dass die sterisch anspruchsvolle Phenylgruppe jeweils den Platz zwischen dem Wasserstoffatom und dem Cyclopentadienyl-Liganden einnimmt und somit den größtmöglichen freien Raum beansprucht. Den Chlorsubstituenten bei **3** und **4** findet man jeweils in *gauche*-Stellung zu dem Carbonylsubstituenten und dem Cyclopentadienyl-Liganden.

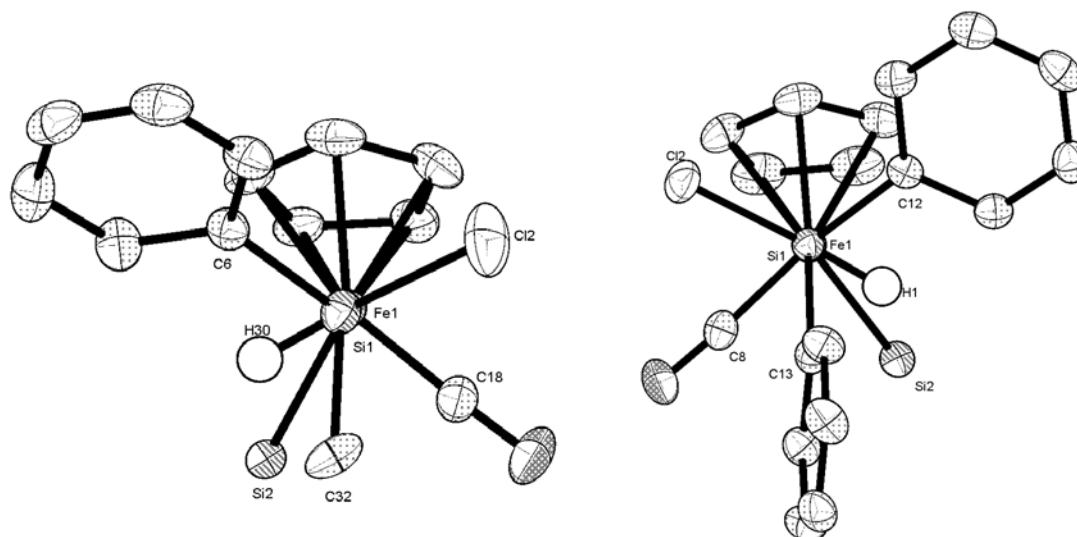
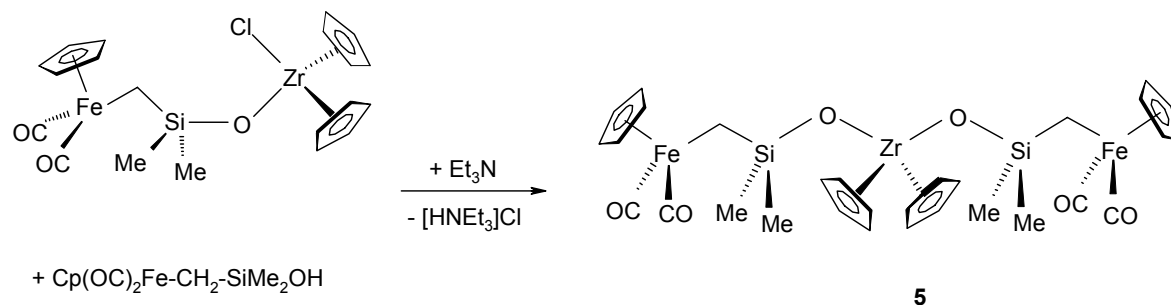


Abb. 7: *Newman*-Projektion auf die Fe1-Si1-Bindung von (**3**) (links) bzw. (**4**) (rechts). Die Wasserstoffatome und die Substituenten an Si2 wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

[Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂O]₂ZrCp₂ (5)

Das Bis(siloxy)zirkonocen **5** wurde durch Umsetzung von Cp(OC)₂Fe-CH₂-SiMe₂OZrCp₂Cl mit einem Äquivalent des Ferriomethyl-silanols Cp(CO)₂Fe-CH₂-SiMe₂OH erhalten^[9].



Einkristalle von **5** wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan auf 0 °C erhalten.

Identifikations-Code	dirk4	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₆ Fe ₂ O ₆ Si ₂ Zr	
Molekulargewicht	751.69	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem / Raumgruppe	triklin / P-1 (No.2)	
Einheitszelle	a = 13.0206(8)	α = 82.7700(10) ^o
	b = 14.0946(8)	β = 84.9360(10) ^o
	c = 19.5383(12)	γ = 66.2950(10) ^o
Volumen / Z	3254.2(3) Å ³ / 4	
Ber. Dichte	1.534 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.31 mm ⁻¹	
F(000)	1536	
Kristallgröße (mm)	0.25 x 0.25 x 0.2	
Meßbereich	1.05 < θ < 28.20 ^o	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	45888 / 14676	
R(int)	0.0273	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	14670 / 0 / 747	
GooF an F ²	1.057	
R Indizes [>2sigma(I)]	R1 = 0.0308	wR2 = 0.0755
Restelektronendichte	0.782 / -0.492 e/Å ³	

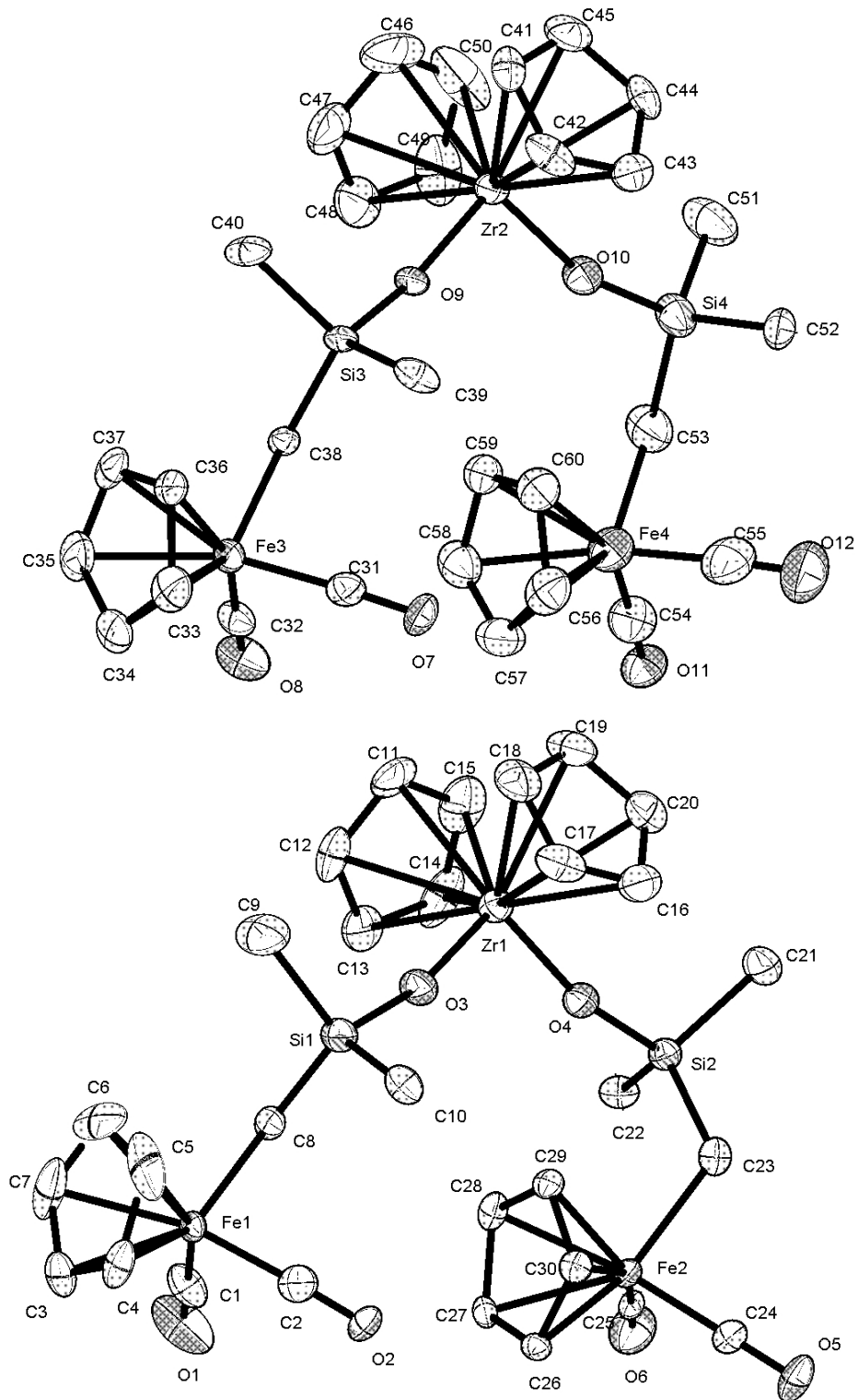


Abb. 8: Molekülstruktur der beiden kristallographisch unterschiedlichen Moleküle von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2-\text{ZrCp}_2$ (**5**) in der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

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).

Im Heterosiloxan **5** ist das Zirkoniumatom verzerrt tetraedrisch von vier Liganden umgeben, wobei die beiden Cyclopentadienylgruppen mit einem Winkel von $\text{Cp}_Z\text{-Zr-Cp}_Z$ 127.06° bzw. 126.70° den größten Raumbedarf besitzen, der aber im Bereich anderer Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(IV)-verbindungen liegt^[10]. Dies hat zur Folge, daß der Winkel zwischen den beiden übrigen Liganden $\text{OSiR}_3/\text{OSiR}_3$ auf 100.90(5)° bzw. 100.89(6)° verkleinert ist. *Lauher und Hoffman* konnten durch EHMO-Berechnungen an gewinkelten Metallocenkomplexen zeigen, daß für d^0 -Komplexe des Typs Cp_2MX_2 , zu dem **5** gehört, X-M-X-Winkel zwischen 94-97° typisch sind^[11]. Dieser Winkel vergrößert sich, wenn X, wie im Falle von **5**, einen grossen sperrigen Ligand oder eine Oxo-Brücke darstellt.

Die Zr-O-Bindungsabstände sind mit 1.9545(13) Å - 1.9724(14) Å gegenüber der Summe der Kovalenzradien von Zirkonium und Sauerstoff (2.26 Å)^[12-14] deutlich verkürzt. Sie liegen damit im Bereich literaturbekannter Abstände, die für Zirkonocenalkoxy-komplexe, wie z.B. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{O-}t\text{Bu})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (1.91 Å)^[15] oder für die Oxo-verbrückten Zirkonocen-komplexe $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]_2\text{O}$ (R = Cl^[16], Me^[17], SPh^[18]) und $[\text{Cp}_2\text{ZrO}]_3$ ^[19] (1.94 - 1.96 Å) gefunden wurden, welche als Zr=O-Doppelbindungen gedeutet werden. Dies steht auch im Einklang mit den recht großen Zr-O-Si-

Bindungswinkeln von $161.69(9) - 167.84(9)^\circ$, die ebenfalls auf signifikante $d_\pi(\text{Zr})$ - $p_\pi(\text{O})$ -Bindungsanteile schliessen lassen, wie sie typischerweise von R_3SiO -Liganden mit elektronenarmen Metallzentren ausgebildet werden.

Die Si-O-Bindungsabstände liegen mit $1.6350(15) - 1.6441(14) \text{ \AA}$ im normalen Bereich anderer Organo- oder Metallfragment-substituierter Siloxane. Das Eisenatom erscheint in allen Fällen pseudo-oktaedrisch umgeben und man findet die Ligand-Eisen-Ligand-Winkel zwischen $94.66(9)^\circ$ und $84.00(9)^\circ$. Auch die Fe-C-Si-Winkel liegen mit $119.47(11)^\circ - 118.43(10)^\circ$ im Bereich bekannter Strukturen mit einer Fe- CH_2 -Si-Einheit^[20]. Das Siliciumatom besitzt in allen Fällen nahezu ideale tetraedrische Umgebung.

In der asymmetrischen Einheit von **5** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die sich in der Konformation des Molekülgerüsts $\text{Zr}(\text{OSiCFe})_2$ unterscheiden.

Im einen Fall handelt es sich um ein nahezu C_s -symmetrisches Molekül mit einer Spiegelebene, die Zr_2 beinhaltet und den Winkel halbiert, welcher durch die beiden Ferriomethyl-siloxyliganden und Zr_2 aufgebaut wird. Es resultiert eine sesselartige Struktur des Molekülgrundgerüsts $\text{Zr}(\text{OSiCFe})_2$ (Abb. 9, links). Das Zr-Atom steht jeweils in einer angenäherten *anti*-Position zur CH_2Fe -Einheit [$\text{Zr}_2\text{-O}_9\text{-Si}_3\text{-C}_{38}$ $154.6(4)^\circ$; $\text{Zr}_2\text{-O}_{10}\text{-Si}_4\text{-C}_{53}$ $-153.7(3)^\circ$] und ist zwischen den beiden Si-Methylgruppen positioniert [$\text{Zr}_2\text{-O}_9\text{-Si}_3\text{-C}_{40}$ $34.4(4)^\circ$; $\text{Zr}_2\text{-O}_{10}\text{-Si}_4\text{-C}_{51}$ $-35.0(3)^\circ$; $\text{Zr}_2\text{-O}_9\text{-Si}_3\text{-C}_{39}$ $-81.6(4)^\circ$; $\text{Zr}_2\text{-O}_{10}\text{-Si}_4\text{-C}_{52}$ $81.6(4)^\circ$].

Das andere Konformer weist als Folge der Verdrillung der beiden Ferriomethylfragmente eine *twist*artige Struktur auf, die bezüglich des Molekülgrundgerüsts $\text{Zr}(\text{OSiCFe})_2$ annähernd C_2 -Symmetrie besitzt (Abb. 9, rechts). Hier nimmt das Zr-Atom einen Dihedralwinkel von etwa 110 bzw. 140° zum Ferriomethyl-Fragment ein [$\text{Zr}_1\text{-O}_3\text{-Si}_1\text{-C}_8$ $109.5(4)^\circ$; $\text{Zr}_1\text{-O}_4\text{-Si}_2\text{-C}_{23}$ $139.3(3)^\circ$] und steht annähernd ekliptisch zu jeweils einer Si-Methylgruppe [$\text{Zr}_1\text{-O}_3\text{-Si}_1\text{-C}_9$ $-10.8(4)^\circ$; $\text{Zr}_1\text{-O}_4\text{-Si}_2\text{-C}_{21}$ $18.9(4)^\circ$]. Im Vergleich zur Sesselform sind die Silylfragmente somit um etwa 45 bzw. 60° verdreht. Grund für diese konformativen Unterschiede sind vermutlich Packungseffekte im Kristall.

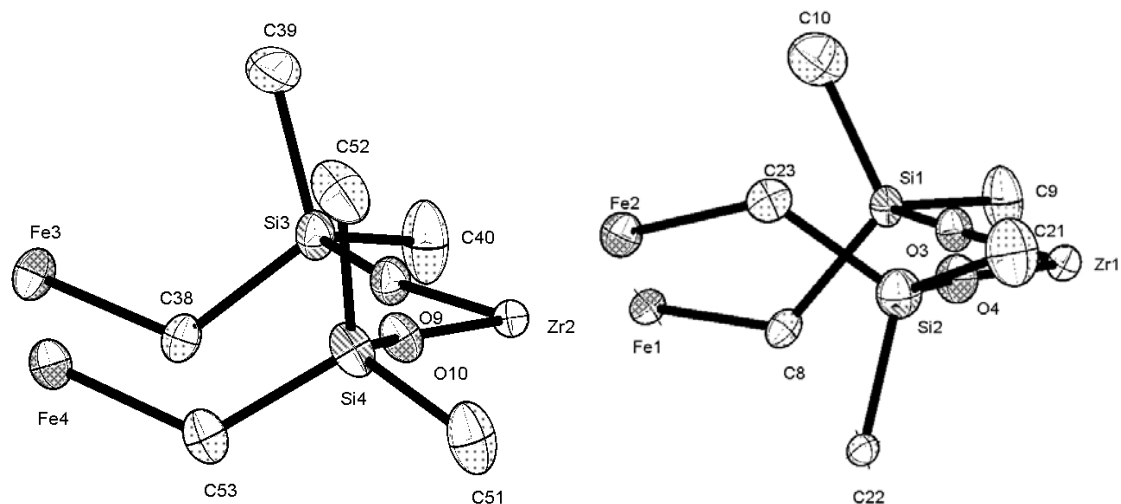


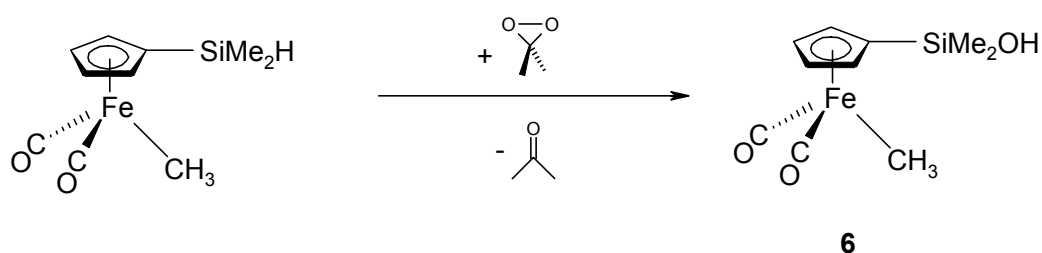
Abb. 9: Blick auf das Molekülgrundgerüst von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{O}]_2-\text{ZrCp}_2$ (**5**).
Sesselstruktur (links), *Twist*-Struktur (rechts)

Anzumerken ist, daß das Si-Atom jeweils zwischen den beiden zirkongebundenen Cyclopentadienylliganden liegt und von den Atomen Si4, O10, Zr2, O9, Si3 und Si2, O4, Zr1, O3, Si1 $[\text{Si}4-\text{O}10-\text{Zr}2-\text{O}9 -166.0(3)^\circ / \text{Si}3-\text{O}9-\text{Zr}2-\text{O}10 155.1(4)^\circ$ (Sessel-**5**); $\text{Si}2-\text{O}4-\text{Zr}1-\text{O}3 -172.3(3)^\circ / \text{Si}1-\text{O}3-\text{Zr}1-\text{O}4 -167.9(4)^\circ$ (*Twist*-**5**)] jeweils nahezu eine Ebene gebildet wird. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten entlang den Fe-CH₂-Bindungen, so liegt der Cp-Ligand am Eisenatom in allen Fällen *gauche* zur Silyleinheit, wie man es auch im Ferriomethyl-silanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ findet.

[(HO)Me₂Si-C₅H₄](OC)₂Fe-CH₃ (6)

Dicarbonyl[η⁵-(dimethylhydroxysilyl)cyclopentadienyl]methyl-eisen(II)

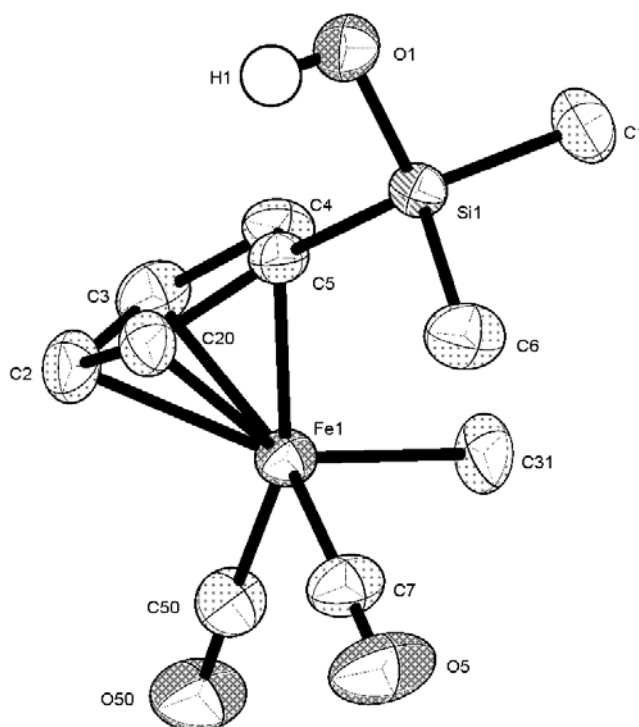
Das Ferrio-silanol **6** mit Cp-fixierter Silanolfunktion ist durch eine Oxygenierung der entsprechenden SiH-funktionellen Verbindung mit Dimethyldioxiran erhältlich^[21].



Einkristalle von **6** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

Identifikations-Code	dirk21	
Summenformel	C ₁₀ H ₁₄ FeO ₃ Si	
Molekulargewicht	266.15	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (No. 15)	
Einheitszelle	a = 28.836(5)	α = 90 °
	b = 10.9995(18)	β = 93.233(3) °
	c = 7.6901(13)	γ = 90 °
Volumen / Z	2435.3(7) Å ³ / 8	
Ber. Dichte	1.452 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.321 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.3 x 0.2	
Meßbereich	1.41 < θ < 28.26 °	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	16730 / 2831	
R(int)	0.0306	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	2831 / 44 / 177	
GooF an F ²	1.115	
R Indizes [>2sigma(I)]	R1 = 0.0382	wR2 = 0.0906

Restelektronendichte

0.485 / -0.217 e/Å³Abb. 10: Molekülstruktur von [(HO)Me₂Si-C₅H₄](OC)₂Fe-CH₃ (**6**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C7 1.758(2), Fe1-C50 1.778(4), Fe1-C31 2.022(11), Si1-O1 1.6557(16), Si1-C1 1.848(2), Si1-C6 1.860(2), Si1-C5 1.869(2), O1-Si1-C1 108.30(10), O1-Si1-C6 108.16(10), C1-Si1-C6 111.68(13), O1-Si1-C5 108.46(9), C1-Si1-C5 108.94(11), C6-Si1-C5 111.21(10), O1-Si1-C5-C20 75.8(2).

Die Molekülstruktur von **6** zeigt das Eisenatom bei Betrachtung des C₅H₄SiR₃-Rings als dreizähligen Ligand pseudooktaedrisch koordiniert. Da die Atome C31, C50 und O50 fehlgeordnet sind, werden die Bindungslängen und -winkel unter ihrer Beteiligung dieser Atome nicht diskutiert.

Alle Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen [Si1-C5 1.869(2) Å, Si1-C1 1.848(2) Å, Si1-C6 1.860(2) Å] liegen im literaturbekannten Bereich^[22-24]. Die Koordination des Siliciumatom findet sich tetraedrisch leicht verzerrt, was sich in den Bindungswinkeln zwischen den siliciumgebundenen Atomen von 108.16(10)° (O1-Si1-C6) bis 111.68(13)° (C1-Si1-C6) dokumentiert. Die Hydroxy-Gruppe liegt oberhalb der

Cyclopentadienyl-Ebene, was sich in einem Torsionswinkel O1-Si1-C5-C20 von $75.8(2)^\circ$ niederschlägt.

Die Anordnung der Moleküle im Kristallverbund wird durch die Ausbildung einer intermolekularen O \cdots H-O-Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen zwei Molekülen

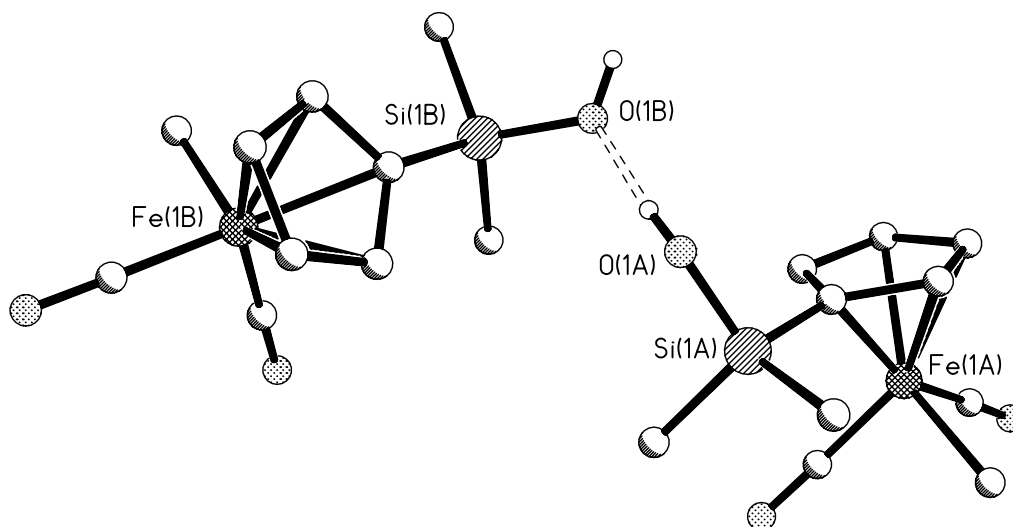


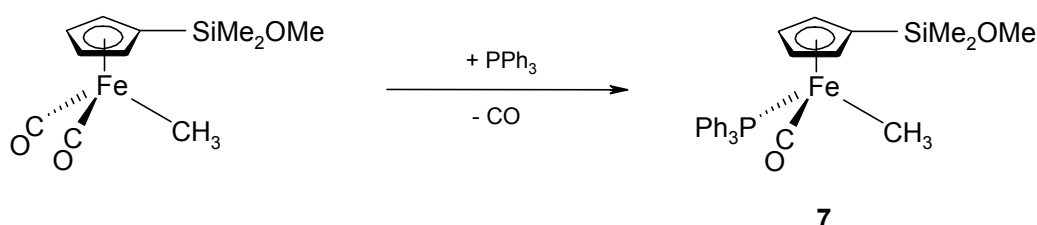
Abb. 11: Ausbildung von Dimeren über intermolekulare O \cdots H-O-Wasserstoffbrücken

des Silanols **6** bestimmt. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand im Dimer liegt dabei mit $2.703(2) \text{ \AA}$ in dem für O \cdots H-O-Brücken typischen Bereich^[25,26] und der Winkel O(1B)-H-O(1A) kommt mit 175.05° dem Idealwert von 180° sehr nahe. Neben diesen Wasserstoffbrücken-Bindungen werden keine weiteren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beobachtet.

