

Alkynyl-substituierte Chlorsilane als Clusterbausteine

Heinrich Lang ^{*}, Uwe Lay und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
W-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. April 1991)

Abstract

The reaction of phenylethynyl-substituted chlorosilanes with dicobaltoctacarbonyl is discussed. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) yields selectively with $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ ($\text{R} = \text{Me}$: I; $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$: V) $(\text{R})(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})]$ ($\text{R} = \text{Me}$: III; $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$: VI), in which the phenylethynyl group is η^2 side-on co-ordinated to " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ". III affords with further $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ under oxidative addition $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (IV); IV may also be obtained directly by the reaction of I with 1.5 equivalents of II. VI contains a non-coordinated $\text{C}\equiv\text{CPh}$ group and yields with one equivalent of II the tetranuclear complex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (VII) in which the two $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ligands form sterically hindered carbon-carbon tetrahedrane cluster units.

Compounds VIII and X show the same reaction behaviour as I and V: $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: VIII; $\text{R} = \text{H}$: X) reacts with one equivalent of II to yield in the first step $(\text{R})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$: IX; $\text{R} = \text{H}$: XI). Addition of 0.5 parts of II to XI affords in high yields complex $[\text{Co}(\text{CO})_4][(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})_2]$ (XII).

In a similar manner, compound $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})_2$ (XIII) yields with one equivalent of II the dinuclear complex $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{H})_2]$ (XIV) which slowly decompose to form oligomeric compounds as well as $(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (XV).

All new compounds were characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C NMR, MS), and $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (IV) by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Phenylethynyl-substituierten Chlorsilanen mit Octacarbonyldicobalt wird beschrieben. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) ergibt mit $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ ($\text{R} = \text{Me}$: I; $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$: V) selektiv die Komplexe $(\text{R})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})]$ ($\text{R} = \text{Me}$: III; $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$: VI), in denen die Phenylethynyl-Gruppierung η^2 side-on an " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ " koordiniert ist. III reagiert mit weiteren 0.5 Mol-äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter oxidativer Addition zu $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (IV); IV kann auch durch direkte Umsetzung von I mit 1.5 Äquivalenten II dargestellt werden. VI weist eine weitere nicht koordinativ gebundene Phenylethynyl-Gruppe auf und ergibt mit II den vierkernigen Komplex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (VII) in dem die beiden $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden sterisch anspruchsvolle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Tetraeder-Cluster-Einheiten ausbilden.

Das gleiche Reaktionsverhalten wie die Verbindungen I und V zeigen VIII und X: $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{Cl})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: VIII; $\text{R} = \text{H}$: X) reagiert mit einem Äquivalent II in der ersten Stufe zu $(\text{R})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$: IX; $\text{R} = \text{H}$: XI). Addition von 0.5 Mol-äquivalenten II zu XI ergibt in hohen Ausbeuten Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_4][(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{Cl})_2]$ (XII).

Analog erhält man bei der Umsetzung von $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})_2$ (XIII) mit einem Mol-äquivalent II den zweikernigen Komplex $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{Si}(\text{H})_2]$ (XIV), der sich langsam in Substanz bei

25 °C und unter Schutzgas zu oligomeren Verbindungen und (η^2 -PhC \equiv CH)Co₂(CO)₆ (XV) zersetzt.

Alle neu synthetisierten Komplexverbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ¹H-, ¹³C-NMR, MS) vollständig charakterisiert und von (Me)[(η^2 -C \equiv CPh)Co₂(CO)₆][Si(CD)Co(CO)₄] (IV) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt

Einleitung

Im Gegensatz zu Phenylethynyl-substituierten Chlorphosphanen (R)(PhC \equiv C)PCl (R = 2,4,6-¹Bu₃C₆H₂O, 4-Me-2,6-¹Bu₂C₆H₂O), die mit Octacarbonyldicobalt bzw. mit den Metall-Anionen [Co(CO)₄]⁻ und [Cp(CO)₃Mo] zu neutralen Phosphonium-Ion-Komplexverbindungen der Form (R)(R')P=ML_n (ML_n = Co(CO)₃ [1], ML_n = MoCp(CO)₂ [2]; R = s.o.; R' = C \equiv CPh) reagieren, ist über das Koordinationsverhalten von Alkynyl-substituierten Chlorsilanen, die infolge ihrer Multifunktionalität (C \equiv CPh, H, Cl) ein vielseitiges Synthesepotential aufweisen, noch wenig bekannt [3–5].

