

Silyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs. Synthese, Reaktivität und Struktur

Stefan H.A. Petri, Beate Neumann, Hans-Georg Stämmler, Peter Jutzi *

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany

Eingegangen 14 Juli 1997; hergesehen 8 Augustus 1997

Abstract

The photochemical reaction of Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Mo}$, **1**; W , **2**) with several hydridosilanes HSiR_3 produces the corresponding silyl hydride complexes $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}$: $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$, **3**; SiCl_3 , **4**; $\text{Si}(\text{OEt})_3$, **5**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$, **6**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$, **7**; $\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$, **8**; $\text{SiH}_2[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$, **9**; $\text{M} = \text{W}$: $\text{SiR}_3 = \text{SiCl}_3$, **10**) by a reductive elimination/oxidative addition process. Analogous photolysis of **1** in the presence of $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiHCl}$ or $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiH}_2$ does not yield the corresponding complexes $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$; $\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$). Treatment of **4** and **6**, respectively, with LiAlH_4 leads to the hydridosilyl complex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ **11**. Compounds **6–8** and **11** are expected to be single-source precursors for generation of molybdenum silicides. The hydride complexes **4**, **5**, and **6** are readily converted to the chloro compounds $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{SiR}_3)$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiCl}_3$, **12**; $\text{Si}(\text{OEt})_3$, **13**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$, **14**). The reaction of **11** with CCl_4 yields complex **12** under exchange of each non-C-bound hydrogen atom. Spectroscopic data of the metallosilanes are discussed and compared with the ones of the parent silanes. An intramolecular N-donor coordination of the functionalized aryl substituent is indicated for **9** by means of ^{29}Si NMR spectroscopy. **6** undergoes fast sigmatropic rearrangements within the $\text{Si}-(\text{C}_5\text{Me}_5)$ fragment as proved by a variable temperature ^1H NMR investigation. The structures of **6**, **7**, **8**, and **12** have been determined by single-crystal X-ray diffraction. Bonding parameters of these typical bent-sandwich complexes are discussed taking account of electronic and steric influences.

Zusammenfassung

Die photochemische Reaktion von Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Mo}$, **1**; W , **2**) mit verschiedenen Hydridosilanen HSiR_3 liefert über den Weg der reduktiven Eliminierung/oxidativen Addition die entsprechenden Silylhydridokomplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}$: $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$, **3**; SiCl_3 , **4**; $\text{Si}(\text{OEt})_3$, **5**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$, **6**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$, **7**; $\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$, **8**; $\text{SiH}_2[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$, **9**; $\text{M} = \text{W}$: $\text{SiR}_3 = \text{SiCl}_3$, **10**). Die analoge Photolyse von **1** in Gegenwart von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiHCl}$ oder $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SiH}_2$ führt nicht zu den entsprechenden Komplexen $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$; $\text{SiH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$). Die Umsetzung von **4** und von **6** mit LiAlH_4 liefert den Hydridosilylkomplex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ **11**. Die Verbindungen **6–8** und **11** kommen als single-source-precursor zur Darstellung von Molybdänsiliciden in Frage. Die Hydridokomplexe **4**, **5** und **6** lassen sich leicht in die Chlorverbindungen $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{SiR}_3)$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiCl}_3$, **12**; $\text{Si}(\text{OEt})_3$, **13**; $\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)$, **14**) überführen. Komplex **12** entsteht aus **11** und CCl_4 unter Austausch aller nicht C-gebundenen Wasserstoffatome. Spektroskopische Daten der Metallosilane werden diskutiert und mit denen der entsprechenden Stammsilane verglichen. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie legt für **9** eine intramolekulare N-Donorkoordination des funktionalisierten Arylsubstituenten nahe. **6** unterliegt der schnellen sigmatropen Umlagerung innerhalb des $\text{Si}-(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -fragments, wie durch die temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchung belegt wird. Die Molekülstrukturen von **6**, **7**, **8** und **12** konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Bindungsparameter dieser typischen bent-sandwich Komplexe werden unter Berücksichtigung elektronischer und sterischer Einflüsse diskutiert.

© 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Molybdenum; Tungsten; Silyl; X-ray diffraction; Single-source precursor

* Corresponding author.

1. Einleitung

Übergangsmetallsilylkomplexe sind als potentielle single-source-precursor zur Darstellung von Metallsiliciden von Interesse [1–7]. Je nach Anwendungsgebiet und Eigenschaften der Quellmaterialien lassen sich unterschiedliche Methoden, wie beispielsweise MOCVD, MOMBE und Festkörperpyrolyse zur Darstellung der Silicide einsetzen. Als aussichtsreiche Verbindungsklasse zur Erzeugung von Molybdän- und Wolframsiliciden erscheinen uns Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{M}=\text{Mo}$, W). Der übergangsmetallgebundene Cyclopentadienylrest hat sich bei zahlreichen Gasphasenabscheidungen als geeignete Abgangsgruppe erwiesen [8–16]. Als Substituenten R am Siliciumatom kommen idealerweise Wasserstoff [6,7] oder organische Reste mit guten Fluchtgruppeneigenschaften wie beispielsweise Cp^* ($\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$) [17] oder ^tCp ($^t\text{Cp}=\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) [18] in Frage.

Die Synthese literaturbekannter Komplexe des genannten Typs erfolgt in der Mehrzahl der Fälle über den Weg der reduktiven Eliminierung und anschließender oxidativen Addition ausgehend von Metallocendihydriden Cp_2MH_2 ($\text{M}=\text{Mo}$, **1**; W , **2**) und verschiedenen Hydridosilanen HSiR_3 [19–21]. Die Alkalisalzeliminierung bietet einen weiteren Zugang; so wurden die Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})$ durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{Li}]_4$ mit $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ dargestellt [22], und $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ wurde bei der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Cl}$ mit $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ erhalten [23]. Des weiteren läßt sich $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{SiCl}_3)$ (**10**) durch Umsetzung von Cp_2WH_2 mit HSiCl_3 unter Druck darstellen [24], und bei der Hydrierung von $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2)$ bildet sich $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{SiMe}_3)$ [25].

Wir berichten in diesem Beitrag über die Synthese neuer Silylhydridokomplexe des Molybdäns und Wolframs über den Weg der reduktiven Eliminierung/oxidativen Addition. Charakteristische Eigenschaften und Reaktionen dieser Verbindungen werden vorgestellt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthesen

Die reduktive Eliminierung von Wasserstoff aus den Metallocendihydriden Cp_2MH_2 (**1** und **2**) durch UV-Strahlung von benzolischen Lösungen führt zum elektronisch und koordinativ ungesättigten Metallocenfragment Cp_2M [26,27]. In Gegenwart verschiedener Hydridosilane beobachtet man die Insertion in die SiH-Bindung, wobei sich die entsprechenden Silylhydridokomplexe bilden (Schema 1).

Die neuen Molybdänverbindungen fallen nach ca.

14stündiger Bestrahlung als gelbe bis orange Feststoffe (**3–8**) bzw. als gelbes Öl (**9**) in akzeptablen Ausbeuten an. **9** wurde nicht analysenrein isoliert, konnte aber anhand der NMR-, IR- und MS-Spektren eindeutig charakterisiert werden.¹ Die Synthese des Wolfram-Komplexes **10** erscheint auf diesem Weg nicht sehr praktikabel: Aufgrund der schlechten Quantenausbeute bei der H_2 -Extrusion aus **2** im Vergleich zu **1** [26] beobachtet man auch nach zehntägiger Bestrahlung nur eine 40% ige Umsetzung. Dementsprechend erscheint der von Cardoso et al. [24] beschrittene Weg zu **10** vorteilhafter. Die Autoren erhalten **10** in isolierter Ausbeute von über 50%.

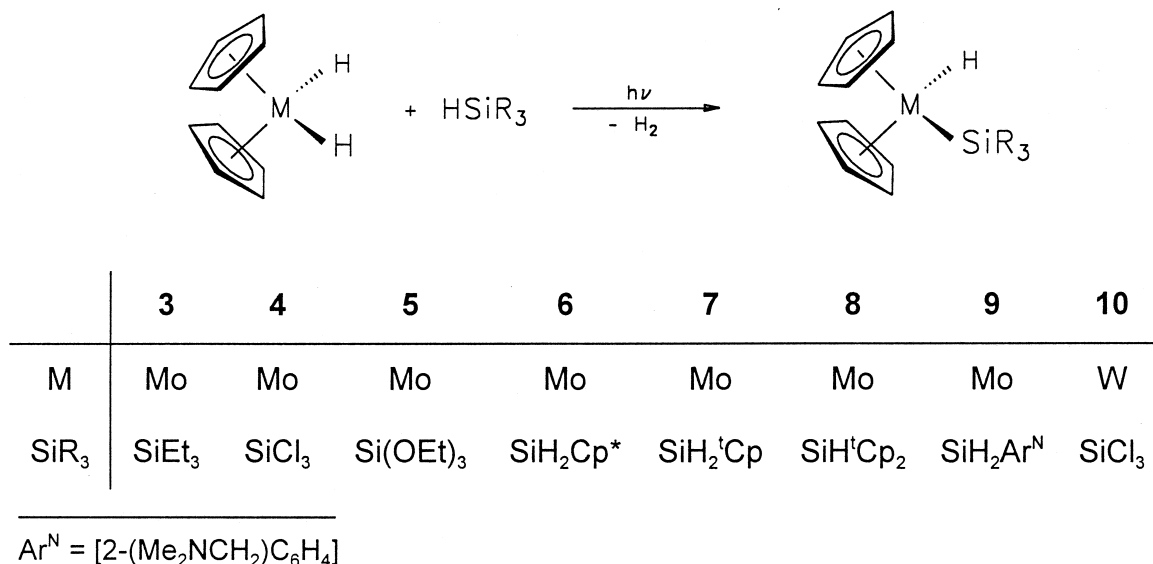
Bestrahlt man **1** in Gegenwart der zweifach pentamethylcyclopentadienylsubstituierten Silane $\text{Cp}_2^*\text{SiH}_2$ und $\text{Cp}_2^*\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$, so erhält man nicht die gewünschten Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}\text{Cp}_2^*)$ und $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiClCp}_2^*)$. Ein ^1H NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs zeigt neben Signalen der eingesetzten Cp^* -Silane nur die Signale, die man bei der Bestrahlung von **1** in Abwesenheit eines weiteren Reaktionspartners [28] erhält. Offensichtlich steht dem reaktiven Cp_2Mo als Reaktionspartner nur nicht umgesetztes Dihydrid **1** zur Verfügung, und es bilden sich entsprechende Einschubprodukte (Schema 2).

