

π -H₃C₅(Me₂Si)(Me₂SiSiMe₂)- π -C₅H₃: Ein neuartiger, zweifach verbrückter Dicyclopentadienyl-Ligand: Synthese und beispielhafter Einsatz in der Komplexchemie¹

Peter Jutzi^{*}, Ingrid Mieling, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, 33615 Bielefeld, Germany

Eingegangen 21 Oktober 1996

Abstract

Deprotonation of dicyclopentadienyldimethylsilane with two equivalents of *n*-butyllithium and subsequent reaction with 1,2-dichlorotetramethyldisilane yields the double-bridged dicyclopentadiene H₄C₅(SiMe₂)(Si₂Me₄)C₅H₄ (**1** = H₂L). Reaction of **1** with two equivalents of *n*-butyllithium leads to the dilithio compound Li₂[H₃C₅(SiMe₂)(Si₂Me₄)C₅H₃] (**2** = Li₂L) with the bridging dimethylsilyl and tetramethyldisilanyl group in 1,2 position (ortho-position) at each cyclopentadienyl unit. **2** is used as starting material for the exemplary synthesis of the following metal complexes: Cp''Cl₂ZrLZrCl₂Cp'' (**3**; Cp'' = 1,3-(*t*-Bu)₂C₅H₃), Cp''Cl₂ZrLH (**4**); Me₅C₅RuLRuC₅Me₅ (*syn*: **5a**; *anti*: **5b**); *syn*-(CO)₂CoLCo(CO)₂ (**6**). All compounds are characterized by spectroscopic and analytical data. X-ray crystal structures are presented for **1** and for **3**. Stereochemical effects in metal complexes with the new unsymmetrically bridged dicyclopentadienyl ligand L are discussed.

Zusammenfassung

Durch Deprotonierung von Dicyclopentadienyldimethylsilan mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und nachfolgende Reaktion mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan wird das doppelt verbrückte Dicyclopentadien H₄C₅(SiMe₂)(Si₂Me₄)C₅H₄ (**1** = H₂L) hergestellt. Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium führt zur Dilithium-Verbindung Li₂[H₃C₅(SiMe₂)(Si₂Me₄)C₅H₃] (**2** = Li₂L) mit verbrückender Dimethylsilyl- und Tetramethyldisilanylgruppe in 1,2-Position (ortho-Position) eines jeden Cyclopentadienylsystems. **2** wird als Ausgangssubstanz für die beispielhafte Synthese der folgenden Metallkomplexe genutzt: Cp''Cl₂ZrLZrCl₂Cp'' (**3**; Cp'' = 1,3-(*t*-Bu)₂C₅H₃), Cp''Cl₂ZrLH (**4**), Me₅C₅RuLRuC₅Me₅ (*syn*: **5a**; *anti*: **5b**); *syn*-(CO)₂CoLCo(CO)₂ (**6**). Alle Verbindungen sind durch spektroskopische und analytische Daten charakterisiert. Für **1** und **3** liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Stereochemische Effekte in Metallkomplexen mit dem neuen unsymmetrisch verbrückten Dicyclopentadienylligand L werden diskutiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Silicon; Double-bridged cyclopentadienyl; Metallocene complexes

1. Einleitung

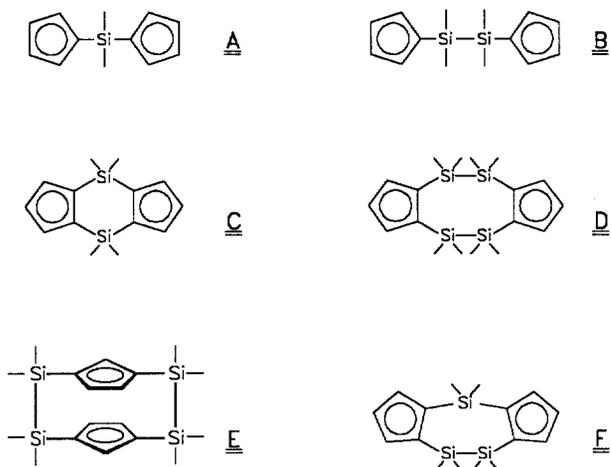
Verbrückte Cyclopentadienylsysteme spielen augenblicklich in der Komplexchemie eine wichtige Rolle. Besonderes Interesse gilt der Untersuchung von kooper-

ativen Effekten, die durch räumlich benachbarte Metallzentren [1] oder über die verbrückenden π -Systeme [2] ausgelöst werden sollen. In diesem Zusammenhang haben die Ligandensysteme A–E Eingang in die Komplexchemie gefunden. In diesen Systemen fungieren Dimethylsilylandyl- und Tetramethyldisilanyl-Fragmente als Brückenglieder. Die in den Systemen A [3] und B [4] noch ausgeprägte konformative Beweglichkeit ist in C [5], D [6] und E [6] bereits merklich eingeschränkt;

^{*} Corresponding author.

¹ Dedicated to Professor G. Huttner on the occasion of his 60th birthday.

dies gilt insbesondere für die cyclophanartige Anordnung in **E**.



In dieser Arbeit berichten wir über das neuartige Ligandensystem **F** in welchem zwei Cyclopentadienyl-

Einheiten in 1,2-(ortho)-Stellung über eine Dimethylsilylandiyl- und eine Tetramethyldisilanyl-Brücke miteinander verbunden sind. Wir beschreiben die Synthese und Charakterisierung des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs FH_2 (**1**) sowie des Dilithiumderivates FLi_2 (**2**). Des weiteren stellen wir beispielhaft Zweikernkomplexe mit den Metallen Zirkonium, Ruthenium und Kobalt vor. Schließlich diskutieren wir noch die stereochemischen Konsequenzen, die sich durch die unterschiedlichen Brückenfragmente ergeben.

2. Ergebnisse

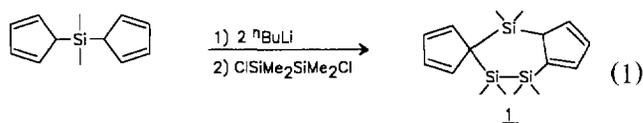
Durch Umsetzung von Dicyclopentadienyldimethylsilan mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in THF als Lösungsmittel und nach anschließender Zugabe von 1,2-Dichlortetramethyldisilan erhält man in guter Ausbeute das Dicyclopentadienylsystem **1** als farblose Nadeln (siehe formule. (1)). Verbindung **1** ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Toluol und Hexan; dagegen