Wie berichten hier über die Reaktion von Phenylethynyl-substituierten Chlorsilanen (PhC \equiv C)_nSi(R)(Cl)_{3-n} (R = H, Me, Ph; n = 1, 2) und Phenylethynyl-funktionalisierten Silanen (Ph-C \equiv C)(R)SiH₂ mit Octacarbonyldicobalt.

Ergebnisse und Diskussion

Über die Darstellung und Charakterisierung der verwendeten Phenylethynyl-substituierten Chlorsilane wird in Lit. [6] berichtet.

So reagiert (R)(PhC \equiv C)Si(H)(Cl) (R = Me: I; R = C \equiv CPh: V) mit äquimolaren Mengen Octacarbonyldicobalt (II) in einem Lösungsmittelgemisch Toluol/Petrolether (1/1) bei 25 °C selektiv unter η^2 -Koordination von Phenylethynyl an "Co₂(CO)₆" zu den zweikernigen Komplexverbindungen III und VI.

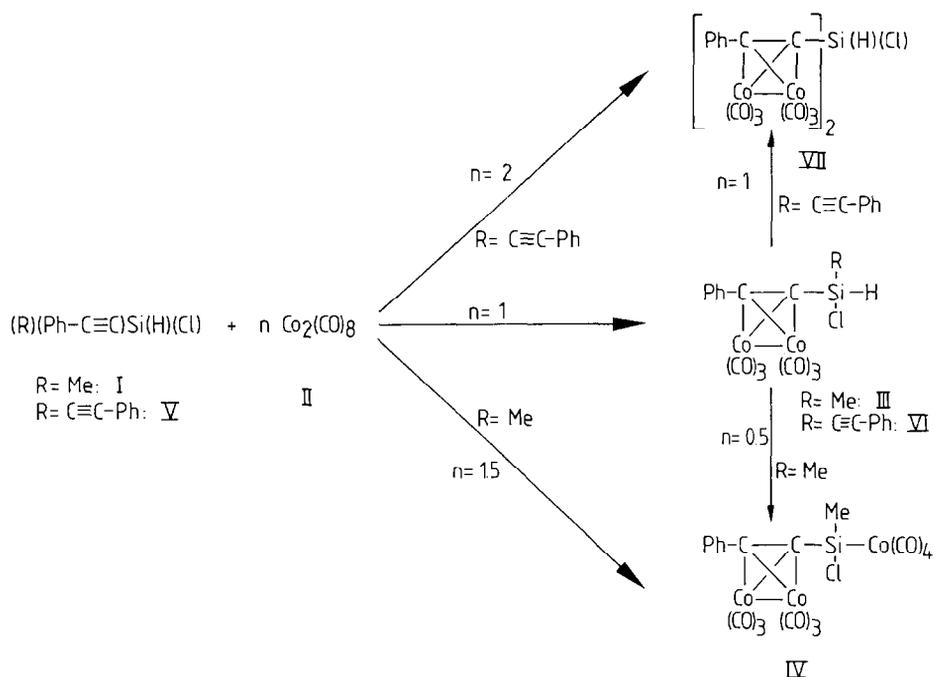
Anschließend Umsetzungen von VI mit weiterem Co₂(CO)₈ ergibt Komplex VII, in dem nun beide Phenylethynyl-Gruppierungen ein Dicobalt-Tetraeder-Fragment aufbauen.

VII kann auch direkt aus V durch Reaktion mit zwei Moläquivalenten Co₂(CO)₈ dargestellt werden.

III ergibt dagegen mit Octacarbonyldicobalt unter oxidativer Addition in sehr guter Ausbeute IV und entspricht damit Reaktionen, wie der homolytischen Spaltung von molekularem Wasserstoff [7] oder der Spaltung von Silanen [4,8] durch Co₂(CO)₈ unter Bildung von HCo(CO)₄ bzw. R₃SiCo(CO)₄ [4,7,8]. IV kann auch durch direkte Umsetzung von I mit 1,5 Äquivalenten Co₂(CO)₈ dargestellt werden.