Dieses Verhalten wird auf eine starke sterische Abschirmung der SiH-Bindung in den zweifach Cp^* -substituierten Silanen zurückgeführt [29].² Die voluminösen Cp^* -Substituenten erlauben keine Annäherung des Metallatoms der Sandwich-Verbindung Molybdocen an die SiH-Funktion. Es zeigt sich, daß der zusätzliche sterische Anspruch zweier Methylgruppen ($^t\text{Cp}_2\text{SiH}_2$ vs. $\text{Cp}_2^*\text{SiH}_2$) ausreichend ist, um die Insertion des Molybdocens in die SiH-Bindung zu verhindern.

Die Darstellung von Übergangsmetallhydridosilylkomplexen des Typs $[\text{M}]-\text{SiH}_3$ durch Umsetzung der entsprechenden Halogenosilylkomplexe mit LiAlH_4 wurde erstmals 1975 beschrieben [32] und wird seit wenigen Jahren intensiv genutzt [33–35]. Ein Vorteil gegenüber der häufig verwendeten Methode der Metallierung ($\text{M}'[\text{M}] + \text{XSiH}_3$, $\text{M}' = \text{Alkalimetall}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) [36–43] und der inversen Metallierung ($[\text{M}]\text{X} + \text{M}'\text{SiH}_3$) [44] ist die leichtere Handhabbarkeit der Agenzien. Eine Limitierung liegt in der heterolytischen

¹ Den gleichen Befund beschreiben Harrod und Mitarbeiter für $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})$ (**9a**) [19]. Sowohl **9a** als auch **9** sind luftempfindlich und zersetzen sich bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre langsam zum Dihydrid **1** und zu nicht identifizierten Si-haltigen Spezies.

² Aufgrund der sterischen Abschirmung zeigen z.B. Cp^* -substituierte Chlorsilane eine reduzierte Reaktivität gegenüber Nukleophilen. So wird das luftstabile $\text{Cp}_2^*\text{SiCl}_2$ nicht von Wasser oder protischen Nukleophilen angegriffen. Die Festkörperstruktur von $\text{Cp}_2^*\text{SiCl}_2$ bestätigt den großen Raumbedarf der σ -gebundenen Cp^* -Liganden [30,31].



Schema 1.

Spaltbarkeit der M–Si-Bindung durch Nukleophile. Die Umsetzung von Cp₂Mo(H)(SiCl₃) (**4**) mit LiAlH₄ liefert Cp₂Mo(H)(SiH₃) (**11**) in guten Ausbeuten als gelben, schwach pyrophoren Feststoff (Schema 3). Dies zeigt, daß die Mo–Si-Bindung in Komplexen des Typs Cp₂Mo(H)(SiR₃) eine hinreichende Stabilität gegenüber nukleophilen Reagenzien, wie z.B. LiAlH₄, besitzt. Des weiteren konnte **11** auch ausgehend von Cp₂Mo(H)(SiH₂Cp*) (**6**) synthetisiert werden. Dabei macht man sich die guten Fluchtgruppeneigenschaften des Cp* -Substituenten zu Nutze [31]. Mit der Darstellung von **11** gelingt erstmals die Synthese einer Übergangsmetalltrihydridosilylverbindung durch Hydrierung eines SiH₂Cp* -Derivats.

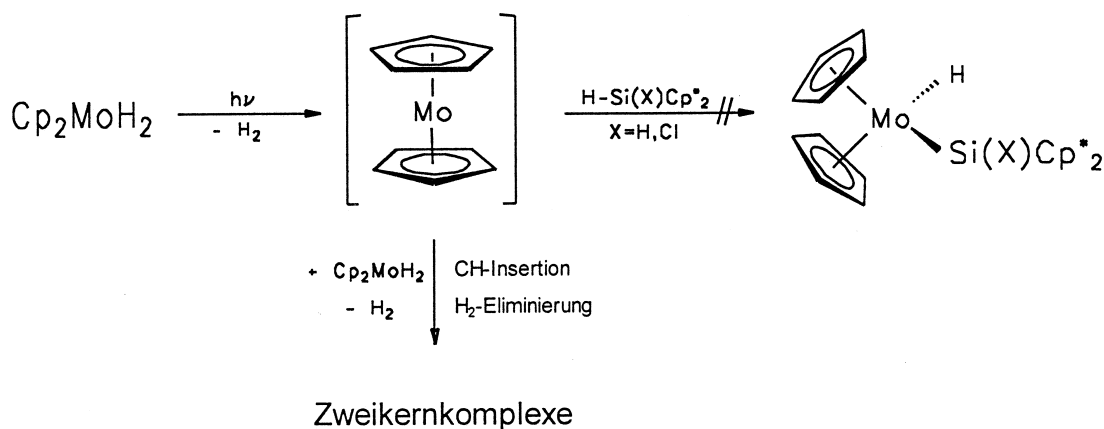
Die Chemie der Silylhydridokomplexe Cp₂M(H)(SiR₃) ist gekennzeichnet durch den leichten H/Cl-Austausch des metallgebundenen Wasserstoffs [21,22,24]. Dieses Verhalten trifft auch auf die hier

erstmalig dargestellten Verbindungen zu, was exemplarisch durch die Umsetzung von **4**, **5** und **6** mit CCl₄ zu den Chloroverbindungen **12**, **13** und **14** belegt wird (Schema 4).

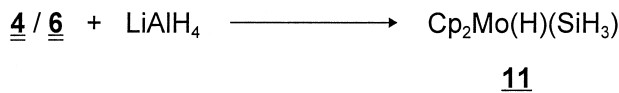
Bei Zugabe von CCl₄ beobachtet man einen langsamen Farbwechsel der Lösung von gelb nach rot. Durch Erhöhung der Temperatur wird der Prozeß merklich beschleunigt.

Der Trihydridosilylhydridokomplex **11** wird durch Zugabe von CCl₄ in **12** überführt (Schema 5). Elektronische Effekte sind der Grund für den zusätzlichen Austausch der Si-gebundenen Wasserstoffatome (siehe unten).

Für das Bis(tetramethylcyclopentadienyl)silylderivat **8** gelingt der Austausch des Mo-gebundenen Wasserstoffs nicht. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt, und Temperaturerhöhung führt lediglich zu Zersetzung. Das Mo-gebundene Wasserstoffatom ist offen-



Schema 2.



Schema 3.

sichtlich sterisch zu stark abgeschirmt, als daß eine Reaktion mit dem Chlorierungsagens eintritt;³ die räumliche Abschirmung wird auch in der Festkörperstruktur von **8** deutlich (siehe unten).

2.2. Spektroskopie

2.2.1. ²⁹Si-NMR-Spektroskopie

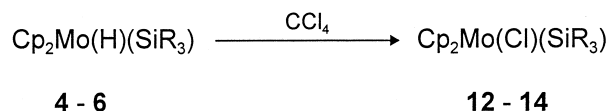
Die ²⁹Si NMR-Resonanzen der neuen in Tabelle 1 aufgeführten Molybdänosilane überstreichen einen Verschiebungsbereich von 70.2 ppm (**4**) bis –38.6 ppm (**11**).

Der Vergleich mit den entsprechenden Hydridosilanen zeigt die übliche [21,55,56] Tieffeldverschiebung. Dieser Shift macht sich am deutlichsten am Si(OEt)₃-Derivat **5** bemerkbar (Δδ = 85.4 ppm). Aus der Gegenüberstellung der Metallsilane **6** und **14** (Δδ = 54.4 ppm) leitet sich ab, daß die Tieffeldverschiebung für Cp₂Mo(Cl)-substituierte Silane geringer ist als für Cp₂Mo(H)-substituierte Silane. Eine Erklärung dieser Befunde allein über induktive Effekte ist nicht möglich. Dieses Phänomen ist bereits mehrfach in der Literatur erwähnt worden [57–61].

Für Komplex **9** legt die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie [50,62] eine erweiterte Koordinationssphäre des Siliciums nahe.⁴ Die ²⁹Si-NMR-Resonanz ist deutlich gegenüber der der analogen tetrakoordinierten Verbindung **9a** zu höherem Feld verschoben (Δδ = 10.6 ppm).⁵ Als Ursache für diesen Befund läßt sich eine Stickstoffkoordination der Dimethylaminofunktion der Seitenkette in Betracht ziehen.

