

Synthese und Reaktivität von Silicium-Übergangsmetallkomplexen, XIV [1]
Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -substituierten Silicium-Wasserstoff-Verbindungen mit Dicobaltoctacarbonyl:
Synthese von Siliciumverbindungen mit zwei, drei und vier Übergangsmetall-Liganden

Synthesis and Reactivity of Silicon Transition Metal Complexes, XIV [1]

Reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Substituted Silanes with Dicobaltoctacarbonyl:

Synthesis of Silicon Compounds with Two, Three and Four Transition Metal Ligands

Wolfgang Malisch*, Hans-Ulrich Wekel und Irmgard Grob

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Frank H. Köhler

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Frau Prof. Dr. M. Baudler zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 601–609 (1982); eingegangen am 5. November 1981

Metalation of Silicon Hydrides, Silicon Transition Metal Complexes,
Heteronuclear Cluster Compounds

The reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ yields the heteronuclear complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ (**1**) and $\text{HCo}(\text{CO})_4$. **1** is degraded by AgBF_4 to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$. PMe_3 transforms **1** to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ (**2**). $\text{L}_n\text{M-SiH}_2\text{Me}$ reacts with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to give $\text{L}_n\text{M-SiMe-Co}_2(\text{CO})_7$ [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ (**3a**), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{W}$ (**3b**)]. Starting with $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiH}_3$, $\mu^3\text{-Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCo}_3(\text{CO})_9$ (**4**), the second example of a μ^3 -metallo-silylidine tricobalt cluster is obtained in high yield, which is cleaved by acetic acid to $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Si[OC(O)Me]}_3$ (**5**). The composition and structure of the silicon transition metal complexes **1–5** is proved by NMR, IR and mass spectroscopy. ^{29}Si NMR shifts are determined for the first time for a tri- and tetra-metalated silicon species.

I. Kenntnisstand

1956 wurde von Piper und Wilkinson mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-FeSiMe}_3$ der erste Vertreter einer Substanzklasse synthetisiert, der sich aus einer Übergangsmetall- und einer Organosiliciumgruppierung aufbaut [2]. Mehr als 20 Jahre später erhielten Schmid *et al.* aus SiI_4 und $\text{Na[Co(CO)}_4\text{]}$ mit $\mu^3\text{-[(CO)}_4\text{Co-Si]Co}_3(\text{CO})_9$ die erste permetallierte Silicium-Verbindung [3]. Die Ausbeuten bei diesem Metallierungsverfahren liegen aber, wie auch eigene Studien ergeben haben [4], so extrem niedrig, daß an eine umfassende spektroskopische und vor allem chemische Charakterisierung dieses Verbindungstyps bisher nicht zu denken war. Diese Situation und unser Interesse an mehrfach Übergangsmetall-substituierten Silicium-Verbindungen veranlaßten

uns jetzt zu überprüfen, inwieweit der von Chalk und Harrod zur Synthese einkerniger Cobalt-Silicium-Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Co-SiR}_3$ an Organosilanen R_3SiH praktizierte H/Co(CO)_4 -Austausch mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [5], auch auf Übergangsmetall-substituierte Silane des Typs $\text{L}_n\text{M-SiH}_3$ übertragbar ist. Um die Anwendungsbreite dieses Metallierungsprinzips zu erfassen, sollte auch versucht werden, die Silane $\text{L}_n\text{M-SiHR}_2$ und $\text{L}_n\text{M-SiH}_2\text{R}$ auf analogem Wege in Zwei- und Dreikernkomplexe mit $\mu^2\text{-SiR}_2$ - bzw. $\mu^2\text{-SiRML}_n$ -Brücken [6] umzuwandeln, eine Reaktionsweise für die zu Beginn dieser Untersuchungen nur zwei Beispiele existierten [7].

In dieser ersten Arbeit zum Thema „Permetallierte Silane durch H/Co(CO)_4 -Austausch mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ “ haben wir hauptsächlich Metallsilan-Komponenten mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Liganden gewählt. Diese Konzeption berücksichtigt vor allem die hohe Stabilität der Fe-Si-Bindung [8, 9], die eine relativ komplikations-

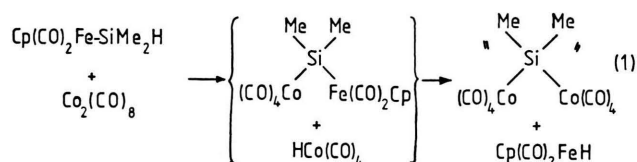
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Malisch.
0340-5087/82/0500-0601/\$ 01.00/0

lose Weitermetallierung des Siliciumatoms mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gestatten sollte.

II. Metallierungsreaktionen und chemische Eigenschaften der Silicium-verbrückten Zwei-, Drei- und Vierkernkomplexe

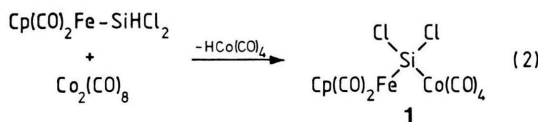
Um die Reaktionsverhältnisse möglichst überschaubar zu halten, wurde zunächst

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$, das nur ein einziges Si-ständiges Wasserstoffatom aufweist, mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ umgesetzt. Bei einer 1:2-Stöchiometrie werden außer der unumgesetzten Ausgangsverbindung lediglich die Metallwasserstoffe $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ erhalten, die sich unter den Reaktionsbedingungen teilweise in die Zweikernkomplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ umwandeln.