Tabelle 1
Daten zur Kristallstruktur von **1** und **3**^a

	1	3
Empirische Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Si}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{Si}_3\text{Zr}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$
Kristallgröße (mm^3)	$0.3 \times 0.4 \times 0.5$	$0.6 \times 1.0 \times 1.0$
Molmasse	302.6	1025.5
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (Å)	7.847(3)	14.314(11)
<i>b</i> (Å)	8.900(3)	19.985(8)
<i>c</i> (Å)	13.520(5)	18.344(14)
α (deg)	95.63(3)	90
β (deg)	98.06(3)	109.47(7)
γ (deg)	98.76(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	917.1(6)	4948(6)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> _{calc} (g cm^{-3})	1.096	1.377
Diffraktometer	Siemens P2 ₁	Siemens P2 ₁
<i>F</i> (000)	328	2132
μ (Mo K α) (mm^{-1})	0.246	0.740
Temperatur (°C)	20	-100
$2\theta_{\text{max}}$ (Grad)	55	60
Gemessene Reflexe	4551	14954
Unabhängige Reflexe	4240	14421
Programme	SHELXTL PLUS; SHELXL-93	SHELXTL PLUS; SHELXL-93
Parameter	179	516
R_{F^2} , wR_{F^2}	0.054, 0.134 für 2941 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$	0.047, 0.115 für 11947 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$
Restelektronendichte ($\text{e}^- \text{Å}^{-3}$)	0.3	0.7
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	—
Min./max. Transmission	0.476/0.494	—

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD... 406769 für **1** und CSD... 406770 für **3** angefordert werden.

ist **1** schlecht löslich in Et₂O und CH₃CN. Diese Eigenschaft wird genutzt, um die bei der Synthese anfallenden Nebenprodukte abzutrennen (siehe Sektion 4). Verbindung **1** zersetzt sich an Luft innerhalb weniger Tage, ist aber unter Inertgas über längere Zeit haltbar. Konstitution und Struktur sind durch NMR-Daten, Molarbestimmung, Massenspektrum, Mikroanalyse und Röntgenstrukturanalyse dokumentiert.



Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß **1** bei Raumtemperatur in der Hauptsache in Form des in Gl. (1) wiedergegebenen Isomeren vorliegt, in welchem die beiden Siliciumbrücken an dem einen Cyclopentadiensystem in Allylstellung, an dem anderen in Allyl- und in der orthoständigen Vinylposition gebunden sind. So beobachtet man im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum jeweils sechs Singulets für die sechs magnetisch unterschiedlichen siliciumständigen Methylgruppen. Auch die Anzahl der auftretenden Signale für die in vinyllischer oder allyllischer Position befindlichen H- und C-Atome entspricht dieser Zuordnung. Im *J*-modulierten ¹³C-NMR-Spektrum werden zwei quartäre und acht tertiäre Kohlenstoffatome registriert (siehe Sektion 4). Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **1** zeigt wie erwartet drei Singulets für drei verschiedene Sorten von Siliciumatomen. Für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle von **1** sind durch mehrfache Kristallisation aus CH₃CN/CH₂Cl₂ erhalten worden. Daten zur Kristallstruktur von **1** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Tabelle 3 die Atomkoordinaten. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**.

Es liegt ein sesselförmiger, zentraler Sechsering aus drei Siliciumatomen und drei Kohlenstoffatomen vor. Die endocyclischen Winkel C(10)–Si(3)–Si(2) und C(5)–Si(2)–Si(3) betragen nur ca. 104° und sind gegenüber dem Tetraederwinkel deutlich kleiner, während an Si(1) typische Tetraederwinkel ausgebildet werden. Die Si–C-Abstände sowie auch der Si–Si-Abstand liegen im Erwartungsbereich. Die Cyclopentadiensysteme sind nahezu planar und stehen zueinander in einem Diederwinkel von 89.2°. In dem einen Cyclopentadiensystem befinden sich die Siliciumbrücken in 1,2-Stellung (ortho-Position) zueinander; die Disilanyl-Einheit ist vinylständig, die Silandiy-Einheit allylständig gebunden. An dem anderen Cyclopentadiensystem sind die beiden Brücken in 1,1-Stellung, d.h. in Allylstellung, gebunden.

Versuche zur Deprotonierung von **1** bestätigen die

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (deg) von **1**

Si(1)–C(1)	1.919(3)	Si(1)–C(10)	1.904(3)
Si(1)–C(15)	1.852(3)	Si(1)–C(16)	1.857(3)
Si(2)–Si(3)	2.338(1)	Si(2)–C(5)	1.856(3)
Si(2)–C(6)	1.865(3)	Si(2)–C(7)	1.867(3)
Si(3)–C(8)	1.862(3)	Si(3)–C(9)	1.870(3)
Si(3)–C(10)	1.906(3)	C(1)–C(2)	1.475(4)
C(1)–C(5)	1.496(4)	C(2)–C(3)	1.330(5)
C(3)–C(4)	1.433(4)	C(4)–C(5)	1.363(4)
C(10)–C(11)	1.479(3)	C(10)–C(14)	1.490(3)
C(11)–C(12)	1.336(4)	C(12)–C(13)	1.424(5)
C(13)–C(14)	1.335(4)		
C(1)–Si(1)–C(10)	108.5(1)	C(1)–Si(1)–C(15)	109.5(1)
C(10)–Si(1)–C(15)	108.3(1)	C(1)–Si(1)–C(16)	109.1(1)
C(10)–Si(1)–C(16)	112.1(1)	C(15)–Si(1)–C(16)	109.3(2)
Si(3)–Si(2)–C(5)	104.4(1)	Si(3)–Si(2)–C(6)	113.9(1)
C(5)–Si(2)–C(6)	109.7(2)	Si(3)–Si(2)–C(7)	110.0(1)
C(5)–Si(2)–C(7)	110.1(1)	C(6)–Si(2)–C(7)	108.7(2)
Si(2)–Si(3)–C(8)	111.8(1)	Si(2)–Si(3)–C(9)	113.1(1)
C(8)–Si(3)–C(9)	108.2(2)	Si(2)–Si(3)–C(10)	104.3(1)
C(8)–Si(3)–C(10)	110.8(1)	C(9)–Si(3)–C(10)	108.7(1)
Si(1)–C(1)–C(2)	108.0(2)	Si(1)–C(1)–C(5)	108.8(2)
C(2)–C(1)–C(5)	104.2(2)	C(1)–C(2)–C(3)	109.4(3)
C(2)–C(3)–C(4)	109.1(3)	C(3)–C(4)–C(5)	110.4(3)
Si(2)–C(5)–C(1)	125.7(2)	Si(2)–C(5)–C(4)	127.7(2)
C(1)–C(5)–C(4)	106.4(2)	Si(1)–C(10)–Si(3)	114.6(1)
Si(1)–C(10)–C(11)	109.3(2)	Si(3)–C(10)–C(11)	109.8(2)
Si(1)–C(10)–C(14)	110.4(2)	Si(3)–C(10)–C(14)	110.3(2)
C(11)–C(10)–C(14)	101.8(2)	C(10)–C(11)–C(12)	110.4(3)
C(11)–C(12)–C(13)	108.7(3)	C(12)–C(13)–C(14)	109.8(3)
C(10)–C(14)–C(13)	109.3(3)		