[(MeO)Me₂Si-C₅H₄](Ph₃P)(OC)Fe-CH₃ (7)

Carbonyl[η^5 -(dimethylmethoxysilyl)cyclopentadienyl](methyl)(triphenylphosphan)-eisen(II)

Der chirale Methyl-Eisenkomplex **7** kann durch einen photoinduzierten CO/PPH₃-Austausch aus der entsprechenden Dicarbonylverbindung erhalten werden^[21].



Einkristalle von **7** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

Identifikations-Code	dirk19	
Summenformel	C ₂₈ H ₃₁ FeO ₂ PSi	
Molekulargewicht	514.44	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (No. 2)	
Einheitszelle	a = 7.9218(17)	α = 74.251(4) °
	b = 12.176(3)	β = 87.116(4) °
	c = 14.294(3)	γ = 74.429(4) °
Volumen / Z	1277.9(5) Å ³ / 2	
Ber. Dichte	1.337 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.723 mm ⁻¹	
F(000)	540	
Kristallgröße (mm)	0.3 x 0.3 x 0.2	
Meßbereich	1.48 < θ < 25.09 °	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	16515 / 4509	
R(int)	0.0393	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	4509 / 9 / 342	
GooF an F ²	1.088	
R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0608	wR2 = 0.1290
Restelektronendichte	0.907 / -0.355 e/Å ³	

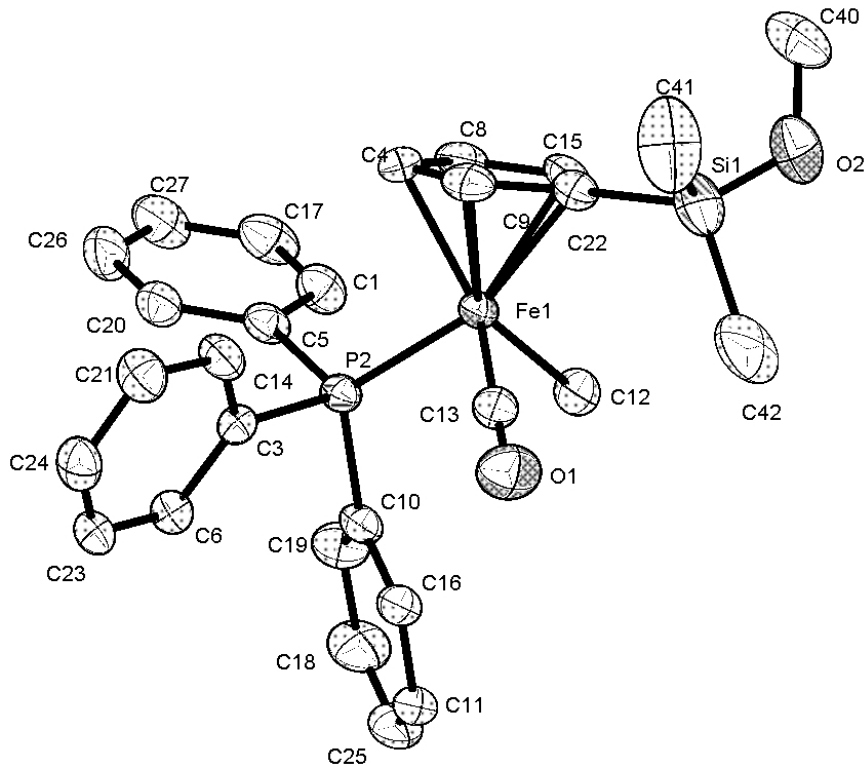


Abb.12: Molekülstruktur von $[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}_5\text{H}_4](\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe}-\text{CH}_3$ (7)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C12 2.026(3), Fe1-C13 1.750(4), Fe1-P2 2.1916(10), C22-Si1 1.872(4), Si1-O2 1.566(7), C13-Fe1-C12 89.04(16), C13-Fe1-P2 90.86(11), C12-Fe1-P2 91.36(11), O1-C13-Fe1 178.3(3), C40-O2-Si1 121.7(6), C22-Si1-O2 112.9(3), C9-C22-Si1-O2 147.7, C9-C22-Si1-C42 94.2.

Betrachtet man den $\text{C}_5\text{H}_4\text{SiR}_3$ -Ring als dreizähligen Ligand, so erscheint das Eisenatom pseudooktaedrisch koordiniert, wobei der Winkel C13-Fe1-C12 mit $89.04(16)^\circ$ im Vergleich zum idealen Oktaederwinkel geringfügig verkleinert ist. Dafür sind die Winkel C13-Fe1-P2 und C12-Fe1-P2 mit $90.86(11)^\circ$ bzw. $91.36(11)^\circ$ leicht aufgeweitet, was auf den erhöhten sterischen Anspruch des Triphenylphosphanliganden zurückgeführt werden kann. Das Siliciumatom zeigt eine tetraedrische Koordination, wobei die beiden siliciumgebundenen Methylgruppen und die Methoxy-Gruppe fehlgeordnet sind. Die Methoxy-Gruppe nimmt neben der in Abb. 12 gezeigten Position auch die Position von C41 ein und liegt somit in beiden Isomeren oberhalb der vom Cyclopentadienyl-Liganden aufgespannten Ebene. Die Bindungsachse Si1-C42 nimmt in dem in Abb. 12 gezeigten Hauptisomer eine

annähernd senkrechte Stellung zur Ebene des Cyclopentadienylliganden ein, was aus dem Torsionswinkel C9-C22-Si1-C42 von 94.2° ersichtlich ist. Im zweiten Isomer beträgt der Torsionswinkel C15-C22-Si1-C41 61.8° .

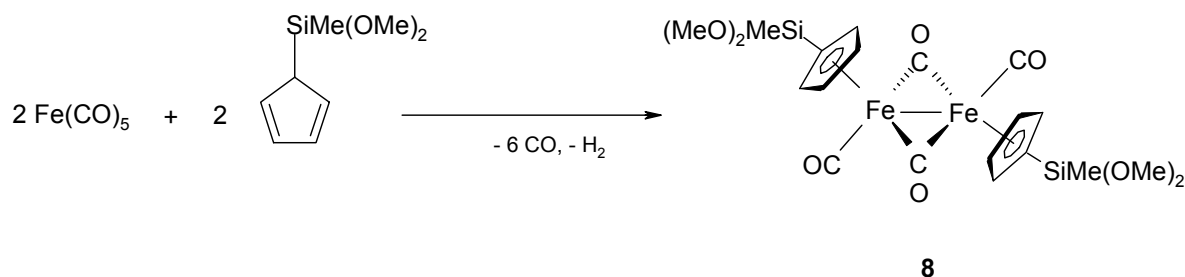
Die Si-O-Bindungsachse liegt annähernd in der Ebene des $C_5H_4SiR_3$ -Rings, was der Torsionswinkel von C9-C22-Si1-O2 mit 1.0° anzeigt. Die Cyclopentadienylgebundene Silylgruppe findet man auf der zum sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden abgewandten Seite.

Sowohl die Silicium-Kohlenstoffbindungslänge C22-Si1 mit $1.872(4)$ Å als auch die Bindungslängen Fe1-C13 und Fe1-C12 liegen mit $1.750(4)$ Å bzw. $2.026(3)$ Å im literaturbekannten Bereich^[22-24].

{[(MeO)₂MeSi-C₅H₄](CO)(μ-CO)Fe}₂ (Fe-Fe) (8)

Bis-}{(μ-carbonyl)(carbonyl)[η⁵-(methyl-dimethoxysilyl)-cyclopentadienyl]-eisen(I)} (Fe-Fe)

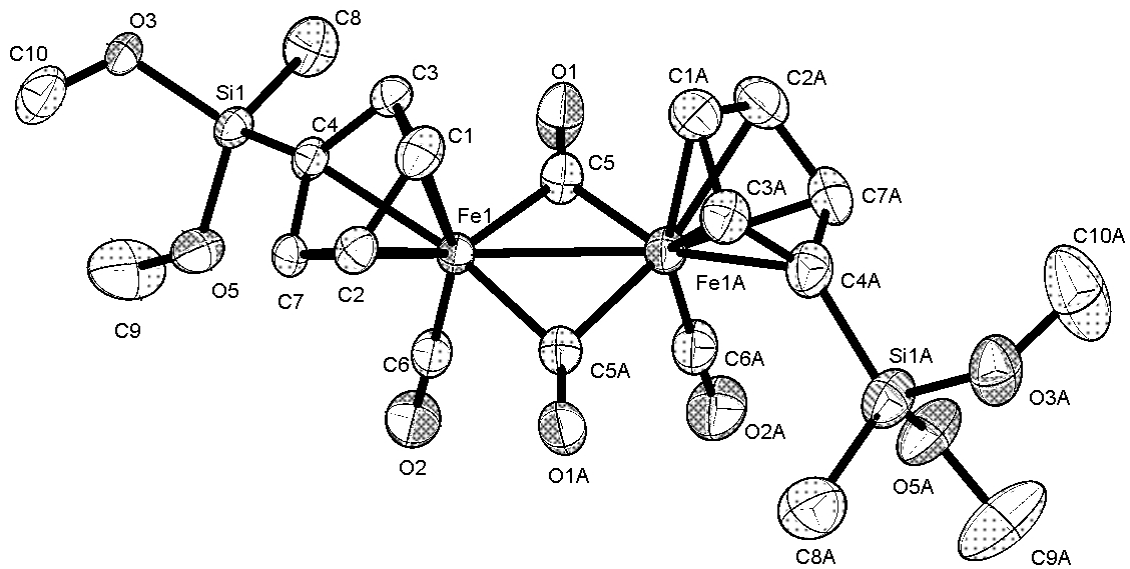
Der C₅H₄SiR₃-substituierte dimere Eisenkomplex **8** kann durch Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit (C₅H₅)SiMe(OMe)₂ erhalten werden.



Einkristalle von **8** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

Identifikations-Code	dirk37	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₆ Fe ₂ O ₈ Si ₂	
Molekulargewicht	562.29	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (No. 15)	
Einheitszelle	a = 18.827(4)	α = 90°
	b = 11.731(3)	β = 128.571(3)°
	c = 14.174(3)	γ = 90°
Volumen / Z	2447.6(10) Å ³ / 4	
Ber. Dichte	1.526 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.325 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.15 x 0.15	
Meßbereich	2.22 < θ < 28.35°	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	27273 / 2946	
R(int)	0.0241	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	2946 / 0 / 164	
GooF an F ²	1.062	
R Indizes [>2sigma(I)]	R1 = 0.0255	wR2 = 0.0688

Restelektronendichte

0.272 / -0.275 e/Å³Abb.13: Molekülstruktur von $\{[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{OC})(\mu\text{-CO})\text{Fe}\}_2$ (**8**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-Fe1A 2.5321(6), Fe1-C5 1.9285(15), Fe1-C6 1.7587(16), Fe1-C5A 1.9137(15), C4-Si1 1.8559(15), Si1-O3 1.6364(12), Si1-O5 1.6311(13), C5-O1 1.1743(18), C6-O2 1.143(2); Fe1-C5-Fe1A 82.45(6), C6-Fe1-C5 91.21(6), C6-Fe1-C5A 90.03(6), C5-Fe1-C5A 96.11(6), O3-Si1-O5 110.30(7), O3-Si1-C8 105.74(7), O3-Si1-C4 109.12(7), Fe1-C5-O1 137.68(12), Fe1A-C5-O1 139.80(12); O3-Si1-C4-C3 -85.75(14).

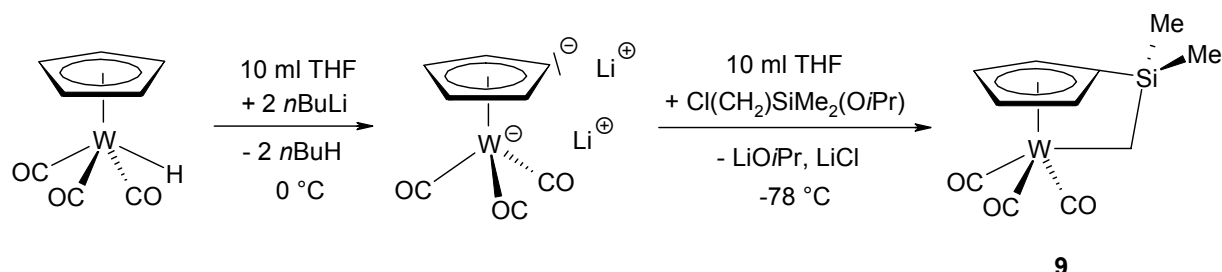
Vergleicht man den dimeren Eisenkomplex **8** mit dem bekannten Molekül $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}]_2$ (**I**), so findet man sehr genaue Übereinstimmungen der entscheidenden Bindungsparameter. Die Eisen-Eisen-Bindungslänge liegt mit Fe1-Fe1A 2.5321(6) Å im Bereich bekannter Fe-Fe-Abstände {[2.5389(3) Å (**I**) bzw. 2.5430(2) Å $\{[(\mu\text{-SiMe}_2)_3\text{-C}_5\text{H}_4](\text{OC})(\mu\text{-CO})\text{Fe}\}_2\}$ }. Der Winkel am Eisenatom unter Beteiligung beider Kohlenstoffatome der verbrückenden CO-Gruppen fällt mit C5-Fe1-C5A 96.11(6)° etwas größer aus als die Winkel unter Beteiligung eines Kohlenstoffatoms des terminalen CO-Liganden C6-Fe1-C5 91.21(6) bzw. C6-Fe1-C5A 90.03(6). Der Winkel, der von den beiden Eisenatomen und einem Kohlenstoff des verbrückenden CO-Liganden gebildet wird, liegt mit Fe1-C5-Fe1A 82.45(6)° im

literaturbekanntem Bereich $[82.56(3)^\circ$ (I), 82.5° $\{[(\mu\text{-SiMe}_2)_3\text{-C}_5\text{H}_4(\text{OC})(\mu\text{-CO})\text{Fe}]_2\}$ und wird durch die vergrößerten Winkel Fe1-C5-O1 $137.68(12)$ bzw. Fe1A-C5-O1 $139.80(12)$ kompensiert. Die CO-Bindungslänge der verbrückenden Carbonylliganden findet sich erwartungsgemäß mit C5-O1 $1.1743(18)$ Å gegenüber der des terminalen CO-Liganden leicht verlängert [C6-O2 $1.143(2)$ Å], was gut mit den für I gefundenen Werten korreliert [$1.1799(9)$ Å, $1.1505(10)$ Å]. Der stärkere Rückbindungscharakter des Eisenatoms zum terminal gebundenen CO-Liganden schlägt sich deutlich in der Bindungslänge Fe1-C6 $1.7587(16)$ Å nieder, welche signifikant kürzer ist als die zum Kohlenstoffatom der verbrückenden CO-Liganden [Fe1-C5 $1.9285(15)$ Å bzw. Fe1-C5A $1.9137(15)$ Å]. Das Siliciumatom erscheint verzerrt tetraedrisch koordiniert, was an den Bindungswinkeln erkennbar ist, welche von $102.02(7)^\circ$ (O5-Si1-C4) bis $115.38(8)^\circ$ (C8-Si1-C4) reichen. Dabei findet man innerhalb der Silylgruppe keine Auffälligkeiten der Bindungslängen.

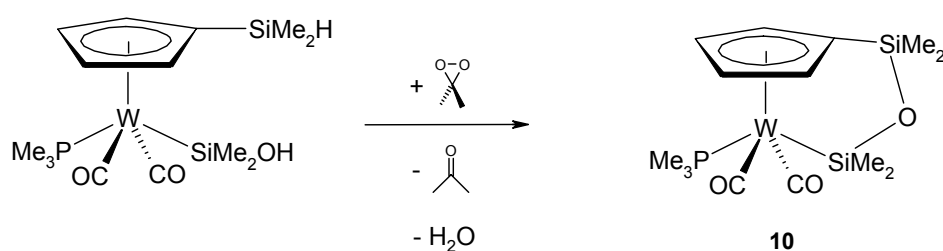


Tricarbonyl[methyl- κC -dimethyl silyl(η^5 -cyclopentadienyl- κC)]wolfram(II)

Den Wolframkomplex **9** erhält man durch Umsetzung des Dianions $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{OC})_3\text{W}]\text{Li}_2$ mit Dimethyl(*iso*-propoxy)(chloromethyl)silan in einer Substitutionsreaktion.



Die Oxygenierung des SiH-funktionellen Wolframio-silanols führt direkt unter intramolekularer Kondensationsreaktion zum cyclischen Metallo-siloxan **10**.



Einkristalle von **9** bzw. **10** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten

	9	10
Identifikations-Code	dirk42	dirk43
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SiW}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{PSi}_2\text{W}$
Molekulargewicht	404.15	512.34
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge (Mo-K α)	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)	P2(1)/n (No. 14)
Einheitszelle	$a = 6.6756(16)$ $b = 13.068(3)$ $c = 14.617(3)$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.676(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9.7357$ $b = 12.965(2)$ $c = 15.678(3)$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.756(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Volumen / Z	1253.0(5) Å ³ / 4	1894.9(5) Å ³ / 4
Ber. Dichte	2.142 Mg/m ³	1.796 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	9.303 mm ⁻¹	6.313 mm ⁻¹
F(000)	760	1000
Kristallgröße (mm)	0.3 x 0.25 x 0.25	0.2 x 0.2 x 0.2
Meßbereich	2.11 < θ < 27.50 °	2.08 < θ < 27.56 °
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	24036 / 2858	15779 / 4267
R(int)	0.0359	0.0414
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Data / restraints / parameters	2858 / 0 / 147	4267 / 0 / 198
Goof an F ²	1.086	0.986
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0174 wR2 = 0.0437	R1 = 0.0283 wR2 = 0.0702
Restelektronendichte	0.741 / -0.855 e/Å ³	1.444 / -1.709 e/Å ³

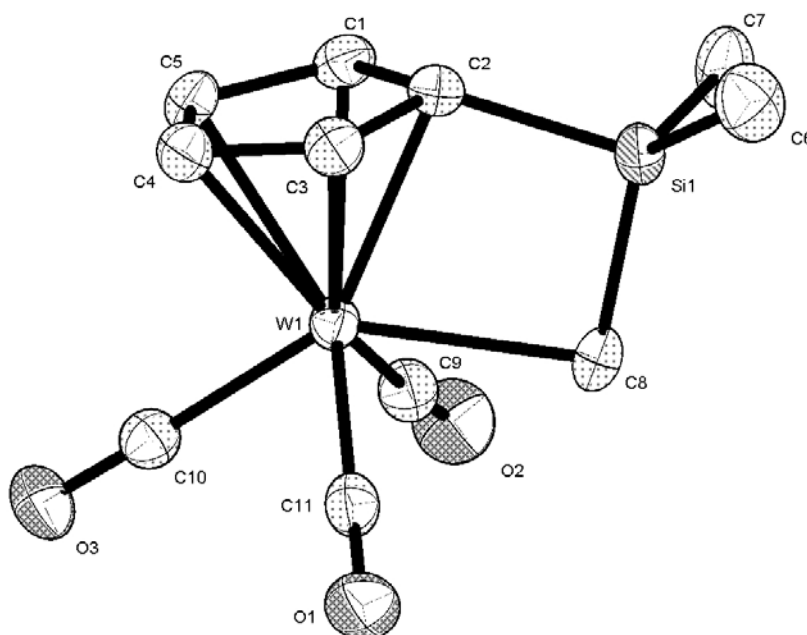


Abb.14: Molekülstruktur von $[\text{CH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)](\text{OC})_3\text{W}$ (**9**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W1-C8 2.353(3), W1-C9 1.984(3), W1-C10 2.003(3), W1-C11 1.977(3), C2-Si1 1.877(3), Si1-C8 1.855(3), Si1-C7 1.860(3), Si1-C6 1.858(3); C11-W1-C8 74.38(11), C9-W1-C8 76.75(11), C11-W1-C10 79.80(11), C9-W1-C10 81.31(11), C10-W1-C8 140.16(10), C11-W1-C9 104.89(11), C8-Si1-C6 115.80(15), C8-Si1-C7 112.49(15), C6-Si1-C7 111.30(16), C8-Si1-C2, 96.26(12), C6-Si1-C2 111.15(15), C7-Si1-C2 108.76(13),

Si1-C8-W1 94.65(11), Cp_z-C2-Si1 152.8; C(1)-C(2)-Si(1)-C(8) -83.8(2), W(1)-C(2)-Si(1)-C(6) -132.28(13), W1-C8-Si1-C2 11.42 (13), C4-C3-C2-Si1 -147.06 (21).

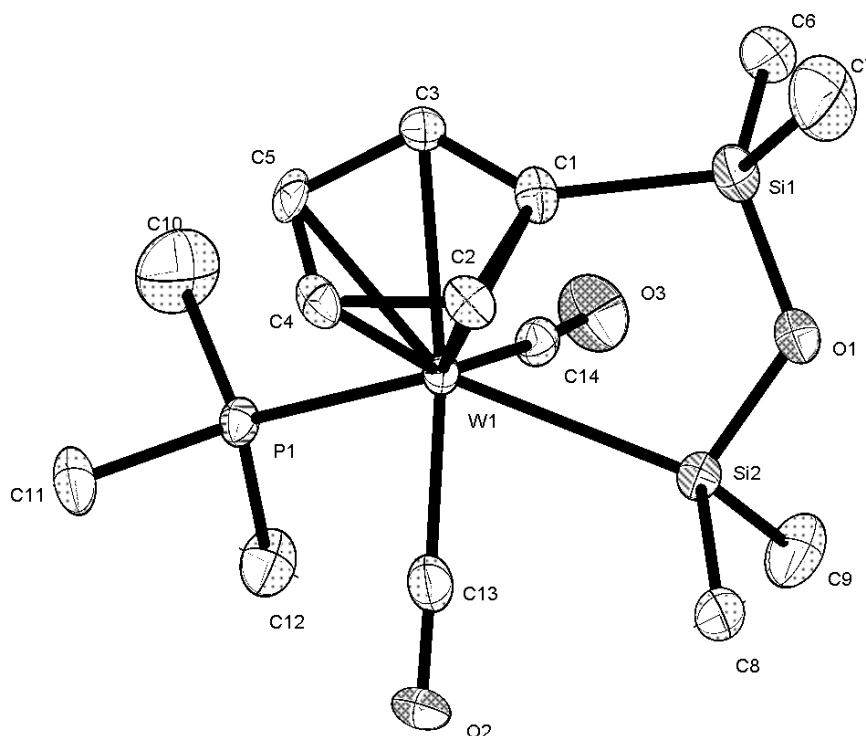


Abb.15: Molekülstruktur von $(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me})_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{W})$ (**10**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W1-C13 1.945(4), W1-C14 1.935(4), W1-P1 2.4297(10), W1-Si2 2.5896(11), C1-Si1 1.869(4), Si1-O1 1.631(3), Si1-C7 1.849(4), Si1-C6 1.846(4); Si2-O1 1.672(3); C14-W1-C13 101.55(16), C14-W1-P1 81.16(11), C13-W1-P1 78.08(11), C14-W1-Si2 74.94(11), C13-W1-Si2 71.23(11), P1-W1-Si2 135.85(4), Si(1)-O(1)-Si(2) 125.21(16), O1-Si2-C9 106.48(18), O1-Si2-C8 103.67(18), C9-Si2-C8 106.2(2), O1-Si2-W1 104.94(10), C9-Si2-W1 118.57(15), C8-Si2-W1 115.64(14), O1-Si1-C6 111.65(17), O1-Si1-C7 108.83(19), C6-Si1-C7 110.7(2), O1-Si1-C1 105.23(16), C6-Si1-C1 108.64(17), C7-Si1-C1 111.7(2), Cp_z-C1-Si1 172.6; Si1-O1-Si2-W1 0.3(2), C1-Si1-O1-Si2 21.7(3), C4-C2-C1-Si1 -171.32(29).

Die beiden Wolframkomplexe **9** und **10** kann man als Chelatkomplexe mit einem η^5 -gebundenem Cyclopentadienylliganden und einem η^1 -gebundenen Methyl- bzw-Siloxyliganden auffassen. Dabei findet sich für **9** ein viergliedriger Ring, der eine

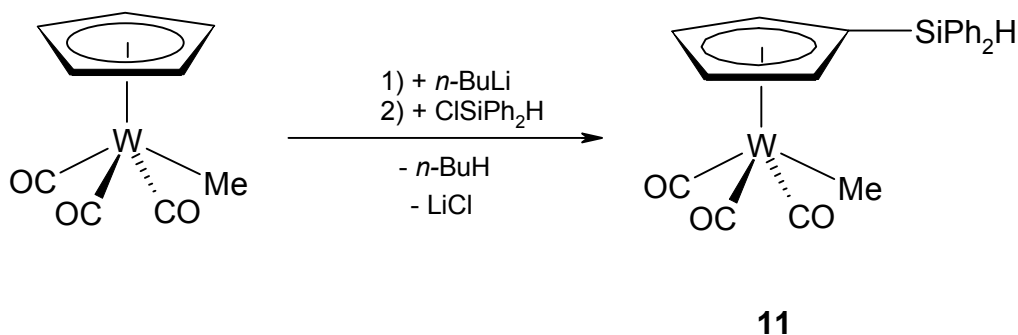
*Butterfly*struktur mit einem Torsionswinkel W1-C9-Si1-C2 von $11.42(13)^\circ$ zeigt und für **10** ein fünfgliedriger Ring, welcher eine Briefumschlagkonformation aufweist, wobei die Atome W1, Si2, O1 und Si1 in einer Ebene liegen [Si1-O1-Si2-W1 $0.3(2)^\circ$] und C1 aus dieser Ebene herausgedreht ist [C1-Si1-O1-Si2 $21.7(3)^\circ$]. Die Winkel innerhalb des viergliedrigen Ringes liegen zwischen $72.66(9)^\circ$ [C(2)-W(1)-C(8)] und $96.26(12)^\circ$ [C(8)-Si(1)-C(2)], die des fünfgliedrigen Ringes zwischen $80.56(9)^\circ$ [C(1)-W(1)-Si(2)] und $125.21(16)^\circ$ [Si(1)-O(1)-Si(2)]. Man findet jeweils eine Auslenkung des $C_5H_4SiR_3$ -gebundenen Siliciumatoms aus der Ebene des Cyclopentadienylliganden [C4-C3-C2-Si1 $-147.06(21)^\circ$ (**9**), C4-C2-C1-Si1 $-171.32(29)^\circ$ (**10**)], wobei die Auslenkung beim viergliedrigen Ring aufgrund der kleineren Bindungswinkel größer ausfällt.