Dieser Befund belegt, daß die gewünschte Metallierung des Eisen-Silans zum Zweikernkomplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ eingetreten ist. Hierbei gebildetes $\text{HCo}(\text{CO})_4$ reagiert aber nicht, wie ursprünglich erhofft, mit der Hälfte des Eisen-Silans unter Si-Co-Bindungsknüpfung ab, sondern spaltet teilweise das Primärprodukt zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeH}$ und $[(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{SiMe}_2$. Das Bis(cobalt)silan konnte weder in (1) noch beim äquimolaren Umsatz – dieser führt zum quantitativen Verbrauch der Eisen-Silicium-Komponente – isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden. Vermutlich wandelt es sich unter SiMe_2 -Eliminierung in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ um.

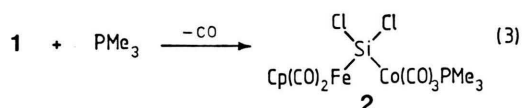
Im Gegensatz zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ läßt sich $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ glatt in den Dichlorsilandiyl-verbrückten Hetero-Zweikernkomplex **1** überführen.



Als metallierendes Agens fungiert zwar wiederum nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, aufgrund einer, durch die Chlor-Substitution bedingten höheren Bindungsstärke der Si-Fe-Einheit in **1** unterbleibt aber die zusätzliche Spaltung durch $\text{HCo}(\text{CO})_4$. **1** ist ein ockerfarbener

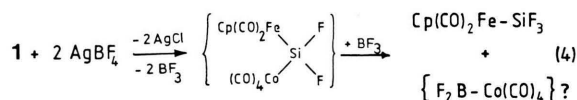
kristalliner, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslicher Feststoff, der unter Inertgasatmosphäre monatelang unzersetzt haltbar ist.

Bereits bei Raumtemperatur tauscht **1** in Benzol quantitativ einen CO-Liganden der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppierung gegen PMe_3 aus. Hellgrünes **2**, das sowohl das Phosphan als auch die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2$ -Einheit in axialer Position am trigonal-bipyramidal konfigurierten Cobaltatom trägt (vgl. spektroskopische Daten), fällt direkt aus dem Reaktionsmedium in analysenreiner Form an [10].

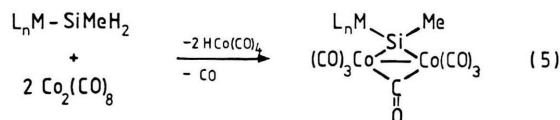


Gegenüber $\text{P}(\text{OMe})_3$ oder $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ist **1** völlig inert. **2** ist wesentlich luftempfindlicher als **1**. Es zeigt in Acetonitril gute, in Benzol und Pentan dagegen nur geringe Löslichkeit.

Von AgBF_4 , dessen hervorragende Eignung zum Cl/F-Austausch an mono- und auch bismetallierten Chlor-Silanen durch zahlreiche Beispiele belegt ist [11–13], wird **1** zu $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ abgebaut. Es ist anzunehmen, daß sich, wie in ähnlich gelagerten Fällen [10], der unter BF_3 -Entwicklung ablaufenden Fluorierung die Fragmentierung der SiF_2 -verbrückten Zweikernspezies durch die Lewis-Säure anschließt.



Das zweite Spaltprodukt $\text{F}_2\text{B-Co}(\text{CO})_4$ kann weder isoliert noch spektroskopisch erfaßt werden. Die Umsetzung der Metallsilane $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMeH}_2$ und *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{W-SiMeH}_2$ [14] mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol führt unter CO-Entwicklung unmittelbar zu den orange-braunen kristallinen Tris(metall)silanen **3a, b**.

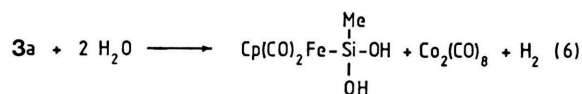


	ML_n
3a	$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$
3b	<i>trans</i> - $\text{W}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{Cp}$

Selbst bei entsprechender Reaktionsführung (tiefe Temperatur, stark verdünnte Lösung) gelingt es nicht, eine der beiden Zwischenstufen $L_nM-SiMeH-Co(CO)_4$ bzw. $L_nM-SiMe[Co(CO)_4]_2$ spektroskopisch nachzuweisen. Die sukzessive Einführung der beiden $Co(CO)_4$ -Einheiten und ihre unter CO-Eliminierung ablaufende Verknüpfung durch eine Carbonyl-Brücke und eine Co-Co-Bindung sind demzufolge äußerst rasch hintereinander ablaufende Reaktionsschritte.

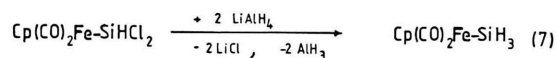
3a, b, die sich auch als Derivate von $Co_2(CO)_8$ auffassen lassen – ein Brücken-CO ist durch eine Metallosilandiyl-Einheit ersetzt – lösen sich ausgezeichnet in Cyclohexan und Benzol.

Speziell **3a** ist außerordentlich hygroskopisch, wobei es sich nach (6) in farbloses Eisen-Silandiol $Cp(CO)_2Fe-SiMe(OH)_2$ umwandelt, das bereits durch Hydrolyse von $Cp(CO)_2Fe-SiMeCl_2$ erhalten wurde [15].



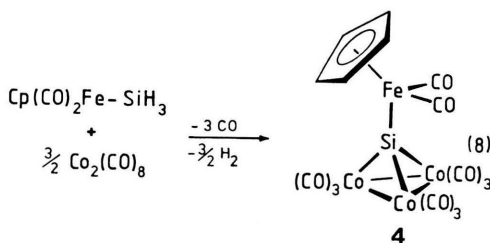
Aufgrund der positiven Resultate von (2) und (5) erschien es aussichtsreich, auch die Dreifachmetallierung einer metallgebundenen SiH_3 -Gruppe mit $Co_2(CO)_8$ zu versuchen. In Anbetracht des Resultats von Gl. (5) war dabei mit einer zusätzlichen unter CO-Eliminierung ablaufenden Clusterbildung zu rechnen.