2.2.2. ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für die Molybdänsilylhydridokomplexe **3–9** und **11** jeweils das charakteristische Singulett des Mo-gebundenen Wasserstoffatoms bei hohem Feld (–7.39 für **3** bis –8.70 ppm für **6**). Die Cp-gebundenen Wasserstoffatome dieser Verbindungen erzeugen jeweils ein Singulett zwischen 4.13 (**3** und **11**) und 4.41 ppm (**5**). Die gleichen Signale



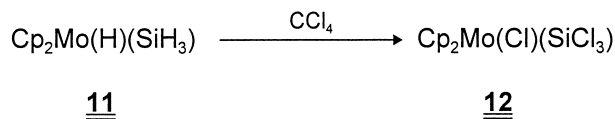
SiR ₃	SiCl ₃	Si(OEt) ₃	SiH ₂ Cp*
	4	5	6
	12	13	14

Schema 4.

der Chloroverbindungen **12–14** sind um etwa 0.25 ppm tieffeldverschoben. Die Protonenresonanz der SiH-Funktion mit den zugehörigen ²⁹Si-Satelliten erscheint zwischen 4.15 ppm (**8**) und 5.19 ppm (**9**) (Tabelle 1). Beim Vergleich mit den Stammsilanen HSiR₃ zeigt sich der gleiche Trend wie bei den ²⁹Si-Daten: Die Metallsubstitution führt zu einer Tieffeldverschiebung. Diese ist am größten für **7** (Δδ = 1.09 ppm) und am kleinsten für **8** (Δδ = 0.44 ppm). Vergleicht man **6** und **14** (Δδ = 0.38 ppm), so erkennt man, daß die chemische Verschiebung der SiH-Protonen der Cp₂Mo(Cl)-substituierten Silane zwischen der der Hydridosilane und der der Cp₂Mo(H)-substituierten Silane einzuordnen ist.

Die übrigen Substituenten am Silicium ergeben ihre üblichen Signalmuster. So beobachtet man bei Raumtemperatur für die Cp*-Protonen in **6** und **14** ein breites Signal. Ein Tieftemperaturspektrum von **6** zeigt die Aufspaltung zu drei scharfen Singulett mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:2 (–40°C: 1.54, 1.91, 2.08 ppm). Dieses Verhalten belegt die schnelle sigmatrope Umlagerung [31,68,69] innerhalb des Si–Cp*-Fragments. Die Tetramethylcyclopentadienylsilylverbindungen **7** und **8** zeigen nur Signale, die dem Isomer mit dem Siliciumatom in allylischer Position der ^tCp-Gruppe zugeordnet werden.

Die Werte der ¹J_{SiH}-Kopplungskonstanten in **6–9**, **11** und **14** erstrecken sich von 164 Hz (**6**) bis 183 Hz (**14**) (Tabelle 1). Diese Daten erweisen sich als brauchbare Sonde für die elektronische Situation am Siliciumatom. Die ¹J_{SiH}-Kopplungskonstante korreliert mit der s-Elektronendichte am Silicium in der Bindung zum Wasserstoffatom. Da sich nach der Bent'schen Regel [70] der höchste s-Elektronenanteil in der Bindung zum elektropositivsten Substituenten befindet, ergibt sich aus der Abnahme der ¹J_{SiH}-Kopplungskonstanten bei den Metallsilanen gegenüber den entsprechenden Hydridosilanen ein ausgeprägtes Elektronendonorumvermögen



Schema 5.

³ Desgleichen wird für die ebenfalls sterisch anspruchsvolle Silylhydridverbindung Cp₂Mo(H)(Si^tBu₂Cl) das Ausbleiben einer Reaktion mit CCl₄ beschrieben [21].

⁴ Übersichtsartikel zu Verbindungen mit höher koordiniertem Siliciumatom [63–67].

⁵ Für das pentakoordinierte Siliciumatom in Ar^NSiH₃ beobachtet man im Vergleich zu dem tetrakoordinierten Siliciumatom in PhSiH₃ eine Hochfeldverschiebung in der gleichen Größenordnung (Δδ = 11.7 ppm) [50].

Tabelle 1

$^1\text{H}(\text{SiH})$ -, ^{29}Si - und $^1J_{\text{SiH}}$ - NMR-Daten und Wellenzahlen der SiH-Streckschwingung einiger $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{X})(\text{SiR}_3)$ -Derivate (X = H, Cl) und der zugehörigen Hydridosilane HSiR_3 (δ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten in Hertz, Wellenzahlen in cm^{-1})

	^{29}Si	$^1\text{H}(\text{SiH})$	$^1J_{\text{SiH}}$	$\nu(\text{SiH})$
3 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiEt}_3)$	35.2			
HSiEt_3 [45]	0.15			
4 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiCl}_3)$	70.2			
HSiCl_3 [46]	−9.6			
5 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{Si}(\text{OEt})_3)$	25.9			
$\text{HSi}(\text{OEt})_3$ [47]	−59.5			
6 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Cp}^*)$	35.9	4.62	164	2017
Cp^*SiH_3 [30]	−39.6	3.52	199	2135, 2170
7 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2^t\text{Cp})$	14.1	4.65	168	2011
$^t\text{CpSiH}_3$ [48]	−52.0	3.56	200	2146
8 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}^t\text{Cp}_2)$	26.2	4.15	172	2040
$^t\text{Cp}_2\text{SiH}_2$ [49]	−20.7	3.71	203	2142
9 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ar}^N)$	−3.7	5.19	170	2046, 2141
Ar^NSiH_3 [50]	−71.5	4.5	198.7	2052.5, 2139.5
9a $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})$	6.9	5.06 [19]	171	2005 [19]
PhSiH_3	−59.8 [50]	4.16 [51]	199.9 [50]	2157 [52]
11 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_3)$	−38.6	4.23	167	2047
SiH_4	−93.1 [46]	3.20 [53]	202 [46]	2180 [54]
14 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{SiH}_2\text{Cp}^*)$	−18.5	4.24	183	2040

des Metallfragments. Dieses ist für das $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})$ -Fragment stärker als für das $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})$ -Fragment (Differenz zu den Stammsilanen, HSiR_3 , Δ^1J_{SiH} : 29–35.5 Hz gegenüber 16 Hz). Der Austausch des Mo-gebundenen Wasserstoffatoms gegen das elektronegtivere Chloratom vermindert erwartungsgemäß das Elektronendonorumvermögen des Metallfragments.

2.2.3. Frequenz der SiH-Streckschwingung im IR-Spektrum

Der Einfluß der elektronenreichen Übergangsmetallfragmente ist auch an der SiH-Valenzschwingungsfrequenz abzulesen. Hier ist eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich mit den entsprechenden Hydridosilanen festzustellen (Tabelle 1). Eine Ausnahme ist Verbindung **9**. Die Metallsubstitution führt nur zu einer marginalen Änderung der SiH-Streckschwingungsfrequenzen. Das Mo-Fragment übt in dieser Verbindung mit dem pentakoordinierten Si-Atom keinen merklichen Einfluß auf die Stärke der SiH-Bindung aus.

In den $^1J_{\text{SiH}}$ - und $\nu(\text{SiH})$ -Daten manifestiert sich der hydridische Charakter der Si-gebundenen Wasserstoffatome. Die Metallfragmente $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})$ und $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})$ haben somit qualitativ den gleichen Einfluß auf die spektroskopischen Daten der zugehörigen Metallsilane wie die von Malisch et al. [34,35,61] untersuchten $\text{Cp}'(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{M}$ -Fragmente ($\text{Cp}' = \text{Cp}$, Cp^* ; M = Mo, W).

Der Austausch der Si-gebundenen Wasserstoffatome bei der Reaktion von **14** mit CCl_4 (siehe oben) erklärt sich somit durch den hydridischen Charakter der H-Atome. **6** reagiert mit CCl_4 trotz der Übergangsmetall-

aktivierung nur unter Austausch des Mo-gebundenen Wasserstoffatoms (siehe Schema 4). Wahrscheinlich sind sterische Gründe für dieses abweichende Reaktionsverhalten verantwortlich.

2.3. Festkörperstrukturen

Die Festkörperstrukturen der Komplexe **6**, **7**, **8** und **12** konnten mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt werden. In den Abbn. 1–3 sind die Molekülstrukturen von **7**, **8** und **12** dargestellt. Die Struktur von **6** ist derjenigen von **7** sehr ähnlich und wird deshalb nicht abgebildet. Charakteristische Bindungsparameter für **6**, **7**, **8** und **12** sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Wie für Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{L})(\text{L}')$ typisch [71] besitzt das Molybdänatom eine pseudotetraedrische Umgebung. In den bent–sandwich Komplexen **6**, **7**, **8** und **12** liegt das Molybdän-, das Silicium- und das zweite molybdängebundene Atom (H bzw. Cl; im Fall von **6** nicht lokalisiert) in guter Näherung in der winkelhalbierenden Ebene der beiden Cp-Liganden. Ebenfalls in dieser Ebene befindet sich ein weiterer Substituent am Silicium (**6**: C(6); **7**: C(11); **8**: H(2^{*}), H(2⁺); **12**: Cl(3)). Die Si-gebundenen Cp-Systeme in **6–8** liegen σ -gebunden an das Silicium vor und sind nahezu planar, wobei die größte Abweichung jeweils für das Si-gebundene, sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom beobachtet wird (**6**: 0.03 Å; **7**: 0.04 Å; **8**: 0.01–0.03 Å). **8** kristallisiert mit zwei geringfügig unterschiedlichen Molekülen in der Einheitszelle. Nur eines dieser Moleküle ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Die Molybdän–Silicium-Abstände in diesen Kom-

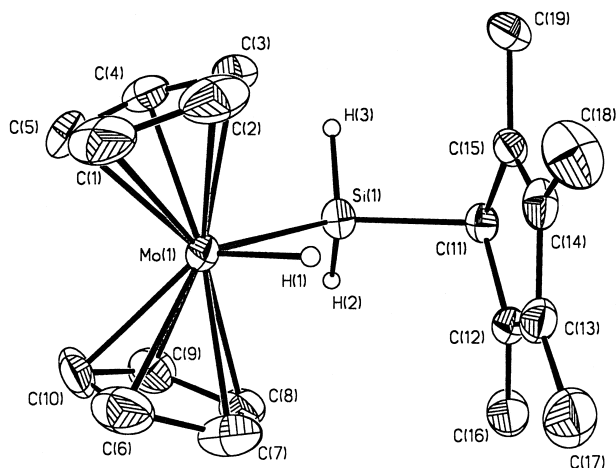


Abb. 1. Molekülstruktur von 7 im Kristall.

