

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XXI *. Substitution von η^3 -Allyl-Liganden durch SiR_3 und PR_3 . Darstellung von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3$ aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$

U. Schubert* und J. Müller

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juli 1987)

Abstract

Reaction of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ with HSiR_3 and PR_3 , with elimination of propene, is a new and simple route to the complexes $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3$. The rate of the reaction strongly depends on the nature of the metal-bonded phosphine. An X-ray diffraction study of $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiMePh}_2$ shows the complexes to be square-pyramidal in the solid state, with one of the PR_3 ligands in the apical position.

Zusammenfassung

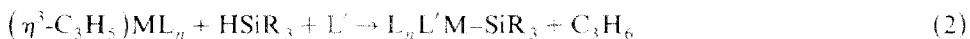
Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ mit HSiR_3 und PR_3 unter Propen-Eliminierung ist eine neue und einfache Darstellungsmethode für Komplexe $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{SiR}_3$. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Art des metallgebundenen Phosphins ab. Eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiMePh}_2$ zeigt, dass die Komplexe im festen Zustand quadratisch-pyramidal gebaut sind, mit einem der PR_3 -Liganden in der apicalen Position.

Oxidative Addition von Silanen HSiR_3 führt nicht notwendigerweise zu stabilen Hydrido-Silyl-Komplexen. Enthält der Metallkomplex einen Liganden X, der in Form seiner Wasserstoffverbindung (HX) leicht eliminierbar ist, werden Komplexe gebildet, in denen der Silylrest formal den Liganden X substituiert hat (Gl. 1).



* XX. Mitteilung siehe Ref. 1.

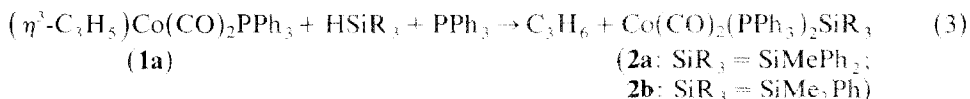
Nach dieser Methode lassen sich besonders Alkyl- oder Hydrid-Komplexe ($X = \text{Alkyl}$ oder H) in die entsprechenden Silyl-Komplexe umwandeln [2]. Wir berichten in dieser Arbeit über Versuche, dieses Syntheseprinzip auf η^3 -Allyl-Komplexe auszudehnen [3]. Da η^3 -Allyl-Reste anionische Vier-Elektronen-Liganden sind, sollte es möglich sein, sie in einem Schritt gegen einen Silylrest und einen neutralen Zwei-Elektronen-Liganden nach Gl. 2 auszutauschen.



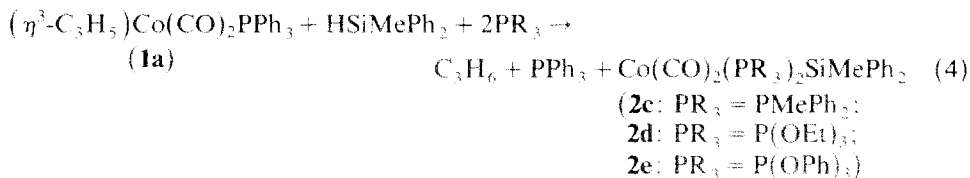
Unseres Wissens gibt es für diese Darstellungs-Möglichkeit von substituierten Silyl-Komplexen bisher nur ein Beispiel: $(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{SiX}_3)_2$ wurde von Klabunde et al. durch Umsetzung von $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}$ mit HSiX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) in Gegenwart von Toluol unter iso-Buten-Eliminierung erhalten [4].

Präparative Ergebnisse

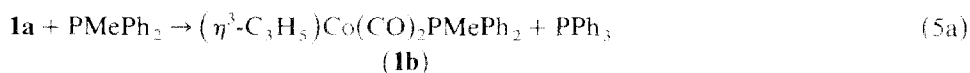
Versetzt man die THF-Lösung eines equimolaren Gemisches von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**1a**) und PPh_3 mit HSiMePh_2 oder HSiMe_2Ph , setzt sofort Gasentwicklung ein. Wie sich IR-spektroskopisch verfolgen lässt, ist die Reaktion nach ca. 30 min beendet. Das entstehende Gas kann gaschromatographisch als Propen identifiziert werden, aus der Lösung lassen sich mit 70–75% Ausbeute die phosphin-substituierten Silyl-Komplexe **2a** und **2b** isolieren (Gl. 3).