Eingesetzt wurde $Cp(CO)_2Fe-SiH_3$ [16, 17], das besonders einfach durch Reduktion von $Cp(CO)_2FeSiHCl_2$ mit $LiAlH_4$ zugänglich ist.



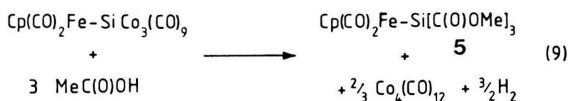
Tatsächlich liefert dieses Metall-Silan mit $Co_2(CO)_8$ in verblüffend hohen Ausbeuten direkt den violett-roten, auch in Kohlenwasserstoffen extrem gut löslichen $\mu^3-Cp(CO)_2Fe-Silyliden-enneacarbonyl-tricobalt$ -Cluster **4**. Zur vollständigen Metallierung werden 1,5 mol $Co_2(CO)_8$ benötigt, d.h. sowohl $Co_2(CO)_8$ als auch das im Verlaufe der Reaktion gebildete $HCo(CO)_4$ vollziehen den H/Co(CO)₄-Austausch.

Es ist zu vermuten, daß abgesehen vom Ersatz des ersten Wasserstoffatoms, der nur durch $Co_2(CO)_8$ erfolgen kann, sonst die Zweikernverbindung und



$HCo(CO)_4$ sich in ihrer metallierenden Wirkung entsprechen. Da gezielte Versuche zum Nachweis von Zwischenstufen bisher fehlgeschlagen sind, ist nicht bekannt, ob die Clusterbildung aus einem Silan $Cp(CO)_2Fe-Si[Co(CO)_4]_3$ erfolgt oder ob sich zunächst zwei $Co(CO)_4$ -Einheiten zu einer $Co_2(CO)_7$ -Anordnung vereinigen und erst nach der Anheftung der dritten $Co(CO)_4$ -Einheit an das Siliciumatom der $Co_3(CO)_9$ -Cluster entsteht.

4 reagiert mit Essigsäure nicht wie gewünscht unter Fe-Si-Spaltung zu einem Silyliden-tricobalt-Cluster mit Si-gebundener Acetatgruppe. Bevorzugt ist das Herauslösen des $Cp(CO)_2FeSi$ -Fragments unter Bildung des Tris(acetato)silyl-Eisenkomplexes (**5**), einem beigen, in Benzol gut löslichen Feststoff. Die abgetrennte $Co_3(CO)_9$ -Dreiecksfläche wird als $Co_4(CO)_{12}$ isoliert.



III. Spektroskopische Charakterisierung der Silicium-verbrückten Mehrkernkomplexe 1–4

1. 1H -NMR- und IR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen **1** bis **4** können eindeutig zugeordnet werden. Aus der Aufspaltung der Cyclopentadienylprotonen von **3b** leitet sich eine *trans*-Anordnung von Me_3P - und $(CO)_7Co_2SiMe$ -Ligand bzw. der beiden Carbonylgruppen am tetragonal-pyramidal konfigurierten Wolframatom ab. Das ^{31}P -Spektrum von **2** bzw. **3b** zeigt die Resonanz des Ligandphosphors bei +14,58 bzw. –13,5 ppm (sie ist bei **3b** von Satelliten flankiert, die aus einer Wechselwirkung des Phosphorkerns mit dem ^{183}W -Isotop resultieren) mit der für koordiniertes Me_3P charakteristischen Metallabhängigkeit.

Anhaltspunkte über die gegenseitige elektronische Beeinflussung von Eisen- und Cobalt-Gruppierung über das Siliciumatom hinweg ergeben sich aus dem

Tab. I. νCO - und ^{29}Si -NMR-Werte von **1–4** und verwandter Silicium-Metall-Verbindungen.

Verbindung	νCO -Daten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ (M = Fe, W)	Cobaltcarbonyl-Fragment	$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR $\delta^{29}\text{Si}$
1^a	2031 1989	$\text{Co}(\text{CO})_4$ 2097, 2041 2015, 2000	101,3 ^e
2^a	2009 1973	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ 2033, 1961, 1946	112,9 ^e
3a^a	2013 1951	$\text{Co}_2(\text{CO})_7$ 2081, 2061, 2051 2026, 1867	83,2 ^e
3b^b	1909 1837	2074, 2025, 2000 1988, 1842	
4^c	2036 1987	$\text{Co}_3(\text{CO})_9$ 2083, 2036, 2028 2010, 1999	247,8 ^e
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_3^{\text{a}}$ [26, 9]	2039 1995		
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiClMe}_2^{\text{a}}$ [27, 8]	2018, 2000 1962, 1947		
$(\text{CO})_4\text{Co-SiCl}_3^{\text{a}}$ [19, 28]		$\text{Co}(\text{CO})_4$ 2120, 2070 2044, 2030	
$(\text{CO})_3(\text{Et}_3\text{P})\text{Co-SiEt}_3^{\text{d}}$ [20]		$\text{Co}(\text{CO})_3\text{PEt}_3$ 2020, 1952	
$\text{MeSi-Co}_3(\text{CO})_9^{\text{c}}$ [24]		$\text{Co}_3(\text{CO})_9$ 2104, 2059, 2038 2028, 1999	

^a In Hexan; ^b in Benzol; ^c in Pentan; ^d in Hexadecan; ^e in Benzol. Gemessen relativ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ mit $\delta = 6,9$ und umgerechnet relativ TMS.