plexen liegen im Bereich von 2.4919(12) bis 2.5683(12) Å. Diese Werte korrespondieren gut mit bekannten M–Si-Bindungslängen (M = Mo, W) von 2.459(3)–2.604(1) Å in Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{SiR}_3)$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) [21,72,73]. Es zeigt sich, daß die Molybdän–Silicium-Bindungslänge sowohl durch elek-

tronische als auch durch sterische Effekte bestimmt wird. Mit 2.4919(12) Å liegt 12 im unteren Bereich der Skala. Die Mo–Si-Bindung in $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiBr}_3)$ [72,73] ist allerdings um 0.03 Å kürzer. In beiden Komplexen wirken entsprechend der Bent'schen Regel [70] sowohl die elektronenziehenden Substituenten am Siliciumatom als auch das elektronenschiebende Molybdänfragment bindungsverkürzend. Wie bereits aus spektroskopischen Daten abgeleitet (siehe oben), besitzt das $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})$ -Fragments gegenüber dem $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})$ -Fragment das größere Elektronendonorumvermögen, was sich auch in den Atomabständen widerspiegelt.

In 6, 7 und 8 befinden sich keine elektronenziehenden Substituenten am Silicium. Hier liegen die Molybdän–Silicium-Abstände deutlich über 2.5 Å. Stellt man die nur einfach cyclopentadienylsubstituierten Komplexe 6 und 7 dem zweifach cyclopentadienylsubstituierten Komplex 8 gegenüber, so erkennt man, daß der erhöhte sterische Anspruch in 8 eine Dehnung der Molybdän–Silicium-Bindung bedingt.

Die Bindungen zu den übrigen Substituenten am Silicium sind gegenüber denen einfacher Cp^* - und Chlorsilane verlängert. Die gleiche Tendenz, zum Teil weniger stark ausgeprägt, läßt sich auch bei anderen übergangsmetallsubstituierten Silanen beobachten. In

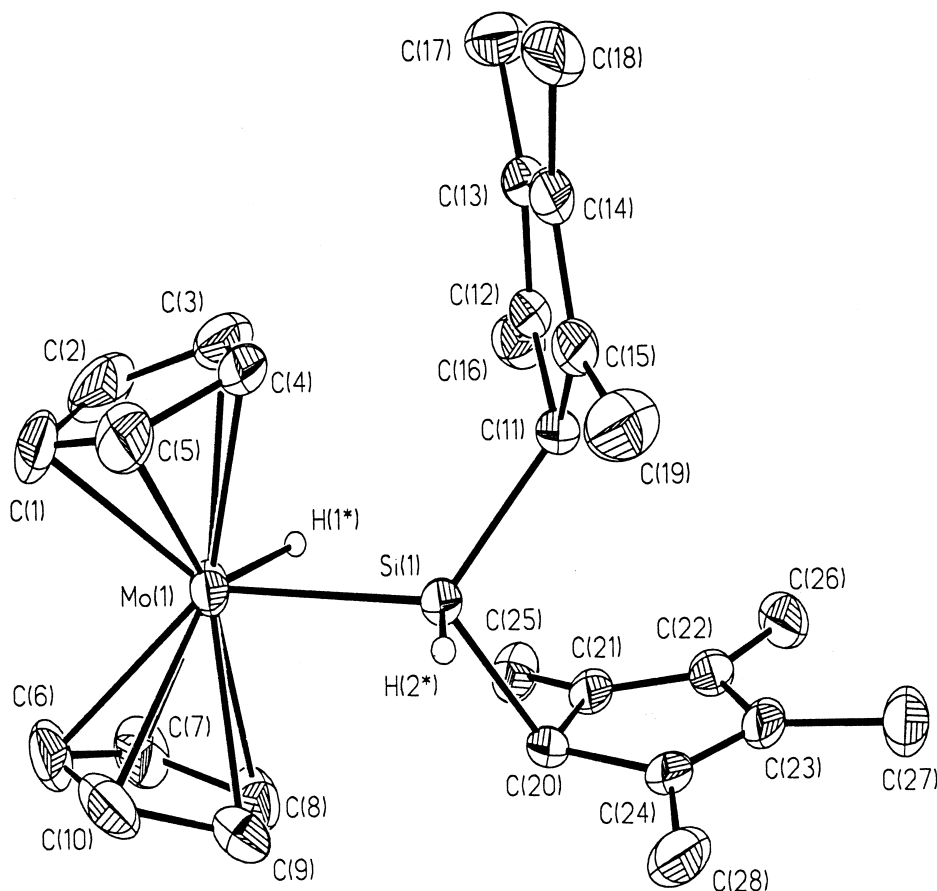


Abb. 2. Molekülstruktur von 8 im Kristall.

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Komplexe **6**, **7**, **8** und **12**

	6	7	8 ^a	12
Mo–Si	2.5211(12)	2.516(2)	2.5683(12) 2.5637(11)	2.4919(12)
Mo–X	Mo–H ^b	Mo–H: 1.58(6)	Mo–H: 1.65(5) Mo–H: 1.83(4)	Mo–Cl: 2.4842(12)
Si–H	1.44(4)	1.39(5) 1.47(4)	1.35(4) 1.51(4)	
Mo–Cp ^c	1.944	1.947	1.957	1.974
Cp1–Mo–Cp2 ^d	148.0	146.5	144.3 144.0	137.13
Si–Mo–X	Si–Mo–H ^b	Si–Mo–H: 76(2)	Si–Mo–H(1 ⁺): 76(2) Si–Mo–H(1 ⁺): 75.9(14)	Si–Mo–Cl: 79.11(4)
Mo–Si–X	Mo–Si–C(6): 124.30(10)	Mo–Si–C(11): 121.72(14)	Mo–Si–H(2 ⁺): 107(2) Mo–Si–H(2 ⁺): 108(2)	Mo–Si–Cl(3): 115.48(6)
	Mo–Si–H(1): 115(2)	Mo–Si–H(2): 115(2)	Mo–Si–C(11): 124.51(11) Mo–Si–C(11): 124.34(11)	Mo–Si–Cl(2): 117.08(6)
	Mo–Si–H(1b): 115(2)	Mo–Si–H(3): 113(2)	Mo–Si–C(20): 117.63(11) Mo–Si–C(20): 118.31(11)	Mo–Si–Cl(4): 117.62(6)
X–Si–X'	H–Si–C(6): 101(2)	H(2)–Si–C(11): 102(2) H(3)–Si–C(11): 100(2)	H(2 ⁺)–Si–C(11): 102(2) H(2 ⁺)–Si–C(20): 102(2) H(2 ⁺)–Si–C(11): 102(2) H(2 ⁺)–Si–C(20): 100(2) C(11)–Si–C(20): 100.8(2) C(11)–Si–C(20): 100.5(2)	Cl(2)–Si–Cl(3): 102.28(7) Cl(4)–Si–Cl(3): 101.12(7)
	H–Si–H: 97	H–Si–H: 102(3)		Cl(2)–Si–Cl(4): 100.63(7)

^a Zwei Moleküle in der Einheitszelle.

^b HMo nicht lokalisiert.

^c Mittelwerte der Mo–Cp-Zentroidabstände.

^d Cp1 und Cp2 sind die Zentroide der η^5 -Cp-Liganden.

Tabelle 3 finden sich Si–C- und Si–Cl-Abstände einiger ausgewählter Verbindungen.

Der Grund für die Bindungsverlängerung ist die vom Metallfragment zum Silicium transferierte Elektronendichte. Diese findet sich in den antibindenden σ^* -Orbitalen zu den übrigen Siliciumsubstituenten wieder und führt somit zu einer Schwächung und Aufweitung dieser Bindungen.

Die Si-ständigen Atome und Atomgruppierungen

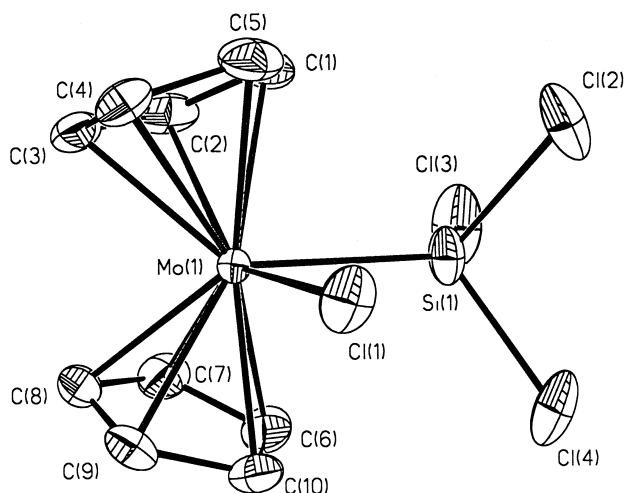


Abb. 3. Molekülstruktur von **12** im Kristall.

(Cp₂Mo(Cl), Cp₂Mo(H), Cp^{*}, ^tCp, Cl, H) haben einen stark unterschiedlichen Raumbedarf. Daraus resultiert eine erhebliche Abweichung der Winkel am Silicium von der eines idealen Tetraeders (für detaillierte Werte: siehe Tabelle 2).