Um den Einfluss des eingesetzten Phosphins auf den Ablauf der Reaktion zu untersuchen, wurde **1a** mit HSiMePh_2 in Gegenwart eines Überschusses von PMePh_2 umgesetzt. Die Reaktion erfolgt nun wesentlich langsamer und ist bei Raumtemperatur erst nach 7 Tagen beendet. In sehr hoher Ausbeute entsteht dabei ausschliesslich Komplex **2c**, der zwei PMePh_2 - aber keinen PPh_3 -Liganden enthält (Gl. 4). Mit überschüssigem Triethyl- oder Triphenylphosphit entstehen aus **1a** und HSiMePh_2 die Bis-phosphit-Komplexe **2d** und **2e**, doch ist die Reaktion bei Raumtemperatur so langsam, dass nach 3 Wochen erst die Hälfte von **1a** umgesetzt ist. Als Nebenprodukt wird dabei $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ gebildet. Bis-phosphit- bzw. bis-phosphinsubstituierte Kobalt-Allyl-Komplexe reagieren nicht mit Silanen.



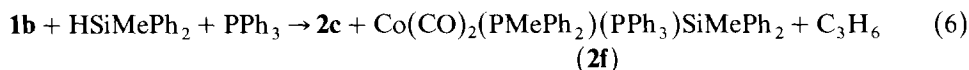
Kontrollversuche (Gl. 5a,b) zeigten, dass bei der Reaktion von **1a** mit PMePh_2 rascher Phosphinaustausch stattfindet. Der entstandene Komplex $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PMePh}_2$ (**1b**) reagiert dann sehr langsam mit HSiMePh_2 und weiterem PMePh_2 zu **2c**.



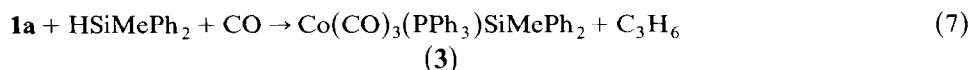
Die intermediäre Bildung von **1b** bzw. von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OEt})_3$ (**1c**) bei der Umsetzung von **1a** mit HSiMePh_2 in Gegenwart von PMePh_2 bzw. $\text{P}(\text{OEt})_3$ (Gl. 4) lässt sich auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen.

Der Umsetzung des Silans sind also Austauschreaktionen analog Gl. 5a vorgelagert, die dafür verantwortlich sind, dass bei Reaktion 4 nur **2c–2e**, nicht aber die gemischt-substituierten Komplexe $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{PR}_3)\text{SiMePh}_2$ entstehen. Die Versuche zeigen weiterhin, dass die Geschwindigkeit der Bildung von **2** sehr drastisch von der Art des Phosphin-Liganden im Allyl-Komplex abhängt.

Im Unterschied zu Gl. 4 entsteht aber bei der Umsetzung von **1b** mit HSiMePh_2 selbst mit einem Überschuss an PPh_3 kein **2a**. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt neben dem Signal von **2c** zwei Dubletts bei 31.9 und 55.6 ppm, die wir dem gemischt-substituierten Komplex **2f** zuschreiben (Gl. 6). Ein Signal für unkoordiniertes PMePh_2 ist nicht zu beobachten.



Mono-substituierte Komplexe $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{SiR}'_3$ sind ausgehend von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ nicht darstellbar, da der Tricarbonyl-Komplex mit Phosphinen rasch zu $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ reagiert [5], bei der Umsetzung mit Silanen also bis-substituierte Komplexe **2** gebildet werden. Wird aber bei der Umsetzung von **1a** mit HSiMePh_2 Kohlenmonoxid durch die Reaktionslösung geleitet, entsteht $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiMePh}_2$ (**3**) in glatter Reaktion (Gl. 7).



Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren der Komplexe **2** (Tab. 1) sind denen der früher auf anderem Weg (s. unten) dargestellten Komplexe $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{L})_2\text{SiPh}_3$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$: 1940m, 1870vs, $\text{L}_2 = \text{dppe}$; 1960m, 1880vs, Nujol) sehr ähnlich. Aufgrund der IR-Spektren wurde eine trigonal-bipyramide Struktur mit SiPh_3 und einem der Phosphin-Liganden in den apicalen Positionen postuliert [6].

Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt, dass der Komplex quadratisch-pyramidal gebaut ist (Fig. 1, Tab. 2 und 3). Einer der beiden PPh_3 -Liganden (P(1))

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe **2a–2f**, **3**

	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	$\delta(\text{SiCH}_3)$ (ppm) ^b	$\delta(\text{P})$ (ppm) ^c
2a	1954s, 1898vs	0.78 (s)	46.3 (s)
2b	1951s, 1895vs	0.67 (s)	
2c	1955s, 1897vs	0.92 (s)	27.3 (s)
2d ^d	1965s, 1910vs	0.77 (s)	156.0 (s)
2e ^d	1975s, 1910vs	0.75 (s)	
2f ^d	1953s, 1869vs		31.9 (d, PMePh_2), 55.6(d, PPh_3), $^2J(\text{PCoP})$ 82 Hz
3 ^d	1958vs	0.93 (s)	56.2 (s)

^a THF. ^b Benzol-*d*₆ rel. TMS. ^c Benzol-*d*₆ rel. H_3PO_4 . ^d Nur spektroskopisch identifiziert.

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **2a**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Co	0.38033(5)	0.12870(4)	0.28190(3)	C(30)	0.6595(4)	0.3926(4)	0.2705(3)
P(1)	0.2766(1)	0.21022(9)	0.21693(6)	C(31)	0.6287(5)	0.4837(4)	0.2563(3)
P(2)	0.2751(1)	-0.05990(9)	0.25113(6)	C(32)	0.7060(6)	0.5615(5)	0.2023(3)
Si	0.5533(1)	0.2881(1)	0.34281(7)	C(33)	0.8095(5)	0.5478(5)	0.1639(3)
C(1)	0.5153(4)	0.1206(3)	0.2283(3)	C(34)	0.8445(5)	0.4619(5)	0.1760(3)
C(2)	0.3283(4)	0.1219(3)	0.3830(3)	C(35)	0.7675(5)	0.3832(4)	0.2304(3)
C(10)	0.3436(4)	0.2585(4)	0.1170(3)	C(40)	0.6691(4)	0.2394(3)	0.3884(2)
C(11)	0.4714(4)	0.2797(4)	0.0957(3)	C(41)	0.6480(4)	0.1285(4)	0.3951(3)
C(12)	0.5256(5)	0.3212(5)	0.0226(3)	C(42)	0.7361(5)	0.0977(4)	0.4304(3)
C(13)	0.4529(7)	0.3401(5)	-0.0287(3)	C(43)	0.8474(5)	0.1821(5)	0.4603(3)
C(14)	0.3251(6)	0.3178(6)	-0.0093(4)	C(44)	0.8696(5)	0.2909(5)	0.4564(3)
C(15)	0.2709(5)	0.2779(5)	0.0633(3)	C(45)	0.7845(5)	0.3231(4)	0.4207(3)
C(20)	0.1047(4)	0.1258(4)	0.1931(3)	C(50)	0.5100(5)	0.3795(4)	0.4288(3)
C(21)	0.0010(4)	0.1390(4)	0.2388(3)	C(60)	0.1195(4)	-0.1344(3)	0.3043(2)
C(22)	-0.1254(5)	0.0727(6)	0.2191(3)	C(61)	0.0439(4)	-0.0748(4)	0.3360(3)
C(23)	-0.1519(5)	-0.0087(5)	0.1545(4)	C(62)	-0.0748(5)	-0.1297(4)	0.3770(3)
C(24)	-0.0524(5)	-0.0244(5)	0.1083(3)	C(63)	-0.1168(5)	-0.2446(4)	0.3844(3)
C(25)	0.0757(4)	0.0422(4)	0.1267(3)	C(64)	-0.0445(4)	-0.3040(4)	0.3536(3)
C(65)	0.0747(4)	-0.2503(4)	0.3139(3)	C(84)	0.1278(6)	-0.2509(5)	0.0369(3)
C(70)	0.3753(4)	-0.1316(3)	0.2792(3)	C(85)	0.1458(5)	-0.2156(4)	0.1187(3)
C(71)	0.4590(4)	-0.1631(4)	0.2246(3)	C(90)	0.2614(4)	0.3390(4)	0.2730(3)
C(72)	0.5449(5)	-0.2029(4)	0.2509(4)	C(91)	0.2834(5)	0.4375(4)	0.2380(3)
C(73)	0.5462(5)	-0.2146(4)	0.3312(4)	C(92)	0.2666(6)	0.5293(4)	0.2840(5)
C(74)	0.4643(5)	-0.1852(4)	0.3856(3)	C(93)	0.2289(6)	0.5247(5)	0.3637(5)
C(75)	0.3798(4)	-0.1433(4)	0.3606(3)	C(94)	0.2089(5)	0.4303(5)	0.3990(3)
C(80)	0.2462(4)	-0.1149(3)	0.1442(3)	C(95)	0.2256(5)	0.3379(4)	0.3541(3)
C(81)	0.3263(4)	-0.0527(4)	0.0845(3)	O(1)	0.6062(3)	0.1107(3)	0.1932(2)
C(82)	0.3066(5)	-0.0893(4)	0.0037(3)	O(2)	0.2953(3)	0.1152(3)	0.4507(2)
C(83)	0.2063(6)	-0.1886(5)	-0.0198(3)				