Vergleich der νCO -Werte von **1–4** mit denen ein-kerniger Silyl-Komplex $\text{L}_n\text{M-SiR}_3$ (vgl. Tab. I). Er ermöglicht außerdem eine eindeutige Zuordnung der νCO -Banden zu den am Eisen bzw. Cobalt gebundenen CO-Liganden. Für die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit findet sich stets eine νCO_s - und eine νCO_{as} -Absorption, ebenso für die $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{W}$ -Gruppierung. Für letztere bestätigt das Intensitätsverhältnis $\text{I}\nu\text{CO}_s : \text{I}\nu\text{CO}_{as} < 1$, die bereits ^1H -NMR-spektroskopisch abgeleitete *trans*-Anordnung der CO-Gruppen [18]. Die vier νCO -Banden der $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Einheit von **1** (Rasse $\text{A}_1^{(\text{e})}$, $\text{A}_1^{(\text{a})}$, $\text{E}^{(\text{e})}$, $\text{E}^{(\text{e})}$) sprechen eindeutig für eine axiale Stellung des Eisensilyl-Liganden am zentralen Cobalt-Atom. Sie sind aufgrund des hohen Donorvermögens des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Substituenten gegenüber $(\text{CO})_4\text{Co-SiCl}_3$ um *ca.* 25 cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen verschoben [19]. Die Aufhebung der Entartung der E-Bande ist außerdem typisch für die Fixierung räumlich anspruchsvoller oder unsymmetrischer Silyl-Einheiten am Cobalt [19, 20].

Die $(\text{CO})_3\text{Co}$ -Einheit von **2** ergibt zwei νCO -Absorptionen (Rasse $\text{A}_1 + \text{E}$), die bei nahezu den

gleichen Wellenzahlen erscheinen wie in *trans*- $\text{Et}_3\text{P}(\text{CO})_3\text{Co-SiEt}_3$ [20]. Dies bedeutet, daß a) Phosphor- und Siliciumligand axial am trigonal-bipyramidal konfigurierten Cobalt fixiert sind, b) die elektronische Wirkung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiCl}_2$ - und Et_3Si -Einheit sich in etwa einander entsprechen. Der für den Ersatz von CO gegen einen Phosphor-donator erwartete erhöhte Elektronen-Transfer vom Cobalt zum Silicium dokumentiert sich in einer Abnahme des Frequenzwertes der νCO -Werte der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppierung gegenüber **1** um 20 cm^{-1} .

Für die CO-Einheiten der Heptacarbonyldicobalt-Gruppierung von **3a, b** wird das typische Sechsbandenmuster im Carbonyl-Valenzschwingungsbereich gefunden, mit der Absorption der verbrückenden CO-Einheit bei 1868 cm^{-1} [21]. Von den für **4** beobachteten sechs νCO -Banden können fünf durch Vergleich mit C-analogen Vertretern [22, 23] und $\text{MeSiCo}_3(\text{CO})_9$ eindeutig der $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Einheit zugeordnet werden [24], d.h. die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit zeigt keinen, die Symmetrie des Clusters von C_{3v} auf C_s erniedrigenden Asymmetrieeffekt. In diesem

Fall sollten 9 ν CO-Banden auftreten [25]. Für die Verschiebung aller Banden um *ca.* 15 Wellenzahlen gegenüber der Methylsilandiyl-Spezies zeichnet der stark elektronenliefernde $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Ligand verantwortlich. Die Absorption bei 1987 cm^{-1} kann aufgrund ihrer Lage und Intensität nur von der Gegentaktschwingung der beiden Carbonylgruppen am Eisen herrühren (Rasse A''); die A'-Bande ist von den Absorptionen der terminalen Carbonyl-Gruppen an den Cobaltatomen überlagert. Ihr Wert kann durch Vergleich zu *ca.* 2036 cm^{-1} abgeschätzt werden.

Aus den relativ hohen ν CO-Werten der CO-Liganden am Eisen – sie sind identisch mit denen von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_3$! – leitet sich für den speziellen Silicium-Liganden „ $\text{SiCo}_3(\text{CO})_9$ “ überraschenderweise dasselbe Akzeptorvermögen ab, wie für die Cl_3Si -Gruppierung.

2. ^{29}Si -NMR-Spektren

Die ^{29}Si -Daten verdienen besondere Beachtung, weil sie einerseits in einem Verschiebungsbereich liegen, der in zwei kürzlich erschienenen Übersichten [29, 30] noch unberücksichtigt ist, andererseits erlauben sie Rückschlüsse von $\delta(^{29}\text{Si})$ auf typische Struktureinheiten.

Die ersten, etwa gleichzeitig durchgeführten NMR-Untersuchungen von Silicium, das direkt an Übergangsmetalle gebunden ist [9, 31, 32], zeigen keine ungewöhnlichen $\delta(^{29}\text{Si})$ für Moleküle vom Typ A. Für den Typ B hatten wir jedoch Verschiebungen gefunden, die 100 ppm weit überschreiten [9].

Inzwischen konnte das an einem weiteren Beispiel bestätigt werden [33]. Zum Typ B zählen auch die Verbindungen **1** und **2** dieser Arbeit. Darüber hinaus haben wir mit **4** erstmals das extrem verschobene

^{29}Si -Signal einer Verbindung vom Typ C erhalten (vgl. Tab. I).