Möglichkeit zur Bildung des Dianions. So entsteht bei der Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in THF als Lösungsmittel die Dilithium-

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) U_{eq} von **1**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si(1)	4299(1)	9864(1)	7062(1)	46(1)
Si(2)	6142(1)	6702(1)	8167(1)	48(1)
Si(3)	3125(1)	6647(1)	7855(1)	45(1)
C(1)	6671(3)	9529(3)	7147(2)	49(1)
C(2)	7823(4)	11031(3)	7401(3)	68(1)
C(3)	8661(4)	11142(4)	8337(3)	74(1)
C(4)	8218(4)	9726(3)	8736(2)	60(1)
C(5)	7095(3)	8700(3)	8036(2)	46(1)
C(6)	6958(4)	6233(4)	9444(3)	83(1)
C(7)	6792(4)	5338(4)	7206(3)	75(1)
C(8)	2288(4)	7392(4)	8997(2)	71(1)
C(9)	1865(4)	4688(4)	7393(3)	74(1)
C(10)	2802(3)	7927(3)	6817(2)	43(1)
C(11)	3029(4)	7120(3)	5847(2)	54(1)
C(12)	1536(5)	6881(4)	5199(2)	74(1)
C(13)	248(4)	7501(4)	5678(2)	75(1)
C(14)	941(4)	8131(3)	6612(2)	58(1)
C(15)	3772(4)	10948(4)	5990(2)	69(1)
C(16)	4038(4)	10989(3)	8246(2)	65(1)

Äquivalente isotrope *U* definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

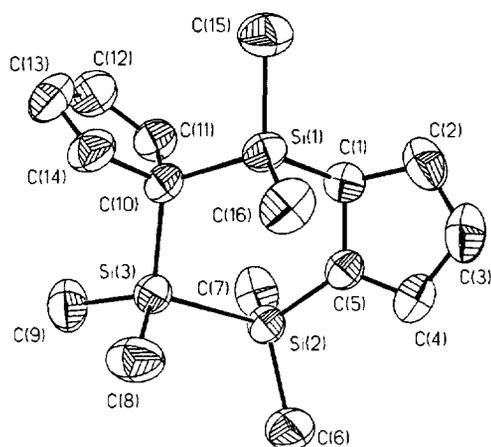
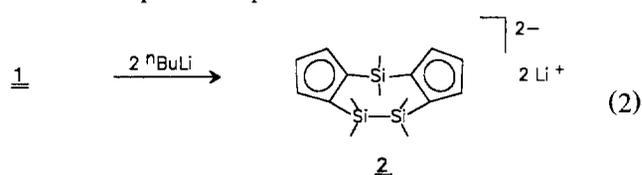


Abb. 1. Molekülstruktur von 1.

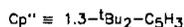
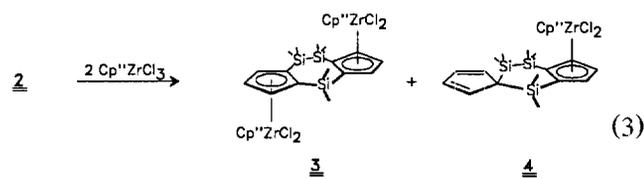
Verbindung 2 (Gl. (2)), die als farbloses Pulver isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.



Die NMR-Daten von 2 sprechen entweder für eine hochsymmetrische (planare) Struktur oder für die Ausmittlung von Positionen durch ausgeprägte Dynamik. So findet man im ^1H -NMR-Spektrum von 2 Singulets bei 0.20 ppm für die Methylprotonen der Disilanylbrücke und bei 0.39 ppm für die Methylprotonen der Silandiylbrücke. Die Multipletts für die Ringprotonen bei 5.81, 6.07 und 6.08 ppm geben keinen Aufschluß über die Stellung der Brücken zueinander. Die 1,2-Stellung ist aus sterischen Gründen naheliegend und wird in den Metallkomplexen mit diesem Ligandensystem bestätigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 beobachtet man entsprechend nur zwei Signale für die sechs

siliciumständigen Methylgruppen, zwei Resonanzen für quartäre und drei Resonanzen für tertiäre Kohlenstoffzentren. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von 2 sind wie erwartet zwei Resonanzen zu beobachten, die dem Siliciumatom der Silandiylbrücke und den Siliciumatomen der Disilanylbrücke zugeordnet werden können [5].

Durch Umsetzung von 2 mit zwei Äquivalenten 1,3-Bis(*tert.*-butyl)cyclopentadienylzirkoniumtrichlorid ($\text{Cp}''\text{ZrCl}_3$) in Toluol als Lösungsmittel entsteht der zweikernige Zirkonium-Komplex 3 in guter Ausbeute als hellgelber mikrokristalliner Feststoff zusammen mit dem Einkernkomplex 4 (Gl. (3)). Aus dem Reaktionsgemisch wird Verbindung 3 durch Kristallisation aus Toluol in analysenreiner Form erhalten. Aus dem Hexan-löslichen Extrakt des Reaktionsgemisches kann Verbindung 4 in reiner Form isoliert werden. Die Bildung von 4 spricht für eine teilweise Hydrolyse von 2 unter den Reaktionsbedingungen.



Die Komplexe 3 und 4 lösen sich gut in halogenierten Kohlenwasserstoffen. In Hexan oder Toluol ist 3 deutlich schlechter löslich als 4. Beide Komplexe erweisen sich als luftempfindlich.

Verbindung 3 ist durch NMR- und MS-Daten, durch C,H,Cl-Analyse sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Daten zur Struktur von 3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt; Tabelle 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Tabelle 5 die Atomkoordinaten. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von 3.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (deg) von 3

Zr(1)–Cl(1)	2.441(2)	Zr(1)–Cl(2)	2.425(2)
Zr(2)–Cl(3)	2.459(2)	Zr(2)–Cl(4)	2.416(1)
Zr(2)–C(25)	2.556(3)	Zr(2)–C(26)	2.562(3)
Zr(2)–C(27)	2.495(3)	Zr(2)–C(28)	2.491(3)
Zr(1)–Zen.Cp(1)	2.247	Zr(1)–Zen.Cp(2)	2.216
Zr(2)–Zen.Cp(3)	2.211	Zr(1)–Zen.Cp(4)	2.238
Zr(1)–C(Cp(1))	2.467(3)–2.614(3)	Zr(1)–C(Cp(2))	2.482(3)–2.572(3)
Zr(2)–C(Cp(3))	2.491(3)–2.562(3)	Zr(2)–C(Cp(4))	2.493(4)–2.602(4)
C–C (Cp(2), Cp(3))	1.397(5)–1.454(4)		
Cl(1)–Zr(1)–Cl(2)	95.0(1)	Cl(3)–Zr(2)–Cl(4)	95.2(1)
Zen.Cp(1)–Zr(1)–Zen.Cp(2)	127.6	Zen.Cp(3)–Zr(2)–Zen.Cp(4)	128.0
Cl–Zr(1)–Zen.Cp	105.7–108.8	Cl–Zr(2)–Zen.Cp	106.3–109.1
Cp(1)–Cp(2)	59.3	Cp(3)–Cp(4)	56.6

Mit Cp(1) = C(1)–C(5), Cp(2) = C(14)–C(18), Cp(3) = C(25)–C(29), Cp(4) = C(30)–C(34) und Zen.Cp = Mittelpunkte der entsprechenden Cp-Ringe.