Tabelle 3

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) von **2a**

Co–P(1)	226.1(1)	P(1)–C(20)	184.5(5)
Co–P(2)	223.6(1)	P(1)–C(90)	184.2(5)
Co–Si	236.8(1)	P(2)–C(60)	183.5(4)
Co–C(1)	171.7(5)	P(2)–C(70)	183.0(4)
Co–C(2)	173.6(5)	P(2)–C(80)	183.3(4)
C(1)–O(1)	117.0(6)	Si–C(30)	189.1(4)
C(2)–O(2)	116.0(6)	Si–C(40)	189.6(5)
P(1)–C(10)	184.6(4)	Si–C(50)	187.8(5)
P(1)–Co–P(2)	105.30(5)	Co–P(1)–C(10)	118.4(2)
P(1)–Co–Si	103.19(5)	Co–P(1)–C(20)	118.1(2)
P(1)–Co–C(1)	112.9(2)	Co–P(1)–C(90)	115.1(2)
P(1)–Co–C(2)	111.9(2)	Co–P(2)–C(60)	119.2(1)
P(2)–Co–Si	151.37(5)	Co–P(2)–C(70)	108.3(1)
P(2)–Co–C(1)	89.2(2)	Co–P(2)–C(80)	118.1(1)
P(2)–Co–C(2)	92.5(2)	Co–Si–C(30)	114.6(2)
Si–Co–C(1)	77.1(2)	Co–Si–C(40)	110.4(1)
Si–Co–C(2)	79.8(2)	Co–Si–C(50)	117.4(2)
C(1)–Co–C(2)	133.8(2)		