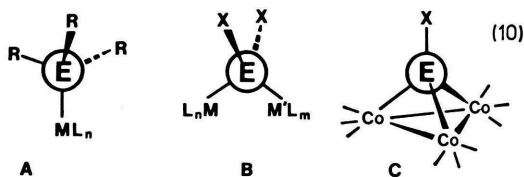
Bei Vergleich von A, B und C zeichnet sich ab, daß die ^{29}Si -Spektroskopie zwischen Übergangsmetall-Silyl-, $-\mu^2$ -silyliden- und $-\mu^3$ -silylidin-Verbindungen unterscheiden kann, ähnlich wie das die ^{13}C -Spektroskopie bei kohlenstoffanalogen Molekülen vermag. Die Gegenüberstellung der ^{29}Si - und ^{13}C -Verschiebungsbereiche zeigt eine große Ähnlichkeit. Offenbar überschneiden sich jedoch die Bereiche bei ^{29}Si stärker als bei ^{13}C , was grundsätzlich zu erwarten ist. Bei der Unterscheidung von Typ B und C ist daher Vorsicht geboten, wenn die Substituenten sehr verschieden sind. Z. B. gehört **3a** zum Typ C; der formale Ersatz einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit des Clusters durch eine Methylgruppe, der beim Gang von **4** zu **3a** eintritt, bringt eine starke Hochfeldverschiebung mit sich. Der umgekehrte Effekt scheint sich beim entsprechenden Gang **3a** zu **1** bzw. **2** einzustellen. Wir messen auch den unterschiedlichen Metallorganylresten einen großen Einfluß zu, weswegen für eine eingehende Diskussion weitere Daten abgewartet werden müssen.

3. Massenspektren

In den Massenspektren von **3a** und **4** findet sich der Mol-Peak mit geringer Intensität; bei **1** und **2** ist $[\text{M-CO}]^+$, bei **3b** $[\text{M-4CO}]^+$ der Peak höchster Masse. In allen Fällen wird die sukzessive Abspaltung sämtlicher CO-Gruppen beobachtet, der sich bevorzugt die Spaltung der Co-Si-Bindung in **1**, bzw. Fe-Si-Einheit in **2** anschließt. Die Einführung des PMe_3 -Liganden zieht danach eine Umkehrung der für **1** gültigen Abstufung der M-Si-Bindungsstärken $\text{Fe-Si} > \text{Co-Si}$ nach sich. Weder in **1** noch in **2** wird eine Spaltung der Si-Cl-Bindung beobachtet, sondern Eliminierung der gesamten SiCl_2 -Brücke. Im Gegensatz dazu bleibt in **3a** und **4** die zentrale Clustereinheit CpFeSiMeCo_2^+ , bzw. CpFeSiCo_3^+ bis zu niederen Massenzahlen intakt. Der weitere Abbau führt zu CpFeSiCo_2^+ und FeSiCo_2^+ , bzw. CpSiCo_3^+ und Co_3^+ . Bei **3b** wird bereits im Ion $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_2\text{WSiCo}_2^+$ der Heterometall-Dreiring geöffnet.

IV. Schlußbemerkung

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, eignet sich der $\text{H/Co}(\text{CO})_4$ -Austausch mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ an $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -substituierten Siliciumwasserstoff-Verbindungen



zum Aufbau mehrfach metallierter Silane. Überraschenderweise stellt sich die Monometallierung am kritischsten dar und verlangt den Einsatz von Eisen-Silanen mit besonders stabiler Fe-Si-Bindung. Die Einführung von zwei oder drei $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Einheiten ist stets mit der Ausbildung einer Clusteranordnung gekoppelt. Für alle Vertreter wird eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Brönstedt- und Lewis-Säuren festgestellt. Sie ist beim Eisen-Silylidintricobalt-Cluster **4** besonders ausgeprägt und läßt vermuten, daß die SiCo_3 -Cluster keine ähnlich reichhaltige Chemie besitzen wie das zumeist säurestabile C-analoge System $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ [38], von dem aber bisher noch kein Vertreter mit $\text{R} = \text{ML}_n$ bekannt ist. Für den extrem leichten Abbau des Si-verbrückten Clusters dürften der größere Atomradius des Siliciumatoms (a) und seine höhere Reaktivität gegenüber Nucleophilen (b) verantwortlich sein.

a) Bedingt eine geringere Abschirmung des Siliciumatoms durch die Carbonylgruppen der Cobaltatome [38] und damit eine leichte Angreifbarkeit des Siliciums, b) seine sofortige Reaktion mit dem infolge Metallprotonierung gebildeten Säure-Anion.

Experimenteller Teil

Die Durchführung der Reaktionen erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff. Die eingesetzten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. – ^1H -NMR-Spektren: Varian T 60. – $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Bruker CXP 200. – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: Bruker WH 90 bei 36,444 MHz (Fourier-Transform). – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin Elmer, Modell 283. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare). – Ausgangsmaterialien: Die Siliciumkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ [8], $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMeH}_2$ [13] sowie $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{W-SiMeH}_2$ [14] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

1. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Molverhältnis 1:1/2:1

Zu einer Lösung von 689 mg (2,92 mmol)/689 mg (2,92 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ in 2 ml Benzol werden im Verlaufe von 15 min 898 mg (2,92 mmol)/499 mg (1,46 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 15 ml Benzol getropft. Es wird 1 d unter Lichtausschluß gerührt, danach Unlösliches abgetrennt und das Solvens zusammen mit gebildetem $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [39] und $\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ [40] abgezogen (IR-, ^1H -NMR-Vergleich mit authent. Präparaten). Der dunkelbraune

Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen und aus dem Extrakt bei -78°C $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [503 mg (56%)/264 mg (53%)] ausgefroren. Der verbleibende Rückstand enthält 255 mg (37%)/165 mg (24%) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$, das beim 2:1-Ansatz mit unumgesetztem $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{H}$ verunreinigt ist.

2. μ^2 -Dichlorsilandiyl-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]tetracarbonylcobalt (**1**)

Eine Lösung von 426 mg (1,54 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiHCl}_2$ in 30 ml Benzol wird mit 527 mg (1,54 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ versetzt. Nach 1 d Rühren wird Unlösliches abgefrittet, das Solvens i. Vak. abgezogen und der feste Rückstand in 8 ml Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen auf -78°C kristallisiert **1** aus, das aus 6 ml Pentan/Methylcyclohexan (3:1) umkristallisiert wird.