Für das Wolframatom findet man jeweils eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie, in welcher der Cyclopentadienylligand die apikale Position einnimmt, während drei Carbonylgruppen und die Methyleneinheit (**9**) bzw. zwei Carbonylgruppen, der Phosphan- und der Siloxyligand (**10**) die Basis der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden der Basis reichen von $74.38(11)^\circ$ [C(11)-W(1)-C(8)] bis $81.31(11)^\circ$ [C(9)-W(1)-C(10)] für **9** bzw. von $71.23(11)^\circ$ [C(13)-W(1)-Si(2)] bis $81.16(11)^\circ$ [C(14)-W(1)-P(1)] für **10**. Die Winkel zwischen *trans*-ständigen Liganden unterscheiden sich deutlich, wobei der Winkel, der die beiden *trans*-ständigen Carbonylliganden enthält mit $104.89(11)^\circ$ (C11-W1-C9) bzw. $101.55(16)^\circ$ (C14-W1-C13) jeweils kleiner ausfällt als der *trans*-Winkel, der das Kohlenstoffatom der Methylengruppe und ein Carbonylkohlenstoffatom [140.16(10)° C(10)-W(1)-C(8)] (**9**) bzw. das Phosphoratom und das Siliciumatom enthält [135.85(4)° (Si2-W1-P1)] (**10**). Dies läßt sich auf die Kompensation der gestauchten Winkel innerhalb der cyclischen Systeme zurückführen. Der Wolfram-Silicium-Abstand in **10** mit $2.5896(11) \text{ \AA}$ liegt im Bereich vergleichbarer Komplexe [Cp*(OC)₂(Me₃P)W-SiMe₂H $2.559(2) \text{ \AA}$]^[27]. Ebenfalls findet man die Wolfram-Kohlenstoffbindungslänge W1-C8 in **9** mit $2.353(3) \text{ \AA}$ im literaturbekannten Bereich {[η-CH₂-CH₂(C₅H₄)](OC)₃W $2.36(1) \text{ \AA}$]^[28], Cp(OC)₃W-(C₅H₉) $2.343(9) \text{ \AA}$]^[29], [H(Ph)₂Si(C₅H₄)](OC)₃W-Me $2.301(3) \text{ \AA}$].

[H(Ph)₂Si(C₅H₄)](OC)₃W-Me (11)

Tricarbonyl[(diphenylsilyl)(η^5 -cyclopentadienyl)]-methylwolfram(II)

Die Deprotonierung des Wolframkomplexes Cp(OC)₃W-Me am Cyclopentadienyl-liganden mit *n*-BuLi und nachfolgende Umsetzung des Anions mit Diphenylchlorsilan liefert die Cp-substituierte Verbindung **11**.



Einkristalle von **11** wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Identifikations-Code	dirk31	
Summenformel	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ SiW	
Molekulargewicht	530.29	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (No. 2)	
Einheitszelle	a = 7.8621(13)	α = 98.736(3) ^o
	b = 9.2614(16)	β = 104.970(3) ^o
	c = 13.762(2)	γ = 91.008(3) ^o
Volumen / Z	955.1(3) Å ³ / 2	
Ber. Dichte	1.844 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.127 mm ⁻¹	
F(000)	512	
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.2 x 0.1	
Meßbereich	1.55 < θ < 25.52 ^o	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	12590 / 3556	
R(int)	0.0208	
Absorptionskorrektur	Empirisch	

Data / restraints / parameters	3556 / 0 / 240	
Goof an F^2	1.081	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0165	wR2 = 0.0409
Restelektronendichte	0.965 / -0.611 e/Å ³	

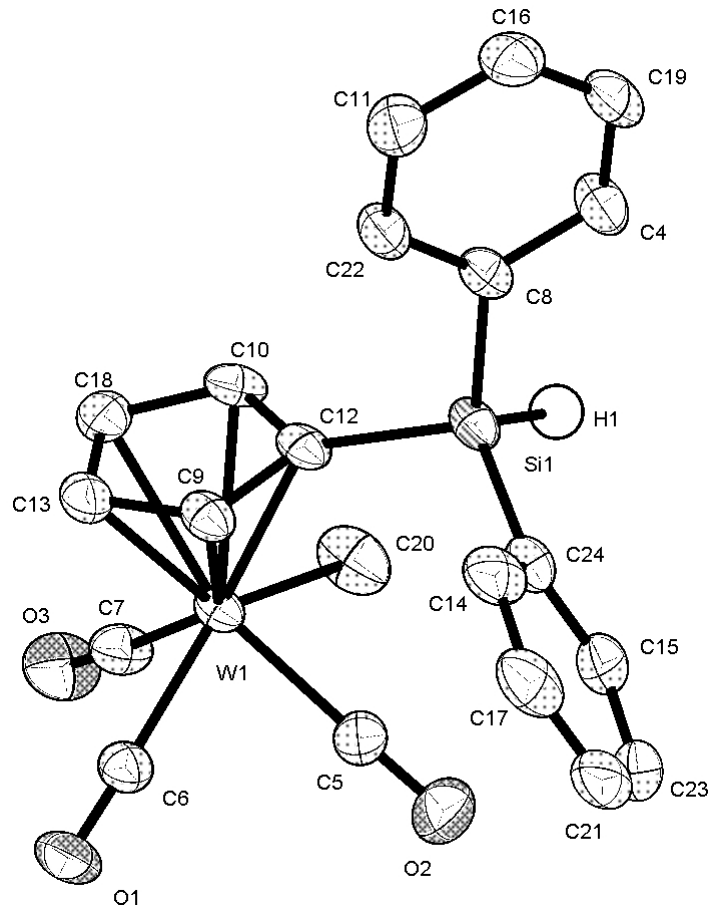


Abb.17: Molekülstruktur von 11

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W1-C7 1.980(3), W1-C6 1.982(3), W1-C5 1.983(3), W1-C20 2.301(3), Si1-C12 1.859(3), Si1-C24 1.862(3), Si1-C8 1.875(3), C9-C13 1.420(4), C9-C12 1.433(4), C10-C18 1.408(4), C10-C12 1.436(4), C13-C18 1.399(4), C7-W1-C6 78.39(12), C7-W1-C5 103.74(12), C6-W1-C5 78.89(12), C7-W1-C20 74.15(13), C6-W1-C20 133.60(12), C5-W1-C20 72.38(13), C12-Si1-C24 110.00(13), C12-Si1-C8 108.26(12), C24-Si1-C8 109.70(13), C8-Si1-C12-C9 -90.1(2).

Weist man dem Cyclopentadienylliganden nur eine Koordinationsstelle zu, erscheint das zentrale Wolframatom als quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die drei

Carbonyl-Liganden und die Methylgruppe die Basis bilden und der Cyclopentadienylligand die apikale Position besetzt. Betrachtet man die Winkel unter Beteiligung der Kohlenstoffatome der W-gebundenen Liganden mit dem Scheitelpunkt W1, so findet man die *trans*-Winkel [C7-W1-C5 103.74(12)°, C6-W1-C20 133.60(12)°] gegenüber den *cis*-Winkeln deutlich aufgeweitet [C5-W1-C20 72.38(13)°, C7-W1-C6 78.39(12)°, C6-W1-C5 78.89(12)°, C7-W1-C20 74.15(13)°]. Die Wolfram-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit W1-C7 1.980(3) Å, W1-C6 1.982(3) Å, W1-C5 1.983(3) Å und W1-C20 2.301(3) Å im literaturbekannten Bereich^[14]. Für das Siliciumatom findet man eine fast exakte tetraedrische Koordination mit Winkeln von 108.26(12)° (C12-Si1-C8) bis 110.4(13)° (C12-Si1-H1). Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit 1.859(3) Å (Si1-C12), 1.862(3) Å (Si1-C24) und 1.875(3) Å (Si1-C8) alle im literaturbekannten Bereich^[14]. Die zwei Phenylsubstituenten ordnen sich aufgrund sterischer Gründe derart an, daß einer senkrecht zu der Ebene des Cyclopentadienylliganden liegt [C8-Si1-C12-C9 - 90.1(2)°] und der andere auf der Seite der W-gebundenen Carbonylgruppen steht. Somit richtet sich das Wasserstoffatom H1 in Richtung der Wolfram-gebundenen Methylgruppe aus.

[C₅Me₅(OC)₂(dppe)Fe(NCCH₃)]BF₄ (12) / [C₅Me₅(dppe)Fe[P(Ph)H₂]]BF₄ (13)

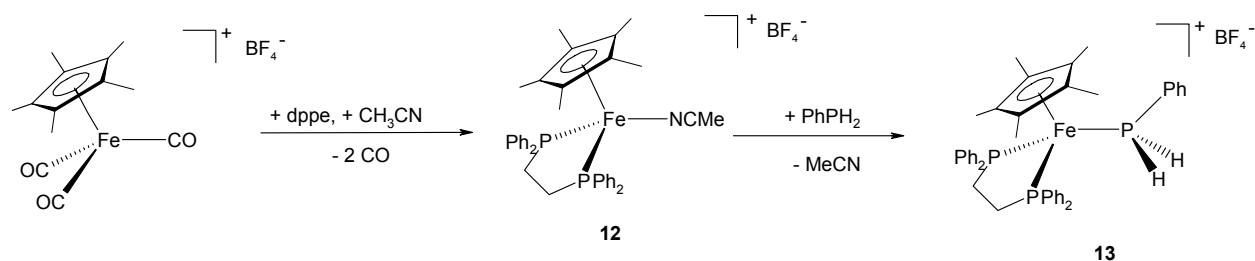
 {(Acetonitril)[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)

eisen(II)}-tetrafluoroborat,

 {[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(phenyl-

phosphan)eisen(II)}-tetrafluoroborat

Der Acetonitril-Eisenkomplex **12** kann durch eine photochemisch induzierte Reaktion des Tricarbonyl-eisensalzes [Cp^{*}(OC)₃Fe]BF₄ mit dppe in Acetonitril erhalten werden. Die weitere Umsetzung mit Phenylphosphan liefert den phenylphosphan-substituierten Eisenkomplex **13**^[30].



Einkristalle von **12** (**13**) wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Acetonitril bzw. (Ethanol) bei 0 °C (25 °C) erhalten.

	12	13
Identifikations-Code	dirk18	dirk16
Summenformel	C ₃₈ H ₄₂ BF ₄ FeNP ₂	C ₄₄ H ₅₂ BF ₄ FeOP ₃
Molekulargewicht	717.33	832.43
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n (No.14)	P2(1)/c (No.14)
Einheitszelle	a = 10.8406(17) b = 29.667(5) c = 12.0289(19) α = 90° β = 115.172(3)° γ = 90°	a = 14.089(2) b = 15.349(2) c = 18.762(3) α = 90° β = 93.852(3)° γ = 90°
Volumen / Z	3501.2(10) Å ³ / 4	4047.9(10) Å ³ / 4
Ber. Dichte	1.361 Mg/m ³	1.366 Mg/m ³

Absorptionskoeffizient	0.572 mm ⁻¹	0.544 mm ⁻¹
F(000)	1496	1744
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.2 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.15
Meßbereich	1.99 < θ < 28.19°	1.45 < θ < 28.30°
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	55444 / 8153	63664 / 9526
R(int)	0.0268	0.0210
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Data / restraints / parameters	8153 / 48 / 467	9526 / 0 / 502
GooF an F ²	1.088	1.049
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0500 wR2 = 0.1248	0.0365 0.0922
Restelektronendichte	0.764 / -0.638 e/Å ³	0.518 / -0.496 e/Å ³

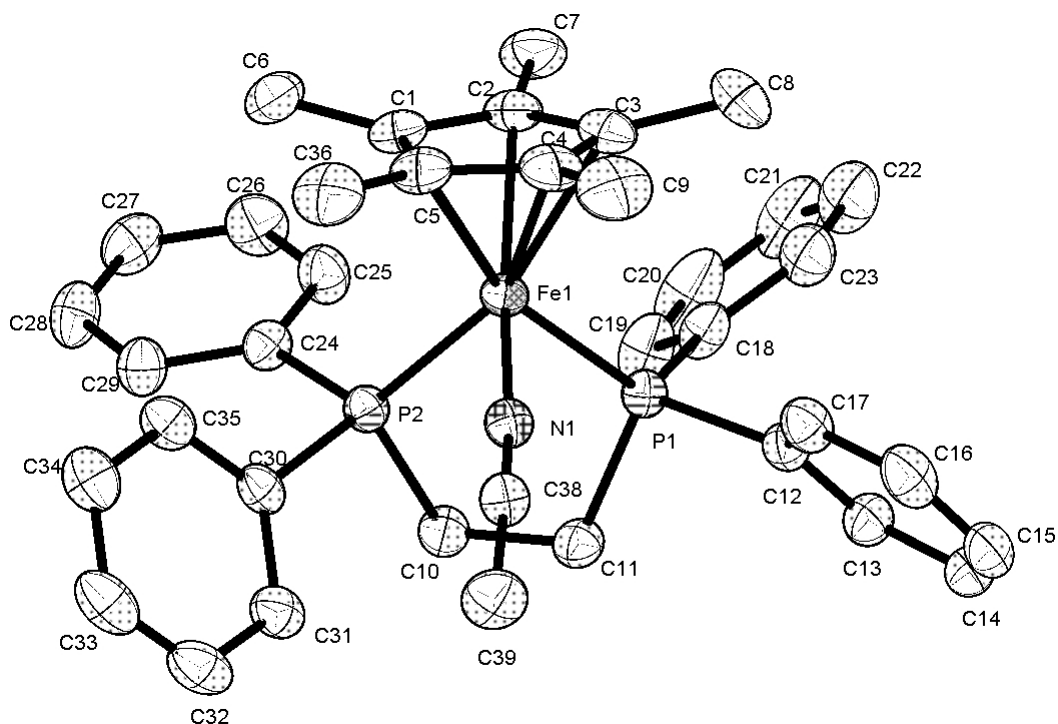


Abb. 18: Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCMe})]$ (**12**). Das BF_4^- -Anion und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-N1 1.9059(19), Fe1-P1 2.2179(7), Fe1-P2 2.2343(7), P1-C11 1.849(2), P2-C10 1.864(2), P2-C24 1.836(2), P2-C30 1.836(2), P1-C18 1.837(2), P1-C12 1.845(2), N1-C38 1.144(3), C11-C10 1.534(3), P1-Fe1-P2 86.46(2) N1-Fe1-

P1 89.24(6), C38-N1-Fe1 176.19(18), N1-C38-C39 177.3(3), C11-C10-P2
 110.95(15), C10-C11-P1 111.47(15), Fe1-N1-C38-C39 41(8)°, P2-Fe1-P1-C11 -
 25.72(8), P1-Fe1-P2-C10 9.51(9), P1-C11-C10-P2 -33.9(2), C3-C2-C1-C6 167.4(2),
 C7-C2-C3-C4 170.6(2), C8-C3-C4-C5 170.2(2), C1-C5-C4-C9 172.7(2), C36-C5-C1-
 C2 175.3(2).

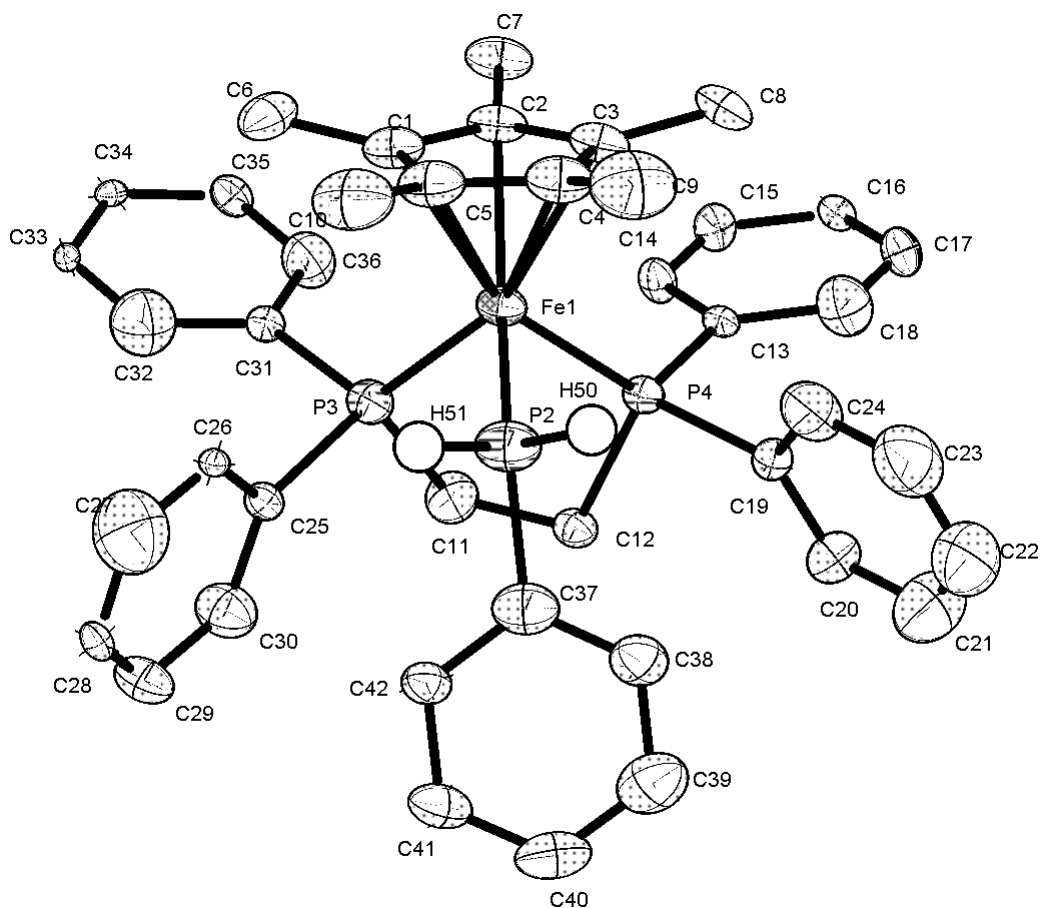


Abb. 19: Molekülstruktur von $[C_5Me_5(dppe)Fe[P(H)_2Ph]]BF_4 \cdot EtOH$ (**13**). Das BF_4^- -Anion, EtOH und die Wasserstoffatome mit Ausnahme der P-H-Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P4 2.2160(5), Fe1-P2 2.2345(5), Fe1-P3 2.2362(5), H51-P2 1.2876(13), H50-P2 1.2600(13), P2-C37 1.8386(15), P3-C25 1.8334(15), P3-C31 1.8447(16), P3-C11 1.8551(15), P4-C19 1.8308(16), P4-C13 1.8496(15), P4-C12 1.8539(15), C12-C11 1.523(2), Fe1-C1 2.1546(15); C37-P2-H50 95.86, C37-P2-H51 96.72, H50-P2-H51

99.59°, P4-Fe1-P2 92.113(18), P4-Fe1-P3 87.183(16), P2-Fe1-P3 95.254(18), C11-P3-Fe1 109.09(5), C12-P4-Fe1 106.92(5), C37-P2-Fe1 131.23(5), C11-C12-P4 110.00(10), C12-C11-P3 110.60(10), P4-Fe1-P2-C37 -39.43(7), P3-Fe1-P2-C37 47.93(7), P4-Fe1-P3-C11 1.39(6), P3-Fe1-P4-C12 -21.25(5), P4-C12-C11-P3 -41.62(13), C5-C1-C2-C7 -165.82(14), C4-C5-C1-C6 -167.15(14), C1-C2-C3-C8 168.58(14), C1-C5-C4-C9 -165.98(14), C10-C5-C1-C2 170.03(14).

Für die Eisenatome der kationischen Komplexsalze **12** und **13** zeigt sich jeweils eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie. Für **12** liegen dabei die Winkel, die von den Phosphor- und Stickstoffatomen mit dem Eisenatom als Scheitelpunkt gebildet werden, mit 86.46(2)° (P1-Fe1-P2), 86.33(6)° (N1-Fe1-P2) und 89.24(6)° (N1-Fe1-P1) in der Nähe des Idealwertes von 90°. Eine signifikante Aufweitung findet sich für die P4-Fe1-P2- [92.113(18)°] und P2-Fe1-P3-Winkel [95.254(18)°] von **13**, was vornehmlich sterische Gründe haben dürfte, während der P4-Fe1-P3-Winkel mit 87.183(16)° annähernd mit dem von **12** übereinstimmt. Sowohl die Werte für die Fe-P-Bindungsabstände mit 2.2179(7) Å (Fe1-P1) und 2.2343(7) Å (Fe1-P2) für **12** bzw. 2.2160(5) Å (Fe1-P4), 2.2362(5) Å (Fe1-P3) und 2.2345(5) Å (Fe1-P2) für **13** als auch die C-C-Bindungslänge der Ethyleneinheit im dppe-Liganden mit 1.534(3) Å (C11-C10) für **12** und 1.523(2) Å (C12-C11) für **13** liegen im erwarteten Bereich^[31-33]. Auffällig sind die nahezu identischen Fe-P-Bindungsabstände des dppe-Liganden und des *primär*-Phosphanliganden in **13**.

Der Fe1-N1-Abstand von **12** ist mit 1.9059(19) Å deutlich kürzer als die Fe-P1 bzw. Fe1-P2-Abstände, was auf den kleineren Atomradius vom Stickstoff zurückzuführen ist. Dieser Abstand ist jedoch deutlich größer als der der Fe-C(O)-Bindungen des Biscarbonylkomplexes {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ mit 1.7740(15) bzw. 1.7842(16) Å, was, bei nahezu gleichen kovalenten Radien von N und C, der weniger ausgeprägten Rückbindung des Eisenfragments zum CH₃CN-Liganden von **12** zuzuschreiben ist. Der N1-C38-Bindungsabstand liegt mit einem Wert von 1.144(3) Å im erwarteten Bereich einer C-N-Dreifachbindung^[14,34]. Die annähernd lineare Koordination des Acetonitrilliganden wird durch die Winkel C38-N1-Fe1 [176.19(18)°] und N1-C38-C39 [177.3(3)°] bestätigt. In **12** findet man einen P-H-Abstand von 1.2876(13) bzw. 1.2600(13) Å, welcher im Vergleich mit dem von P(Mes)₂H [1.36(7) Å]^[35] signifikant verkürzt ist. Der C37-P2-Fe1-Winkel in **13** ist mit 131.23(5)° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel stark aufgeweitet, was in dem sterischen

Anspruch des Eisenfragments begründet ist. Demgegenüber sind die Winkel unter Beteiligung der Wasserstoffatome deutlich verkleinert [C37-P2-H50 95.86°, C37-P2-H51 96.72° und H50-P2-H51 99.59°]. Betrachtet man die Anordnung der Substituenten bezüglich der P2-Fe1-Bindung in **13**, so nimmt die Phenylgruppe am *primären* Phosphoratom die sterisch günstigere Position zwischen den dppe-Phosphoratomen und somit *anti*-Stellung zum C₅Me₅-Liganden ein [P4-Fe1-P2-C37 - 39.43(7)°, P3-Fe1-P2-C37 47.93(7)°].

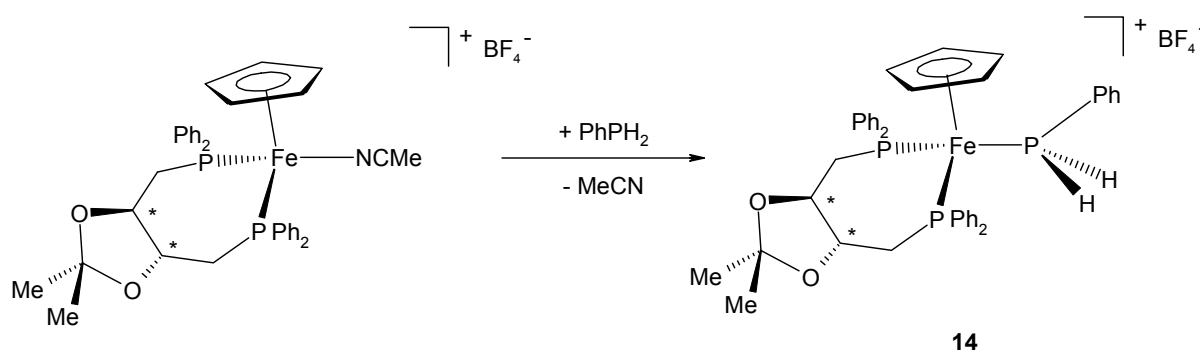
Die C-C-P-Bindungswinkel des Chelatphosphanliganden von 110.95(15)° (C11-C10-P2) und 111.47(15)° (C10-C11-P1) (**12**) bzw. 110.00(10)° (C11-C12-P4) und 110.60(10)° (C12-C11-P3) (**13**) sind nahezu identisch und liegen in dem für dppe-Chelatphosphankomplexe bekannten Bereich^[36].