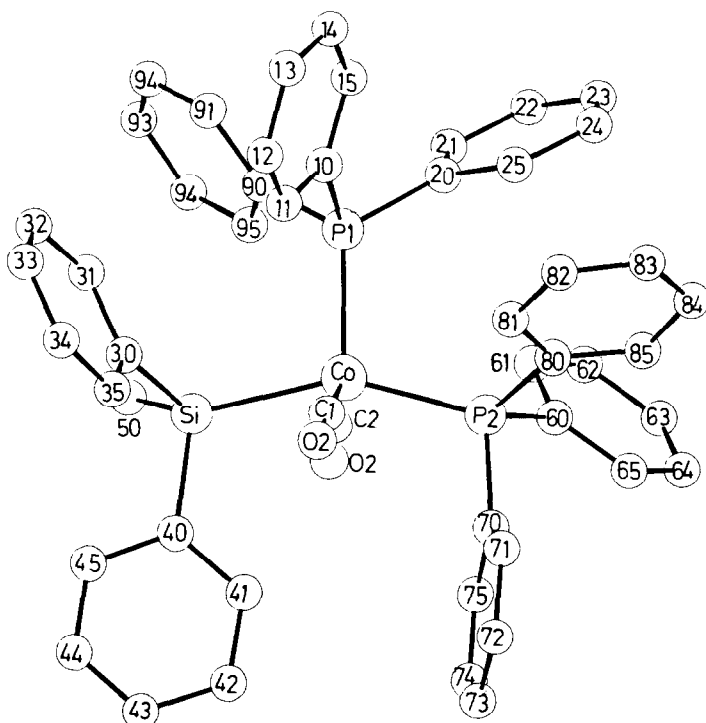


Fig. 1. Ansicht von **2a**. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

nimmt die axiale Position ein, die beiden CO-Liganden (C(1)–Co–C(2) $133.8(2)^\circ$) bzw. der zweite PPh₃-Ligand und SiMePh₂ (P(2)–Co–Si $151.37(5)^\circ$) sind in der Äquatorebene jeweils *trans*-ständig zueinander. Wegen der unterschiedlichen Positionen der beiden PPh₃-Liganden ist Co–P(1) 2.5 pm länger als Co–P(2).

Mono-phosphinsubstituierte Komplexe Co(CO)₃(PR₃)SiR₃ haben *D*_{3h}-Symmetrie [7]. Übergang von einer trigonal-bipyramidalen zu einer quadratisch-pyramidalen Geometrie bei Substitution eines CO- durch einen zweiten Phosphin-Liganden dürfte sterische Ursachen haben, da dadurch die Bindungswinkel zwischen den drei sperrigen Liganden vergrößert werden.

Der Co–Si-Abstand in **2a** (236.8(1)pm) ist deutlich länger als in den trigonal-bipyramidalen Komplexen Co(CO)₄SiX₂ (X = Cl: 225.4(3) [8]; X = F: 222.6(5) [9]). Der grösste Teil dieser Verlängerung dürfte jedoch dem Einfluss der unterschiedlichen Substituenten am Silicium-Atom zuzuschreiben sein.

Da bei den mit zwei gleichen Phosphin-Liganden substituierten Komplexen (**2a–2e**) im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal zu beobachten ist, müssen die Komplexe in Lösung fluktuierend sein.

Diskussion

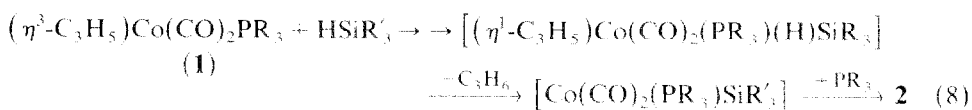
Für Komplexe des Typs Co(CO)₂(PR₃)₂SiR₃ (**2**) sind mehrere Darstellungsmethoden bekannt, von denen jedoch keine allgemein anwendbar bzw. frei von Problemen ist. Umsetzung von H₂Co(PPh₃)₃SiR₃ mit Kohlenmonoxid [10] oder von HCo(CO)₂(PPh₃)₂ mit HSiR₃ [6] ergibt nur dann Komplexe des Typs **2**, wenn

$\text{SiR}_3 = \text{SiF}_3$. In den beiden Reaktionen entstehen unterschiedliche Isomere von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiF}_3$. Der Versuch $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiPh}_3$ durch Salz-Eliminierung aus $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ und ClSiPh_3 darzustellen, war nicht erfolgreich [11].