Hellbraune Kristalle, Schmp. $88-89^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 427 mg (62%).

^1H -NMR (Benzol): $\delta = 4,23$ (s, 5H, C_5H_5). – IR (Cyclohexan): $\nu_{\text{CO}}[\text{Co}(\text{CO})_4] = 2097$ (m), 2041 (s), 2015 (s), 2000 (s); $\nu_{\text{CO}}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}] = 2031$ (vs), 1989 (m). – MS bez. auf ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{56}Fe (70 eV, 25°C): $m/e = 418$ [2% (M-CO^+)], 390 [7% (M-2CO^+)], 362 [14% (M-3CO^+)], 334 [5% (M-4CO^+)], 306 [16% (M-5CO^+)], 278 [4% (M-6CO^+)], 121 [25% CpFe^+], 93 [100% CpSi^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{CoFeSiO}_6$ (446,39)

Ber. C 29,56 H 1,13 Cl 15,88,

Gef. C 29,40 H 1,32 Cl 15,24.

3. Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiCl}_2\text{-Co}(\text{CO})_4$ mit AgBF_4

451 mg (1,01 mmol) in 20 ml Benzol gelöstes **1** werden unter intensivem Rühren bei 50°C portionsweise mit 395 mg AgBF_4 (2,02 mmol) versetzt. Entstehendes BF_3 wird in einem raschen Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Nach 12-stdg. Rühren wird das ausgefallene AgCl abgefrittet, das Filtrat bis zur Trockene eingedampft und aus dem Rückstand hellgelbes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-SiF}_3$ [11] durch Extraktion mit Pentan isoliert, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wird (Schmp., IR, ^1H -NMR). Ausb. 180 mg (68%).

4. μ^2 -Dichlorsilandiyl-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]tricarbonyl-(trimethylphosphan)cobalt (**2**)

228 mg (0,51 mmol) **1** werden in 2,5 ml Benzol gelöst und mit 38 mg (0,51 mmol) PMe_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 h intensiv gerührt, wobei sich die Lösung trübt, und dann kristallines **2** ausfällt. Es wird abfiltriert, mehrfach mit kleinen Mengen Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Hellgrüne Kristalle, Schmp. $110-115^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 219 mg (87%).

^1H -NMR (Benzol): $\delta = 4,60$ (s, 5H, C_5H_5), 1,00 (d, $^2J_{\text{HCP}} = 10$ Hz, 9H, CH_3P). – $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR bei

—45 °C (CD₃CN, rel. H₃PO₄ ext.): δ = +14,58. — IR (Benzol): ν CO[Co(CO)₃PMe₃] = 2033 (s), 1961 (sh), 1946 (m); ν CO[Fe(CO)₂Cp] = 2009 (s), 1973 (m). MS bez. auf ²⁸Si, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe (70 eV, 25 °C): m/e = 466 [9% (M–CO)⁺], 438 [19% (M–2CO)⁺], 410 [36% (M–3CO)⁺], 382 [25% (M–4CO)⁺], 354 [80% (M–5CO)⁺], 228 [100% CpSiCoPMe₃⁺], 135 [61% CoPMe₃⁺], 121 [30% CpFe⁺], 93 [82% CpSi⁺].

C₁₃H₁₄Cl₂CoFeSiO₅P (494,92)

Ber. C 31,61 H 2,85 Cl 14,33,
Gef. C 31,73 H 3,12 Cl 13,87.

5. μ^2 -[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]-methylsilandiyl-(μ^2 -carbonyl)-bis[(tricarbonyl)-dicobalt](Co–Co) (**3a**)

500 mg (2,25 mmol) Cp(CO)₂Fe–SiMeH₂ werden zusammen mit 1,56 g (4,5 mmol) Co₂(CO)₈ 1 d in 20 ml Benzol gerührt. Nach Abfritten unlöslicher Reaktionsprodukte und Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelbraune Rückstand in 8 ml Pentan gelöst. Ausfrieren bei –78 °C liefert kristallines **3a**, das aus 3 ml Pentan/Methyleyclohexan (4:1) umkristallisiert wird.

Tief dunkelrote Kristalle, Schmp. 62 °C, Ausb. 737 mg (58%).

¹H-NMR (Benzol): δ = 4,20 (s, 5H, C₅H₅), 1,50 (s, 3H, H₃C). — IR (Cyclohexan): ν CO[Co₂(CO)₇] = 2081 (m), 2061 (s), 2051 (vs), 2026 (vs), 1867 (m); ν CO[Fe(CO)₂Cp] = 2013 (m), 1951 (m). — MS bez. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe (70 eV, 25 °C): m/e = 534 [2% M⁺], 506 [4% (M–CO)⁺], 478 [20% (M–2CO)⁺], 450 [28% (M–3CO)⁺], 422 [29% (M–4CO)⁺], 394 [37% (M–5CO)⁺], 366 [50% (M–6CO)⁺], 338 [53% (M–7CO)⁺], 310 [49% (M–8CO)⁺], 287 [100% (M–9CO)⁺], 121 [78% CpFe⁺].

C₁₅H₈Co₂FeSiO₉ (534,09)

Ber. C 33,74 H 1,51,
Gef. C 32,82 H 2,11.

6. μ^2 -[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-trimethylphosphanwolframio]methylsilandiyl-(μ^2 -carbonyl)-bis[(tricarbonyl)dicobalt](Co–Co) (**3b**)

Analog zu 5. werden aus 414 mg (0,97 mmol) Cp(CO)₂PMe₃W–SiMeH₂ und 664 mg (1,94 mmol) Co₂(CO)₈ in 20 ml Benzol, 248 mg (49%) ockerfarbenes **3b** vom Schmp. 113 °C (Zers.) gewonnen.