Die starke Verdrillung des fünfgliedrigen Chelatringes wird durch Torsionswinkel von bis zu -41.62(13)° (P4-C12-C11-P3) (**13**) bzw. -33.9(2)° (P1-C11-C10-P2) (**12**) verdeutlicht, wobei sich die Ethylenbrücke unterhalb der von den Atomen P2-Fe1-P1 bzw. P3-Fe1-P4 aufgespannten Ebene ausrichtet. Für den C₅Me₅-Liganden findet man eine deutliche Torsion der Methylgruppen aus der Ebene der η⁵-gebundenen Ringatome mit einer maximalen Auslenkung von 12.6° (**12**) bzw. 14.18° (**13**), die im Vergleich zur Biscarbonylspezies {C₅Me₅(OC)₂Fe[P(H)₂Mes]}BF₄ mit einer maximalen Auslenkung von 3.69° drastisch vergrößert ist und sich durch den höheren Raumanspruch der Liganden am Eisen erklärt.

[C₅H₅(OC)₂Fe(DIOP)Fe[P(Ph)₂]₂BF₄ (14)

{[(4R,5R)-(-)-bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan](η⁵-cyclopentadienyl)(phenylphosphan)eisen(II)}tetrafluoroborat

Die Umsetzung des entsprechenden Acetonitril-DIOP-Eisenkomplexes mit Phenylphosphan liefert den phenylphosphan-substituierten Komplex **14**^[30].



Einkristalle von **14** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung in Acetonitril bei 25 °C erhalten.

Identifikations-Code	dirk14	
Summenformel	C ₄₆ H ₅₀ BF ₄ FeN ₂ O ₂ P ₃	
Molekulargewicht	898.45	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem / Raumgruppe	triklin / P-1 (No.2)	
Einheitszelle	a = 12.9838(18)	α = 90°
	b = 15.653(2)	β = 90°
	c = 21.536(3)	γ = 90°
Volumen / Z	4376.9(10) Å ³ / 4	
Ber. Dichte	1.363 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.512 mm ⁻¹	
F(000)	1872	
Kristallgröße (mm)	0.25 x 0.25 x 0.2	
Meßbereich	1.83 < θ < 28.27 °	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	34355 / 10024	
R(int)	0.0503	
Absorptionskorrektur	Empirisch	

Data / restraints / parameters	10024 / 83 / 581	
Goof an F^2	1.095	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0546	wR2 = 0.1160
Restelektronendichte	0.658 / -0.348 e/Å ³	

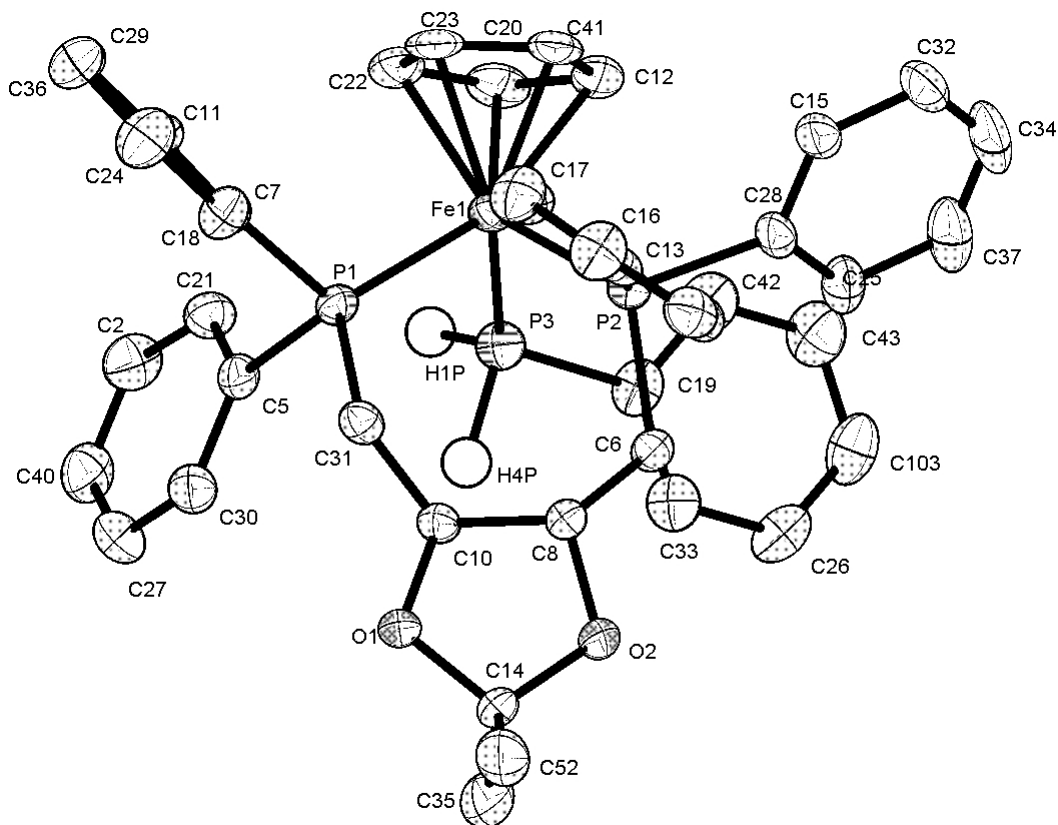


Abb. 20 Molekülstruktur von von $\{C_5H_5[(-)DIOP]Fe[P(H)_2Ph]\}BF_4 \cdot 2MeCN$ (**14**). Das BF_4 -Anion, die Acetonitrilmoleküle und die Wasserstoffatome mit Ausnahme der P-H-Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P3 2.2049(10), Fe1-P2 2.2177(9), Fe1-P1 2.2395(9), P3-H1P 1.3227(11), P3-H4P 1.4114(11), P1-C31 1.841(3), P1-C7 1.848(3), P1-C5 1.850(3), P3-C19 1.831(3), P2-C28 1.829(3), P2-C13 1.833(3), P2-C6 1.857(3); P2-Fe1-P1 97.95(3), P3-Fe1-P2 96.45(4), P3-Fe1-P1 89.94(4), C19-P3-Fe1 122.86(12), H1P-P3-HP4 94.86(7), C19-P3-HP1 101.44(8), C19-P3-HP4 93.92(8), H1P-P3-Fe1, 117.19(9), H4P-P3-Fe1 120.80(8), C31-P1-Fe1 119.34(11), C6-P2-Fe1 119.31(11); C19-P3-Fe1-C20 79.886, P2-Fe1-P1-C31 -8.573, P1-Fe1-P2-C6 61.246, C10-C31-P1-Fe1 -56.481, C31-C10-

C8-C6 -86.723, O2-C8-C10-O1 38.743, P1-Fe1-P3-C19 -150.225, C19-P3-Fe1-P2 -52.233, Cp(z)-Fe1-P3-C19 77.923.

Analog zu **12** und **13** zeigt das Kation des Komplexsalzes **14** eine pseudo-oktaedrische Anordnung der Liganden am Metall [P2-Fe1-P1 97.95(3)°, P3-Fe1-P2 96.45(4)°, P3-Fe1-P1 89.94(4)°]. Die Fe-P-Bindungsabstände liegen mit 2.2049(10) bis 2.2395(9) Å im erwarteten Bereich. Die P-Fe-P-Winkel unterscheiden sich jedoch deutlich von denen bei **12** und **13** gefundenen, was im Vorliegen eines siebengliedrigen Chelattrings begründet ist. Es wird eine deutliche Winkelaufweitung des P2-Fe1-P1-Winkels auf 97.95(3)° [86.33(6)° (**12**), 87.183(16)° (**13**)] beobachtet. Die Chiralität des Chelatphosphanliganden bedingt neben einer asymmetrischen Anordnung der Phenylgruppen des DIOP-Liganden auch eine grundlegend verschiedene Anordnung des Phenylsubstituenten am PhPH₂-Liganden. Im Vergleich zu anderen *primär*-Phosphankomplexen sowie den analogen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen^[37], in denen sich der PH₂-Phenylsubstituent annähernd *anti*-ständig zum Cyclopentadienylliganden anordnet, bevorzugt **14**, wie aus dem Torsionswinkel Cp(z)-Fe1-P3-C19 von 77.92° folgt, eine *gauche*-Konformation. Aus dieser Tatsache ergeben sich P3-Fe1-P2- und P3-Fe1-P1-Bindungswinkel von 96.45(4)° und 89.94(4)°. Die Diskrepanz der beiden Winkel folgt aus der Anordnung des Phenylsubstituenten an P3 und der damit verbundenen abstoßenden Wechselwirkung mit dem P2(Ph)₂-Fragment des Chelatliganden. Die stereochemische Induktion des chiralen DIOP-Liganden lässt sich hauptsächlich an den deutlichen Unterschieden der P-H-Bindungsabstände erkennen. So beträgt die P3-H1P-Bindungslänge 1.3227(11) Å, was im Bereich der bisher diskutierten *primär*-Phosphankomplexe liegt, die P3-H4P-Bindungslänge ist mit 1.4114(11) Å deutlich elongiert und erreicht annähernd den für PH₃ ermittelten Wert (1.439 Å)^[38]. Der C19-P3-Fe1-Winkel mit 122.86(12)° und die H-P-Fe-Winkel mit 117.19° [H1P-P3-Fe1] und 120.80° [H4P-P3-Fe1] sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel deutlich aufgeweitet, was in dem hohen sterischen Anspruch des Eisenfragments und des Phenylsubstituenten an P3 begründet ist. Demgegenüber sind die Winkel ohne Beteiligung des Eisenfragments deutlich verkleinert [C19-P3-HP4 93.92°, C19-P3-HP1 101.44° und H1P-P3-H4P 94.86°]. Im siebengliedrigen Chelatring sind die Winkel C31-P1-Fe1 [119.34(11)°] und C6-P2-Fe1 [119.31(11)°] im Vergleich zu **13**, das einen fünfgliedrigen Chelatring besitzt, um ca. 10° aufgeweitet. Abb. 21 stellt die

Konformation des Chelatringes dar, aus der die verschiedenen Stellungen der Phenylsubstituenten (angedeutet durch die Atome C13, C28, C7, C5) an P1 und P2 klar ersichtlich sind.

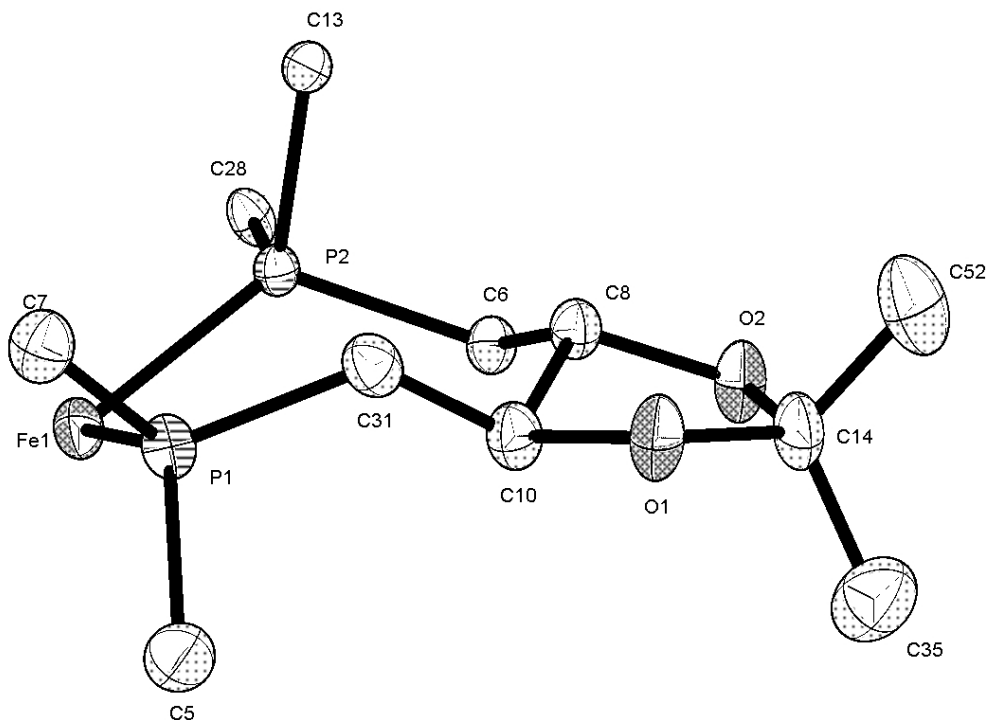


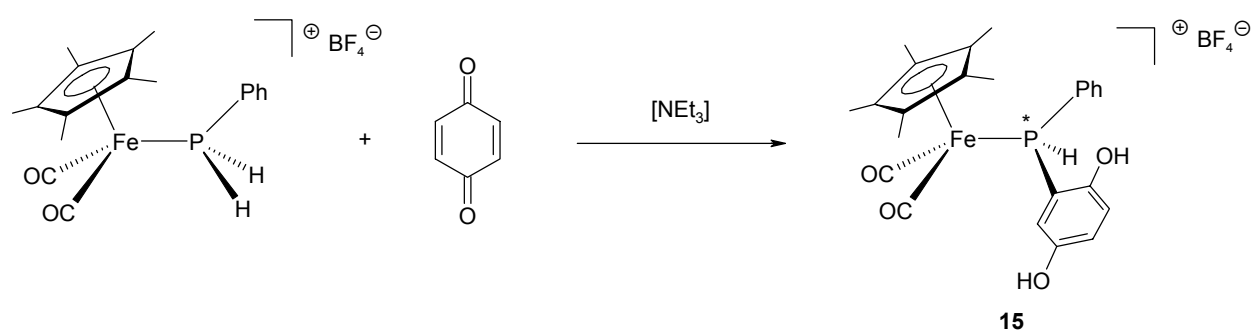
Abb. 21: Konformation des siebengliedrigen Chelatringes von **14**

Weiterhin ist eine starke Verdrillung des Chelatringes in Richtung einer Kronenform zu beobachten. Während die Atome P2-Fe1-P1-C31 [-8.573°] nahezu in einer Ebene liegen, finden sich für die Anordnungen mit P1-Fe1-P2-C6 (61.246°), C10-C31-P1-Fe1 (-56.481°) und C31-C10-C8-C6 (-86.723°) starke Abweichungen von der Planarität. Die äquatoriale Stellung der Sauerstoffatome an C8 und C10 lässt sich aus dem O2-C8-C10-O1-Torsionswinkel von 38.743° ableiten.

{C₅Me₅(OC)₂Fe{P(H)(Ph)[2,5-(HO)₂C₆H₃]}}BF₄ (15)

{(Dicarbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(2,5-dihydroxyphenyl)(phenyl)
 phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat

Das Insertionsprodukt **15** kann durch Umsetzung des entsprechenden *primär*-
 Phosphankomplexes mit *p*-Benzochinon unter Basenkatalyse erhalten werden.



Einkristalle von **15** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine
 gesättigte Lösung in Acetonitril bei 25 °C erhalten^[30].

Identifikations-Code	dirk9	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ BF ₄ FeO ₄ P	
Molekulargewicht	552.08	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / P2(1)/C (No.14)	
Einheitszelle	a = 15.2558(10)	α = 90°
	b = 11.1322(7)	β = 116.0580(10)°
	c = 16.9316(11)	γ = 90°
Volumen / Z	2583.2(3) Å ³ / 4	
Ber. Dichte	1.420 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.702 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.2 x 0.2	
Meßbereich	2.27 < θ < 28.23°	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	19713 / 5908	
R(int)	0.0302	

Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	5908 / 166 / 384	
GooF an F^2	1.056	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0490	wR2 = 0.1154
Restelektronendichte	0.697 / -0.565 $e/\text{\AA}^3$	

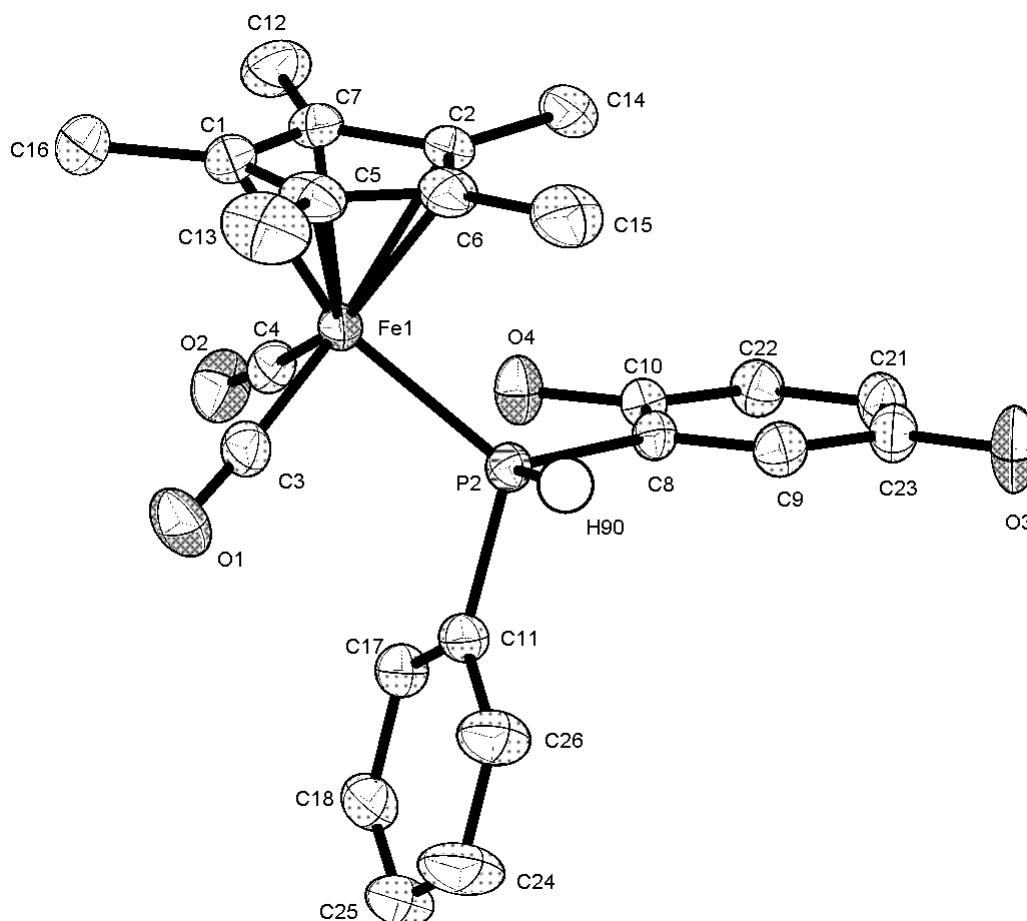


Abb. 22: Molekülstruktur von $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**15**)
 Das BF_4 -Anion und die Wasserstoffatome mit Ausnahme der P-H-Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: C3-Fe1 1.781(3), C4-Fe1 1.782(3), Fe1-P2 2.2179(8), C3-O1 1.137(4), C4-O2 1.140(3), P2-H90 1.273, C11-P2 1.823(3), C8-P2 1.819(3), C10-O4 1.371(3), C23-O3 1.374(3); C3-Fe1-C4 93.98(13), C3-Fe1-P2 90.17(9), C4-Fe1-P2 95.25(9), C8-P2-C11 104.28(12), C8-P2-Fe1 123.09(9), C11-P2-Fe1 115.28(9), H90-P2-C8 99.06, H90-

P2-C11 99.81, H90-P2-Fe1 111.83; C4-Fe1-P2-C8 76.35(14), C4-Fe1-P2-C11 -52.94(14), C3-Fe1-P2-C8 170.36(14), C3-Fe1-P2-C11 41.07(14).

Der kationische sekundär-Phosphankomplex $\{C_5Me_5(OC)_2Fe\{P(H)(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]\}\}BF_4$ (**15**) zeigt eine pseudooktaedrische Anordnung der CO-, C_5Me_5 - und $HP(Ph)[2,5-(HO)_2C_6H_3]$ -Liganden mit Bindungswinkeln am zentralen Eisenatom von $95.25(9)^\circ$ (C4-Fe1-P2), $90.17(9)^\circ$ (C3-Fe1-P2) und $93.98(13)^\circ$ (C3-Fe1-C4). Die Bindungslängen Fe-C(O) [C3-Fe1 1.781(3) Å bzw. C4-Fe1 1.782(3) Å] liegen ebenso wie die Fe1-P2-Bindungslänge [2.2179(8) Å] im erwarteten Bereich^[14,34]. Der P-H-Abstand ist mit 1.273 Å im Vergleich zu dem von $P(Mes)_2H$ [1.36(7) Å] deutlich verkürzt^[35,38]. Die Winkel C8-P2-Fe1 [$123.09(9)^\circ$] und C11-P2-Fe1 [$115.28(9)^\circ$] sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, was im hohen sterischen Anspruch des Eisenfragments begründet ist. Demgegenüber sind die das Wasserstoffatom beinhaltenden Winkel deutlich verkleinert [H90-P2-C8 99.06° , H90-P2-C11 99.81°]. Bei Betrachtung der Anordnung der Substituenten entlang der P2-Fe1-Bindung nimmt die Phenylgruppe am Phosphoratom die sterisch günstigere Stellung zwischen den CO-Liganden ein [C4-Fe1-P2-C11 $-52.94(14)^\circ$, C3-Fe1-P2-C11 $41.07(14)^\circ$], wobei sich der sterisch anspruchsvollere 2,5-Bis-(hydroxy)aryl-Substituent in *anti*-Stellung [C3-Fe1-P2-C8 $170.36(14)^\circ$] zu einem der CO-Liganden ausrichtet. Zwei Moleküle von **15** sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylsauerstoffatomen O3/O3A und den Aryl-Wasserstoffatomen H9/H9A zu Dimeren verknüpft. Der C9-O3A-Abstand beträgt 3.475(3) Å, wobei ein C9-H9-O3A-Winkel von 167.8° gefunden wird.

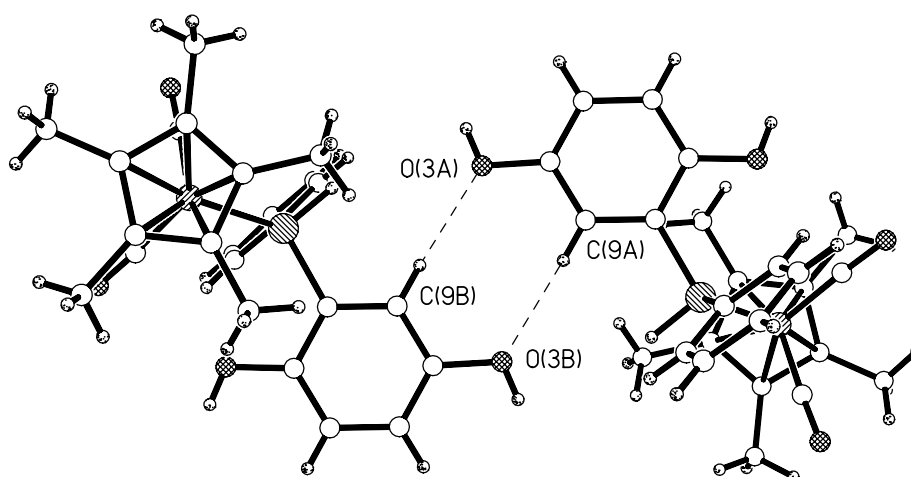


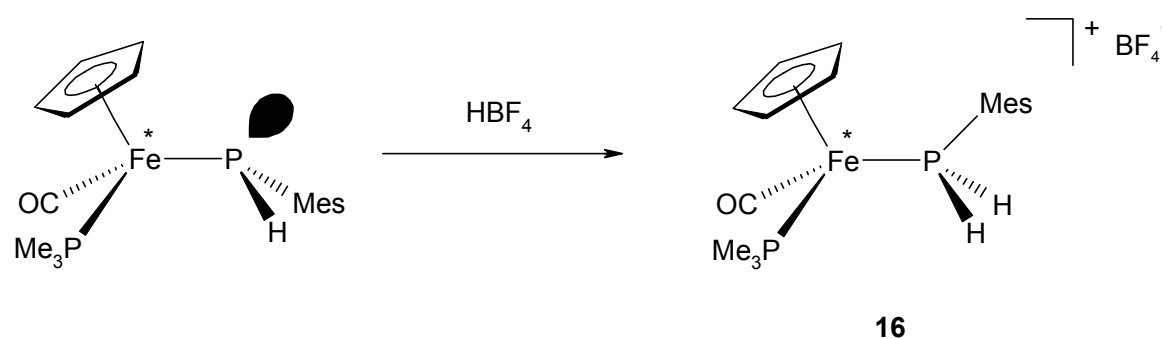
Abb. 23: Wasserstoffbrückenbindung zum Dimer von **15**

**$\{C_5H_5(OC)(Me_3P)Fe[P(Mes)H_2]\}BF_4(16)$ / $[C_5H_5(OC)_2Fe[P(i-Pr)H_2]BF_4$
(17)**

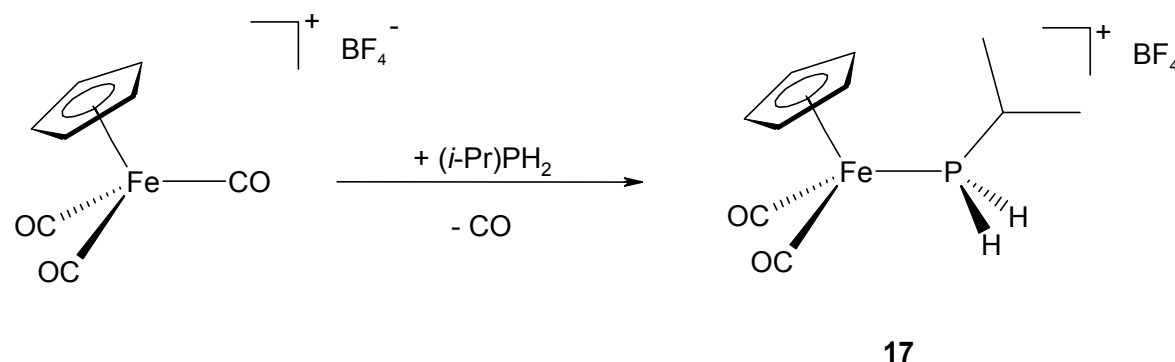
*[(Carbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)(mesitylphosphan)(trimethylphosphan) eisen(II)]-
 tetrafluoroborat und*

{Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(1-methylethyl)phosphan]eisen(II)}-tetrafluoroborat

Der Mesitylphosphan-Komplex **16** kann durch Protonierung des entsprechenden Mesitylphosphanidokomplexes mit HBF_4 erhalten werden^[39].