Die Art der bei der Umsetzung von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SiR}'_3$ mit PR_3 gebildeten Produkte hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Neben der Bildung von $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{SiR}'_3$ wurde auch Bruch der Co-Si-Bindung und Entstehung von $[\text{R}_3\text{Si}-\text{PR}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ beobachtet; dabei scheinen nicht nur die Art der Reste an Phosphor und Silicium sondern auch die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel) eine Rolle zu spielen [6,7,12]. In manchen Fällen erfolgt auch Disubstitution: durch Reaktion von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SiPh}_3$ mit überschüssigem PMePh_2 oder $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe) lassen sich $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2\text{SiPh}_3$ bzw. $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{SiPh}_3$ erhalten [6], die wegen der Ähnlichkeit der IR-Daten die selbe Struktur besitzen dürften, wie die von uns erhaltenen Komplexe **2a-f** (die beiden Isomeren von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiF}_3$, siehe oben, haben eine andere Geometrie [6]). Die Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{CoSiPh}_3$ mit PPh_3 bleibt dagegen auf der Stufe der Monosubstitution stehen, doch scheint $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Si}(\text{OEt})_3$ mit überschüssigem PPh_3 zu $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ zu reagieren [6]. Der Befund, dass aus $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SiEt}_3$ durch eine Reihe von Phosphinen Si_2Et_6 unter Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]_2$ abgespalten wird [6], ist ein weiterer Hinweis dafür, dass CO/ PR_3 -Substitution bei derartigen Komplexen nur einer von mehreren möglichen Reaktionswegen ist und sehr stark von der Art des Silylrestes abhängt.

Die von uns gefundene neue, sehr einfache Darstellungsmethode (Gl. 3–6) liefert Komplexe des Typs $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{SiR}'_3$ in hohen Ausbeuten und geht von leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen aus. Ausser bei der Umsetzung mit Phosphiten haben wir keine Nebenreaktionen beobachtet, es sollten also auch mit anderen als den von uns eingesetzten Phosphinen Komplexe des Typs **2** zugänglich sein. Ob bezüglich des Silans Einschränkungen bestehen, lässt sich noch nicht beurteilen. Da aber Silane HSiR_3 mit elektronegativeren Resten R als R = Methyl or Phenyl im allgemeinen bereitwilliger mit Metallkomplexen reagieren, erwarten wir für derartige Silane keine prinzipiellen Komplikationen. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphin qualitativ vergleichen zu können, haben wir alle Umsetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt, was teilweise zu sehr langen Reaktionszeiten führte. Eine Erhöhung der Temperatur sollte diese Reaktionen deutlich beschleunigen.

Die Diskussion eines möglichen Mechanismus für die Bildung der Komplexe **2** aus $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ muss vor allem die unterschiedliche Reaktionsdauer (nach vorgelagertem PR_3 -Austausch) in Abhängigkeit von PR_3 berücksichtigen: offensichtlich verlangsamen sterisch weniger anspruchsvolle ($\text{P}(\text{OR})_3$) oder basischere (PMePh_2) Phosphine als PPh_3 die Reaktion ganz erheblich. Diese Beobachtung schliesst aus, dass die oxidative Addition des Silans der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [13]. Es erscheint plausibel, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)(\text{H})\text{SiR}'_3$ (**4**) als Zwischenstufe anzunehmen, aus der irreversibel Propen eliminiert und nach anschliessender Addition eines zweiten Phosphin-Liganden die Komplexe **2** gebildet werden (Gl. 8).



Da bei der IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen keine Zwischenstufen beobachtbar sind, müssen die der oxidativen Addition des Silans folgenden Reaktionsschritte ebenfalls schnell ablaufen.

Geschwindigkeitsbestimmend muss also der erste Schritt der Reaktion, das Freimachen einer Koordinationsstelle am Metall sein. Dies ist auf dreierlei Weise möglich: (i) durch Abdissoziation eines CO-Liganden, (ii) durch Abdissoziation des Phosphins oder (iii) durch η^3 - η^1 -Isomerisierung des Allyl-Liganden. Bei (i) und (ii) müsste CO bzw. PR_3 nach oxidativer Addition des Silans wieder ans Metall angelagert werden und dabei die Isomerisierung des Allyl-Liganden bewirken.