VII geht keine weitere Reaktion mit Co₂(CO)₈ (II) ein. Eine Erklärung könnte durch den erschwerten Angriff von Co₂(CO)₈ auf VII gegeben sein, das mit seinen zwei Cobalt-Kohlenstoff-Tetraedercluster-Einheiten zwei sterisch anspruchsvolle Liganden enthält. Über die erfolgreiche Verwendung von (η^2 -C \equiv CPh)Co₂(CO)₆-Schutzgruppen zur Stabilisierung von reaktiven P=ML_n-Mehrfachbindungen (ML_n = Co(CO)₃, MoCp(CO)₂) haben wir an anderer Stelle berichtet [1]. Auch gelingt es nicht IV bzw. VII mit einem Überschuß an NaCo(CO)₄ zur Reaktion zu bringen.

Entsprechend dem Reaktionsverhalten von (R)(PhC \equiv C)Si(H)(Cl) (R = Me: I; R = C \equiv CPh: V) reagieren die Alkynyl-substituierten Dichlorsilane (R)(PhC \equiv C)SiCl₂



(R = Ph: VIII; R = H: X) mit einem Moläquivalent $Co_2(CO)_8$ (II) in Toluol/Petrolether (1/1) bei $25^\circ C$ zu den zweikernigen Verbindungen $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]SiCl_2$ (R = Ph: IX; R = H: XI).

Die metallkoordinierte Spezies XI ergibt mit weiterem $Co_2(CO)_8$ selektiv $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6][Co(CO)_4]SiCl_2$ (XII), das auch direkt durch Reaktion von X mit 1.5 Moläquivalenten $Co_2(CO)_8$ in guter Ausbeute dargestellt werden kann.