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U_{eq} von **3**

	x	y	z	U_{eq}
Zr(1)	1285(1)	1942(1)	3341(1)	23(1)
Zr(2)	2113(1)	-1627(1)	4524(1)	20(1)
Cl(1)	791(1)	1867(1)	1935(1)	36(1)
Cl(2)	3044(1)	1829(1)	3558(1)	44(1)
Cl(3)	592(1)	-2199(1)	4525(1)	30(1)
Cl(4)	1808(1)	-618(1)	5135(1)	30(1)
Si(1)	-220(1)	247(1)	2284(1)	24(1)
Si(2)	-188(1)	-733(1)	2996(1)	23(1)
Si(3)	2488(1)	123(1)	3562(1)	22(1)
C(1)	285(2)	3049(2)	3039(2)	26(1)
C(2)	1280(2)	3231(2)	3135(2)	27(1)
C(3)	1892(3)	3124(2)	3916(2)	28(1)
C(4)	1272(3)	2817(2)	4286(2)	31(1)
C(5)	298(3)	2781(2)	3757(2)	29(1)
C(6)	-649(2)	3225(2)	2364(2)	32(1)
C(7)	-1404(3)	2652(2)	2174(3)	46(1)
C(8)	-409(3)	3424(2)	1640(2)	41(1)
C(9)	-1106(3)	3839(2)	2623(3)	46(1)
C(10)	2920(3)	3416(2)	4306(2)	33(1)
C(11)	3514(3)	3481(2)	3754(2)	38(1)
C(12)	2749(4)	4126(2)	4561(3)	51(1)
C(13)	3510(3)	3019(2)	5024(2)	48(1)
C(14)	1485(2)	685(1)	3652(2)	23(1)
C(15)	489(2)	776(1)	3138(2)	23(1)
C(16)	-2(2)	1197(2)	3530(2)	27(1)
C(17)	660(3)	1338(2)	4278(2)	30(1)
C(18)	1570(3)	1043(2)	4347(2)	28(1)
C(19)	313(3)	151(2)	1494(2)	33(1)
C(20)	-1509(3)	583(2)	1857(2)	39(1)
C(21)	-1062(3)	-1402(2)	2454(2)	35(1)
C(22)	-577(3)	-492(2)	3836(2)	32(1)
C(23)	2862(3)	284(2)	2691(2)	31(1)
C(24)	3616(3)	208(2)	4440(2)	35(1)
C(25)	1097(2)	-1092(1)	3238(2)	22(1)
C(26)	2068(2)	-777(1)	3467(2)	22(1)
C(27)	2764(2)	-1286(2)	3476(2)	25(1)
C(28)	2264(2)	-1902(2)	3244(2)	27(1)
C(29)	1255(2)	-1778(2)	3097(2)	25(1)
C(30)	2992(2)	-2712(1)	5106(2)	24(1)
C(31)	3623(2)	-2340(2)	4812(2)	25(1)
C(32)	3914(2)	-1751(2)	5260(2)	25(1)
C(33)	3497(2)	-1760(2)	5861(2)	23(1)
C(34)	2900(2)	-2336(2)	5744(2)	24(1)
C(35)	2645(2)	-3431(2)	4883(2)	29(1)
C(36)	3577(3)	-3867(2)	5093(3)	45(1)
C(37)	1992(3)	-3677(2)	5339(2)	37(1)
C(38)	2076(3)	-3509(2)	4013(2)	37(1)
C(39)	3821(2)	-1334(2)	6592(2)	26(1)
C(40)	4180(3)	-641(2)	6463(3)	35(1)
C(41)	4705(3)	-1711(2)	7161(2)	37(1)
C(42)	3009(3)	-1271(2)	6957(2)	34(1)
C(43)	5263(4)	459(4)	-416(4)	79(2)
C(44)	5417(5)	581(4)	352(5)	87(2)
C(45)	5152(5)	101(4)	798(5)	104(3)
C(46)	5774(9)	1132(7)	735(6)	75(4)

Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

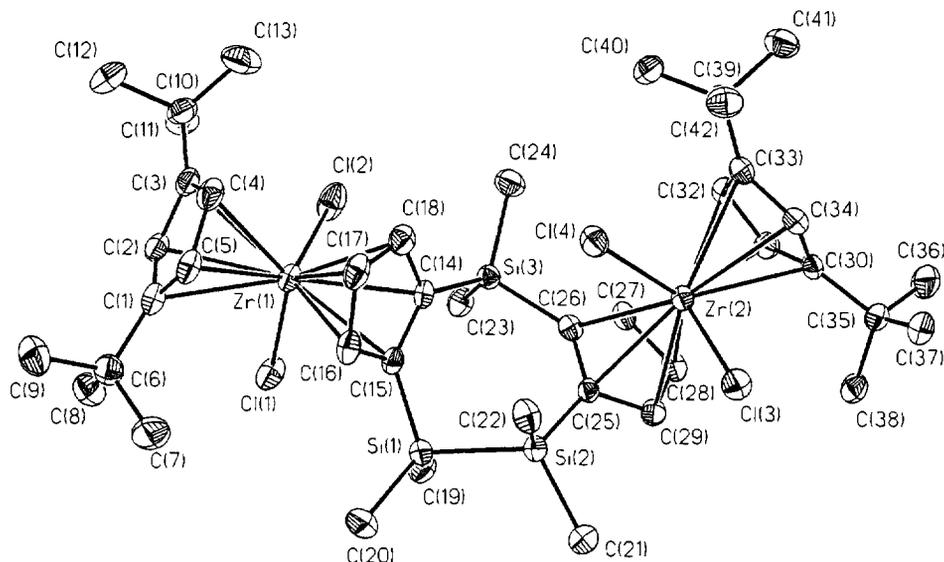
Das zentrale Siebenringsystem in **3** ist nicht planar, sondern liegt in einer stark verzerrten Bootkonformation vor. Dies führt dazu, daß die Ebenen der nahezu planaren

Cyclopentadienyleinheiten einen Winkel von 128° einschließen. Die Metallfragmente sind oberhalb und unterhalb dieser Ebenen angeordnet, so daß eine verzerrte anti-Stellung resultiert. Das verbrückte Dicyclopentadienylsystem besitzt annähernd C_2 -Symmetrie, wobei die zweizählige Achse durch das Siliciumatom der SiMe_2 -Einheit und durch die Mitte der Si-Si-Bindung verläuft. Winkel und Abstände in den Zirkonocendichlorid-Einheiten entsprechen den Erwartungen.