Der Isopropylphosphan-Eisenkomplex **17** wird durch einen thermisch induzierten CO/Phosphanaustausch an dem entsprechenden kationischen Triscarbonyleisenkomplex mit Isopropylphosphan erhalten^[40].



Einkristalle von **16** und **17** wurden jeweils durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei 25 °C erhalten.

	16	17
Identifikations-Code	dirk27	dirk46
Summenformel	$C_{19}H_{29}BCl_2F_4FeOP_2$	$C_{10}H_{14}BF_4FeO_2P$
Molekulargewicht	548.92	339.84
Temperatur	173(2) K	173(2) K

Wellenlänge (Mo-K α)	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1 (No. 2)	P2(1)/c (No. 14)
Einheitszelle	a = 9.9410(13) b = 10.9699(14) c = 12.5431(16) $\alpha = 91.743(2)^\circ$ $\beta = 95.518(2)^\circ$ $\gamma = 112.887(2)^\circ$	a = 10.138(3) b = 19.142(6) c = 14.560(5) $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.390(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Z	1250.9(3) Å ³ / 2	2823.1(16) Å ³ / 8
Ber. Dichte	1.457 Mg/m ³	1.599 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.983 mm ⁻¹	1.219 mm ⁻¹
F(000)	564	1376
Kristallgröße (mm)	0.2 x 0.2 x 0.25	0.1 x 0.2 x 0.15
Meßbereich	1.64 < θ < 25.08 °	2.01 < θ < 27.64 °
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	21271 / 4417	63444 / 6504
R(int)	0.0407	0.0384
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Data / restraints / parameters	4417 / 114 / 313	6504 / 93 / 402
GooF an F ²	1.096	1.207
R Indizes [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0622 wR2 = 0.1515	R1 = 0.0592 wR2 = 0.1380
Restelektronendichte	0.930 / -0.784 e/Å ³	0.748 / 0.495 e/Å ³

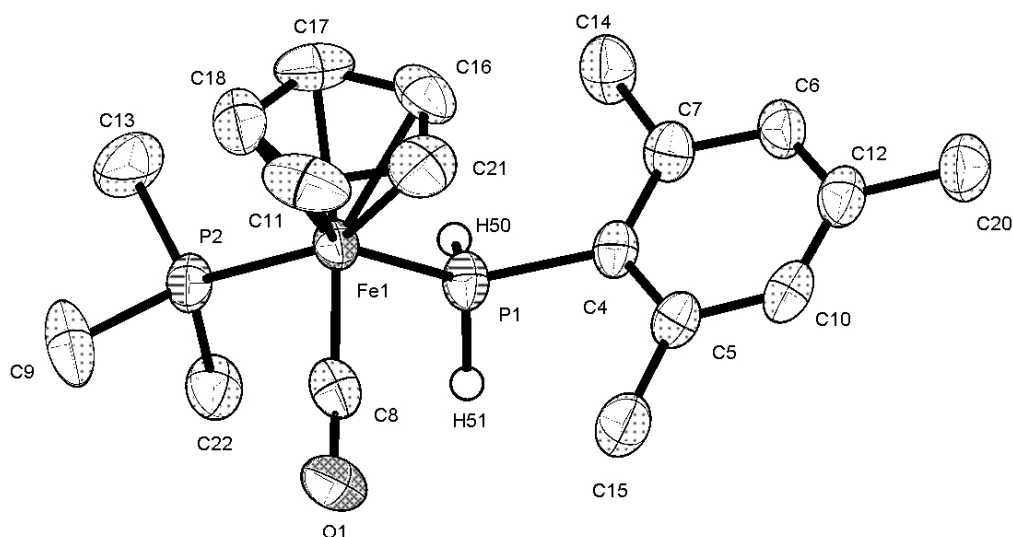


Abb. 24: Molekülstruktur von $\{\text{Cp}(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**). Das BF_4 -Anion, CH_2Cl_2 , sowie die Wasserstoffatome, ausgenommen die der PH_2 -Gruppierung, wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C8 1.750(5), Fe1-P1 2.1953(13), Fe1-P2 2.2119(13), P1-C4 1.828(4), P1-H50 1.204, P1-H51 1.206, O1-C8 1.146(6), C8-Fe1-P1 90.58(15), C8-Fe1-P2 88.04(15), P1-Fe1-P2 94.41(5), C22-P2-C13 102.0(3), C22-P2-C9 102.8(3), C13-P2-C9 104.7(3), C22-P2-Fe1 116.42(17), C13-P2-Fe1 117.2(2), C9-P2-Fe1 112.0(2), C4-P1-Fe1 118.38(14), C8-Fe1-P1-C4 -98.9(2), P2-Fe1-P1-C4 172.97(17), Cp₂-Fe1-P1-C4 37.9.

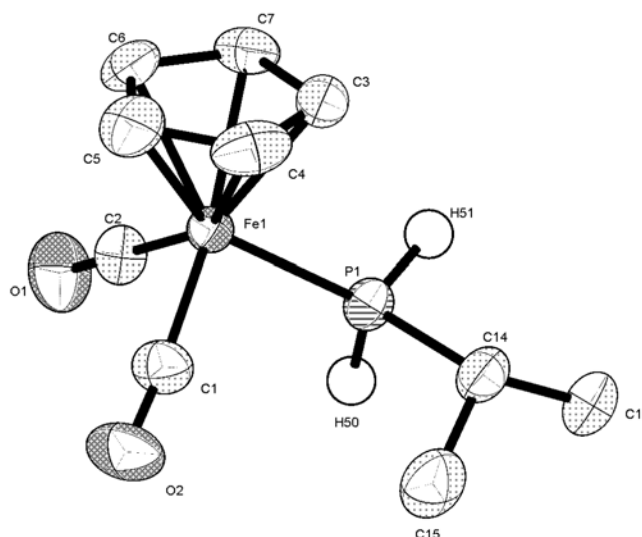


Abb. 25: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_2Fe[P(i-Pr)H_2]\}BF_4$ (**17**)

Nur eines der beiden Konformationsisomere ist gezeigt. Das BF₄-Anion und die Wasserstoffatome mit Ausnahme der P-H-Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-P1 2.1942(11), P1-C14 1.832(4), Fe1-C2 1.776(4), Fe1-C1 1.778(4), C2-O1 1.129(5); C2-Fe1-C1 89.97(19), C2-Fe1-P1 92.97(13), C1-Fe1-P1 94.67(13), Fe1-P1-C14 119.69(13), C16-C14-C15 112.5(3), H51-P1-Fe1 116.2(18), H50-P1-Fe1 116.2(19) H51-P1-C14 101.5(18), H50-P1-C14 101.3(18); Cp₂-Fe1-P1-C14 75.9, Cp₂-Fe2-P2-C17 109.1.

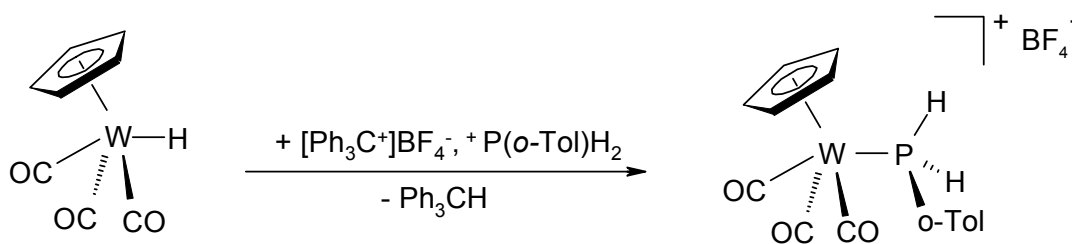
Die asymmetrische Einheit des *primär*-Phosphankomplexes **17** enthält zwei Konformationsisomere, die sich nur geringfügig in der *gauche*-Stellung der *Isopropyl*gruppe zwischen dem Cp-Liganden und einer Carbonylgruppe unterscheiden (Cp₂-Fe1-P1-C14 75.9°; Cp₂-Fe2-P2-C17 109.1°).

Die Röntgenstrukturanalyse für die *primär*-Phosphankomplexe **16** und **17** ergibt jeweils eine pseudooktaedrische Koordination für das zentrale Eisenatom. Dabei liegt für **17** der die beiden Carbonylliganden einschließende Winkel mit $89.97(19)^\circ$ (C2-Fe1-C1) dem Idealwert von 90° sehr nahe. Die Winkel unter Beteiligung eines Carbonylliganden und des Phosphanliganden findet man mit $92.97(13)^\circ$ (C2-Fe1-P1) bzw. $94.67(13)^\circ$ (C1-Fe1-P1) jeweils geringfügig aufgeweitet, was auf den sterischen Anspruch des *primär*-Phosphans zurückzuführen ist. Für **16** findet man den Winkel, der von beiden Phosphoratomen und dem Eisenatom gebildet wird, mit $94.41(5)^\circ$ gegenüber denjenigen Winkeln unter Beteiligung des Carbonylliganden [$88.04(15)^\circ$ (C8-Fe1-P2), $90.58(15)^\circ$ (C8-Fe1-P1)] aus sterischen Gründen leicht aufgeweitet. Die Bindungslänge Fe1-P1 [$2.1953(13)$ Å (**16**), $2.1942(11)$ Å (**17**)] bzw. Fe1-P2 [$2.2119(13)$ Å (**16**)] liegt im literaturbekannten Bereich $\{[C_5Me_5(OC)_2Fe[P(Mes)H_2]]BF_4$ $2.2175(4)$ Å, $C_5H_5[(-)DIOP]Fe[P(Ph)H_2]]BF_4$ $2.2049(10)$ Å^[30]. Das Phosphoratom erscheint jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel unter Beteiligung des Metallfragmentes [Fe1-P1-C14 $119.69(13)^\circ$, H51-P1-Fe1 $116.2(18)^\circ$, H50-P1-Fe1 $116.2(19)^\circ$] (**17**) bzw. [C22-P2-Fe1 $116.42(17)$, C13-P2-Fe1 $117.2(2)$, C9-P2-Fe1 $112.0(2)$, C4-P1-Fe1 $118.38(14)$] (**16**) deutlich gegenüber dem Idealwert von 109° aufgeweitet sind, während die übrigen Winkel [H51-P1-C14 $101.5(18)^\circ$, H50-P1-C14 $101.3(18)^\circ$] (**17**) bzw. [C22-P2-C13 $102.0(3)$, C22-P2-C9 $102.8(3)$, C13-P2-C9 $104.7(3)$] (**16**) gestaucht erscheinen. Blickt man entlang der P1-Fe1-Bindungsachse, so findet man für **17** die *Isopropyl*gruppe in *gauche*-Stellung zwischen dem Cp- und einem Carbonylliganden (Cp_z-Fe1-P1-C14 75.9°) und für **16** eine *anti*-Stellung der sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppe [P2-Fe1-P1-C4 $172.97(17)^\circ$] zum PMe₃-Liganden.

{C₅H₅(OC)₃W[P(o-Tol)H₂]BF₄ (18)

[Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){ortho-tolylphosphan}wolfram(II)]tetrafluoroborat

Den *primär*-Phosphan-wolframkomplex **18** erhält man durch Hydridabstraktion an dem entsprechenden des Tris-Carbonylwolframhydrid mittels Trityliumtetrafluoroborat und Umsetzung mit dem *primär*-Phosphan P(o-Tol)H₂^[37].


18

Einkristalle von **18** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung erhalten.

Identifikations-Code	dirk1	
Summenformel	C ₁₅ H ₁₄ BF ₄ O ₃ PW	
Molekulargewicht	543.91	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 (No.2)	
Einheitszelle	a = 9.8639(10)	α = 98.129(7) ^o
	b = 10.1519(11)	β = 93.026(7) ^o
	c = 10.8082(12)	γ = 97.933(7) ^o
Volumen / Z	1058.3(2) Å ³ / 2	
Ber. Dichte	1.973 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.834 mm ⁻¹	
F(000)	600	
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.15 x 0.15	
Meßbereich	2.09 < θ < 25.53 ^o	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	12174 / 3894	
R(int)	0.0577	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Data / restraints / parameters	3894 / 65 / 290	
GooF an F ²	1.031	

R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]

 $R1 = 0.0460$
 $wR2 = 0.1082$

Restelektronendichte

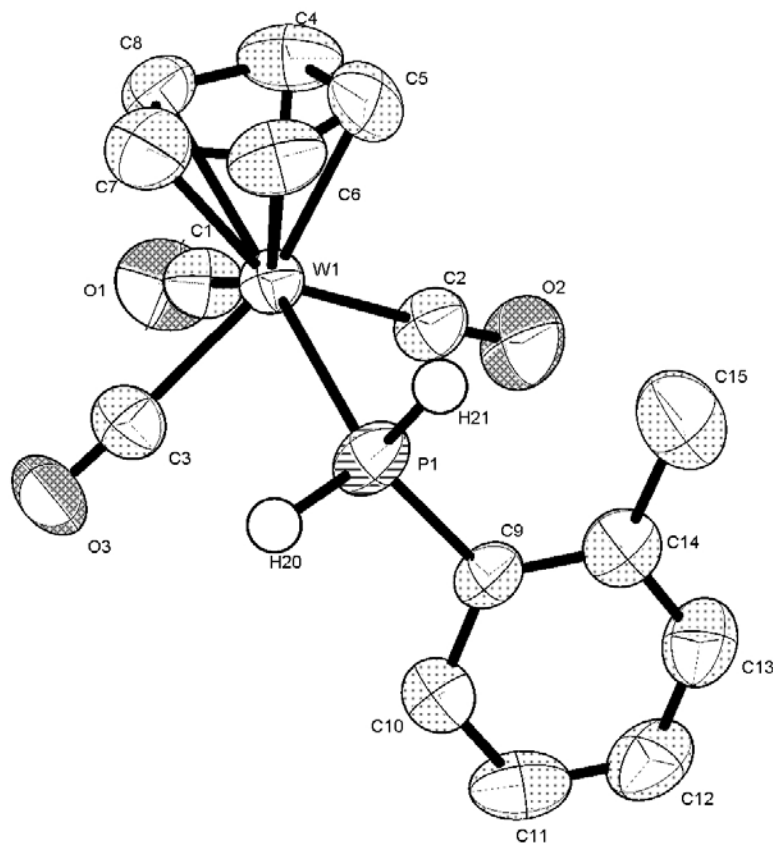
 $0.3.463/-1.209 \text{ e}/\text{\AA}^3$


Abb. 26: Molekülstruktur von $\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(\text{o-Tol})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**18**). Das BF_4 -Anion und die Wasserstoffatome mit Ausnahme der PH-Protonen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: W1-P1 2.502(2), W1-C1 2.003(9), W1-C2 2.002(10), W1-C3 2.036(10), P1-C9 1.822(8); C1-W1-C2 76.2(4), C2-W1-C3 115.9(4), C1-W1-C3 76.9(4), C(1)-W(1)-P(1) 131.7(3), W1-P1-C9 120.9(3), C2-W1-P1 80.1(3), C3-W1-P1 76.7(3); C9-P1-W1-C2 -20.4(5).

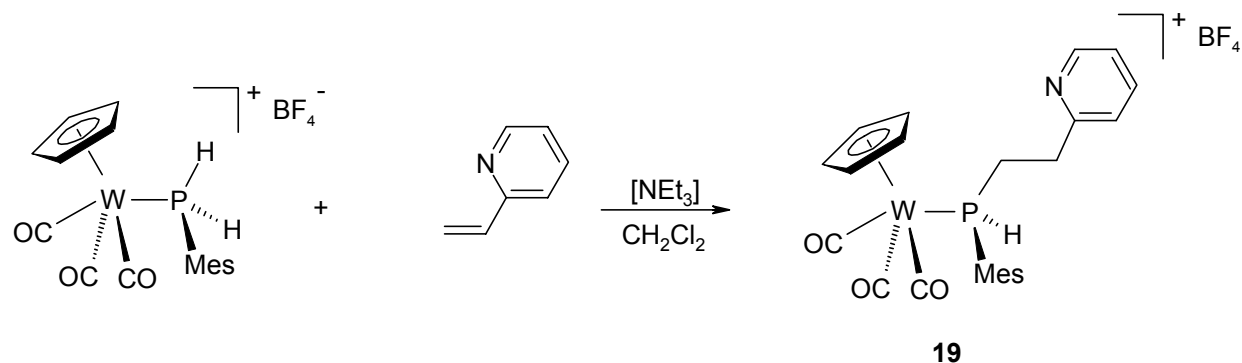
Für das Wolframatom findet man einen quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder, wobei der Cyclopentadienylring die apikale Position einnimmt, während die drei Carbonylgruppen und der Phosphanligand die Basis der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden der Basis reichen von $76.2(4)^\circ$ (C1-W1-C2)

bis $80.1(3)^\circ$ (C2-W1-P1). Die Winkel zwischen gegenüberliegenden Liganden unterscheiden sich deutlich, wobei der Winkel, der die beiden *trans*-ständigen Carbonyle enthält mit $115.9(4)^\circ$ (C2-W1-C3) deutlich kleiner ausfällt, als der *trans*-Winkel, der den Phosphanliganden enthält [$131.7(3)^\circ$ (C1-W1-P1)], was sich auf sterische Gründe zurückführen läßt. Der Wolfram-Phosphor-Abstand liegt mit $2.502(2)$ Å im Bereich vergleichbarer kationischer Komplexe und spricht für eine Wolfram-Phosphor-Einfachbindung^[41]. Die P1-C9-Bindungslänge von $1.822(8)$ Å ist charakteristisch für eine Phosphor- sp^2 -Kohlenstoff-Bindung^[42]. Die Liganden am Phosphor nehmen eine tetraedrische Anordnung ein, wobei die kleinsten Winkel { $104.58(15)^\circ$ [H20-P1-H21], $102.67(11)^\circ$ [W1-P1-H21] und $110.80(15)^\circ$ [W1-P1-H20]} die Wasserstoffatome enthalten, während W1-P1-C9 mit $120.9(3)^\circ$ aus sterischen Gründen am größten ausfällt. Der Arylligand nimmt eine annähernde *eclipsed*-Position gegenüber einem Carbonylliganden ein [C9-P1-W1-C2 $-20.4(5)$].

{C₅H₅(OC)₃W{P(H)(Mes)[(CH₂)₂(2-Py)]}}BF₄ (19)[Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){mesityl[2-(2-pyridyl)ethyl]phosphan}

wolfram(II)]tetrafluoroborat

Den sekundär-Phosphan-wolframkomplex **19** erhält man durch die NEt₃-assistierte Insertionsreaktion des entsprechenden primär-Phosphankomplexes mit Vinylpyridin^[37].



Einkristalle von **19** wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung in Dichlormethan erhalten.

Identifikations-Code	dirk3	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ BF ₄ NO ₃ PW	
Molekulargewicht	677.08	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n (No.14)	
Einheitszelle	a = 13.8789(4)	α = 90°
	b = 9.8815(3)	β = 102.4610(10)°
	c = 18.6703(6)	γ = 90°
Volumen / Z	2500.21(13) Å ³ / 4	
Ber. Dichte	1.799 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.741 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Kristallgröße (mm)	0.1 x 0.1 x 0.1	
Meßbereich	1.67 < θ < 28.21°	
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	34131 / 5810	
R(int)	0.0288	
Absorptionskorrektur	Empirisch	

Data / restraints / parameters	5810 / 133 / 403	
Goof an F^2	1.091	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0332	wR2 = 0.0795
Restelektronendichte	1.877/-0.709 $e/\text{\AA}^3$	

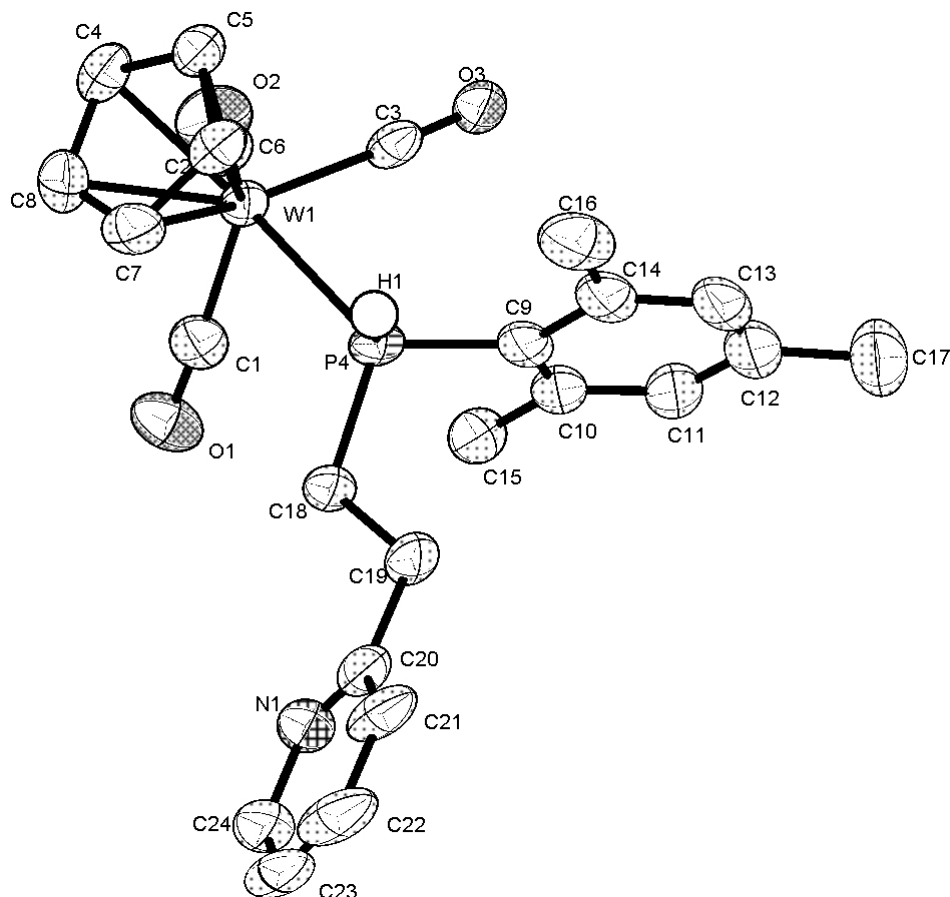


Abb. 27: Molekülstruktur von $\{C_5H_5(OC)_3W\{P(Mes)[CH_2C(2-Py)H_2]H\}\}BF_4$ (**19**). Das BF_4 -Anion und die Wasserstoffatome mit Ausnahme des PH-Protons wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: W1-P4 2.5048(11), W1-C1 1.988(5), W1-C2 2.013(5), W1-C3 1.991(5), P4-C9 1.824(5); P4-C18 1.816(5), C1-W1-C2 76.84(19), C2-W1-C3 75.59(19), C1-W1-C3 113.8(2), C(1)-W(1)-P(4) 78.99(14), W1-P4-C9 120.38(14), W1-P4-C18 118.20(16), C2-W1-P4 131.81(15), C3-W1-P4 77.09(12), C9-P4-C18 108.5(2); C9-P4-W1-C3 -12.3(3), C(1)-W(1)-P(4)-C(18) -31.5(2).

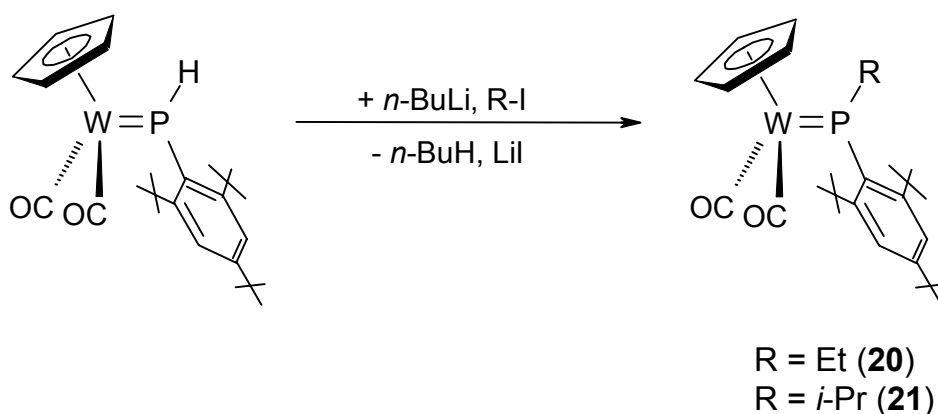
Die Liganden am Wolframatom ordnen sich quadratisch-pyramidal um das Metall an, wobei der Cyclopentadienylring die apikale Position einnimmt und die Carbonylgruppen und der Phosphanligand die Grundfläche der Pyramide bilden. Die Winkel zwischen benachbarten Liganden der Basis liegen zwischen $75.59(19)^\circ$ [C(2)-W(1)-C(3)] und $78.99(14)^\circ$ [P(4)-W(1)-C(1)], die Winkel zwischen gegenüberliegenden Liganden betragen $113.8(2)^\circ$ [C(1)-W(1)-C(3)] bzw. $131.81(15)^\circ$ [P(4)-W(1)-C(2)]. Der Wolfram-Phosphor-Abstand von $2.5048(11)$ Å liegt im Bereich vergleichbarer Komplexe und ist signifikant für eine Wolfram-Phosphor-Einfachbindung in kationischen Komplexen^[41]. Die P(4)-C(9)-Bindungslänge von $1.824(5)$ Å ist charakteristisch für eine Phosphor- sp^2 -Kohlenstoff-Bindung^[42], während der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Alkylrest unerwartet klein ausfällt [P(4)-C(18) $1.816(5)$ Å]. Die Substituenten am Phosphor nehmen eine tetraedrische Anordnung ein, wobei die kleinsten Winkel { $98.55(15)^\circ$ [C18-P4-H1], $101.70(18)^\circ$ [W1-P4-H1] und $105.98(15)^\circ$ [C9-P4-H1]} die Wasserstoffatome einschließen, während die übrigen Winkel W1-P4-C9 mit $120.38(14)^\circ$ und W1-P4-C18 mit $118.20(16)^\circ$ aus sterischen Gründen wesentlich größer ausfallen. Die 2-Pyridyl-Ethylgruppe des Phosphanliganden nimmt eine *gauche*-Position zu einem der *cis*-ständigen Carbonylliganden ein [C(1)-W(1)-P(4)-C(18) $-31.5(2)^\circ$], während der Mesitylrest annähernd *eclipsed* zu dem anderen *cis*-ständigen Carbonylliganden steht [C(3)-W(1)-P(4)-C(9) $-12.3(3)^\circ$].