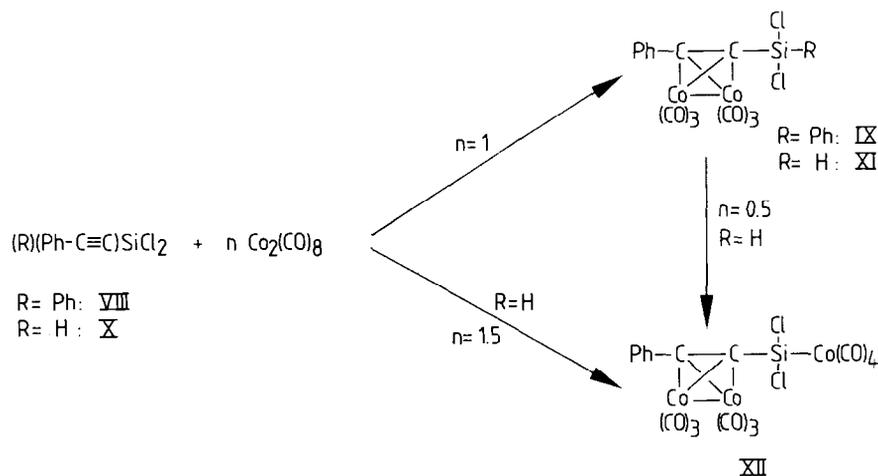


Tabelle 1

Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von IV^a

Co(1)–Co(2)	247.3(1)	C(11)–C(12)	133.7(6)
Si–Cl	207.1(1)	C(11)–Co(1)	197.9(3)
Si–Co(3)	233.8(1)	C(11)–Co(2)	198.5(4)
Si–C(11)	183.4(4)	C(12)–Co(1)	198.5(3)
Si–C(13)	189.4(3)	C(12)–Co(2)	195.1(3)
		C(12)–C(19)	147.5(4)
Co(1)–C(1, 2, 3)	180.0(5), 181.3(4), 179.2(4)		
Co(2)–C(4, 5, 6)	181.7(4), 178.5(4), 181.4(5)		
Co(3)–C(7, 8, 9, 10)	179.0(4), 179.5(5), 178.9(5), 181.5(4)		
C _{ph} : C(14)–C(19)	139.5(0)		
Co(3)–Si–C(11)	114.1(1)	Si–C(11)–C(12)	148.1(3)
Co(3)–Si–Cl	109.9(1)	Si–C(11)–Co(2)	133.6(2)
Co(3)–Si–C(13)	111.3(1)	C(12)–C(11)–Co(1)	70.5(2)
Cl–Si–C(13)	105.6(1)	C(12)–C(11)–Co(2)	68.8(2)
Cl–Si–C(11)	104.8(2)	C(12)–C(11)–Co(2)	77.2(2)
C(13)–Si–C(11)	110.6(2)		
		Co(2)–Co(1)–C(12)	50.5(1)
C(15)–C(12)–C(11)	142.5(3)	C(11)–Co(1)–C(12)	39.4(2)
C(15)–C(12)–Co(2)	136.2(2)	C(1)–Co(1)–C(11)	140.2(2)
C(15)–C(12)–Co(1)	130.9(2)	C(2)–Co(1)–C(11)	106.0(2)
		C(3)–Co(1)–C(11)	100.9(2)
C(1)–Co(3)–Si	178.9(2)		
C(9)–Co(3)–Si	83.8(1)	C(12)–Co(2)–Co(1)	51.7(1)
C(8)–Co(3)–Si	85.0(1)	C(11)–Co(2)–Co(1)	51.3(1)
C(7)–Co(3)–Si	84.1(1)	C(12)–Co(2)–C(11)	39.7(2)
		C(4)–Co(2)–C(12)	141.3(2)
		C(5)–Co(2)–C(12)	100.4(2)
		C(6)–Co(2)–C(12)	104.3(2)

^a In Klammern: Standardabweichungen der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Die IR-Spektren der Ausgangsverbindungen I, V, VIII, X und XIII zeigen ihre $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung bei ca. 2160 cm^{-1} [6]; in den Dicobalta-Tetraedran-Fragmenten ist dagegen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande nach ca. 1550 cm^{-1} langweilig verschoben und deutet auf eine Aufweitung der CC-Dreifachbindungen in den η^2 -side-on an " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ " koordinierten Produkten hin [9,11].

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich findet man für alle neu synthetisierten Komplexverbindungen das für " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ "-Gruppen typische Bandenmuster im Bereich von 2100 – 2020 cm^{-1} (Exp. Teil, [9,11,12]). In den Komplexen IV und XII werden die entsprechenden $\nu(\text{CO})$ -Banden der " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ "-Einheiten von den (CO)-Streckschwingungsbanden der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Substituenten überlagert [13] und man erhält für IV insgesamt acht und für XII fünf $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (Exp. Teil).

Die SiH-Bande kann nur für VI, VII und XI zugeordnet werden und wird bei ca. 2160 cm^{-1} gefunden; für die anderen Komplexe ist keine eindeutige Zuordnung möglich (Exp. Teil).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Eindeutig lassen sich jedoch die SiH-Gruppierungen der jeweiligen Metall-kordinierten Verbindungen III, VI, VII, XI und XIV $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen und werden zwischen $\delta = 5.6$ und 6.3 beobachtet (Exp. Teil). Die weiteren Substituenten am Siliciumatom treten in dem für sie typischen Bereich in Resonanz und weisen keine Besonderheiten auf.

Daß in VI neben einer freien $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheit eine koordinativ gebundene $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Gruppe vorliegt, läßt sich sowohl IR- als auch $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig belegen: Im IR-Spektrum findet man die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande des freien $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden bei 2160 cm^{-1} ; die des η^2 -kordinierten Phenylethynyl-Liganden dagegen bei ca. 1550 cm^{-1} (Exp. Teil). In der $^{13}\text{C-NMR}$ -Aufnahme werden für die beiden chemisch nicht äquivalenten Phenylethynyl-Gruppierungen insgesamt vier Resonanzsignale $\delta = 67$ -110 erhalten, wobei die Kohlenstoffatome

Tabelle 2

Atomkoordinaten und thermische Parameter von IV (U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