Tabelle 3
Silicium–Kohlenstoff- und Silicium–Chlor-Abstände (Å) in ausgewählten Verbindungen

Si–C(Cp') (Cp' = Cp [*] , ^t Cp):	
6	7
1.970(3)	1.956(4)
8	Cp(PMe ₃) ₂ RuSiCl ₂ Cp [*] [74]
1.954(3)–1.968(4)	1.976(4)
Cp [*] SiCl ₃ [75]	Cp ₂ [*] SiCl ₂ [30]
1.867	1.885
Si–Cl:	
12	Cp ₂ Mo(H)(SiMe ₂ Cl) [21]
2.086(2)–2.101(2)	2.158(1)
Cp ₂ Mo(H)(Si ^α Cl ₂ Si ^β Cl ₃) [73]	Cp [*] (CO) ₂ (PMe ₃)
	WSi ^α Cl ₂ Si ^β Cl ₃ [61]
Si ^α : 2.1205(8), 2.1158(8)	Si ^α : 2.101(3), 2.108(3)
Si ^β : 2.0471(9)–2.0537(9)	Si ^β : 2.0271(3)–2.034(3)
Cp(PMe ₃) ₂ RuSiCl ₂ Cp [*] [74]	Cp(CO) ₂ FeSiCl ₃ [76]
2.140(2), 2.168(2)	2.067(2)–2.071(2)
Cp [*] SiCl ₃ [75]	MeSiCl ₃ [77]
2.036	2.026

3. Resümee

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl neuer silylsubstituierter Metallocene synthetisiert und derivatisiert. Einige der Komplexe konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Mit den Verbindungen **6–8** und **11** liegen Komplexe vor, die als single-source-precursor zur Darstellung von Molybdänsilicid in Frage kommen. Zukünftige Arbeiten werden den Einsatz dieser Verbindungen im MOCVD- und MOMBE-Prozeß und bei der Festkörperpyrolyse zum Inhalt haben.

4. Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit sowie unter trockenem Argon durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Cp_2MoH_2 (**1**) [78–80], Cp_2WH_2 (**2**) [78–80], Cp^*SiH_3 [30], $^t\text{CpSiH}_3$ [48], Ar^NSiH_3 [50]. $^t\text{Cp}_2\text{SiH}_2$ wurde durch Abwandlung literaturbekannter [30] Methoden dargestellt [49]. LiAlH_4 , HSiEt_3 , PhSiH_3 und HSi(OEt)_3 waren käuflich erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. HSiCl_3 wurde vor Gebrauch über Mg destilliert. Photochemische Reaktionen wurden mit einer 150 Watt Niederdruck-Quecksilberlampe durchgeführt (Heraeus, Original Hanau TQ 150). Kernresonanzspektren: Bruker Avance DRX 500 (^1H , 500.13 MHz; ^{13}C , 125.77 MHz; ^{29}Si , 99.36 MHz), Bruker AM 300 (^1H , 300.13 MHz; ^{13}C , 75.47 MHz; ^{29}Si , 59.60 MHz). Die NMR-Spektren wurden auf die Restprotonen in den deuterierten Lösungsmitteln C_6D_6 und Toluol- d_8 referenziert. Infrarotspektren: Mattson Polaris FT-IR. Massenspektren: VG Autospec (70 eV EI, 200 μA Emission); es sind nur charakteristische Fragmentationen angegeben. Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **3–9**

Eine Lösung von **1** und dem entsprechenden Hydridosilan HSiR_3 in Benzol wird unter ständigem Rühren mit einer Quecksilberdampflampe bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird entweder durch Kristallisation oder Sublimation gereinigt. Man erhält das Produkt in Form eines gelben Feststoffs.

4.1.1. $\text{Cp}_2\text{Mo(H)(SiEt}_3\text{)}$ (**3**)

130 mg (0.57 mmol) **1**; 170 mg (1.46 mmol) HSiEt_3 ; 25 ml Benzol; Bestrahlungsdauer: 14 h; Sublimation bei

45°C/0.003 mbar; Ausbeute: 115 mg (0.34 mmol), 59%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.39$ (s, 1H, MoH), 0.74 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 6H, CH_2), 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 9H, CH_3), 4.13 (s, 10H, C_5H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.1$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 124$ Hz, CH_3), 12.3 (t, $^1J_{\text{CH}} = 117$ Hz, CH_2), 77.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 178$ Hz, C_5H_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 35.2$. MS (EI) m/z (%): 344 (2) $[\text{M}^+]$, 315 (2) $[\text{M}^+ - \text{Et}]$, 287 (2) $[\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}]$, 228 (100) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^+]$, 115 (3) $[\text{SiEt}_3^+]$, 114 (2) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^{2+}]$, 87 (2) $[\text{SiHEt}_2^+]$, 59 (38) $[\text{SiH}_2\text{Et}^+]$. Elementaranalyse: Gef.: C 55.38, H 7.34. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{MoSi}$ (342.41) ber.: C 56.12, H 7.65.

4.1.2. $\text{Cp}_2\text{Mo(H)(SiCl}_3\text{)}$ (**4**)

130 mg (0.57 mmol) **1**; 200 mg (1.48 mmol) HSiCl_3 ; 25 ml Benzol; Bestrahlungsdauer: 43 h; Sublimation bei 85°C/0.004 mbar; Ausbeute: 140 mg (0.39 mmol), 73%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.50$ (s, 1H, MoH), 4.22 (s, 10H, C_5H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 82.5$ (C_5H_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 70.2$. MS (EI) m/z (%): 362 (6) $[\text{M}^+]$, 327 (4) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 263 (12) $[\text{Cp}_2\text{MoCl}^+]$, 228 (100) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^+]$, 198 (21) $[\text{CpMoCl}^+]$, 133 (10) $[\text{SiCl}_3^+]$, 114 (1) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^{2+}]$. Elementaranalyse: Gef.: C 34.44, H 3.17. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{MoSi}$ (361.58) ber.: C 33.22, H 3.07.

4.1.3. $\text{Cp}_2\text{Mo(H)(Si(OEt)}_3\text{)}$ (**5**)

135 mg (0.59 mmol) **1**; 400 mg (2.43 mmol) $(\text{EtO})_3\text{SiH}$; 15 ml Benzol; Bestrahlungsdauer 16 h; Sublimation bei 65°C/0.004 mbar; Ausbeute: 115 mg (0.30 mmol) 51%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.82$ (s, 1H, MoH), 1.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 9H, CH_3), 3.93 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2), 4.41 (s, 10H, C_5H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 18.9$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 125$ Hz, CH_3), 57.7 (t, $^1J_{\text{CH}} = 139$ Hz, CH_2), 78.0 (d, $^1J_{\text{CH}} = 180$ Hz, C_5H_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25.9$. MS (EI) m/z (%): 392 (2) $[\text{M}^+]$, 347 (7) $[\text{M}^+ - \text{OEt}]$, 228 (100) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^+]$, 163 (6) $[\text{Si(OEt)}_3^+]$. Elementaranalyse: Gef.: C 49.22, H 6.60. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{MoO}_3\text{Si}$ (390.41) ber.: C 49.22, H 6.71.

4.1.4. $\text{Cp}_2\text{Mo(H)(SiH}_2\text{Cp}^*)$ (**6**)

120 mg (0.53 mmol) **1**; 290 mg (1.74 mmol) Cp^*SiH_3 ; 15 ml Benzol; Bestrahlungsdauer 16 h; Sublimation bei 120°C/0.02 mbar; Ausbeute: 180 mg (0.46 mmol) 87%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.70$ (s, 1H, MoH), 1.93 (s, 15H, CH_3), 4.15 (s, 10H, C_5H_5), 4.62 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 164$ Hz, 2H, SiH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 13.1$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 77.9 (C_5H_5). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 35.9$. IR: $\nu(\text{Si-H}) = 2017$ (m) cm^{-1} . MS (EI) m/z (%): 393 (1) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 259 (68) $[\text{M}^+ - \text{Cp}^*]$, 258 (67) $[\text{M}^+ - \text{Cp}^* \text{H}]$, 228 (100) $[\text{Cp}_2\text{Mo}^+]$, 163 (45) $[\text{Cp}^*\text{Si}^+]$, 136 (6) $[\text{Cp}^*\text{H}^+]$, 135 (8) $[\text{Cp}^{*+}]$. Elementaranalyse: Gef.: C 61.25, H 7.16. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{MoSi}$ (392.47) ber.: C 61.21, H 7.19.

4.1.5. $Cp_2Mo(H)(SiH_2^tCp)$ (**7**)

455 mg (1.99 mmol) **1**; 1.20 g (7.88 mmol) tCpSiH_3 ; 40 ml Benzol; Bestrahlungsdauer 16 h; Kristallisation aus Toluol; Ausbeute: 550 mg (1.45 mmol) 73%. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -8.42$ (s, 1H, MoH), 1.93 (s, 6H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3), 3.28 (s, 1H, (C_5Me_4H)), 4.16 (s, 10H, C_5H_5), 4.65 (d, $^1J_{SiH} = 168$ Hz, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, 2H, SiH_2). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.7$ (CH_3), 14.5 (CH_3), 56.4 (allyl-C), 78.4 (C_5H_5), 133.6 (vinyl-C), 136.4 (vinyl-C). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.1$. IR: $\nu(Si-H) = 2011$ (m) cm^{-1} . MS (EI) m/z (%): 379 (2) [$M^+ - H$], 259 (30) [$M^+ - ^tCp$], 258 (38) [$M^+ - ^tCpH$], 228 (100) [Cp_2Mo^+], 149 (30) [$^tCpSi^+$], 121 (5) [$^tCp^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C 60.27, H 6.95. $C_{19}H_{26}MoSi$ (378.44) ber.: C 60.30, H 6.92.