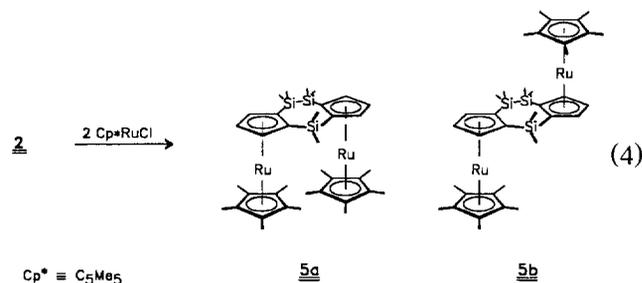
Die NMR-Daten von **3** sprechen dafür, daß in Lösung ein C_2 -symmetrisches Ligandensystem vorliegt. So beobachtet man im ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden Siliciumatome der Si_2Me_4 -Einheit sowie ein Signal für das Siliciumatom der SiMe_2 -Gruppierung. Die magnetische Äquivalenz der zwei Methylgruppen aus der SiMe_2 -Einheit und die paarweise Nichtäquivalenz der vier Methylgruppen aus der Si_2Me_4 -Einheit manifestieren sich in den insgesamt drei Signalen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Wie für lokale C_2 -Symmetrie erwartet, findet man für die ankondensierten Cyclopentadienyleinheiten nur einen Satz von Signalen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich allerdings nur die quartären Brücken-C-Atome eindeutig zuordnen. Die drei Signale für die nicht-äquivalenten tertiären C-Atome liegen im gleichen Verschiebungsbereich wie diejenigen für die CH-Einheiten der Zirkon-ständigen Di-*tert.*-butylcyclopentadienyl-Systeme. Die entsprechenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich eindeutig zuordnen (siehe Sektion 4). Die Nichtäquivalenz der *tert.*-Butylgruppen in den Di-*tert.*-butylcyclopentadienyl-Einheiten wird durch das asymmetrische Substitutionsmuster innerhalb des Si-verbrückten Ligandensystems verursacht.

Verbindung **4** ist durch NMR- und MS-Daten sowie durch C,H,Cl-Analyse charakterisiert. Die in Gl. (3) vorgeschlagene Struktur wird durch ^{29}Si -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten bestätigt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden drei Singulets registriert. Die beiden allylständigen SiMe_2 -Gruppen absorbieren im Vergleich zur vinylständigen SiMe_2 -Gruppe deutlich Tieffeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum führt die Nichtäquivalenz aller siliciumständigen Methylgruppen zu sechs Singulets, diejenige der cyclopentadienständigen Wasserstoffatome zu vier Singulets und diejenige der beiden *tert.*-Butylgruppen zu zwei Singulets. Analoge Aufspaltungen beobachtet man auch im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Bringt man zwei Äquivalente Pentamethylcyclopentadienylrutheniumchlorid in THF mit einem Äquivalent **2** zur Reaktion, so kann man nach üblicher Aufarbeitung und Filtration über Florisil in guter Ausbeute einen hellgelben Feststoff isolieren, der laut ^1H -NMR-Spektrum aus einem 65:45 Gemisch des syn- bzw. anti-Zweikernrutheniumkomplexes **5a/5b** besteht (Gl. (4)). Eine vollständige Trennung der beiden Isomere

Abb. 2. Molekülstruktur von **3**.

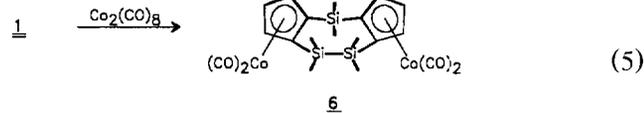
gelingt nicht; durch mehrmalige fraktionierende Kristallisation aus Pentan kann **5b** angereichert werden.



Die Konstitution der Verbindungen **5a** und **5b** ist durch NMR- und MS-Daten sowie durch CH-Analysen gesichert. Die syn-Anordnung der Metallfragmente in **5a** führt zu vier Signalen für die siliciumständigen Methylgruppen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum; im ¹H-NMR-Spektrum können die Hochfeld-verschobenen Signale den Wasserstoffatomen der syn-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden. Im verbrückten Ligandensystem werden fünf Resonanzen für die Kohlenstoffkerne und zwei Multipletts für die Wasserstoffkerne beobachtet. Analog lassen sich auch die Resonanzen für das Isomer **5b** zweifelsfrei zuordnen. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum treten wie erwartet für jedes Isomer zwei Singulets auf.

Durch Umsetzung von **1** mit Co₂(CO)₈ in CH₂Cl₂ unter Zusatz von Cyclohexadien kann man den syn-Kobaltkomplex **6** darstellen (Gl. (5)). Aus dem rotschwarzen Reaktionsgemisch erhält man nach Extraktion mit Hexan, Filtration über Florisil und Kristallisation Verbindung **6** als leuchtend rote Kristalle, die außer in Et₂O und H₃CCN in allen gängigen Solventien

gut löslich sind. **6** ist durch NMR- und MS-Daten sowie durch CH-Analyse charakterisiert.



Eine mit **6** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ist von schlechter Qualität; es können aber eindeutige Aussagen über das zentrale Komplexgerüst gemacht werden. Die beiden Co(CO)₂-Einheiten sind syn-ständig angeordnet. Das zweifach überbrückte Ligandensystem ist abgewinkelt mit den Metallfragmenten auf seiner konvexen Seite, wie in Gl. (5) wiedergegeben. Die NMR-Daten von **6** entsprechen den Erwartungen für ein spiegelsymmetrisches Molekül. So wird im ²⁹Si-NMR-Spektrum je ein Signal für die SiMe₂- und die Me₂Si-SiMe₂-Einheit beobachtet. Die siliciumständigen Methylgruppen liefern im ¹H- und im ¹³C-NMR-Spektrum jeweils vier Signale. Für die Wasserstoffkerne im Cyclopentadienyl-Teil des Ligandensystems treten die erwarteten Kopplungsmuster auf. So beobachtet man für die mittelständige CH-Einheit ein Triplet, während für die nicht-äquivalenten benachbarten CH-Einheiten Doppeldoublets gefunden werden. Auch die Kohlenstoffatome des Ligandengerüsts sind wie erwartet nicht äquivalent, was im Auftreten von drei Signalen für tertiäre C-Atome und von zwei Signalen für quartäre C-Atome zum Ausdruck kommt.