Atom	x	y	z	U
Co1	0.09368(6)	0.47986(5)	0.28723(4)	0.0276(2)
Co2	0.35363(6)	0.36698(5)	0.19466(4)	0.0278(2)
Co3	0.17985(7)	0.01558(5)	0.15590(4)	0.0317(2)
Si	0.0340(1)	0.1876(1)	0.20472(8)	0.271(4)
Cl	-0.1573(1)	0.1654(1)	0.31922(8)	0.0462(4)
Cl	0.1748(5)	0.6057(4)	0.3368(3)	0.038(2)
C2	0.0039(5)	0.5606(4)	0.1901(3)	0.037(2)
C3	-0.0883(5)	0.4755(4)	0.3775(3)	0.035(1)
C4	0.3280(5)	0.4207(4)	0.0731(3)	0.035(1)
C5	0.4955(5)	0.2222(4)	0.1671(3)	0.031(2)
C6	0.4903(5)	0.4690(4)	0.2247(3)	0.040(2)
C7	0.2781(5)	0.0734(4)	0.0549(3)	0.039(2)
C8	0.2456(6)	-0.0173(4)	0.2695(4)	0.045(2)
C9	-0.0165(6)	-0.0571(4)	0.1568(3)	0.041(2)
C10	0.2903(6)	-0.1737(4)	0.1166(3)	0.045(2)
O1	0.2291(4)	0.6855(3)	0.3660(3)	0.060(1)
O2	-0.0529(4)	0.6122(3)	0.1294(2)	0.059(1)
O3	-0.2024(4)	0.4689(3)	0.4348(2)	0.061(1)
O4	0.3084(4)	0.4560(3)	-0.0023(2)	0.052(1)
O5	0.5844(4)	0.1283(3)	0.1515(3)	0.065(1)
O6	0.5773(4)	0.5317(3)	0.2434(3)	0.064(1)
O7	0.3443(4)	0.1267(3)	-0.0102(2)	0.052(1)
O8	0.2927(5)	-0.0230(3)	0.3392(3)	0.077(2)
O9	-0.1389(4)	-0.0871(3)	0.1569(3)	0.061(1)
O10	0.3558(4)	-0.2726(3)	0.0913(3)	0.070(2)
C11	0.1517(4)	0.2946(3)	0.2513(3)	0.025(1)
C12	0.2295(4)	0.3187(3)	0.3206(3)	0.026(1)
C13	-0.0618(4)	0.2716(3)	0.1038(2)	0.013(1)
C14	0.1490(3)	0.2151(3)	0.4817(2)	0.039(2)
C15	0.1825(3)	0.1661(3)	0.5706(2)	0.053(2)
C16	0.3337(3)	0.1712(3)	0.5926(2)	0.065(2)
C17	0.4515(3)	0.2254(3)	0.5256(2)	0.068(2)
C18	0.4181(3)	0.2745(3)	0.4367(2)	0.047(2)
C19	0.2668(3)	0.2693(3)	0.4148(2)	0.030(1)

des η^2 -koordinierten $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Fragments im Vergleich zur unkomplexierten $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheit bei höherem Feld gefunden werden (Exp. Teil). Die Carbonyl-Liganden der " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ "-Fragmente aller Verbindungen treten bei ca. $\delta = 200$ und die der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Einheiten (Komplexe IV, XII) bei ca. $\delta = 196$ in Resonanz (Exp. Teil).

Der Bau der Komplexe III, IV, VI, VII, IX, XI, XII und XIV wurde am Beispiel von IV durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Fig. 1; Tab. 1, 2 [14*]).

In IV weist das Siliziumatom mit seinen vier Liganden Cl, Me, $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ und $\text{Co}(\text{CO})_4$ eine tetraedrische Umgebung auf, wobei die Si-Cl- und Si-Co(3)-Abstände mit 207.1 bzw. 233.8 pm üblichen Werten entsprechen (Fig. 1) [15]. Der interne Vergleich der Si-C-Abstände [Si-C(11) und Si-C(13)] zeigt, daß die Si-C(11)-Bindungslänge mit 183.4 pm um 6 pm kürzer ist, als der Si-C(13)-Abstand. Eine Gegenüberstellung der Bindungsabstände von freien Acetylenen und dem in IV η^2 -metallkoordinierten Alkynyl-Fragment zeigt eine Bindungsaufweitung von ca. 120 (unkomplexiertes $\text{C}\equiv\text{C}$) auf 133.7 pm (Komplex-gebundenes $\text{C}\equiv\text{C}$). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere π -gebundene Alkin-Liganden gefunden wurden [9,11,12,16,17]. Der Co(1)-Co(2)-Abstand der Hexacarbonyldicobalt-Tetraeder-Clustereinheit, $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$, beträgt 247.3 pm und entspricht den Bindungslängen, wie sie in $\text{R}_n\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_{3-n}$ ($\text{E} = \text{P, As; } n = 0, 1, 2$) [17a, c, d] bzw. $\text{RE}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{E} = \text{Se, Te}$) [17b] vorliegen. Die Co-CO-Bindungen liegen zwischen 178–182 pm (Tab. 1) und sind charakteristisch für derartige Verbindungstypen [9,11,16,17].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