4.1.6. $Cp_2Mo(H)(SiH^tCp_2)$ (**8**)

310 mg (1.36 mmol) **1**; 1.40 g (4.89 mmol) tCp_2SiH_2 ; 35 ml Benzol; Bestrahlungsdauer 14 h; Kristallisation aus Toluol; Ausbeute: 320 mg (0.64 mmol) 47%. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -8.11$ (s, 1H, MoH), 1.86 (s, 6H, CH_3), 1.90 (s, 6H, CH_3), 2.12 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 6H, CH_3), 3.16 (s, 2H, C_5Me_4H), 4.16 (s, 10H, C_5H_5), 5.07 (s, $^1J_{SiH} = 177$ Hz, 2H, SiH). ^{13}C -NMR (C_6D_6):

$\delta = 11.5$ (CH_3), 11.6 (CH_3), 14.7 (CH_3), 15.2 (CH_3), 58.1 (allyl-C), 78.2 (C_5H_5), 134.5 (vinyl-C), 136.9 (vinyl-C), 137.1 (vinyl-C), 137.5 (vinyl-C). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.2$. IR: $\nu(Si-H) = 2040$ (m) cm^{-1} . MS (EI) m/z (%): 498 (1) [M^+], 377 (13) [$M^+ - ^tCp$], 272 (39) [$^tCp_2SiH_2^+$], 258 (7) [$M^+ - 2^tCp$], 257 (11) [$M^+ - ^tCp - ^tCpH$], 228 (51) [Cp_2Mo^+], 151 (100) [$^tCpSiH_2^+$], 149 (78) [$^tCpSi^+$], 121 (10) [$^tCp^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C 64.77, H 7.74. $C_{28}H_{38}MoSi$ (498.64) ber.: C 67.45, H 7.68.

4.1.7. $Cp_2Mo(H)(SiH_2Ar^N)$ (**9**)

240 mg (1.05 mmol) **1**; 700 mg (4.23 mmol) Ar^NSiH_3 ; 20 ml Benzol; Bestrahlungsdauer 15 h; Ausfrieren aus Hexan; **9** fällt als gelbes Öl an; Ausbeute: 320 mg (0.64 mmol) 47%. 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -8.06$ (s, 1H, MoH), 2.28 (s, 6H, CH_3), 3.88 (s, 2H, CH_2), 4.20 (s, 10H, C_5H_5), 5.19 (s, $^1J_{SiH} = 170$ Hz, 2H, SiH_2), 7.23–7.32 (m, 2H, arom.), 7.68 (d, $^3J_{HH} = 17.5$ Hz, arom.), 7.85–7.87 (m, 1H, arom.). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 45.5$ ($N(CH_3)_2$), 64.4 (CH_2), 78.9 (C_5H_5), 128.3 (arom.), 128.8 (arom.), 137.7 (arom.), 144.1 (arom.), 145.2 (arom.). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.7$. IR: $\nu(Si-H) = 2046$ (m), 2141 (m) cm^{-1} . MS (EI)

Tabelle 4

Kristallographische Daten der Komplexe **6**, **7**, **8** und **12**

	6	7	8	12
Kristallfarbe	gelb	gelb	gelb	dunkelrot
Kristallgröße (mm)	$0.80 \times 0.60 \times 0.40$	$0.30 \times 0.15 \times 0.10$	$0.50 \times 0.30 \times 0.30$	$0.50 \times 0.40 \times 0.30$
Summenformel	$C_{20}H_{28}MoSi$	$C_{19}H_{26}MoSi$	$C_{28}H_{38}MoSi$	$C_{10}H_{10}Cl_4MoSi$
Molekulargewicht ($g\ mol^{-1}$)	392.45	378.43	498.61	396.01
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Gitterparameter				
$a(\text{\AA})$	8.002(3)	8.601(6)	11.398(2)	8.492(2)
$b(\text{\AA})$	13.962(3)	9.220(5)	14.529(4)	12.329(3)
$c(\text{\AA})$	8.884(2)	12.206(6)	16.593(3)	13.350(4)
$\alpha(^{\circ})$		103.68(4)	72.27(2)	
$\beta(^{\circ})$	114.77(2)	93.84(5)	83.22(1)	102.14(2)
$\gamma(^{\circ})$		110.89(5)	67.90(1)	
Elementarzellenvolumen $V(\text{\AA}^3)$	901.2(4)	866.4(9)	2425.0(9)	1366.5(6)
Dichte $\rho_c(g\ cm^{-3})$	1.446	1.451	1.366	1.925
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	2	4	4
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo\ K\alpha)(mm^{-1})$	0.789	0.818	0.603	1.798
Temperatur (K)	173(2)	163(2)	173(2)	173(2)
Meßbereich $2\ \theta(^{\circ})$	3–60	3–55	3–50	3–60
gemessene Reflexe	2901(+h, +k, $\pm l$)	4223(+h, $\pm k$, $\pm l$)	11 527(+h, $\pm k$, $\pm l$)	4220(+h, +k, $\pm l$)
symmetrieunabhängige Reflexe	2733	3959	10 971	3978
verfeinerte Parameter	161	294	573	145
R_F^a	0.0374	0.0469	0.0514	0.0407
wR_F^{2b}	0.0942	0.0910	0.1172	0.1017
Anzahl der Reflexe	2333	3126	8343	3270
'Goodness of fit'	1.621	1.018	1.378	1.032
maximale ResteElektronendichte (electrons $\text{\AA}^{-3}$)	0.5	0.8	2.2 ^c	0.7

^a $R_F = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.^b $wR_F^2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.^c Im Abstand von 0.86 Å zu Mo(1').

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Schwingungsparameter $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **6** [$U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	287(1)	2500	3100(1)	30(1)
Si(1)	3755(1)	2500	4307(1)	27(1)
C(1)	149(5)	1023(2)	1910(4)	46(1)
C(2)	1112(4)	914(2)	3629(4)	41(1)
C(3)	–51(5)	1140(3)	4377(4)	49(1)
C(4)	–1764(4)	1395(2)	3125(4)	39(1)
C(5)	–1642(4)	1335(2)	1592(3)	38(1)
C(6)	5362(4)	2500	6699(4)	28(1)
C(7)	4785(3)	1659(2)	7417(3)	26(1)
C(8)	3840(3)	1978(2)	8268(2)	24(1)
C(9)	7372(5)	2500	6950(5)	50(1)
C(10)	5289(6)	647(2)	7241(4)	49(1)
C(11)	2924(5)	1393(3)	9127(4)	44(1)

m/z (%): 393 (1) [M^+], 391 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{H}$], 228 (100) [Cp_2Mo^+], 165 (16) [$\text{Ar}^N\text{SiH}_3^+$], 164 (81) [$\text{Ar}^N\text{SiH}_2^+$], 135 (11) [Ar^NH^+], 134 (11) [Ar^{N+}]. Elementaranalyse: Aufgrund der Tendenz zur Zersetzung (siehe oben) konnte keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

4.1.8. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Ph})$ (**9a**)

Die Darstellung erfolgte nach Literaturvorschrift [19]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine ^{29}Si -NMR-spektroskopische Charakterisierung vorgenommen: ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = +6.9$ ($^1J_{\text{SiH}} = 171$ Hz).

4.2. $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})(\text{SiCl}_3)$ (**10**)

Verbindung **10** wurde bereits auf anderem Wege von A.M. Cardaso et al. [24] synthetisiert. Eine Suspension von 250 mg (0.79 mmol) Cp_2WH_2 (**1**) und 320 mg (2.36 mmol) Trichlorsilan in 20 ml Cyclohexan wird 12d unter Rühren bei RT photolysiert. Einmal pro Tag wird der entstandene Wasserstoff entfernt ('periodic freeze-pump-thaw cycles' [21]). Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der lösliche Teil des Rückstands wird aus Toluol kristallisiert. Man erhält 70 mg (0.16 mmol) eines hell-orangen Feststoffs (Ausbeute: 20%). -Sublp.: $100^\circ\text{C}/0.004$ mbar. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.69$ (s, $^1J_{183\text{WH}} = 77.1$ Hz, 1H, WH), 4.13 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 78.8$ (C_5H_5). MS (EI) m/z (%): 448 (1) [M^+], 413 (1) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 349 (6) [Cp_2WCl^+], 314 (100) [Cp_2W^+], 157 (10) [Cp_2W^{2+}].

4.3. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_3)$ (**11**)

Eine Lösung von 1.65 g (4.56 mmol) **4** in 150 ml Toluol wird mit 2.30 g (60.6 mmol) LiAlH_4 versetzt. Zu der orangen Lösung gibt man 20 ml Et_2O . Man

beobachtet einen Farbwechsel nach gelb. Man rührt noch weitere 15 h bei Raumtemperatur. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 ml Toluol aufgenommen. Man filtriert vom Ungelösten und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 860 mg (3.33 mmol) eines gelben Feststoffs (Ausbeute: 73%). Alternativ kann von $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Cp}^*)$ (**6**) ausgegangen werden: 200 mg (0.51 mmol) **6**, 100 mg (2.63 mmol) LiAlH_4 , 15 ml Toluol, 2 ml Et_2O . Ausbeute: 90 mg (0.35 mmol) 68%. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -8.24$ (s, 1H, MoH), 4.13 (s, 10H, C_5H_5), 4.23 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 167$ Hz, 3H, SiH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 78.6$ (C_5H_5). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -38.6$. IR: $\nu(\text{Si-H}) = 2048$ (m) cm^{-1} . MS (EI) m/z (%): 260 (5) [M^+], 258 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{H}$], 256 (7) [$\text{M}^+ - 4\text{H}$], 228 (100) [Cp_2Mo^+]. Gef.: C 45.24, H 6.26. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{MoSi}$ (392.47) ber.: C 46.51, H 5.46.