3. Stereochemische Konsequenzen

Das überbrückte Dicyclopentadienylsystem **F** ermöglicht die Ausbildung von Komplexen mit syn-

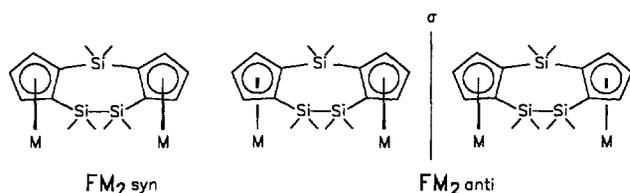


Abb. 3. Stereoisomerie bei Metallkomplexen mit dem Liganden F.

und anti-Anordnung der entsprechenden Metallzentren (FM_2 syn, FM_2 anti in Abb. 3). Durch die unterschiedlichen Brückenglieder — $SiMe_2$ und Si_2Me_4 — trägt jedes Cyclopentadienylfragment zwei verschiedenartige Substituenten und wird damit chiral. Dies hat Konsequenzen für die Stereoisomerie bei entsprechenden Metallkomplexen. In Komplexen mit syn-Anordnung der Metalle findet man in den Cyclopentadienylsystemen entgegengesetzte Chiralität (meso-Form). In Komplexen mit anti-Anordnung der Metalle liegt jeweils gleiche Chiralität an den Cyclopentadienyl-Einheiten vor, was das Auftreten von zwei Enantiomeren zur Folge hat (D- und L-Form) (siehe Abb. 3).

Für die Stereoisomeren FM_2 syn und FM_2 anti werden im Festkörper unterschiedliche Konformationen beobachtet. So liegt die Kobaltverbindung **6** in einer schmetterlingsartigen Anordnung vor (siehe Gl. (5)), welche dem Ligandengerüst lokale C_2 -Symmetrie zuweist. Die Metallfragmente sind auf der konvexen Seite des Ligandensystems angeordnet. Die Zirkonverbindung **3** liegt in einer relativ verzerrten Geometrie mit C_2 -symmetrischem Ligandengerüst vor. Einfache Modellbetrachtungen zeigen, daß für eine syn- bzw. anti-Anordnung der Metallfragmente die gefundenen Konformationen aus sterischen Gründen begünstigt sind. Die Kernresonanzdaten sprechen für eine konformative Beweglichkeit in Lösung. Eine derartige Flexibilität ist vor allem für F_{syn} -Komplexe von Interesse; sie ermöglicht die Annäherung der Metallzentren und damit das Auftreten kooperativer Effekte. Ob derartige Effekte zu beobachten sind, müssen zukünftige Studien zeigen.

4. Experimentaltteil

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel sind entsprechend vorbereitet. NMR (Bruker AM 300): 1H -NMR (300.1 MHz) ext. TMS, ^{13}C -NMR (75.5 MHz) ext. TMS, ^{29}Si -NMR (59.6 MHz) ext. TMS. Alle Angaben erfolgen in ppm. Massenspektren: VG Autospec (70 eV, EI). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die Masse mit höchster Intensität für das entsprechende Isotopenmuster. Es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. CH-Analysen:

Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen, und Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität, Bielefeld. Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparat. Kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol. Die Verbindungen $(H_4C_5)_2SiMe_2$ [4], $FeCl_2$ [7], Cp^*ZrCl_3 [8] und Cp^*RuCl [9] wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift synthetisiert.

4.1. Darstellung von **1**

18.8 g (99.7 mmol) $(H_4C_5)_2SiMe_2$ werden in 300 ml THF gelöst und bei $-60^\circ C$ mit 124 ml (199 mmol) einer 1.60 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan metalliert. Nach 1 h Rühren bei $-60^\circ C$ läßt man noch über Nacht bei Raumtemperatur rühren und kühlt anschließend die erhaltene Lösung wieder auf $-60^\circ C$ ab. Bei dieser Temperatur tropft man langsam 18.7 g (99.9 mmol) Dichlortetramethyldisilan zu und läßt langsam im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen. Man entfernt das Solvens im Hochvakuum; der Rückstand wird mit 150 ml Hexan versetzt. Die überstehende gelbe Lösung wird über Filterflocken filtriert; der Rückstand wird 3 × mit jeweils 50 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Hochvakuum vom Solvens befreit; der gelartige, orange Rückstand wird einer Feststoffdestillation unterworfen. Das Produkt destilliert bei einem Druck von 10^{-3} mbar und 160 – $200^\circ C$. Auf diese Weise erhält man einen Feststoff, der neben **1** noch deutliche Mengen eines öligen gelben Nebenproduktes enthält, in dem **1** löslich ist. Das Gemisch wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit soviel CH_3CN versetzt, daß sich ein farbloser Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird mit wenig CH_2Cl_2 in Lösung gebracht; das flüchtigere Solvens wird im Argonstrom verdampft. Man erhält auf diese Weise **1** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 20.7 g (68.4 mmol) (69%), Schmp.: $48^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.56, -0.51$ (jew. s, jew. 3 H, CH_3 von $Me_2SiSiMe_2$), -0.43 (s, 3 H, CH_3 von $SiMe_2$), 0.13 (s, 3 H, CH_3 von $SiMe_2$), $0.29, 0.36$ (jew. s, jew. 3 H, CH_3 von $Me_2SiSiMe_2$), 3.74 (s, 1 H, allyl-H), 6.42 (m, 1 H), 6.71 (m, 3 H), 6.77 (m, 2 H), 6.90 (m, 1 H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -8.0, -7.1$ (CH_3 von $SiMe_2$), $-5.5, -5.3$ (CH_3 von $Me_2SiSiMe_2$), $-1.3, -1.2$ (CH_3 von $Me_2SiSiMe_2$), 55.2 (quart. C, C-allyl), 57.4 (C-allyl), $131.3, 129.9, 131.6, 134.5, 135.1, 138.8, 139.0$ (alle Ring-C), 144.9 (quart. C-vinyl). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -29.4$ (Si_2Me_4), -16.1 (Si_2Me_4), 2.1 (Si_2Me_4); weitere Isomere: $-18.5, -12.8$ (breite Signale). MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 302 (69.2), $M^+ - CH_3$ 287 (49.6), $M^+ - 2 \times CH_3$ 272 (12.1), $M^+ - Me_3Si$ 229 (77.6), $M^+ - Me_3Si - CH_3$ 214 (34.6), $M^+ - Me_3Si - C_5H_4$ 165 (92.8), Me_3Si^+ 73 (100). Kryoskopische Molmassenbestimmung (Benzol): 301. $C_{16}H_{26}Si_3$ (302.6). Ber. C 63.50, H 8.66; gef. C 63.54, H 8.75.