(1) Darstellung von III und IV ausgehend von I und II

0.40 g (2.22 mmol) $(\text{Me})(\text{Ph-C}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (I) werden in 150 ml Petrolether/Toluol (1/1) vorgelegt und tropfenweise mit 0.76 g (2.22 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) (Darstellung von III) bzw. mit 1.14 g (3.33 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) (Darstellung von IV), gelöst in 100 ml Petrolether/Toluol (1/1), bei 25°C versetzt. Man läßt 3 h bei 25°C Rühren wobei sich die Reaktionslösung von braun nach rot färbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum werden die jeweiligen Rückstände durch wenig Kieselgur filtriert. Nach Umkristallisation aus Petrolether/Toluol bei -30°C werden die Komplexe III bzw. IV in Form metallisch glänzender Kristalle erhalten.

Ausbeute: III: 0.90 g (87%) **; IV: 1.30 g (92%) **.

III: Analyse: Gef.: C, 38.58; H, 2.17; $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClCo}_2\text{O}_6\text{Si}$ (466.64) ber.: C, 38.61; H, 1.94%. Schmp. $86\text{--}88^\circ\text{C}$. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{SiH})$ 2170w cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ 2093s, 2059vs, 2030vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): δ : 9.0 (br. s, 3H, Me), 5.6 δ (br. s, 1H, SiH), 7.3–7.6 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): 2.1(s, 1C, Me), 70.1(s, 1C, C=C), 104.4(s, 1C, C=C), 128.6(s, 1C, $^{13}\text{C}/\text{Ph}$), 129.1(s, 2C, Ph), 130.1(s, 2C, Ph), 137.3(s, 1C, $^{13}\text{C}/\text{Ph}$), 199.1(s, 6C, CO). EI-MS [m/e (rel. Int. in %]): M^+ 466(2), $M^+ - \text{CO}$ 438(2), $M^+ - 2\text{CO}$ 410(2), $M^+ - 3\text{CO}$ 382(2), M^+

** Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes I.

–4CO 354(49), $M^+ - 5CO$ 326(30), $M^+ - 6CO$ 298(100), $M^+ - 6CO - CH_4$ 282(13), $M^+ - 6CO - Co$ 239(18), $M^+ - 6CO - 2CO$ 180 (10), PhC_2SiCl^+ 164(17), PhC_2SiMe^+ 144(10), PhC_2Si^+ 129(15), Co^+ 59(8).

IV: Analyse: Gef.: C, 35.65; H, 1.45; $C_{19}H_8ClCo_3O_{10}Si$ (636.60) ber.: C, 35.85; H, 1.27%. Schmp.: 92°C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO)$ 2103m 2090s, 2059vs, 2045m, 2033s, 2021m, 2018sh, 2003m, 2000sh cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz): 1.32(s, 3H, Me), 7.3–7.7(m, 5H, Ph). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 50.323 MHz): 14.2(s, 1C, Me), 80.6(s, 1C, $C\equiv C$), 106.6(s, 1C, $C\equiv C$), 128.1(s, 1C, $^13C/Ph$), 128.6(s, 2C, Ph), 129.8(s, 2C, Ph), 137.2(s, 1C, $^13C/Ph$), 196.6(s, 4C, CO), 199.2(s, 6C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)]: M^+ 636 (7), $M^+ - CO$ 608(17), $M^+ - 2CO$ 580(18), $M^+ - 3CO$ 552(41), $M^+ - 4CO$ 524(47), $M^+ - 5CO$ 496(50), $M^+ - 6CO$ 468(52), $M^+ - 7CO$ 440(100), $M^+ - 8CO$ 412(64), $M^+ - 9CO$ 384(64), $M^+ - 10CO$ 356(91), $M^+ - 10CO - Co$ 297(47), $PhC_2Co_2^+$ 219(7), PhC_2Si^+ 129(16).