4.4. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{SiCl}_3)$ (**12**)

Eine Lösung von 200 mg (0.55 mmol) **4** in 25 ml Toluol wird mit 6.30 g (41.6 mmol) CCl_4 versetzt und 3 h auf 120°C erhitzt. Man entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 210 mg (0.53 mmol) feiner, dunkelroter Nadeln (Ausbeute: 96%). ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.45$ (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 94.1$ (C_5H_5). Elementaranalyse: Gef.: C 30.33, H 2.49. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{MoSi}$ (396.03) ber.: C 30.33, H 2.55.

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Schwingungsparameter $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **7** [$U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	2214(1)	893(1)	2363(1)	23(1)
Si(1)	564(2)	–2023(1)	1284(1)	25(1)
C(1)	4635(8)	2838(7)	2158(6)	56(2)
C(2)	4854(7)	1368(9)	1851(6)	52(2)
C(3)	3633(7)	359(6)	905(4)	38(1)
C(4)	2662(7)	1201(7)	605(5)	39(1)
C(5)	3298(8)	2724(6)	1396(5)	49(2)
C(6)	2102(8)	2516(7)	4066(5)	52(2)
C(7)	1499(7)	954(7)	4177(5)	46(1)
C(8)	55(6)	17(6)	3355(4)	36(1)
C(9)	–287(7)	994(7)	2720(5)	43(1)
C(10)	991(9)	2556(7)	3198(7)	56(2)
C(11)	1080(5)	–3772(5)	1652(4)	22(1)
C(12)	959(5)	–3648(5)	2873(4)	26(1)
C(13)	2533(6)	–3087(5)	3463(4)	30(1)
C(14)	3722(5)	–2966(5)	2662(4)	29(1)
C(15)	2876(5)	–3439(5)	1579(4)	26(1)
C(16)	–674(7)	–4141(7)	3303(6)	43(1)
C(17)	3048(9)	–2657(8)	4727(5)	49(1)
C(18)	5578(7)	–2369(8)	3004(6)	49(1)
C(19)	3544(7)	–3651(7)	474(5)	38(1)

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Schwingungsparameter $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \times 103$] von **8** [$U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	117(1)	3181(1)	9542(1)	24(1)
Mo(1')	4882(1)	2119(1)	14521(1)	24(1)
Si(1)	–365(1)	1846(1)	10823(1)	21(1)
Si(1')	4857(1)	2747(1)	15811(1)	21(1)
C(1)	–1022(4)	4202(4)	8367(3)	51(1)
C(2)	–1222(5)	4804(3)	8942(3)	54(1)
C(3)	–1869(4)	4385(3)	9651(3)	40(1)
C(4)	–2051(3)	3535(3)	9524(2)	31(1)
C(5)	–1530(4)	3415(3)	8738(2)	39(1)
C(6)	1799(4)	3125(4)	8609(3)	47(1)
C(7)	2108(4)	3244(4)	9356(3)	44(1)
C(8)	2148(4)	2341(3)	10016(2)	36(1)
C(9)	1872(4)	1678(3)	9659(3)	39(1)
C(10)	1653(4)	2172(4)	8794(3)	45(1)
C(11)	–1884(3)	2149(3)	11534(2)	25(1)
C(12)	–2537(3)	3227(3)	11604(2)	27(1)
C(13)	–3766(4)	3565(3)	11386(2)	29(1)
C(14)	–4009(3)	2731(3)	11194(2)	30(1)
C(15)	–2936(3)	1900(3)	11290(2)	29(1)
C(16)	–1894(4)	3792(3)	11900(3)	37(1)
C(17)	–4771(4)	4608(3)	11352(3)	47(1)
C(18)	–5286(4)	2844(4)	10925(3)	44(1)
C(19)	–2773(4)	856(3)	11213(3)	47(1)
C(20)	956(3)	1031(3)	11691(2)	24(1)
C(21)	926(3)	1597(3)	12315(2)	26(1)
C(22)	536(3)	1111(3)	13078(2)	29(1)
C(23)	393(3)	178(3)	13011(2)	31(1)
C(24)	665(3)	103(3)	12216(2)	27(1)
C(25)	1337(4)	2499(3)	12126(2)	34(1)
C(26)	330(4)	1418(3)	13879(2)	38(1)
C(27)	6(4)	–555(3)	13747(3)	43(1)
C(28)	743(4)	–771(3)	11882(3)	39(1)
C(1')	3753(4)	2969(3)	13318(2)	43(1)
C(2')	3620(4)	3722(3)	13746(3)	42(1)
C(3')	2966(4)	3480(3)	14505(2)	35(1)
C(4')	2710(4)	2593(3)	14557(3)	37(1)
C(5')	3182(4)	2264(3)	13834(3)	39(1)
C(6')	6722(4)	2139(4)	13761(3)	50(1)
C(7')	6969(4)	1914(3)	14608(3)	36(1)
C(8')	6804(3)	965(3)	15035(2)	34(1)
C(9')	6449(4)	612(3)	14425(3)	45(1)
C(10')	6406(4)	1351(4)	13640(3)	56(1)
C(11')	3370(3)	3163(3)	16522(2)	24(1)
C(12')	2640(3)	4307(3)	16312(2)	26(1)
C(13')	1398(3)	4485(3)	16235(2)	27(1)
C(14')	1231(3)	3492(3)	16396(2)	25(1)
C(15')	2348(3)	2724(3)	16575(2)	24(1)
C(16')	3232(4)	5098(3)	16244(3)	40(1)
C(17')	327(4)	5514(3)	16031(3)	40(1)
C(18')	–47(4)	3404(3)	16373(3)	40(1)
C(19')	2609(4)	1577(3)	16847(2)	31(1)
C(20')	6156(3)	1888(3)	16680(2)	25(1)
C(21')	6213(3)	2547(3)	17202(2)	28(1)
C(22')	5840(3)	2184(3)	17998(2)	29(1)
C(23')	5610(3)	1233(3)	18073(2)	26(1)
C(24')	5828(3)	1031(3)	17318(2)	25(1)
C(25')	6672(4)	3435(3)	16866(3)	43(1)
C(26')	5715(4)	2605(4)	18741(3)	45(1)
C(27')	5248(4)	606(3)	18890(2)	39(1)
C(28')	5843(4)	80(3)	17132(3)	33(1)

4.5. Darstellung von **13** und **14** im NMR-Experiment

Eine Lösung weniger Milligramm des Silylhydridokomplexes **5** bzw. **6** in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 0.15 ml CCl_4 in einem NMR-Rohr (5 mm) versetzt und 3 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Man beobachtet eine quantitative Umsetzung zu **13** bzw. **14**.

4.5.1. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{Si}(\text{OEt})_3)$ (**13**)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 9H, CH_3), 4.13 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_2), 4.68 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 18.8$ (CH_3), 59.5 (CH_2), 90.1 (C_5H_5).

4.5.2. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{Cl})(\text{SiH}_2\text{Cp}^*)$ (**14**)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.76$ (s, 15H, CH_3), 4.41 (s, 10H, C_5H_5), 4.24 (s, $^1J_{\text{SiH}} = 183$ Hz, 2H, SiH_2). ^{13}C NMR (C_6D_6): $\delta = 11.6$ ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 88.9 (C_5H_5). ^{29}Si NMR (C_6D_6): $\delta = 18.2$. IR: $\nu(\text{Si-H}) = 2040$ (m) cm^{-1} .

4.6. Darstellung von **12** durch Umsetzung von **11** mit CCl_4

Eine Lösung weniger Milligramm des Hydridosilylkomplexes **11** in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 0.25 ml CCl_4 in einem NMR-Rohr (5 mm) versetzt. Man beobachtet einen sofortigen Farbwechsel von gelb nach rot. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die quantitative Umsetzung zu **12**.

4.7. Röntgenstrukturanalyse von **6**, **7**, **8** und **12**:

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte mit einem Siemens P2(1)-Diffraktometer mit Mo- K_α -

Tabelle 8

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Schwingungsparameter $U(\text{eq})$ [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **12** [$U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij}]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	5247(1)	7644(1)	1561(1)	16(1)
Cl(1)	4097(1)	7871(1)	–298(1)	33(1)
Cl(2)	1005(1)	9034(1)	912(1)	54(1)
Cl(3)	1715(2)	7570(1)	2988(1)	59(1)
Cl(4)	884(1)	6420(1)	762(1)	49(1)
Si(1)	2310(1)	7670(1)	1552(1)	30(1)
C(1)	4819(6)	9275(3)	2373(3)	39(1)
C(2)	6159(6)	8750(3)	2969(3)	40(1)
C(3)	7354(5)	8701(3)	2382(4)	38(1)
C(4)	6737(5)	9145(3)	1408(4)	37(1)
C(5)	5151(6)	9506(3)	1416(3)	38(1)
C(6)	4645(5)	5884(3)	2043(4)	37(1)
C(7)	6074(5)	6230(3)	2706(3)	38(1)
C(8)	7243(5)	6389(3)	2123(4)	37(1)
C(9)	6553(5)	6182(3)	1081(4)	37(1)
C(10)	4912(5)	5876(3)	1040(3)	36(1)

Strahlung: ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels direkter Methode unter Benutzung der Programme Siemens SHELXTL plus und SHELXL-93. Die Absorptionskorrektur wurde semi-empirisch mittels ψ -scans durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Isotrop verfeinert wurden die Wasserstoffatome in **6** (mit Ausnahme des Mo-gebundenen Wasserstoffs, der nicht lokalisiert werden konnte) und **7**. In **8** wurden nur die Hydrid-Wasserstoffatome isotrop verfeinert, alle restlichen wurden ebenso wie in **12** an idealisierten Positionen berechnet. Tabelle 4 enthält kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen.