4.2. Darstellung von 2

Zu einer Lösung von 480 mg (1.59 mmol) **1** in 20 ml THF gibt man bei -40°C langsam 2.00 ml (3.20 mmol) einer 1.60 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan. Danach wird 1 h bei -40°C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im HV destillativ entfernt und der Rückstand in 2 ml THF- d_8 gelöst. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 0.20$ (s, 12 H, CH_3 von $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), 0.39 (s, 6 H, CH_3 von SiMe_2), 5.81 ("t", $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2 H, Ring-H), 6.07, 6.08 (jew. "t", $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, jew. 2 H, Ring-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 1.7$ (CH_3 von $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), 3.2 (CH_3 von SiMe_2), 107.0, 115.9, 116.7 (CH), 116.2, 123.4 (quart. C). $^{29}\text{Si-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = -28.6$ ($\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), -19.0 (SiMe_2).

4.3. Darstellung von 3 und 4

Zu einer Lösung von 484 mg (1.60 mmol) **1** in 40 ml Toluol tropft man bei -40°C 2.00 ml (3.20 mmol) einer 1.60 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan und läßt anschließend im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 12 h kühlt man die farblose Lösung auf -60°C ab und tropft langsam eine Lösung von 1.21 g (3.20 mmol) 1,3-Bis(*tert*-butyl)cyclopentadienylzirkontrichlorid zu. Man läßt langsam im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert das gebildete LiCl über Filterflocken ab. Das Solvens wird im HV destillativ entfernt; der Rückstand wird mehrmals mit 30 ml Hexan digeriert. Man zentrifugiert und dekantiert die überstehende gelbe Lösung. Der farblose Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und auf -70°C abgekühlt. Man erhält **3** in Form eines farblosen mikrokristallinen Feststoffes. Ausbeute: 1.07 g (1.09 mmol) 68%, Schmp.: 245°C . Verbindung **3**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.34$, 0.37, 0.66 (jew. s, jew. 6 H, SiMe_2 und $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$) 1.21, 1.22 (jew. s, jew. 18 H, t.Bu CH_3), 6.58 (m, 4 H, Ring-H des Lig.), 6.65 ("t", $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 2 H, Ring-H des Lig.), 6.03 ("t", $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2 H, Cp"-Lig.), 6.06 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2 H, Cp"-Lig.), 6.29 ("t", $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2 H, Cp"-Lig.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.51$, 0.62, 0.95 (jew. s, jew. 6 H, SiMe_2 und $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), 1.21 (s, 36 H, t.Bu CH_3), 6.27 ("t", $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2 H, Ring-H des Lig.), 6.39, 6.56 (jew. "t", $^3J_{\text{HH}} = ^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, jew. 2 H, Ring-H des Lig.), 5.69, 5.74 (jew. "t", $^4J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, jew. 2 H, Cp"-Lig.), 6.36 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 2 H, Cp"-Lig.). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.7$, -0.3 , 0.4 (SiMe_2 und $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$) 31.0, 31.2 (t.Bu CH_3), 34.0, 34.1 (quat. C von t.Bu), 135.3, 139.0 (quart. C, Ring-C des Lig.), 108.2, 108.9, 114.7, 115.5, 124.9, 125.1, 128.1, 129.0 (CH), 145.2, 145.7 (quart. C, Ring-C des Cp"-Lig.). $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13.0$ (SiMe_2), -24.2 ($\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$). MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 978 (50.7), $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 963 (7.4), $\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}$ 943 (8.5), $\text{M}^+ - (\text{t.Bu})\text{C}_5\text{H}_3$ 801 (4.7), $\text{M}^+ - (\text{t.Bu})\text{C}_5\text{H}_3\text{ZrCl}_2$ 641

(40.3), $\text{M}^+ - (\text{t.Bu})\text{C}_5\text{H}_3\text{ZrCl}_2 - ^{35}\text{Cl}$ 606 (36.0), $\text{M}^+ - (\text{t.Bu})\text{C}_5\text{H}_3\text{ZrCl}_2 - ^{35}\text{Cl} - (\text{t.Bu})\text{C}_5\text{H}_3$ 429 (40.0), Me_3Si^+ 73 (100), C_4H_9^+ 57 (45.9). $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{Si}_3\text{Zr}_2$ (979.5). Ber. C 51.50, H 6.79, Cl 14.5; gef. C 51.62, H 6.62, Cl 15.1. Verbindung **4**: Durch Abkühlen der Hexan-löslichen Fraktion auf -70°C werden hellgelbe Kristalle erhalten, die beim Trocknen im HV eingeschlossenes Solvens verlieren und zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Man isoliert 287 mg (0.45 mmol) **4**. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.53$, -0.29 , 0.25, 0.38, 0.46, 0.54 (jew. s, jew. 3 H, SiMe_2), 1.25, 1.26 (jew. s, jew. 9 H, t.Bu CH_3), 5.90, 6.52, 6.64, 6.81 (jew. m, jew. 1 H, Cyclopentadien-H), 6.71 (m, 3 H, Ring-H des Lig.), 6.00, 6.18, 6.37 (jew. m, jew. 1 H, Cp"-Lig.). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -7.0$, -4.1 , -1.4 , -0.9 , 0.1, 2.1, (SiMe_2 und $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), 30.9, 31.2 (t.Bu CH_3), 34.1, 34.2, (quart. C von t.Bu), 55.3 (quart. C, allyl-C), 107.1, 109.2, 114.8, 115.2, 125.3, 129.0, 129.2, 130.8, 134.6, 135.6 (CH), 136.1, 139.8 (quart. C, Ring C des Lig.), 145.1, 147.4 (quart. C, Ring-C des Cp"-Lig.).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9.65$ (SiMe_2), -21.9 ($\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), -27.3 ($\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$). MS [m/z (rel. Int. %)]: M^+ 640 (77.8), $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 625 (6.5), $\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}$ 605 (6.2), $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ 583 (14.4), $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - ^{35}\text{Cl}$ 548 (15.9), $\text{M}^+ - (\text{t.Bu})_2\text{C}_5\text{H}_3$ 463 (49.2), Me_3Si^+ 73 (100). $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ (641.1). Ber. C 54.33, H 7.23, Cl 11.1; gef. C 53.99, H 7.04, Cl 10.7.