¹H-NMR (Benzol): δ = 5,04 (d, ³J_{HCP} = 1,4 Hz, 5H, C₅H₅), 1,00 (d, ²J_{HCP} = 9,6 Hz, 9H, CH₃P), 2,25 (s, 3H, H₃CSi). — ³¹P-{¹H}-NMR (C₆D₆, rel. H₃PO₄ ext.): δ = –13,15 (¹J³¹P¹⁸³W = 253 Hz). — IR (Benzol): ν CO[Co₂(CO)₇] = 2074 (s), 2025 (vs), 2000 (vs), 1988 (vs), 1842 (m); ν CO[W(CO)₂PMe₃Cp] = 1909 (m), 1837 (vs). — MS bez. auf ²⁸Si, ¹⁸⁴W (70 eV, 70 °C): m/e = 626 [2% (M–4CO)⁺], 598 [3% (M–6CO)⁺], 570 [5% (M–7CO)⁺], 540 [10% Cp(CO)₃PMe₂WSiCo₂⁺], 540 [10% Cp(CO)₃PMe₂WSiCo₂⁺], 512 [5% Cp(CO)₂PMe₂WSiCo₂⁺],

484 [4% Cp(CO)PMe₂WSiCo₂⁺], 425 [1% Cp(CO)PMe₂WSiCo⁺], 410 [7% Cp(CO)PMeWSiCo⁺], 382 [8% CpPMeWSiCo⁺], 323 [15% CpPMeWSi⁺], 292 [5% CpWSiMe⁺], 277 [8% CpWSi⁺], 249 [23% CpW⁺], 124 [32% CpCo⁺], 61 [100% PMe₂⁺].

C₁₈H₁₇Co₂PO₉SiW (738,10)

Ber. C 29,29 H 2,32,
Gef. C 28,21 H 2,63.

7. Umsetzung von **3a** mit H₂O

Eine Lösung von 155 mg (0,29 mmol) **3a** in 10 ml Et₂O wird bei 25 °C mit 10,4 mg (57,7 mmol) H₂O versetzt. Es tritt Gasentwicklung ein, gleichzeitig fällt ein gelblich grauer, in sämtlichen organischen Solventien unlöslicher Feststoff unbekannter Zusammensetzung aus, der nach 10 min abgetrennt wird. Anschließend werden aus der Lösung nach Abziehen des Solvens 37 mg (50%) farbloses Cp(CO)₂Fe–SiMe(OH)₂ erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authentischem Material (IR, NMR) [15].

8. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)silyleisen(II)

Eine Lösung von 919 mg (3,32 mmol) Cp(CO)₂FeSiHCl₂ in 10 ml Et₂O wird bei –78 °C zu einer Suspension von 252 mg (6,64 mmol) LiAlH₄ in 15 ml Et₂O getropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 4 h auf Raumtemp. gebracht. Nach Abtrennen der unlöslichen Reaktionsbestandteile wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit 8 ml Pentan extrahiert. Das nach Abziehen des Pentan verbleibende Cp(CO)₂FeSiH₃ [17] wird durch Sublimation bei 55–60 °C (10^{–2} Torr) gereinigt.

Gelbe Kristalle, Schmp. 20 °C. Ausb. 415 mg (60%).

9. μ^3 -[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio-silylidin]cyclo-tris[tricarbonylcobalt](3Co–Co) (**4**)

201 mg (0,97 mmol) Cp(CO)₂FeSiH₃ werden mit 499 mg (1,46 mmol) Co₂(CO)₈ 1 d in Benzol gerührt (CO-Entwicklung!). Die Lösung nimmt schon nach wenigen Minuten eine tiefviolette Farbe an. Nach 3 d Stehen bei 25 °C wird ausgefallenes **4** abgefrittet, i. Vak. getrocknet und durch Tieftemperaturkristallisation (Pentan, –78 °C) gereinigt.

Violettes Kristallpulver, Schmp. 110 °C (Zers.). Ausb. 381 mg (62%).

¹H-NMR (Benzol): δ = 4,34 (s, 5H, C₅H₅). — IR (Pentan): ν CO[Co₃(CO)₉] = 2083 (m), 2036 (vs), 2028 (vs), 2010 (m), 1999 (w). — MS bzw. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe (70 eV, 30 °C): m/e = 634 [1% M⁺], 606 [5% (M–CO)⁺], 578 [3% (M–2CO)⁺], 550 [2% (M–3CO)⁺], 522 [6% (M–4CO)⁺], 494 [9% (M–5CO)⁺], 466 [13% (M–6CO)⁺], 438 [5% (M–7CO)⁺], 410 [12% (M–8CO)⁺], 382 [8% (M–9CO)⁺], 354 [9% (M–10CO)⁺], 326 [30% (M–11CO)⁺], 292 [17% (M–12CO)⁺].

CpFeSiCo(CO)₃⁺, 270 [59% CpSiCo₃⁺], 264 [17% CpFeSiCo(CO)₂⁺], 236 [26% CpFeSiCo(CO)⁺], 205 [9% SiCo₃⁺], 186 [11% CpFeCo⁺], 177 [24% Co₃⁺], 152 [29% CpSiCo⁺], 124 [100% CpCo⁺], 121 [36% CpFe⁺].

C₁₆H₅Co₃FeSiO₁₁ (633,94)

Ber. C 30,31 H 0,79 Co 27,89 Fe 8,81,
Gef. C 29,45 H 1,23 Co 27,40 Fe 8,11.

10. Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)-
(trisacetatosilyl)eisen(II) (5)

Zu 323 mg (0,5 mmol) 4, gelöst in 20 ml Benzol, werden 300 mg (5 mmol) Essigsäure in 10 ml Benzol getropft. Die violette Reaktionslösung verfärbt sich dabei allmählich nach braun. Nach 10 h Rühren wird unlösliches Co₄(CO)₁₂ abfiltriert [137 mg (64%)], das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der dunkle Rückstand einmal mit 2 ml Pentan und dreimal mit je 2 ml Cyclohexan gewaschen.

Hellbeiges Pulver, Schmp. 89 °C (Zers.). Ausb. 72 mg (37%).

¹H-NMR (Benzol): δ = 4,46 (s, 5H, C₅H₅), 1,89 (s, 9H, CH₃). – IR (Benzol): νCO = 2027 (vs), 1977 (vs); νC(O) = 1727 (s). – MS bez. auf ²⁸Si, ⁵⁶Fe (70 eV, 25 °C): *m/e* = 354 [3% (M–CO)⁺], 326 [86% (M–2CO)⁺], 283 [100% CpFeSiC₅H₅O₅⁺], 241 [85% CpFeSiC₂H₄O₄⁺], 199 [53% CpFeSiH₂O₃⁺], 121 [65% CpFe⁺], 56 [10% Fe⁺], 43 [34% SiCH₃⁺].

C₁₃H₁₄FeO₈Si (382,25)

Ber. C 40,85 H 3,69,
Gef. C 39,95 H 3,36.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Höchst AG, Werk Knapsack, der Fa. Bayer AG, Leverkusen und der BASF, Aktiengesellschaft, Ludwigshafen. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen, den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

- [1] XIII. Mitteil.: W. Malisch und W. Ries, *Angew. Chem.* **90**, 140 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 120 (1978).
- [2] T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- [3] G. Schmid und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **137**, 367 (1977).
- [4] Diplomarbeit H.-U. Wekel, Universität Würzburg 1980.
- [5] J. F. Harrod und A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1133 (1965).
- [6] G. Urry und K. M. Abraham, *Inorg. Chem.* **12**, 2850 (1973).
- [7] Über die Bildung von Cp(CO)₃M–SiMeCo₂(CO)₇ (M = Mo, W) nach dem hier vorgestellten Reaktionsmechanismus wurde kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung berichtet: H. Vahrenkamp, D. Steiert und P. Gusbeth, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 19 (1981).
- [8] W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 979 (1974).
- [9] W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2835 (1974).
- [10] W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.* **112**, 1304 (1979).
- [11] W. Malisch, *Chem. Ber.* **107**, 3835 (1974).
- [12] W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **82**, 185 (1974).
- [13] W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.* **108**, 2554 (1975).
- [14] W. Malisch, K. Fiederling und I. Grob, *Publ. in Vorbereitung*.
- [15] W. Malisch und W. Ries, unveröffentl. Ergebnisse.
- [16] E. Amberger, E. Mühlfelder und W. J. Stern, *J. Organomet. Chem.* **17**, P 5 (1969).
- [17] M. Höfler, J. Scheuren und D. Spilker, *J. Organomet. Chem.* **102**, 205 (1975).
- [18] W. Beck, I. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- [19] A. P. Hagen und A. G. McDiarmid, *Inorg. Chem.* **6**, 686 (1967).
- [20] O. Kahn und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **10**, 137 (1967).
- [21] R. Ball, M. J. Bennett, E. M. Brooks, W. A. G. Graham, J. K. Hayano und S. M. Illingworth, *Chem. Commun.* **1970**, 592.
- [22] G. Bor, L. Markó und B. Markó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **27**, 395 (1961).
- [23] G. Bor, *Proceedings of the Inorg. Chim. Acta Symposium on Metal Carbonyls, Venice 1969*, S. 56, zitiert in G. Palyi, F. Piacenti und L. Markó, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **4**, 109 (1970).
- [24] H. J. Hausten und K. E. Schwarzthans, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1719 (1976).
- [25] G. Palyi und G. Varadi, *J. Organomet. Chem.* **86**, 119 (1975).
- [26] W. Jetz und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10**, 1159 (1971).
- [27] R. B. King, K. H. Panell, C. R. Bennett und H. Ishaq, *J. Organomet. Chem.* **19**, 327 (1969).
- [28] A. J. Chalk und J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1640 (1967).
- [29] E. A. Williams und J. D. Cargioli, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **9**, 221 (1979).
- [30] W. Ries und W. Malisch unveröffentl. Vgl. auch H. Marsmann in *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. **17**, S. 206, 226. Editors: P. Diehl, H. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
- [31] a) S. Li, D. L. Johnson, J. A. Gladysz und K. L. Servis, *J. Organomet. Chem.* **166**, 317 (1979); b) F. H. Köhler, H. Hollfelder und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **168**, 53 (1979).
- [32] W. Malisch und W. Ries, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [33] A. L. Bikovetz, O. V. Kuzmin, V. M. Vdovin und A. M. Krapivin, *J. Organomet. Chem.* **194**, C 33 (1980).

- [34] O. V. Kuzmin, A. L. Bikovetz, V. M. Vdovin und A. M. Krapivin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1979**, 2815.
- [35] B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 135 (1974).
- [36] a) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib und L. E. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354;
b) W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **97**, 245 (1975);
c) A. B. Antonov, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. L. Lokshin und N. S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.* **137**, 55 (1977);
d) E. O. Fischer, L. T. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch.* **32b**, 648 (1977);
e) M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. Abdul Malik und G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4129 (1979).
- [37] D. Seyferth, C. S. Eschbach und M. O. Nestle, *J. Organomet. Chem.* **97**, C 11 (1975).
- [38] D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 97 (1976).
- [39] J. W. Cable, R. S. Nyholm und R. K. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3373 (1954).
- [40] M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **14b**, 738 (1959).