Cp(OC)₂W=PEt(s-Mes) (20) / Cp(OC)₂W=P(i-Pr)(s-Mes) (21)

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){ λ^4 -[2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]}(ethyl)phosphan-
diyl}wolfram(II) und

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){ λ^4 -[2,4,6-tri(*tert*-butyl)phenyl]}(1-methylethyl)-
phosphan-diyl}wolfram(II)

Die Phosphenium-Wolframkomplexe **20,21** erhält man durch Deprotonierung der entsprechenden PH-funktionellen Phosphenium-Wolframkomplexe und anschließender Umsetzung mit den Alkyljodiden RI (R = Et, *i*-Pr).



Von den Phosphenium-Komplexen **20** bzw. **21** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden^[43].

	20	21
Identifikations-Code	dirk24	dirk47
Summenformel	C ₂₇ H ₃₉ O ₂ PW	C ₂₈ H ₄₁ O ₂ PW
Molekulargewicht	610.40	624.43
Temperatur	173(2) K	173(2) K
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1 (No.1)	P2(1)/c (No.14)
Einheitszelle	a = 9.868(5) b = 10.200(6) c = 13.706(8) α = 93.020(10) [°] β = 109.436(9) [°]	a = 11.113(3) b = 14.404(4) c = 17.310(5) α = 90 [°] β = 99.333(4) [°]

	$\gamma = 91.045(9)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen / Z	1298.2(12) Å ³ / 2	2734.2(12) Å ³ / 4
Ber. Dichte	1.562 Mg/m ³	1.517 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.531 mm ⁻¹	4.304 mm ⁻¹
F(000)	612	1256
Kristallgröße (mm)	0.15 x 0.2 x 0.1	0.2 x 0.2 x 0.15
Meßbereich	1.58 < θ < 27.52 °	1.86 < θ < 25.60 °
Reflexe (gemessen/ unabhängig)	21981 / 5817	27041 / 5131
R(int)	0.0398	0.0409
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Data / restraints / parameters	5817 / 27 / 321	5131 / 0 / 303
GooF an F ²	1.025	1.058
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0267	0.0275
	wR2 = 0.0544	0.0657
Restelektronendichte	1.117 / -0.475 e/Å ³	1.269 / -0.587 e/Å ³

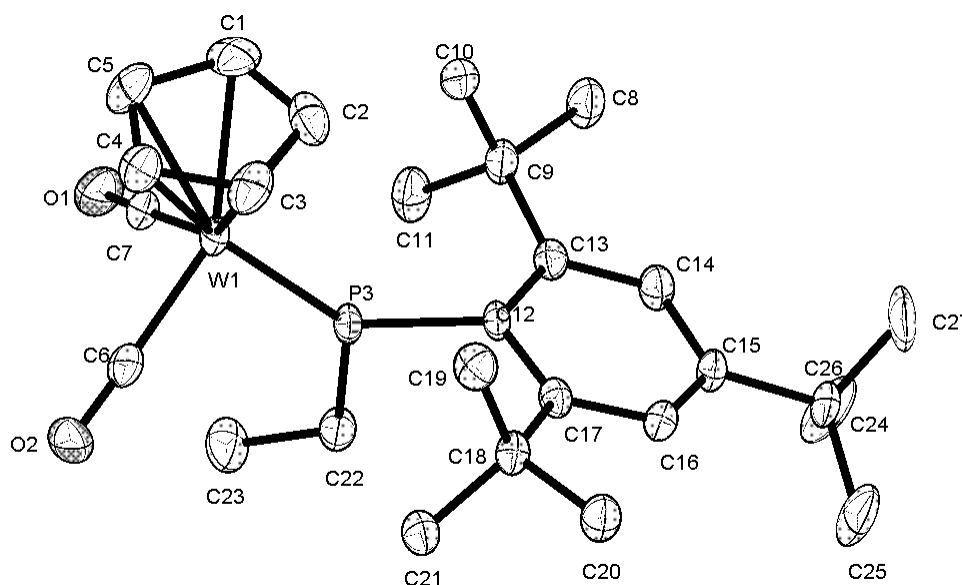


Abb. 28: Molekülstruktur von Cp(OC)₂W=P(Et)(s-Mes) (**20**)

Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W(1)-P(3) 2.2540(11), P(3)-C(12) 1.853(3), P(3)-C(22) 1.847(3), W(1)-C(6) 1.959(4), W(1)-C(7) 1.946(4), M-W(1)-P 128.73, C(12)-P(3)-W(1) 136.36(10), C(22)-P(3)-W(1) 128.36(11), C(22)-P(3)-C(12) 95.26(14), C(6)-W(1)-P(3) 90.82(11), C(7)-W(1)-P(3) 90.70(11), C(7)-W(1)-C(6) 82.47(15), C(7)-W(1)-P(3)-C(12) 131.00(19), C(6)-W(1)-

P(3)-C(12) -146.52(19), P(3)-C(12)-C(13)-C(14) -156.6(2), P(3)-C(12)-C(17)-C(16) 155.7(2), C(17)-C(12)-C(13)-C(14) 7.80(4), C(16)-C(17)-C(12)-C(13) -8.60(4).

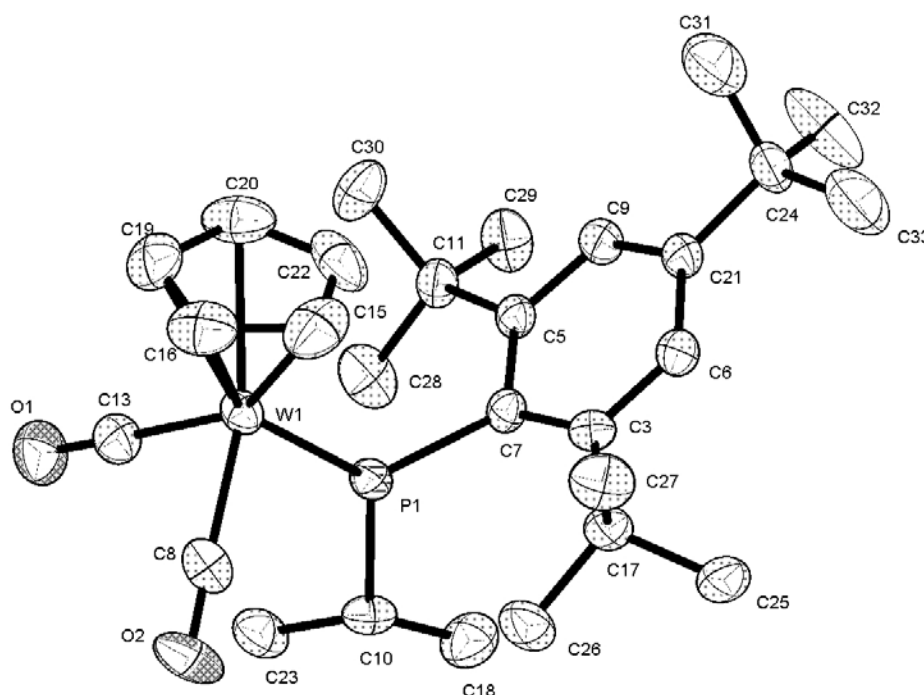


Abb. 29: Molekülstruktur von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{i-Pr})(\text{s-Mes})$ (**21**)

Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [°]: W(1)-P(1) 2.2436(11), P(1)-C(7) 1.839(4), P(1)-C(10) 1.873(4), W(1)-C(8) 1.954(4), W(1)-C(13) 1.947(4), C(7)-P(1)-W(1) 120.52(12), C(10)-P(1)-W(1) 127.60(14), C(10)-P(1)-C(7) 111.23(18), C(8)-W(1)-P(1) 87.05(13), C(13)-W(1)-P(1) 95.75(12), C(13)-W(1)-C(8) 79.44(18), C(13)-W(1)-P(1)-C(7) 140.62(19), C(8)-W(1)-P(1)-C(7) -140.32(19), P(1)-C(7)-C(5)-C(9) 157.5(3), P(1)-C(7)-C(3)-C(6) -159.9(3), C(3)-C(7)-C(5)-C(9) -7.0(5), C(6)-C(3)-C(7)-C(5) 4.1(5).

Aufgrund der Fehlordnung der an C24-gebundenen Methylgruppen von **20** ist in Abb. 28 nur eines der Rotationsisomere gezeigt. Auf die Diskussion der Strukturverhältnisse der *t*-Bu-Gruppe an C15 wird deshalb verzichtet.

Die Wolfram-Phosphor-Bindungslängen von 2.2540(11) Å (**20**) bzw. 2.2436(11) Å (**21**) liegen im Bereich anderer gleichartig substituierter Phosphenium-Metall-Komplexe $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{Mes})_2$ ^[44] und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{t-Bu})_2$ ^[45] bzw. $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{Ph})\text{t-Bu}$, einem weiteren Vertreter mit ungleichartigen Substituenten am Phosphoratom^[46]. Sie ist in beiden Fällen in den Bereich einer W=P-

Doppelbindung einzuordnen, für die theoretisch ein Wert von 2.26 Å vorhergesagt wird^[47,48]. Bei Betrachtung der Cyclopentadienyl-Einheit als einzähnigen Liganden erscheint das Wolframatom in **20** und **21** tetragonal koordiniert. Der Winkel unter Beteiligung beider Carbonylsubstituenten und dem Wolframatom als Scheitelpunkt wird für **20** mit 82.47° im Vergleich zu oben genannten Phosphenium-Komplexen leicht aufgeweitet gefunden und liegt für **21** mit 79.44(18)° im ähnlichen Bereich. Wie auch in verwandten Wolfram-Phospheniumkomplexen steht die von C12, P3 und C22 (**20**) bzw. von C7, P1 und C10 (**21**) aufgespannte Ebene nahezu senkrecht zum W(CO)₂-Fragment. Die exakt trigonal-planare Koordination am Phosphor-Atom infolge der sp²-Hybridisierung wird durch die Winkelsumme von 359.98° (**20**) bzw. 359.35° (**21**) bestätigt. Dabei ist der C(22)-P(3)-C(12)-Winkel mit 95.26° (**20**) bzw. C10-P1-C7-Winkel mit 111.23(18)° (**21**) deutlich gegenüber dem idealen Winkel von 120° verkleinert. Zwar finden sich auch bei Cp(OC)₂W=P(Mes)₂^[44], Cp(OC)₂W=P(*t*-Bu)₂^[45] sowie Cp(OC)₂W=P(Ph)*t*-Bu mit 104.8°, 109.4° bzw. 104.5° verkleinerte Winkel, welche aber von **20** deutlich übertroffen werden. Als Konsequenz dieser Stauchung ist der Winkel C(22)-P(3)-W(1) auf 128.36° (**20**) bzw. C(10)-P(1)-W(1) (**21**) auf 127.60(14)° aufgeweitet.

Besonders auffällig bei beiden Phospheniumkomplexen ist die Auslenkung des Phosphoratoms aus den Ebenen C17-C12-C13 (**20**) bzw. C3-C5-C7 (**21**) des aromatischen Ringes aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den Methyl-Gruppen des *s*-Mes-Substituenten mit dem Cyclopentadienyl-Fragment. Erkennbar ist dies an den Torsionswinkeln [P3-C12-C13-C14 156.6°, P3-C12-C17-C16 155.7° (**20**), P1-C7-C5-C9 157.5°, P1-C7-C3-C6 159.9° (**21**)], welche erheblich vom idealen Wert von 180° abweichen. Auch die Planarität des Arylsubstituenten ist davon beeinflusst, was sich an den Torsionswinkeln [C17-C12-C13-C14 7.83°, C16-C17-C12-C13 8.56° (**20**) bzw. C3-C7-C5-C9 -7.05°, C6-C3-C7-C5 4.1° (**21**)] ableiten läßt. Der P3-C12-Bindungsabstand von 1.85 Å (**20**) bzw. P1-C7-Abstand von 1.84 Å (**21**) liegt im erwarteten Bereich für eine Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindung^[49].

Die zwischen einem CO-Liganden und einem *t*-Butyl-Substituenten bzw. Cp-Liganden auftretenden Wasserstoff-Brückenbindungen bestimmen die Anordnung der Moleküle im festen Zustand.

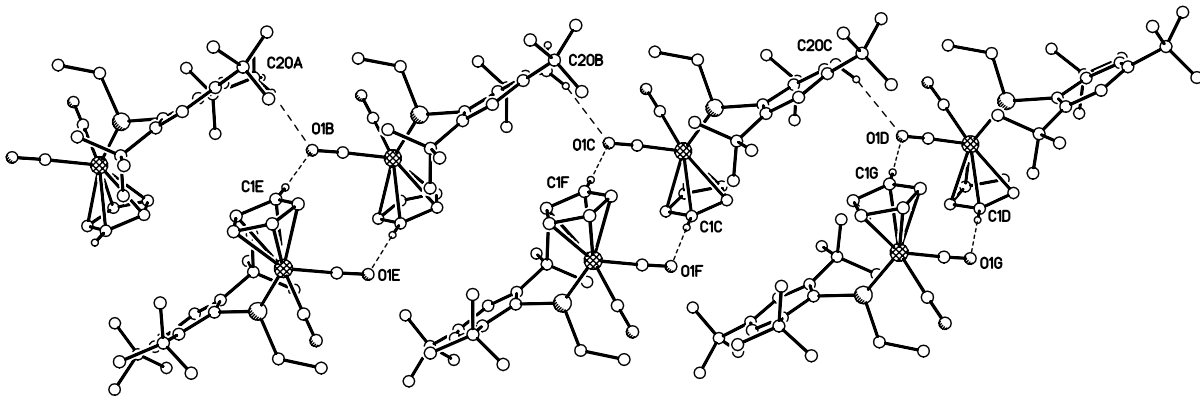


Abb. 30: Ketten- bzw. Dimerbildung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(\text{Et})_3\text{s-Mes}$ (**20**)

Durch die von C20-H20-O1 ausgebildeten intermolekularen Wasserstoff-Brücken, kommt es zu einer Kettenbildung der Moleküle. Der gefundene Abstand von 2.666 Å (**20**) bzw. 2.603 Å (**21**) liegt im typischen Bereich von C-H...OC-*terminal*-Brücken^[50]. Zusätzlich bildet O1 noch eine weitere Wasserstoff-Brücke mit der C1-H1-Einheit (**20**) bzw. C19-H19-Einheit (**21**) des Cyclopentadienyl-Liganden aus, wodurch sich zwei Moleküle zu einem Dimer zusammenfassen lassen. Die O...H-Abstände betragen hierbei 2.696 Å (**20**) bzw. 2.535 Å (**21**). Für die Bindungswinkel der Wasserstoffbrücken findet man Werte von 176.4° (C1-H1-O1) und 165.7° (C20-H20-O1) (**20**) bzw. 162.5° (C19-H19-O1) und 137.7° (C25-H25-O1) (**21**).

Literatur

- [1] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 27, 171.
- [2] Bruker-AXS Inc., *SAINT-NT*, Madison WI **2000**.
- [3] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [4] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen **1997**.
- [5] M. Vögler, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [6] D.L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(8), 2923-2930.
- [7] B. Degel, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [8] J. Reising, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [9] M. Hofmann, *Dissertation*, Universität Würzburg **2001**.
- [10] *The chemistry of Organo-zirconium and -hafnium Compounds* (D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston), Vol. 4, Ellis Horwood Ltd. Publishers, Chichester, U.K. **1986**.
- [11] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.
- [12] W.S. Sheldrick, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), John Wiley & Sons Ltd., New York **1989**.
- [13] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim **1964**.

-
- [14] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1990**.
- [15] C.P. Casey, R.F. Jordan, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665.
- [16] J.F. Clarke, M.G.B. Drew, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2267.
- [17] E. Hunter, D.C. Hrnčir, R.V. Bynum, R.A. Penttila, J.L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
- [18] J.L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 179.
- [19] G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1767.
- [20] S.G. Davies, I.M. Dordor-Hedgecock, K.H. Sutton, M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5711.
- [21] A. Sohns, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [22] K.H. Pannell, J. Cervantes, L. Parkanyi, F. Cervantes-Lee, *Organometallics* **1990**, *9*, 859.
- [23] K.H. Pannell, J. Castell-Ramirez, F. Cervantes-Lee, *Organometallics* **1992**, *11*, 3139.
- [24] M.E. Wright, V.W. Day, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 43.
- [25] A.G. Brook, M. Hesse, K.M. Baines, R. Kumarathasan, A.J. Lough, *Organometallics* **1993**, *12*, 4260.
- [26] R. West, E.K. Pham, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 43.
- [27] S. Schmitzer, U. Weis, H. Käb, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset, W. Kiefer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 303-309.

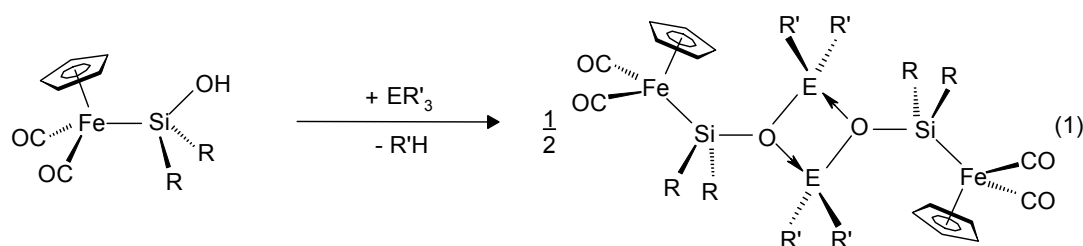
-
- [28] F. Amor, P. Royo, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 126.
- [29] R. Poli, R. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 931.
- [30] B. Klüpfel, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [31] K.M. Pietrusiewicz, M. Zalblocha, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1375.
- [32] D.J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J.H. Reibensoies, D.J. Daigle, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 202.
- [33] T. Bartik, B.B. Bann, B. Bartik, B.E. Hansom, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 164.
- [34] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter deGruyter, Berlin-New York **1988**.
- [35] R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, G.A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1941.
- [36] F.J. Rehmann, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **1997**.
- [37] M. Boras, *Dissertation*, Universität Würzburg **2002**.
- [38] T. Ohishi, Y. Shiotani, M. Yamashita, *Organometallics* **1994**, 13, 4641.
- [39] R. Rockenmayer, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [40] K. Klüh, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [41] K. Grün, *Dissertation*, Universität Würzburg **1997**.
- [42] K. Thirase, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**.

-
- [43] R. Schmitt, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg **2002**.
- [44] M. Schmeußner, *Dissertation*, Universität Würzburg **1988**.
- [45] K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 103.
- [46] U. Hofmockel, *Dissertation*, Universität Würzburg **1987**.
- [47] R.J. Klingler, W.M. Butler, M. David Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034.
- [48] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [49] A.T. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, N. Wiberg, Berlin/New York **1995**, 1842.
- [50] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, V.R. Pedireddi, G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3156-3166.

Zusammenfassung

A. Eisenfragment-substituierte Heterosiloxane von Aluminium, Gallium und Indium

Die Umsetzung der Ferrio-silanole **5a-c** mit Trimethylaluminium (**6a**), Triisobutylaluminium (**6b**), Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) liefert unter Alkaneliminierung die Ferrio-siloxyalane, -gallane bzw. -indane **7a-d**, **8a,b** und **9a,b** in Form von dimeren Aggregaten [Gl. (1)], welche im Fall von **7b,8b,9a** sowie **9b** auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert sind.



	5a	b	c		6a	b	c	e		7a	b	c	d	8a	b	9a	b	
R	Me	<i>i</i> -Pr	Ph		E	Al	Al	Ga	In	E	Al	Al	Al	Al	Ga	Ga	In	In
R'						Me	<i>i</i> -Bu	Me	Me	R	Me	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Ph	<i>i</i> -Pr	Ph
										R'	Me	Me	Me	<i>i</i> -Bu	Me	Me	Me	Me

Quantenchemische Berechnungen [B3LYP mit 6-31g(d) Basissatz] für die Modellverbindung Cp(OC)₂Fe-SiH₂OGaH₂ ergeben Energieminima sowohl für eine *cis*- als auch für eine *trans*-Geometrie der beiden Eisenfragmente ($\Delta E = 3.4$ kcal/mol, *trans*-Geometrie bevorzugt, Abb. 1).

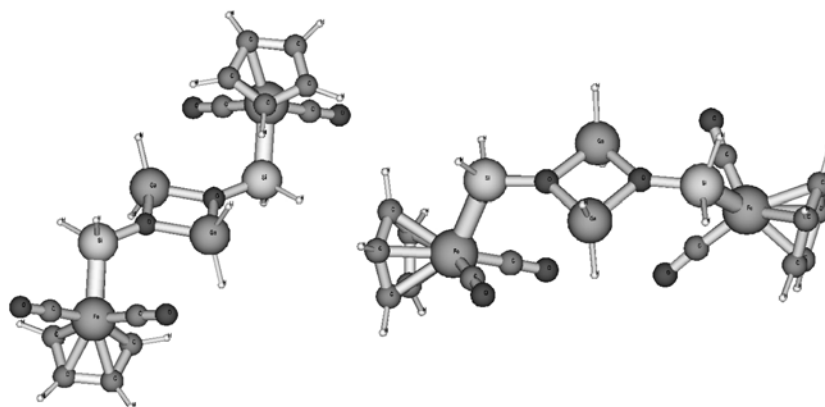
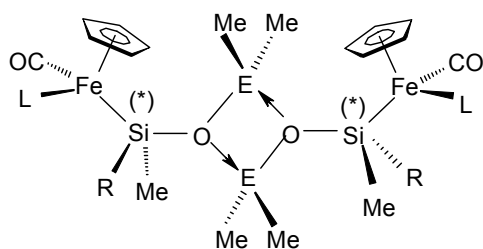


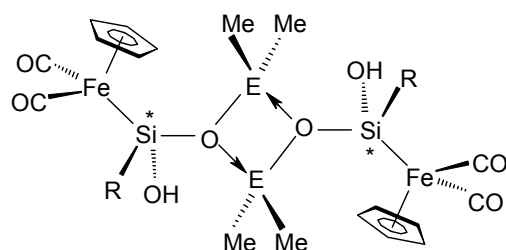
Abb. 1: Plots der Geometrien von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_2\text{OGaH}_2$ in einer *cis*- und *trans*-Konformation, erhalten durch B3LYP/6-31g(d) quantenchemische Berechnungen.

Durch Reaktion der chiralen Ferrio-silanole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(\text{R})\text{OH}$ (**5d,e**) bzw. $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{Me})(\text{R})\text{OH}$ (**10a,b**) mit AlMe_3 (**6a**), GaMe_3 (**6c**) bzw. InMe_3 (**6e**) erhält man die diastereomeren Ferrio-siloxyalane, -gallane bzw. -indane **8c,9c,11a,b** und **12a-c** in Form von Dimeren, bei denen man die Aggregation auch NMR-spektroskopisch nachweisen kann.



	8c	9c	11a	b	12a	b	c
E	Ga	In	Ga	In	Al	Ga	In
R	Ph	<i>p</i> -Tol	Me	Me	Ph	Ph	Ph
L	CO	CO	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3

Die Reaktion der Ferrio-silandiole $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}(\text{OH})_2$ (**13a-c**) mit einem bzw. zwei Äquivalenten Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) liefert unter Methaneliminierung die dimeren Eisen-substituierten Gallium- bzw. Indiumsiloxyanole **14a-e** in einem Diastereomerenverhältnis von 50 : 50.

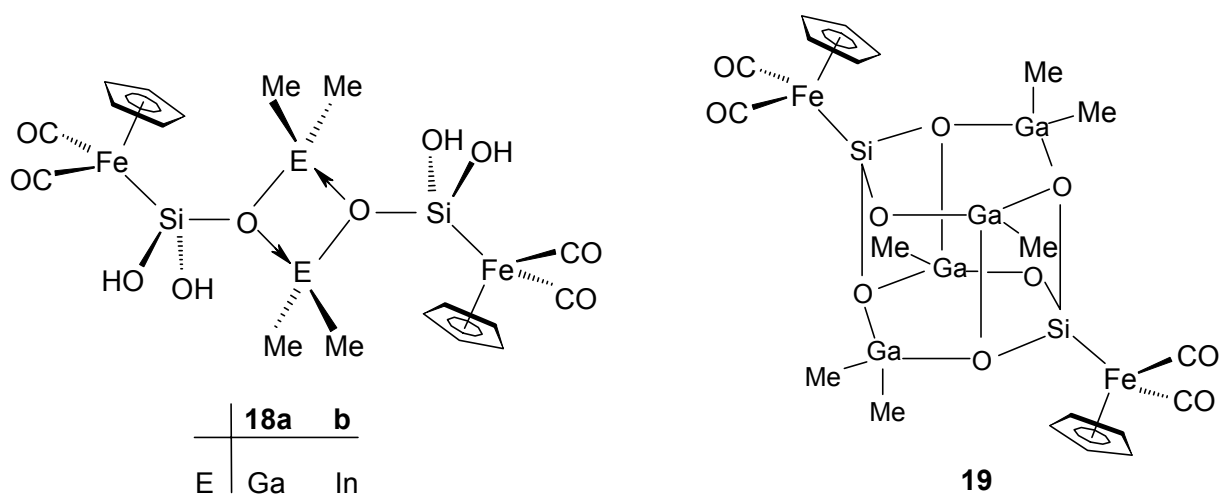


	14a	b	c	d	e
E	Ga	Ga	In	In	In
R	Me	Ph	Me	Ph	<i>p</i> -Tol

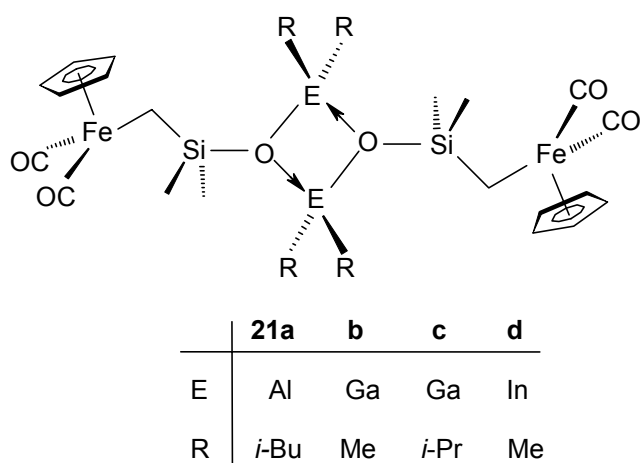
14a-e, die über eine freie Silanolfunktion verfügen, zersetzen sich in Lösung infolge Übertragung des Wasserstoffs vom Sauerstoff auf das Eisenatom. Als

Zersetzungsprodukte werden die Eisenhydrid-Verbindung $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-H}$ und Polyheterosiloxane des Typs $[\text{RSi}(\text{OEtMe}_2)\text{O}]_n$ erhalten.

Bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) mit Trimethylgallium (**6c**) bzw. Trimethylindium (**6e**) erhält man unter Methanabspaltung das Eisen-substituierte Gallium- bzw. Indiumsiloxyandiol (**18a,b**). Setzt man das Ferrio-silantriol **17** mit zwei Äquivalenten Trimethylgallium (**6c**) in siedendem *n*-Hexan in Anwesenheit von vier Äquivalenten Tetrahydrofuran um, so resultiert das auch röntgenstrukturanalytisch gesicherte Käfigheterosiloxan **19**.

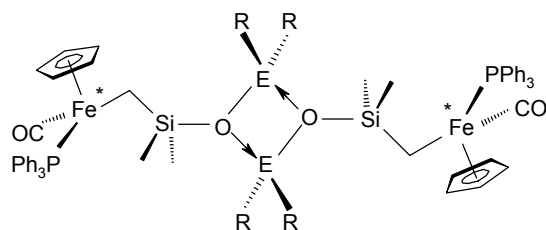


Die Umsetzung des Ferriomethyl-silanols $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**20**) mit den Trialkylverbindungen der Gruppe 13 (**6b-e**) liefert unter Alkaneliminierung glatt die Ferriomethyl-substituierten Heterosiloxane **21a-d**.



Die Aggregation zu Dimeren ist für **21b-d** sowohl durch Röntgenstrukturanalyse als auch durch Molgewichtsbestimmung gesichert.

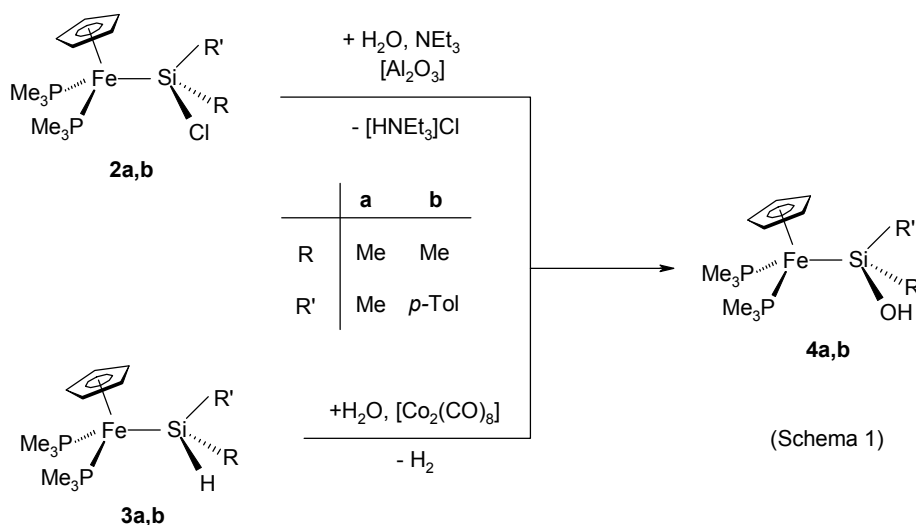
Die chiralen Heterosiloxane **23a-c** können entweder durch Alkaneliminierungsreaktion des Ferriomethyl-silanols $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**22**) mit Triorganylen der Gruppe 13 oder durch einen photochemisch induzierten CO/Phosphan-Austausch an den Heterosiloxanen **21b-d** synthetisiert werden.



	23a	b	c
E	Ga	Ga	In
R	Me	<i>i</i> -Pr	Me

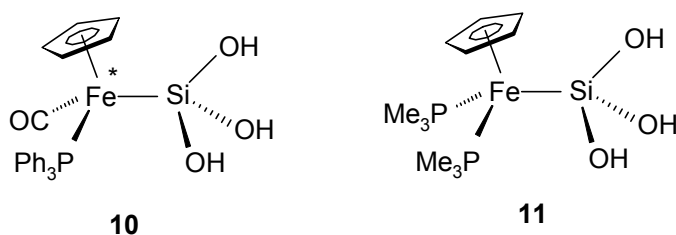
B. Phosphan-substituierte Ferrio-silanole und -silantriole: Synthese und Kondensation mit Dimethylchlorosilan

Die zweifach Phosphan-substituierten Ferrio-silanole **4a,b** können über die Hydrolyse der Ferrio-chlorsilane **2a,b** in Anwesenheit von Al_2O_3 und Triethylamin dargestellt werden. Als alternativer Zugang findet sich der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte H/OH-Austausch an den Ferrio-silanen **3a,b** in Gegenwart von Wasser (Schema 1).

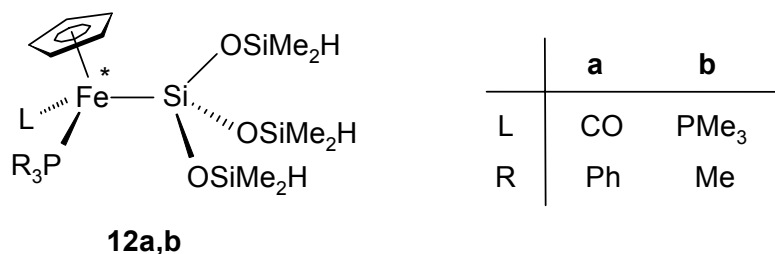


Der als Zwischenstufe postulierte, zweikernige Komplex $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{Me})(p\text{-Tol})\text{Co}(\text{CO})_4$ (**5**) kann durch Reaktion des Ferrio-silans **3b** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhalten werden.

Das Triphenylphosphan-substituierte Ferrio-trichlorsilan $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe}-\text{SiCl}_3$ (**9**) kann im Zweiphasensystem THF/ H_2O zum Phosphan-substituierten Ferrio-silantriol **10** hydrolysiert werden. Die entsprechende Hydrolyse des kinetisch deaktivierten $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{SiCl}_3$ (**8b**) muß durch Al_2O_3 -Zusatz aktiviert werden.

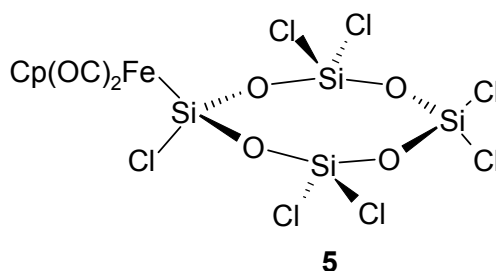
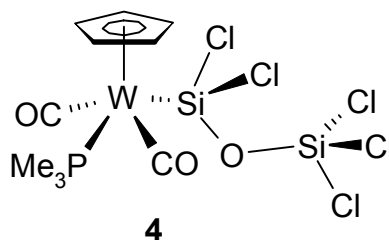
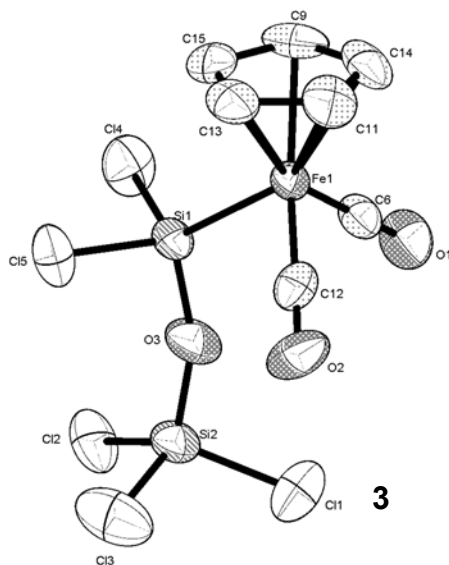


Die Umsetzung der Ferrio-silantrirole **10**, **11** mit drei Äquivalenten Dimethylchlorsilan und Triethylamin als Hilfsbase führt glatt zu den entsprechenden Ferrio-tetrasiloxanen **12a,b**.

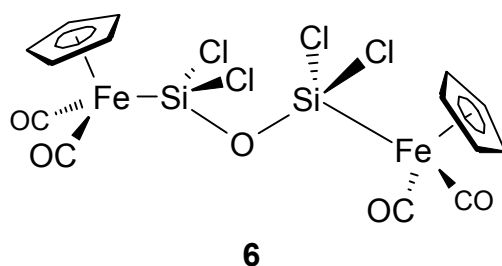


C. Polychlorierte Metallo-siloxane: Synthese und Austauschreaktionen mit Methanol und Wasser

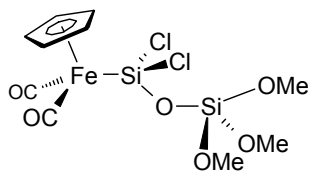
Die Synthese der polychlorierten Metallo-siloxane **3-5** gelingt durch Umsetzung der Metallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1a**) bzw. $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Cp}]$ (**1b**) mit Hexachloro-disiloxan (**2a**) bzw. Octachlorotetrasiloxan (**2b**).



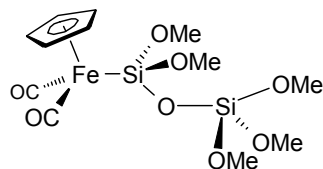
Das Ferrio-disiloxan **3** kann durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Natriumferrats **1a** in die Bis(ferrio)-Spezies **6** überführt werden.



Die NEt_3 -assistierte Methanolyse des Ferrio-disiloxans **3** mit drei Äquivalenten MeOH führt unter regiospezifischem Cl/OMe -Austausch am γ -Si-Atom zum Trimethoxy-substituierten Ferrio-disiloxan **7**, das durch Lösen in Methanol oder Zugabe eines Überschusses an MeOH in eine etherische Lösung von **7** in das vollständig Methoxy-substituierte Derivat **8** umgewandelt werden kann.

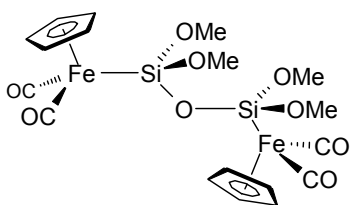


7

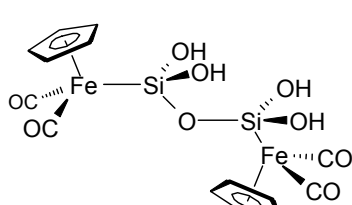


8

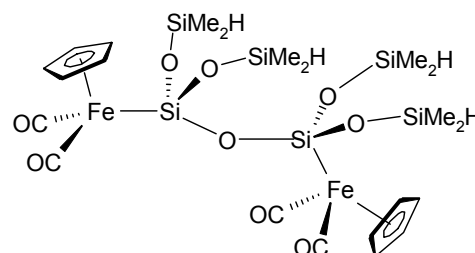
Bei der Umsetzung des Bis(ferrio)-siloxans **6** mit Methanol bzw. H_2O als Nucleophil erhält man sowohl das Tetramethoxy- (**10a**) als auch das eigenkondensationsstabile Tetrahydroxy-disiloxan **10b**, welches mit vier Äquivalenten Dimethylchlorsilan zum entsprechenden Hexasiloxan **11** umgesetzt werden kann.



10a

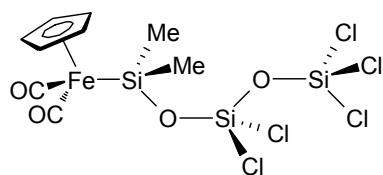


10b

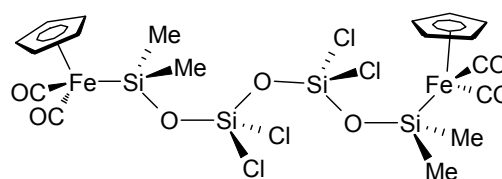


11

Die Umsetzung des Ferrio-dimethylsilanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OH}$ (**12**) mit Hexachlordisiloxan (**2a**) ergibt das monometallierte Trisiloxan **13**, welches durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent von **12** in das bismetallierte Tetrasiloxan **14** überführt werden kann.

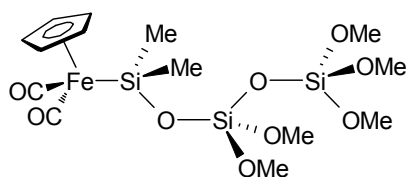


13

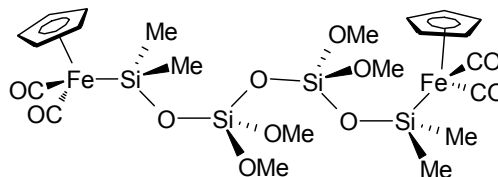


14

Die Methanolyse der erhaltenen Tri- bzw. Tetrasiloxane **13** und **14** in Gegenwart von NEt_3 liefert die vollständig Methoxy-substituierten Verbindungen **15** und **16**.



15

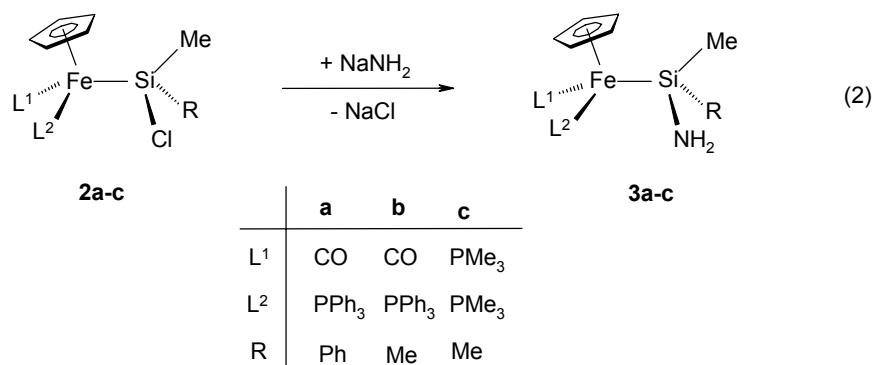


16

D. Primäre Ferrio-silylamine: Synthese und strukturelle

Charakterisierung

Die Einwirkung von Natriumamid auf die Phosphan-substituierten Ferrio-chlorsilane **2a-c** führt zu den entsprechenden primären Ferrio-silylaminen **3a-c**, welche die ersten Übergangsmetall-substituierten primären Silylamine darstellen [Gl. (2)].



Die Molekülstruktur von **3b** (Abb. 2) zeigt im Vergleich zu Organosilylaminen eine signifikante Verlängerung für die Si-N-Bindungslänge mit 1.751(4) Å an.

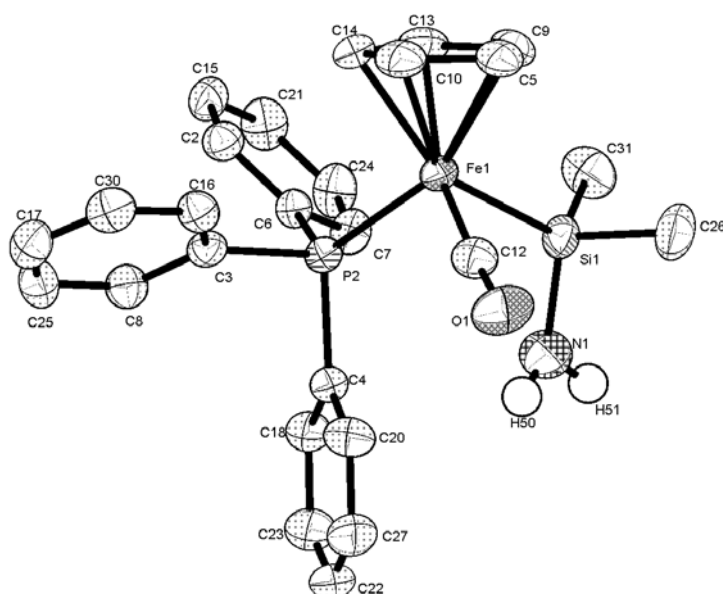
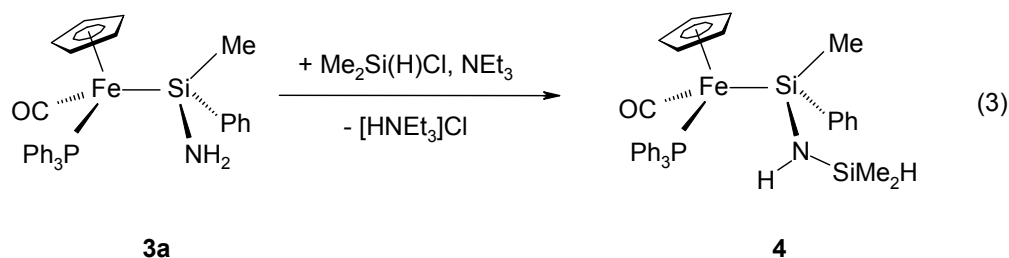


Abb. 2: Molekülstruktur von Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂NH₂ (**3b**)

Die NEt_3 -assistierte Reaktion von **3a** mit Dimethylchlorsilan liefert glatt das entsprechende Ferrio-silazan **4** [Gl. (3)].



E. Kristallstrukturanalysen

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (**1**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**2**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}(\text{SiPh}_2\text{Cl})_2$ (**3**)

$\text{RR/SS-C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (**4**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{O}]_2\text{ZrCp}_2$ (**5**)

$[(\text{HO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{OC})_2\text{Fe-CH}_3$ (**6**)

$[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe-CH}_3$ (**7**)

$\{[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Fe}\}_2$ (**8**)

$[\text{CH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)](\text{OC})_3\text{W}$ (**9**)

$(\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{W}$ (**10**)

$[\text{H}(\text{Ph})_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)](\text{OC})_3\text{W-Me}$ (**11**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (**12**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**13**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{DIOP})\text{Fe}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**14**)

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[2,5\text{-}(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**15**)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**16**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(i\text{-Pr})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**17**)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(o\text{-Tol})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**18**)

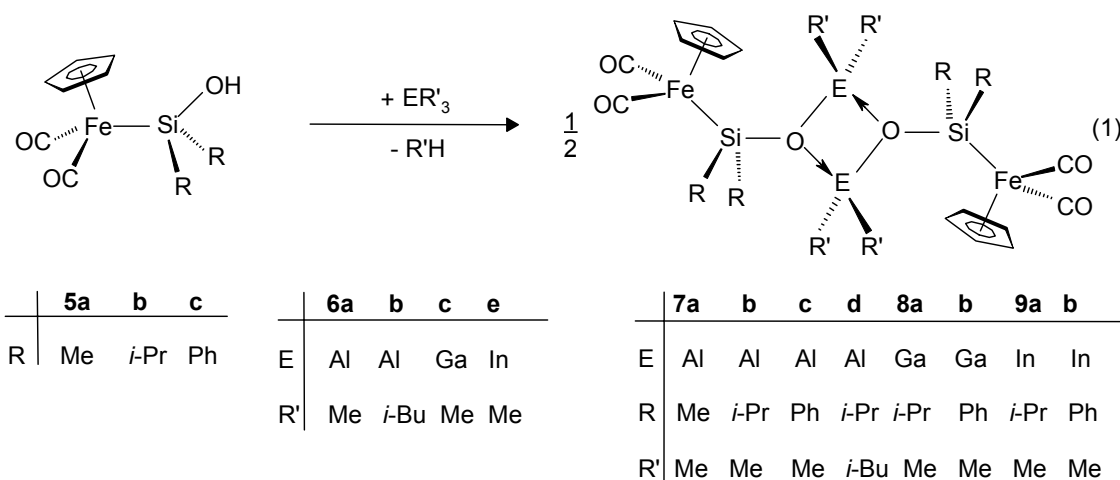
$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{H})(\text{Mes})[(\text{CH}_2)_2(2\text{-Py})]\}\}\text{BF}_4$ (**19**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}=\text{PEt}(s\text{-Mes})$ (**20**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(i\text{-Pr})(s\text{-Mes})$ (**21**)

A. Ironfragment-substituted Heterosiloxanes of Aluminium, Gallium and Indium

The reaction of the ferrio-silanols **5a-c** with trimethylaluminium (**6a**), triisobutylaluminium (**6b**), trimethylgallium (**6c**) and trimethylindium (**6e**), respectively, yields the corresponding ferrio-siloxyalanes, -gallanes and -indanes **7a-d**, **8a,b** and **9a,b** via elimination of alkane as dimeric aggregates [Eq. (1)]. This molecular arrangement is in addition proved by X-ray analysis for **7b,8b,9a** and **9b**.



Quantum chemical calculations at a density functional level [B3LYP with the 6-31g(d) basis set] were performed for the model compound $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_2\text{OGaH}_2$ and reveal an energy minimum for a *cis*- as well for a *trans*-geometry of the two iron fragments ($\Delta E = 3.4$ kcal/mol, *trans*-geometry favoured, Fig. 1).

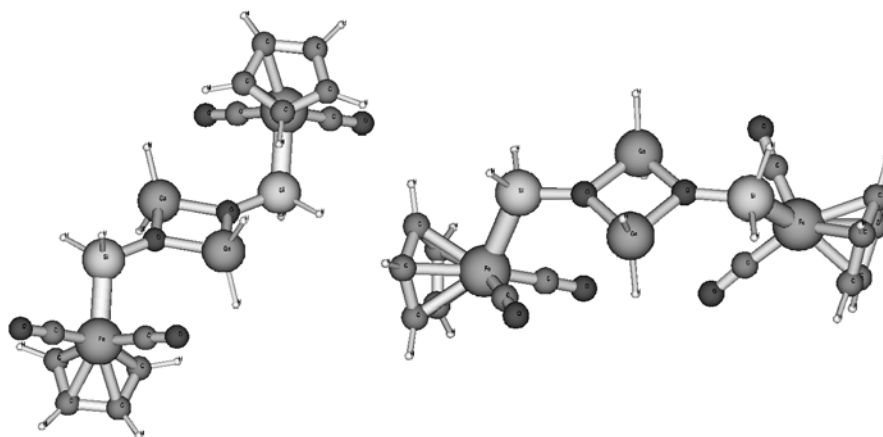
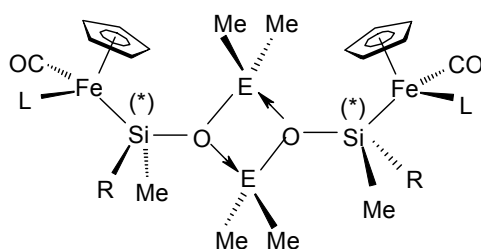


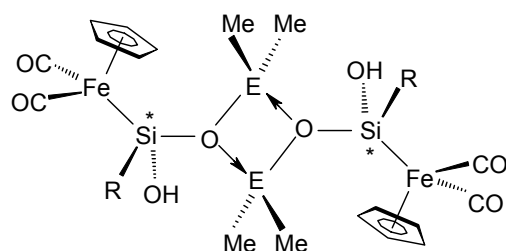
Fig. 1: Plots of the equilibrium geometries of $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiH}_2\text{OGaH}_2$ in a *cis*- and *trans*-conformation, obtained at B3LYP/6-31g(d) quantum chemical level of sophistication.

The diastereomeric ferrio-siloxalanes, -gallanes and -indanes **8c,9c,11a,b** and **12a-c** are obtained by reaction of the chiral ferrio-silanols $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{Me})(\text{R})\text{OH}$ (**5d,e**) and $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-Si}(\text{Me})(\text{R})\text{OH}$ (**10a,b**) with AlMe_3 (**6a**), GaMe_3 (**6c**) and InMe_3 (**6e**), respectively. The aggregation to dimers can be proved directly by NMR-spectroscopy.