(2) Darstellung von IV ausgehend von III und II

200 mg (0.4 mmol) III werden in 50 ml Petrolether/Toluol (1/1) vorgelegt und bei 25°C tropfenweise mit 75 mg (0.2 mmol) $Co_2(CO)_8$, gelöst in 50 ml Petrolether/Toluol (1/1), versetzt. Entsprechende Aufarbeitung zu (1) ergibt nach Umkristallisation aus Petrolether/Toluol bei –30°C 200 mg IV (79% bezogen auf eingesetztes III).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von IV sind unter (1) aufgeführt.

(3) Darstellung von VI und VII durch Umsetzung von V mit II

0.8 g (3.0 mmol) $(PhC\equiv C)_2Si(H)(Cl)$ (V) werden in 100 ml Petrolether/Toluol (1/1) vorgelegt. Dazu tropft man bei 25°C in 100 ml Petrolether/Toluol (1/1) gelöstes $Co_2(CO)_8$ (1.0 g, 3.0 mmol Darstellung von VI; 2.0 g, 6.0 mmol Darstellung von VII). Nach 4 h Rühren bei 25°C werden am Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und das verbleibende rotbraune Öl (VI) bzw. der rotbraune Feststoff (VII) mit Petrolether durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wird VI als zähflüssiges rotbraunes Öl erhalten. VII wird aus wenig Petrolether bei –30°C umkristallisiert.

Ausbeuten: VI: 1.4 g (84%) *; VII: 2.2 g (89%) *.

VI: Analyse: Gef.: C, 47.82; H, 2.37; $C_{22}H_{11}ClCo_2O_6Si$ (552.73) ber.: C, 47.81; H, 2.01%. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(C\equiv C)/(SiH)$ 2162w cm^{-1} ; $\nu(CO)$ 2091s, 2060vs, 2031vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13 MHz): 6.5–8.0(m, 10H, Ph). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 50.323 MHz): 67.4(s, 1C, $C\equiv C/Co$), 85.8(s, 1C, $C\equiv C$), 103.9(s, 1C, $C\equiv C/Co$), 109.2(s, 1C, $C\equiv C$), 121.0, 128.4, 128.9, 130.1, 132.2, 137.0 (s, 12C, Ph), 198.5(s, 6C, CO).

VII: Analyse: Gef.: C, 39.84; H, 1.08; $C_{28}H_{11}ClCo_4O_{12}Si$ (838.66) ber.: C, 40.10; H, 1.32%. Schmp.: 54°C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(SiH)$ 2165w cm^{-1} ; $\nu(CO)$ 2090s, 2059vs, 2030vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.13MHz): 6.25(s, 1H, SiH), 7.0–8.0(m, 10H, Ph). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 50.323 MHz): 68.0(s, 2C, $C\equiv C$), 104.3(s, 2C, $C\equiv C$), 128.5, 128.9, 130.1 (s, 12C, Ph), 198.6(br. s, 12C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intens. in %)]: M^+ 838(2), $M^+ - CO$ 810(10), $M^+ - 2CO$ 782(2), $M^+ - 3CO$ 754(30), $M^+ - 4CO$ 726(9), $M^+ - 5CO$ 698(7), $M^+ - 6CO$ 670(45), $M^+ - 7CO$

* Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes V.

642(30), $M^+ - 8\text{CO}$ 614(30), $M^+ - 9\text{CO}$ 586(20), $M^+ - 10\text{CO}$ 558(25), $M^+ - 11\text{CO}$ 539(15), $M^+ - 12\text{CO}$ 502(100), $M^+ - 12\text{CO} - \text{Co}$ 443(11), $M^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 348(7), $\text{Co}_2\text{COHC}_2\text{Ph}^+$ 248(22), $\text{Co}_2\text{HC}_2\text{Ph}^+$ 220(14).

(4) Darstellung von VII durch Umsetzung von VI mit II

350 mg (0.6 mmol) VI werden mit 220 mg (0.6 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) analog zu (3) zur Reaktion gebracht. Entsprechende Aufarbeitung zu (3) ergibt 500 mg (88% bezogen auf eingesetztes VI) VII.

Die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten von VIII sind unter (3) zusammengestellt.