4.4. Darstellung von 5a / 5b

Zu einer Lösung von 484 mg (1.60 mmol) (**1**) in 30 ml THF werden bei -40°C 2.00 ml (3.20 mmol) einer 1.60 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan langsam zugetropft. Man läßt im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei Raumtemperatur ruhen. Anschließend tropft man zu der erhaltenen farblosen Lösung bei -100°C eine Suspension von 880 mg (3.24 mmol) Cp^*RuCl in 40 ml THF und läßt im Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die nun dunkelbraune Reaktionsmischung wird bis zur Trockene eingengt; der Rückstand wird mit 50 ml Hexan digeriert. Man filtriert die überstehende Lösung über eine 2 cm dicke Schicht Florisil; der Rückstand wird $2 \times$ mit jeweils 20 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten gelben Filtrate werden bis zur Trockene eingengt. Der hellgelbe Feststoff besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Gemisch zweier Ruthenocen-Derivate im Verhältnis 55:45. Durch mehrmalige fraktionierende Kristallisation aus Pentan kann das anti-Isomer **5b** angereichert werden. Eine vollständige Trennung der beiden Isomeren gelingt weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation. Ausbeute: 779 mg (1.01 mmol), 63%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): anti-Isomer: $\delta = 0.19$, 0.34, 0.49 (jew. s, jew. 6 H, SiMe_2 und $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$), 1.79 (s, 30 H, Cp*-

CH₃); syn-Isomer: $\delta = 0.10, 0.25$ (jew. s, jew. 6 H, CH₃ von Me₂SiSiMe₂), 0.17, 0.26 (jew. s, jew. 3 H, CH₃ von SiMe₂), 1.89 (s, 30 H, Cp⁺-CH₃); beide Isomere: $\delta = 4.08, 4.18$ (jew. m, jew. 4 H, Ring-H des Lig.), 4.22, 4.26 (jew. m, jew. 2 H, Ring-H des Lig.). ¹H-NMR (C₆D₆): anti-Isomer: $\delta = 0.41, 0.44, 0.46$ (jew. s, jew. 6 H, SiMe₂ und Me₂SiSiMe₂) 1.84 (s, 30 H, Cp⁺-CH₃), 4.15 (t, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 4 H, Ring-H des Lig.), 4.30 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, Ring-H des Lig.); syn-Isomer: $\delta = 0.26, 0.37, 0.42, 0.55$ (jew. s, insgesamt 18 H und Me₂SiSiMe₂), 1.91 (s, 30 H, Cp⁺-CH₃), 4.05 (m, 2 H, Ring-H des Lig.), 4.23 (m, 4 H, Ring-H des Lig.). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): beide Isomere: $\delta = -0.4, 1.5, 1.7, 3.5$ (br.s, SiMe₂ und Me₂SiSiMe₂) 12.7, 12.8 (Cp⁺CH₃); anti-Isomer: $\delta = 85.1$ (quart. C, Cp⁺-C), 81.5, 82.9 (quart. C, Ring-C des Lig.), 76.3, 80.9, 81.1 (CH); syn-Isomer: $\delta = 84.9$ (quart. C, Cp⁺-C), 83.9 (quart. C, Ring des Liganden), 76.6, 80.2, 82.0 (CH). ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = -8.4, -8.6$ (SiMe₂), -22.4, -23.4 (Me₂SiSiMe₂). MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M⁺ 774 (100), M⁺ - CH₃ 759 (90.1), M⁺ - Me₃Si 701 (15.8), M⁺ - Cp⁺ - ¹⁰¹Ru - C₅H₃ - SiMe₂ 417 (8.0), M⁺ - Cp⁺ - ¹⁰¹Ru - C₅H₃ - 2 × SiMe₂ 359 (13.5), Me₃Si⁺ 73 (83.4). C₃₆H₅₄Si₃Ru₂ (773.2). Ber. C 55.92, H 7.04; gef. C 55.80, H 7.08.

4.5. Darstellung von 6

1.21 g (3.54 mmol) Co₂(Co)₈ werden mit einer Lösung von 1.03 g (3.40 mmol) **1** in 40 ml CH₂Cl₂ und 0.50 ml 1,3-Cyclohexadien versetzt. Es wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten ist. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Solvens im HV. Der Rückstand wird mit 50 ml Hexan digeriert; die überstehende Lösung wird über eine 2 cm dicke Schicht Florisil filtriert. Man wäscht den Rückstand noch 2 × mit jeweils 20 ml Hexan; die vereinigten Filtrate werden bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in wenig Hexan aufgenommen und auf -70 °C abgekühlt.

Die bei dieser Temperatur ausgefallenen Nebenprodukte werden durch Dekantieren von der überstehenden Lösung abgetrennt. Die nun rote Lösung wird mit wenig Diethylether versetzt, und es wird mehrmals bei -70 °C kristallisiert. Man erhält 361 mg (0.68 mmol) (**6**) in Form leuchtend roter Kristalle. Ausbeute: 20%, Schmp.: 140 °C. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.06, 0.44$ (jew. s, jew. 6 H, Me₂SiSiMe₂), 0.17, 0.55 (jew. s, jew. 3 H, SiMe₂), 4.62, 4.70 (jew. dd, jew. ³J_{HH} = 2.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, jew. 2 H, Ring-H des Lig.), 4.96 ("t", ³J_{HH} = 2.4 Hz, 2 H, Ring-H des Lig.). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -1.6, 0.7$ (Me₂SiSiMe₂), -0.5, 4.2 (SiMe₂), 89.6, 92.7, 93.3 (CH), 98.6, 98.8 (quart. C), 216.1 (CO). ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = -11.5$ (SiMe₂), -24.6 (Me₂Si-SiMe₂). MS [*m/z* (rel. Int. %)]: M⁺ - CO 502 (39.3), M⁺ - 2 × CO 474 (63.8), M⁺ - 3 × CO 446 (90.2), M⁺ - 4 × CO 418 (100), M⁺ - 4 × CO - Me₃Si 345 (7.1), M⁺ - (Me₂Si)₂ - CO 386 (6.0), M⁺ - (Me₂Si)₂ - 2 × CO 358 (24.6), M⁺ - 4 × CO - 2 × ⁵⁹Co 300 (19.4), Me₃Si 73 (28.1), CO⁺ 28 (36.9).

Literaturverzeichnis

- [1] W. Abriel, G. Baum, H. Burdorf, J. Heck, Z. Naturforsch. Teil B: 46 (1991) 841 und dort zitierte Literatur.
- [2] H. Atzkern, P. Bergerat, H. Beruda, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudeszek, O. Kahn, F.H. Köhler, M. Paul, B. Weber, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 997 und dort zitierte Literatur.
- [3] H. Köpf, W. Kahl, J. Organomet. Chem. 64 (1974) C37.
- [4] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, H. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, J. Organomet. Chem. 43 (1972) 293.
- [5] J. Hiermeier, F.H. Köhler, G. Müller, Organometallics 10 (1991) 1787.
- [6] P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, H.-G. Stämmler, Chem. Ber. 124 (1991) 2391.
- [7] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Chemie, Enke, Stuttgart, 3. Ausgabe, 1981, S. 1531.
- [8] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke, K. Engel, Inorg. Chem. 21 (1982) 1277.
- [9] U. Koelle, J. Kossakowski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1988) 549.