	8c	9c	11a	b	12a	b	c
E	Ga	In	Ga	In	Al	Ga	In
R	Ph	<i>p</i> -Tol	Me	Me	Ph	Ph	Ph
L	CO	CO	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3

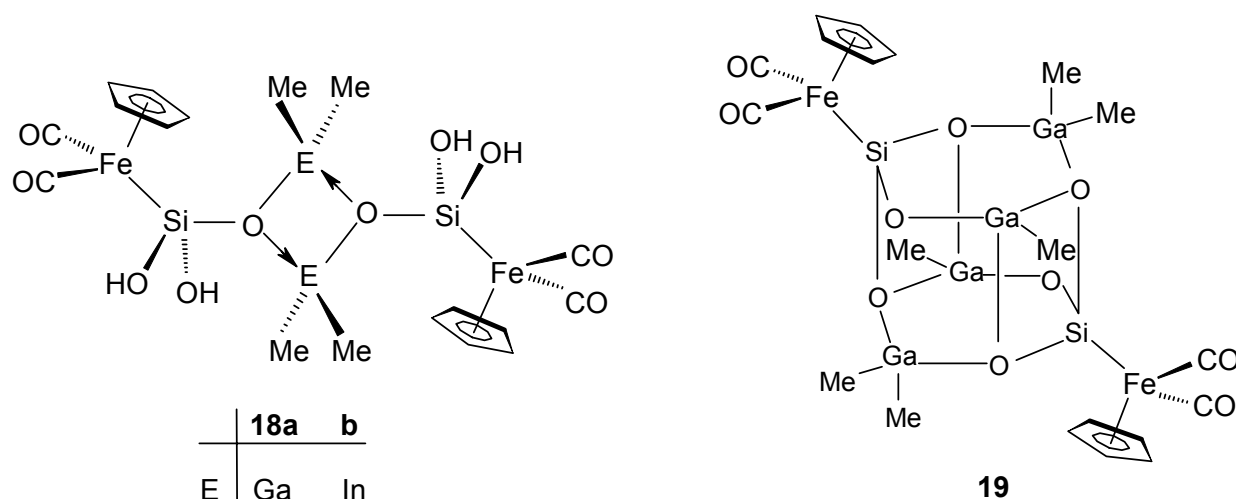
The alkane elimination reaction of the ferrio-silanediods $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiR}(\text{OH})_2$ (**13a-c**) with one or two equivalents of trimethylgallium (**6c**) or trimethylindium (**6e**) generates the dimeric ferrio-substituted gallium- and indiumsloxanols **14a-e** (d.r. 50 : 50).



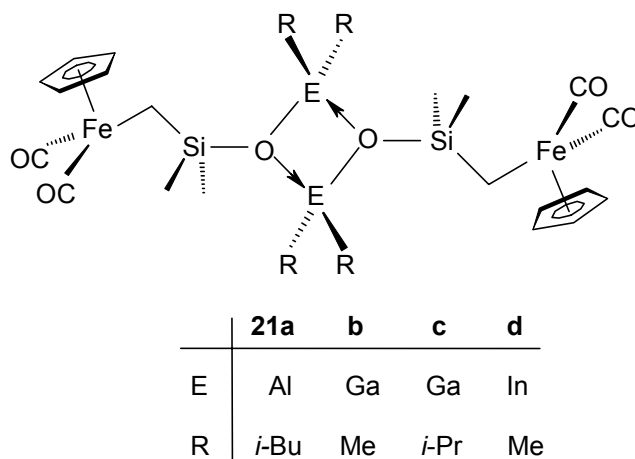
	14a	b	c	d	e
E	Ga	Ga	In	In	In
R	Me	Ph	Me	Ph	<i>p</i> -Tol

The decomposition of **14a-e** in solution proceeds via hydrogen transfer from the oxygen to the iron atom with the formation of the polymeric heterosiloxanes $[\text{RSi}(\text{OEtMe}_2)\text{O}]_n$ and iron hydride $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-H}$.

The iron-substituted galliumsiloxanediol **18a**, and indiumsiloxanediol **18b** are obtained from the ferrio-silanetriol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-Si}(\text{OH})_3$ (**17**) via the alkane elimination process with trimethylgallium (**6c**) or trimethylindium (**6e**), respectively. The reaction of the ferrio-silanetriol **17** with two equivalents of trimethylgallium (**6c**) in boiling *n*-hexane in the presence of four equivalents of THF yields the cage-like heterosiloxane **19**. The molecular structure of **19** is also proved by X-ray analysis.

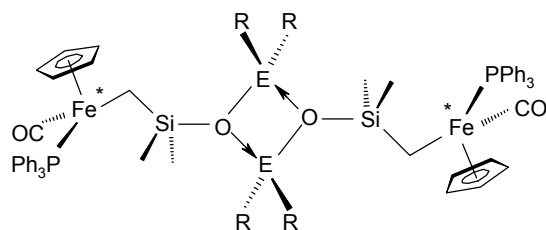


The ferriomethyl-substituted heterosiloxanes **21a-d** can be easily generated by reaction of the ferriomethyl-silanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**20**) with the group 13 triorganyls **6b-e**.



The aggregation to dimers is proved for **21b-d** by X-ray analyses and molecular weight determination.

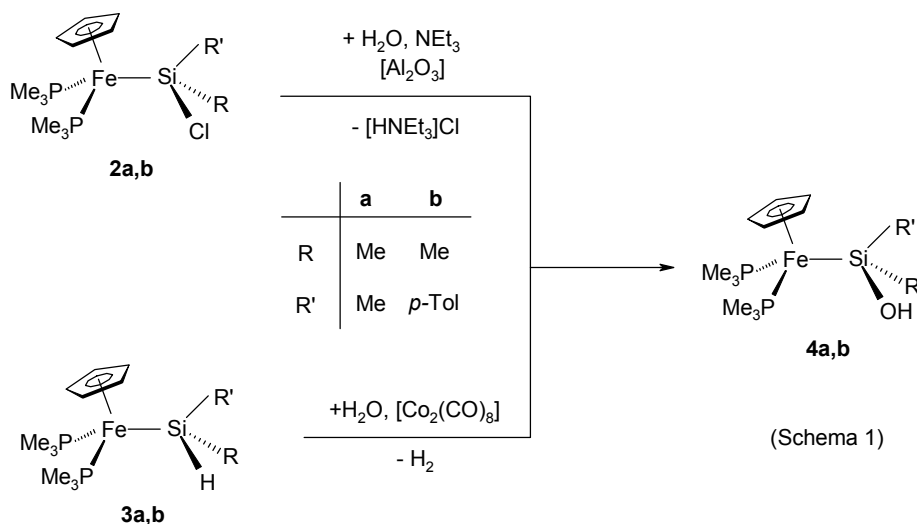
The photo-induced CO/PPh_3 exchange reaction at the iron atom of the heterosiloxanes **21b-d** leads to the chiral heterosiloxanes **23a-c**, which in addition are obtained by the alkane elimination reaction of the ferriomethyl-silanol $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{OH}$ (**22**) with group 13 triorganyls.



	23a	b	c
E	Ga	Ga	In
R	Me	<i>i</i> -Pr	Me

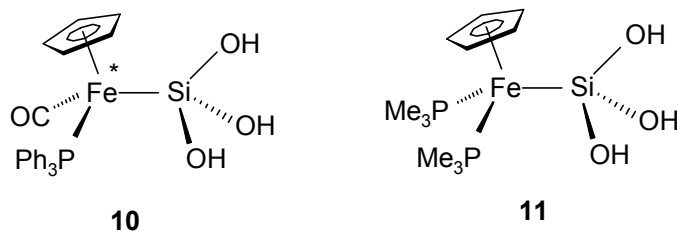
B. Phosphine-Substituted Ferrio-Silanols and -Silanetriols: Synthesis and Condensation with Dimethylchlorosilane

The double phosphine-substituted ferrio-silanols **4a,b** can be generated by hydrolysis of the corresponding ferrio-chlorosilanes **2a,b** in the presence of Al_2O_3 and triethylamine. An alternative approach is offered by the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -catalyzed H/OH-exchange reaction of the ferrio-silanes **3a,b** with water (scheme 1).

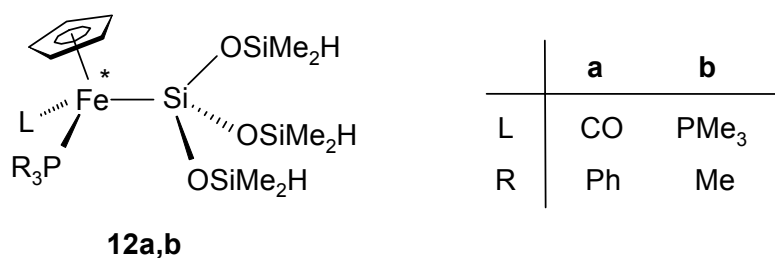


The confirmation of the intermediate dinuclear species $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{Si}(\text{Me})(\textit{p}\text{-Tol})\text{Co}(\text{CO})_4$ (**5**) is proved by independent synthesis starting from the ferrio-silane **3b** and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

The hydrolysis of the phosphine-substituted ferrio-trichlorosilanes $\text{Cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Fe-SiCl}_3$ (**9**) and $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe-SiCl}_3$ (**8b**) is achieved either in the two-phase system THF/ H_2O , or assisted by Al_2O_3 , yielding the ferrio-silanetriols **10** and **11**.

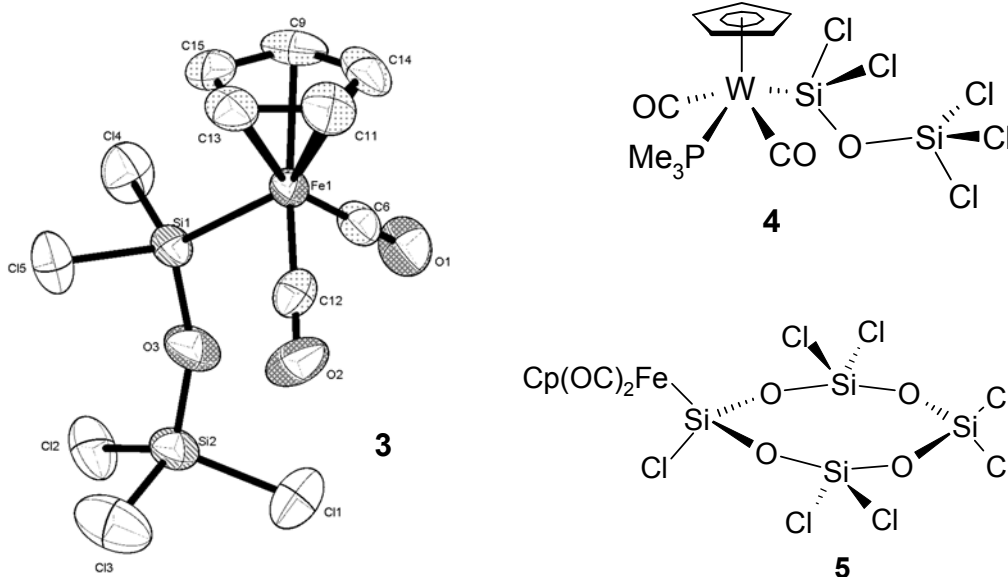


The ferrio-silanetriols **10,11** are transformed into the corresponding ferrio-tetrasiloxanes **12a,b** by the Et_3N -assisted condensation with three equivalents of dimethylchlorosilane.

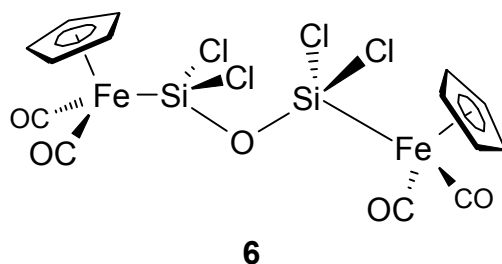


C. Polychlorinated Metallo-Siloxanes: Synthesis and Exchange Reaction with Methanol and Water

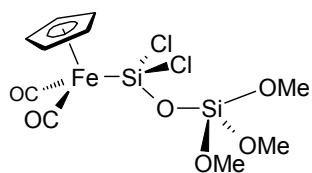
The synthesis of polychlorinated metallo-siloxanes **3-5** can be achieved by reaction of the metalates Na[Fe(CO)₂Cp] (**1a**) and Li[W(CO)₂(PMe₃)Cp] (**1b**) with hexachloro-disiloxane (**2a**) and octachlorotetrasiloxane (**2b**), respectively.



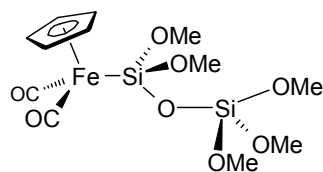
The ferrio-disiloxane **3** can be transformed into the bis(ferrio) species **6** by substitution of a chlorine by another equivalent of sodium ferrate **1a**.



The NEt₃-assisted methanolysis of the ferrio-disiloxane **3** with three equivalents of MeOH yields the trimethoxy-substituted ferrio-disiloxane **7** provided by regiospecific Cl/OMe-exchange at the γ -Si-atom. The completely methoxy-substituted derivative **8** is obtained by dissolving **7** in methanol or addition of an excess of MeOH to an ethereal solution of **7**.

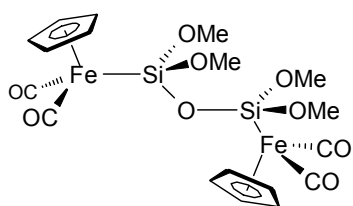


7

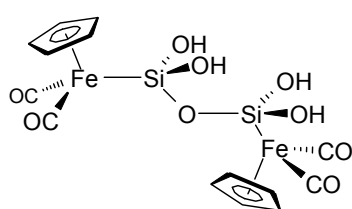


8

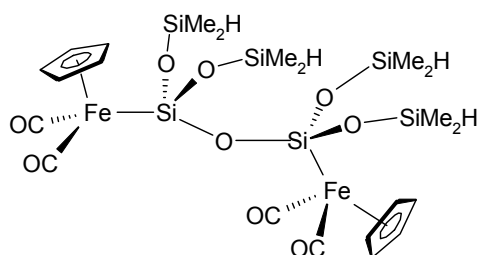
Using methanol or water in a nucleophilic substitution reaction with the bis(ferrio)-siloxane **6** leads to the tetramethoxy- (**10a**) or the tetrahydroxy-disiloxane **10b**, which is stable towards self-condensation and can be converted to the hexasiloxane **11** by addition of four equivalents of dimethylchlorosilane.



10a

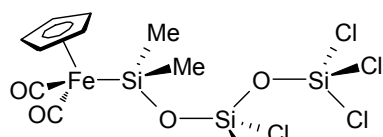


10b

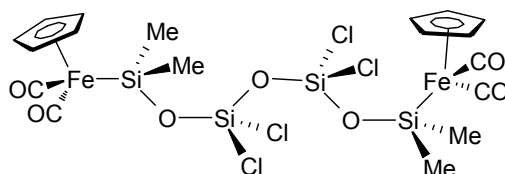


11

Reaction of the ferrio-dimethylsilanol $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ (**12**) with hexachloro-disiloxane (**2a**) generates the monometalated trisiloxane **13**, which reacts with another equivalent of **12** to the bismetalated tetrasiloxane **14**.

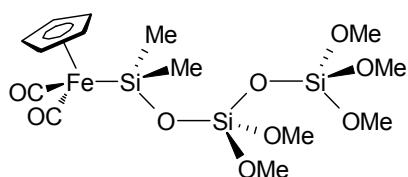


13

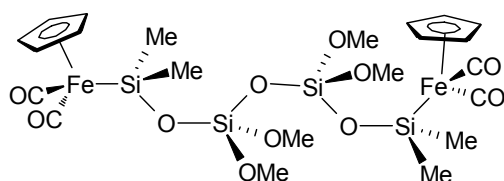


14

13 and **14** can be converted into the fully methoxy-substituted derivatives **15** and **16** by methanolysis in the presence of NEt_3 .



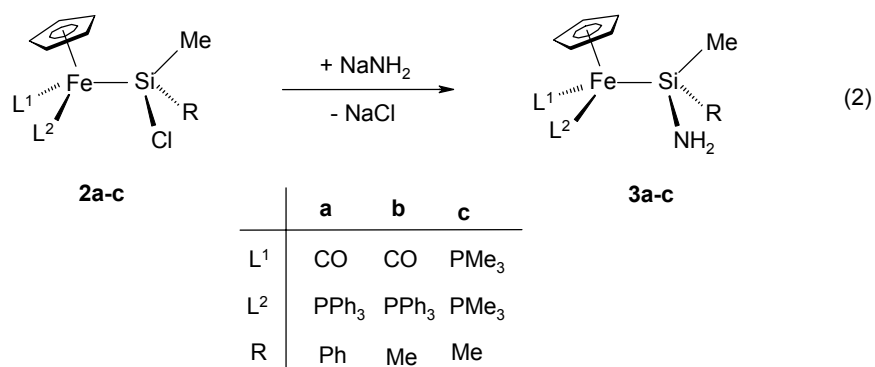
15



16

D. Primary Ferrio-Silylamines: Synthesis and Structural Characterization

The phosphine-substituted ferrio-chlorosilanes **2a-c** react with sodium amide to yield the primary ferrio-silylamines **3a-c**, which represent the first transition metal substituted primary silylamines [Eq. (2)].



The molecular structure of **3b** (Fig. 2) reveals a significant elongation of the Si-N bond length [1.751(4) Å], compared to organosilylamines.

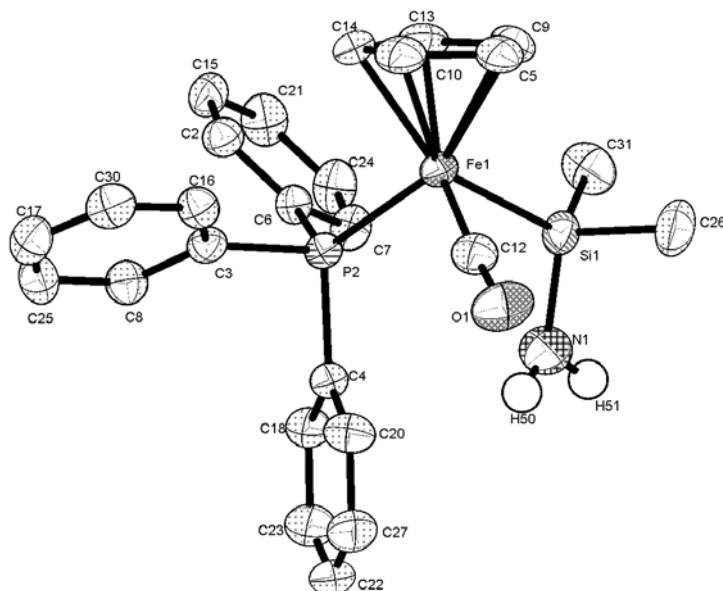
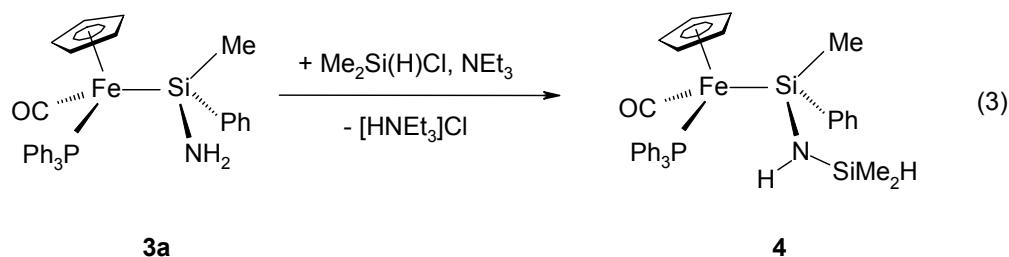


Fig. 2: Molecular structure of Cp(OC)(Ph₃P)Fe-SiMe₂NH₂ (**3b**)

The NEt_3 -assisted reaction of **3a** with dimethylchlorosilane yields the ferrio-silazane **4** [Eq. (3)].



E. X-Ray analyses

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ (**1**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ (**2**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}(\text{SiPh}_2\text{Cl})_2$ (**3**)

$\text{RR/SS-C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{H})\text{Fe}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{Cl}]_2$ (**4**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{O}]_2\text{ZrCp}_2$ (**5**)

$[(\text{HO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{OC})_2\text{Fe-CH}_3$ (**6**)

$[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})\text{Fe-CH}_3$ (**7**)

$\{[(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-C}_5\text{H}_4](\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Fe}\}_2$ (**8**)

$[\text{CH}_2\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)](\text{OC})_3\text{W}$ (**9**)

$(\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{W})$ (**10**)

$[\text{H}(\text{Ph})_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)](\text{OC})_3\text{W-Me}$ (**11**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ (**12**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{dppe})\text{Fe}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**13**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}(\text{DIOP})\text{Fe}[\text{P}(\text{Ph})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**14**)

$\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OC})_2\text{Fe}\{\text{P}(\text{H})(\text{Ph})[2,5\text{-(HO)}_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\}\text{BF}_4$ (**15**)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}[\text{P}(\text{Mes})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**16**)

$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{Fe}[\text{P}(i\text{-Pr})\text{H}_2]]\text{BF}_4$ (**17**)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}[\text{P}(o\text{-Tol})\text{H}_2]\}\text{BF}_4$ (**18**)

$\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{W}\{\text{P}(\text{H})(\text{Mes})[(\text{CH}_2)_2(2\text{-Py})]\}\}\text{BF}_4$ (**19**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}=\text{PEt}(s\text{-Mes})$ (**20**)

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})_2\text{W}=\text{P}(i\text{-Pr})(s\text{-Mes})$ (**21**)

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. Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in benzolischer Lösung mit einem Kryoskopiegerät der Firma Knauer, Modell 24.00 durchgeführt.

5. 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.

6. Röntgenstrukturanalysen

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich folgenden Herren:

Dr. Martin Nieger (Universität Bonn):	Cp(OC) ₂ Fe-SiPh ₂ H
	[Cp(OC) ₂ Fe-Si(<i>i</i> -Pr) ₂ OGaMe ₂] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-Si(<i>i</i> -Pr) ₂ OAlMe ₂] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-SiPh ₂ OInMe ₂] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-SiPh ₂ OGaMe ₂] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-Si(OGaMe ₂)(OGaMe)O] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ OGa(<i>i</i> -Pr) ₂] ₂
	[Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ OInMe ₂] ₂
	Cp(OC)(Ph ₃ P)Fe-SiCl ₃
Dr. Matthias Pfeiffer:	Cp(OC) ₂ Fe-Si(<i>i</i> -Pr) ₂ OH
Dipl.-Chem. Nico Kocher:	[Cp(OC) ₂ Fe-CH ₂ -SiMe ₂ OGaMe ₂] ₂

6. Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Malisch für die Betreuung, Zusammenarbeit und die Freiheiten, die er mir in der vorliegenden Arbeit gewährte.

Folgenden Damen und Herren danke ich für die Anfertigung der Analysen und Messungen: R. Schedl (CHN-Analysen und DTA), C.P. Kneis (CHN-Analyse), Dr. W. Buchner (NMR), M.-L. Schäfer (NMR), Dr. R. Bertermann (Festkörper-NMR).

Ein großer Dank geht natürlich an alle Mitglieder des Arbeitskreises, die ein entspanntes Arbeiten in kollegialer Atmosphäre ermöglichten. Zu allererst möchte ich hierbei Marco "Hohmeier" Hofmann für das gründliche und nachhaltige Korrekturlesen meiner Arbeit sowie für einige lustige und feucht-fröhliche Spieleabende danken. Auch Bernd "Ich dreh durch" Klüpfel, mit dem ich die letzten Monate in "trauter Zweisamkeit" im GULAG verbringen durfte, gebührt mein Dank für Korrekturlesearbeiten und dafür, daß er keine Gelegenheit ausließ, gute Laune zu verbreiten und den Grill anzuschüren. Das Überstehen der gemeinsamen Strahlenschutz-Wochenenden verdanke ich zu einem großen Teil Andreas "Ändy" Sohns, der unermüdlich Informationen sammelte und seinem natürlichen Schlafdrang zu keiner Zeit nachgab. Auch Rainer "Komm wir fahrn aufs Manowar-Konzert" Schmitt und Katta "Öy" Klüh danke ich für die erfrischenden Momente und geistig-poetischen Höhenflüge, denen ich beiwohnen durfte. Desweiteren darf Holger "Die 30 stört mich gar nicht" Bera nicht fehlen, der trotz seiner ständigen Freßattacken immer noch keinen Ranzen angesetzt hat. Das gute Gelingen und Ausarten einiger Feten war nicht selten Verdienst von Rudi "WAS?" Rockenmayer und Björn "Du kannst ja net mal nen Querpaß spielen" Degel. Auch Sabine "die gute Seele" Timmroth möchte ich für ihre stets natürliche und entspannte Art danken. Unsere Ehemaligen Matthias "MV" Vögler, Heinrich "Heini" Jehle und Bernd "die grüne Mamba" Schmiedeskamp dürfen natürlich nicht vergessen werden, da sie mir gerade zu Beginn meiner Arbeit immer mit guten Ratschlägen zur Seite standen. Desweiteren möchte ich noch meinen Praktikanten Maite "Lila-Laune-Bär" und Susanne Kruse bzw. meinen Laborantinnen Patricia, Antje und Pia danken.

Großer Dank gebührt auch meinen langjährigen Freunden Oliver Krebs, Markku Lager, Marco Greb, Thomas Gottwald und Wolfram Stephan, der kein Trivial-Pursuit-Duell scheute.

Der größte Dank jedoch geht an meine Eltern, die mich das ganze Studium über unterstützen und an Manuela, die mir so manche saure Stimmung versüßen konnte.

Lebenslauf

Name	Dirk Schumacher
Geburtsdatum	09.07.1974
Geburtsort	Fulda
Familienstand	ledig
Eltern	Franz-Josef Schumacher Waltraud Schumacher, geb. Rau
1980-1984	Besuch der Grundschule in Künzell
1984-1993	Besuch des Gymnasiums Winfriedschule in Fulda
Juni 1993	Abitur
Juli 1993-September 1994	Zivildienst beim DRK in Fulda
Oktober 1994	Immatrikulation an der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität Würzburg für das Fach Chemie (Diplom)
Oktober 1996	Diplom-Vorprüfung
April/Mai 1999	Diplom-Hauptprüfung (mündlich)
Juli 1999-März 2000	Anfertigung der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit dem Thema: "Eisenfragment-substituierte Heterosiloxane von Aluminium, Gallium und Indium".
April 2000-Dezember 2002	Anfertigung der Dissertation bei Herrn Prof. Dr. W. Malisch.
Mai 1997-Januar 2000	Studentische Hilfskraft
Juni 2000-Dezember 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Januar 2001-Dezember 2002	Wissenschaftlicher Angestellter

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation "Eisenfragment-substituierte Silanole, Silylamine und Heterosiloxane von Aluminium, Gallium und Indium" 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 12.12.2002

Dirk Schumacher