Gegen (i) und für (ii) spricht, dass bei Umsetzung von **1a** mit HSiMePh_2 oder HSiMe_2Ph in Abwesenheit von unkoordiniertem Phosphin ausschliesslich **2a** oder **2b** (allerdings in geringerer Ausbeute), nicht aber $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{SiR}_3$ entsteht. Kinetische Untersuchungen zur Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ mit Phosphinen und Phosphiten haben gezeigt, dass die Reaktion reversibel ist, PR_3 aus Komplexen des Typs **1** also wieder abdissoziieren kann [5]. Die Annahme, dass PR_3 im ersten Reaktionsschritt vom Metall abgespalten wird, erklärt bei Reaktion nach Gl. 6 die Entstehung von **2c**, sie erklärt aber nicht, dass bei dieser Reaktion trotz eines Überschusses an PPh_3 kein **2a** gebildet wird.

Zur Abhängigkeit der η^3 - η^1 -Isomerisierung des Allyl-Liganden in $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}$ oder ähnlichen Komplexen vom Liganden L gibt es unseres Wissens keine Untersuchungen. Die bei der thermischen Umsetzung von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}$ mit C_2F_4 beobachtete Verlangsamung der Reaktion beim Übergang von $\text{L} = \text{CO}$ zu $\text{L} = \text{PPh}_3$ wurde allerdings damit erklärt, dass Isomerisierung des Allyl-Liganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [14].

Ohne kinetische Untersuchungen lässt sich augenblicklich nicht entscheiden, durch welche der drei Reaktionen (i–iii) die Umsetzung von **1** mit Silanen eingeleitet wird. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit der Reaktion des Acetyl-Komplexes $\text{MeC}(\text{O})\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ mit HMR_3 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$), bei der Acetaldehyd und $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{MR}_3$ gebildet werden [15]. Durch CO-Dissoziation vom Metall und Addition von HMR_3 entsteht eine Zwischenstufe, die zu **4** sehr ähnlich ist (η^1 -Allyl ersetzt durch $\text{MeC}(\text{O})$). Abspaltung von Acetaldehyd und Wiedieranlagerung von CO ans Metall ergibt die beobachteten Produkte. Für $\text{M} = \text{Sn}$ ist CO-Abspaltung, für $\text{M} = \text{Si}$ die oxidative Addition des Silans der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

*Darstellung von $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{SiR}_3$ (**2a**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$, **2b**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$)*

Eine Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ (**1a**) [5] in 50 ml THF wird mit equimolaren Mengen PPh_3 (0.63 g) und HSiR_3 (HSiMePh_2 bzw. HSiMe_2Ph) versetzt. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und färbt sich dabei dunkel. Das entweichende Gas kann gaschromatographisch als Propen identifiziert werden. Anschliessend wurde ein dunkelgrüner Feststoff, der in geringer Menge entsteht, abfiltriert und die Lösung auf 5 ml eingengt. Durch Zugabe von

20 ml Pentan werden **2a,b** als gelbe Feststoffe ausgefällt und anschliessend aus THF/Pentan umkristallisiert. **2a**: Ausb. 1.45 g (73%), Schmp. 131 °C (Zers.), Gef.: C, 73.78; H, 5.30. $C_{51}H_{43}CoO_2P_2Si$ (836.9) ber.: C, 73.19; H, 5.10%. **2b**: Ausb. 1.41 g (76%), Schmp. 105 °C (Zers.), Gef.: C, 71.51; H, 5.57. $C_{46}H_{41}CoO_2P_2Si$ (774.8) ber.: C, 71.31; H, 5.33%.

Darstellung von $Co(CO)_2(PMePh_2)_2SiMePh_2$ (**2c**)

Eine Suspension von 1.0 g (2.8 mmol) $(\eta^3-C_3H_5)_3Co(CO)_2PMePh_2$ (**1b**) (dargestellt analog [5]) in 50 ml Pentan wird mit 2.0 g (10.0 mmol) $PMePh_2$ und 2.0 g (10.0 mmol) $HSiMePh_2$ versetzt. Statt des $PMePh_2$ -Komplexes **1b** kann auch $(\eta^3-C_3H_5)_3Co(CO)_2PPh_3$ (**1a**) eingesetzt werden, da PPh_3 rasch gegen $PMePh_2$ ausgetauscht wird. Die Mischung wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dabei fällt **2c** als gelbes Pulver aus, welches anschliessend abfiltriert und aus Petrolether/THF umkristallisiert wird. Ausb. 1.7 g (85%), Schmp. 153 °C (Zers.), Gef.: C, 69.37; H, 5.70. $C_{41}H_{30}CoO_2P_2Si$ (712.8) ber.: C, 69.09; H, 5.52%.