Die Tabellen 5–8 enthalten die zu **6**, **7**, **8** und **12** gehörenden Atomparameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationsszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (**6**: CSD-407920; **7**: CSD-407921; **8**: CSD-407922; **12**: CSD-407923), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Forschergruppe 'Nanometerschichtsysteme' im Projekt 2 durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] B.J. Aylett, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 25 (1982) 1–133.
- [2] B.J. Aylett, A.A. Tannahill, Vacuum 35 (1985) 435–439.
- [3] P.A. Dowben, J.T. Spencer, G.T. Stauff, Mater. Sci. Eng., B B2 (1989) 297–323.
- [4] B.J. Aylett, Trans. Inst. Met. Finishing 72 (1994) 127–129.
- [5] T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith (Eds.), The Chemistry of Metal CVD, VCH: Weinheim, Germany, 1994.
- [6] B.J. Aylett, in: R.M. Laine (Ed.), Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation, NATO ASI Series E: Applied Sciences-No. 141, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1988, pp. 165–177.
- [7] B.J. Aylett, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 131 (1989) 383–388.
- [8] B. Niemer, A.A. Zinn, W.K. Stovall, P.E. Gee, R.F. Hicks, H.D. Kaesz, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1793–1795.
- [9] G.J.M. Dormans, J. Cryst. Growth 108 (1991) 806–816.
- [10] G.J.M. Dormans, G.J.B.M. Meekes, E.G.J. Staring, J. Cryst. Growth 114 (1991) 364–372.
- [11] M. Migita, O. Kanehesi, M. Shiiki, H. Yamamoto, J. Cryst. Growth 93 (1988) 686–691.
- [12] G.T. Stauff, P.A. Dowben, Thin Solid Films 156 (1988) L31–L36.
- [13] G.T. Stauff, D.C. Driscoll, P.A. Dowben, S. Barfuss, M. Grade, Thin Solid Films 153 (1987) 421–430.
- [14] E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2 (1969) 367–373.
- [15] E. Hedaya, D.W. McNeil, P. Schissel, D.J. McAdoo, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 5284–5286.
- [16] D.E. Trent, B. Paris, H.H. Krause, Inorg. Chem. 3 (1964) 1057–1058.
- [17] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, Adv. Mater. 5 (1993) 377–380.
- [18] F. Hamelmann, S.H.A. Petri, J. Hartwich, G. Haindl, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, Publikation in Vorbereitung.
- [19] C. Aitken, J.-P. Barry, F. Gauvin, J.F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, Organometallics 8 (1989) 1732–1736.
- [20] S. Seebald, B. Mayer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 462 (1993) 225–234.
- [21] T.S. Koloski, D.C. Pestana, P.J. Carroll, D.H. Berry, Organometallics 13 (1994) 489–499.
- [22] D.H. Berry, J.H. Chey, H.S. Zipin, P.J. Carroll, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 452–453.
- [23] U. Schubert, A. Schenkel, Chem. Ber. 121 (1988) 939–941.
- [24] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, J. Organomet. Chem. 186 (1980) 241–245.
- [25] T.S. Koloski, P.J. Carroll, D.H. Berry, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 6405–6406.
- [26] G.L. Geoffroy, M.G. Bradley, Inorg. Chem. 17 (1978) 2410–2414.
- [27] J. Chetwynd-Talbot, P. Grebenik, R.N. Perutz, Inorg. Chem. 21 (1982) 3647–3657.
- [28] R.N. Perutz, J.C. Scaiano, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 457–458.
- [29] Zum Einfluß sterisch anspruchsvoller Substituenten siehe auch: N. Burford, J.A.C. Clyburne, M.S.W. Chan, Inorg. Chem., im Druck, und dort zitierte Literatur.
- [30] P. Jutzi, D. Kanne, M. Hursthouse, A.J. Howes, Chem. Ber. 121 (1988) 1299–1305.
- [31] P. Jutzi, Comments, Inorg. Chem. 6 (1987) 123–144.
- [32] M. Höfler, J. Scheuren, D. Spilker, J. Organomet. Chem. 120 (1975) 205–211.
- [33] W. Malisch, S. Möller, O. Fey, H.-U. Wekel, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, J. Organomet. Chem. 507 (1996) 117–124.
- [34] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, R. Pikl, U. Posset, W. Kiefer, Organometallics 14 (1995) 5622–5627.
- [35] S. Schmitzer, U. Weis, H. Käß, W. Buchner, W. Malisch, T. Polzer, U. Posset, W. Kiefer, Inorg. Chem. 32 (1993) 303–309.
- [36] B.J. Aylett, J.M. Campbell, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3 (1967) 137–139.
- [37] A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, R.N.F. Simpson, B.J. Aylett, J.M. Campbell, J. Organomet. Chem. 14 (1968) 279–283.
- [38] B.J. Aylett, J.M. Campbell, A. Walton, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4 (1968) 79–82.
- [39] B.J. Aylett, J.M. Campbell, J. Chem. Soc. A, (1969) 1910–1916.
- [40] B.J. Aylett, J.M. Campbell, J. Chem. Soc. A, (1969) 1916–1920.
- [41] B.J. Aylett, J.M. Campbell, A. Walton, J. Chem. Soc. A, (1969) 2110–2113.
- [42] A.P. Hagen, C.R. Higgins, P.J. Russo, Inorg. Chem. 10 (1971) 1657–1660.
- [43] J.S. Allinson, B.J. Aylett, H.M. Colquhoun, J. Organomet. Chem. 112 (1976) C7–C8.
- [44] E. Amberger, E. Mühlhofer, E. Stern, J. Organomet. Chem. 17 (1969) P5–P6.
- [45] R.K. Harris, B.J. Kimber, Adv. Mol. Relax. Proc. 8 (1976) 15–22.
- [46] R. Löwer, M. Vongehr, H.C. Marsmann, Chem. Ztg. 99 (1975) 33.
- [47] R.K. Harris, J. Jones, S. Ng, J. Magn. Reson. 30 (1978) 521–535.
- [48] P. Jutzi, A. Klipp, S.H.A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stämmler, Publikation in Vorbereitung.
- [49] P. Jutzi, T. Redeker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [50] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, J. Organomet. Chem. 459 (1993) 25–41.

- [51] C. Schumann, H. Dreeskamp, J. Magn. Reson. 3 (1970) 204–217.
- [52] H.Q. Liu, J.F. Harrod, Can. J. Chem. 68 (1990) 1100–1105.
- [53] E.A.V. Ebsworth, J.J. Turner, J. Phys. Chem. 67 (1963) 805–807.
- [54] M.A. Lefcourt, G.A. Ozin, J. Phys. Chem. 95 (1991) 2616–2623.
- [55] E.A. Williams, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Wiley, New York, 1989, pp. 511–554.
- [56] T.D. Tilley, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Wiley, New York, 1989, pp. 1415–1477.
- [57] R.L. Scholl, G.E. Maciel, W.K. Musker, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 6376–6385.
- [58] R.K. Harris, B.J. Kimber, J. Magn. Reson. 17 (1975) 174–188.
- [59] S. Li, D.L. Johnson, J.A. Gladysz, J. Organomet. Chem. 166 (1979) 317–321.
- [60] R. Krentz, R.K. Pomeroy, Inorg. Chem. 24 (1985) 2976–2980.
- [61] W. Malisch, R. Lankat, W. Seelbach, J. Reising, M. Noltemeyer, R. Píkl, U. Posset, W. Kiefer, Chem. Ber. 128 (1995) 1109–1115.
- [62] S.N. Tandura, M.G. Voronkov, N.V. Alekseev, Top. Curr. Chem. 131 (1986) 99–189.
- [63] R.J.P. Corriu, C. Guerin, J. Organomet. Chem. 198 (1980) 231–320.
- [64] R.J.P. Corriu, C. Guerin, Adv. Organomet. Chem. 20 (1982) 265–312.
- [65] R.J.P. Corriu, J.C. Young, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Wiley, New York, 1989, pp. 1241–1288.
- [66] R.J.P. Corriu, J.C. Young, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.) The Silicon–Heteroatom Bond, Wiley, New York, 1991, pp. 49–66.
- [67] R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, Chem. Rev. 93 (1993) 1371–1448.
- [68] P. Jutzi, Chem. Rev. 86 (1986) 983–996.
- [69] P. Jutzi, J. Organomet. Chem. 400 (1990) 1–17.
- [70] H.A. Bent, Chem. Rev. 61 (1961) 276–311.
- [71] H. Schumann, in: M. Winter (Ed.), Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Mo: Organomolybdenum Compounds, Vol. 12, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [72] P. Jutzi, S.H.A. Petri, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), Organosilicon Chemistry—From Molecules to Materials III, VCH: Weinheim, Germany, im Druck.
- [73] P. Jutzi, S.H.A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stämmler, Publikation in Vorbereitung.
- [74] F.R. Lemke, R.S. Simons, W.J. Youngs, Organometallics 15 (1996) 216–221.
- [75] A.H. Cowley, E.A.V. Ebsworth, S.K. Mehrotra, D.W.H. Rankin, M.D. Walkinshaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1982) 1099–1100.
- [76] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, Z. Anorg. Allog. Chem. 519 (1984) 96–106.
- [77] H. Takeo, C. Matsumara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50 (1977) 1633–1634.
- [78] M.L.H. Green, J.A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1961) 4854–4859.
- [79] R.B. King, in: J.J. Eisch, R.B. King (Eds.), Organometallic Syntheses, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, pp. 79–80.
- [80] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in: G. Brauer (Ed.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, pp. 1970–1972.