Umsetzung von **1b** mit PPh_3

Eine Suspension von 1.0 g (2.8 mmol) **1b** in 50 ml Pentan wird mit 2.1 g (8.4 mmol) PPh_3 und 2.0 g (10.0 mmol) $HSiMePh_2$ versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende gelbe Pulver wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Signal für **2c** werden zwei Dubletts beobachtet (s. Tab. 1), die **2f** zugeordnet werden.

Umsetzung von **1a** mit $P(OR)_3$ ($R = Et, Ph$)

Eine Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) **1a** in 40 ml THF wird mit 2.0 g (10.0 mmol) $HSiMePh_2$ und einem dreifachen Überschuss an Phosphit versetzt und 21 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. verbleibt ein gelbes Öl, das durch Ausfrieren aus Pentan bei $-78^\circ C$ von überschüssigem Phosphit und Silan befreit werden kann. Verunreinigungen an $(\eta^3-C_3H_5)_3Co(CO)_2-[P(OR)_3]_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit den IR- und 1H -NMR-Spektren unabhängig dargestellter Proben) lassen sich nicht vollständig abtrennen, so dass **2d** und **2e** nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Darstellung von $Co(CO)_3(PPh_3)SiMePh_2$ (**3**)

Durch eine Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) **1a** in 50 ml THF wird 10 min CO geleitet. Danach wird innerhalb 1 h unter weiterem Gaseinleiten eine Lösung von 2.0 g (10.0 mmol) $HSiMePh_2$ in 20 ml THF zugetropft. Anschliessend wird die Lösung auf 10 ml eingengt und **3** durch Zugabe von 20 ml Pentan ausgefällt. Umkristallisation aus THF/Pentan; Schmp. 39 °C. Ausb. 1.3 g (89%). Spektroskopische Charakterisierung.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus THF/Pentan erhalten.

Kristalldaten. Triklin, a 1119.7(3), b 1280.3(3), c 1667.7(4) pm, α 97.83(2), β 84.81(2), γ 113.36(2)°, V 2172×10^6 pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$); d_{ber} 1.28 g/cm³.

Datensammlung. Syntex P2₁-Diffraktometer, $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator), 5518 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$), ω -scan ($\Delta\omega$ 0.9°).

Strukturlösung und -verfeinerung. Syntex-XTL, Patterson-Methode. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix. Anisotrope Temperaturparameter für Co, Si, P, O und einen Teil der C-Atome. Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. $R_1 = 0.060$, $R_2 = 0.056$ ($1/w = \delta(F)^2$) unter Einschluss aller Strukturaktoren. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52611, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 XX. Mitteilung: U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, Chem. Ber., 120 (1987) 1079.
- 2 B.J. Aylett, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 25 (1982) 1.
- 3 Preliminary communication: U. Schubert und J. Müller, Trans. Met. Chem., 11 (1986) 497.
- 4 S.T. Lin, T.J. Groshens und K.J. Klabunde, Inorg. Chem., 23 (1984) 1.
- 5 R.F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 655.
- 6 R.N. Haszeldine, A.P. Mather und R.V. Parish, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 923.
- 7 O. Kahn und M. Bigorne, J. Organomet. Chem., 10 (1967) 137.
- 8 W.T. Robinson und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 6 (1967) 1208.
- 9 K. Emerson, P.R. Ireland und W.T. Robinson, Inorg. Chem., 9 (1970) 436.
- 10 N.J. Archer, R.N. Haszeldine und R.V. Parish, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 695.
- 11 M.D. Curtis, Inorg. Chem., 11 (1972) 802.
- 12 J.F. Bald und A.C. Mac Diarmid, J. Organomet. Chem., 22 (1970) C22.
- 13 G. Kraft, C. Kalbas und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 247.
- 14 M. Bottrill, R. Goddard, M. Green und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 1671.
- 15 R.W. Wegman, Organometallics, 5 (1986) 707.