(5) Darstellung von IX durch Umsetzung von VIII und II

Analog zu (1) werden 0.86 (3.08 mmol) $(\text{Ph})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{Cl})_2$ (VIII) mit 1.05 g (3.08 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) umgesetzt. Aufarbeitung nach (1) ergibt nach Umkristallisation aus Petrolether bei -30°C 1.68 g (86% bezogen auf eingesetztes VIII) IX in Form schwarzer metallisch glänzender Kristalle.

Analyse: Gef.: C, 42.40; H, 1.95; $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}$ (563.15) ber.: C, 42.66; H, 1.79%. Schmp.: 92°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO})$ 2095s, 2037s, 2033s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): 7.0–8.0(m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): 70.2(s, rC , $\text{C}\equiv\text{C}$), 104.6(s, rC , $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.4(s, 2C, Ph), 128.6(s, 2C, Ph), 129.1(s, 2C, Ph), 130.0(s, 2C, Ph), 132.0(s, 1C, $^p\text{C}/\text{Ph}$), 132.3(s, 1C, $^i\text{C}/\text{Ph}$), 133.7(s, 1C, $^p\text{C}/\text{Ph}$), 137.2(s, 1C, $^i\text{C}/\text{Ph}$). EI-MS [m/e (rel. Intens. in %)]: M^+ 562(1), $M^+ - \text{CO}$ 534(11), $M^+ - 2\text{CO}$ 506(9), $M^+ - 3\text{CO}$ 478(22), $M^+ - 4\text{CO}$ 450(62), $M^+ - 5\text{CO}$ 422(37), $M^+ - 6\text{CO}$ 394(100), $M^+ - 6\text{CO} - \text{Co}$ 335(17), Ph_2C_2^+ 178(26), SiPh^+ 105(28).

(6) Darstellung von XI und XII durch Umsetzung von X mit II

Analog zu (1) werden 0.6 g (3.0 mmol) $(\text{H})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{Cl})_2$ (X) mit 1.0 g (3.0 mmol) II (Darstellung von XI) bzw. mit 1.5 g (4.5 mmol) II (Darstellung von XII) zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: XI: 1.5 g (94%) *; XII: 1.9 g (90%) *.

XI: Analyse: Gef.: C, 34.51; H, 1.21; $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}$ (487.06) ber.: C, 34.52; H, 1.24%. Schmp.: 78°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO})$ 2094s, 2062vs, 2039s, 2029vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13MHz): 6.13(s, 1H, SiH), 7.3–7.6(m, 5H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): 96.8(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 118.2(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.9, 129.2, 129.7, 130.1(s, 6C, Ph), 198.6(s, 6C, CO).

XII: Analyse: Gef.: C, 32.70; H, 0.98; $\text{C}_{18}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Co}_3\text{O}_{10}\text{Si}$ (657.02) ber.: C, 32.91; H, 0.77%. Schmp.: 110°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO})$ 2111m, 2094s, 2040s, 2031s, 2019m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13MHz): 7.3–7.7(m, 5H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): 81.4(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 105.8(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.3, 128.8, 129.7, 137.0(s, 6C, Ph), 194.9(s, 4C, CO), 198.6(s, 6C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intens. in %)]: M^+ 656(1), $M^+ - \text{CO}$ 628(28), $M^+ - 2\text{CO}$ 600(8), $M^+ - 3\text{CO}$ 572(24), $M^+ - 4\text{CO}$ 544(40), $M^+ - 5\text{CO}$ 516(26), $M^+ - 6\text{CO}$ 488(42), $M^+ - 7\text{CO}$ 460(43), $M^+ - 8\text{CO}$ 432(28), $M^+ - 9\text{CO}$ 404(26), $M^+ - 10\text{CO}$ 376(100), $M^+ - 10\text{CO} - \text{Co}$ 317(7), $\text{Co}_2\text{SiC}_2\text{Ph}^+$ 247(25), $\text{CoSiC}_2\text{Ph}^+$ 188(34), PhC_2Si^+ 129(25).

* Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes X.

(7) Darstellung von XII durch Umsetzung von XI und II

300 mg (0.6 mmol) XI werden in 50 ml Petrolether/Toluol (1/1) gelöst und bei 25 °C mit 100 mg (0.3 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, gelöst in 20 ml Petrolether/Toluol (1/1), tropfenweise versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wird wie unter (6) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute: 320 mg (80% bezogen auf eingesetztes XI) XII.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von XII sind unter (6) aufgeführt.

(8) Darstellung von XIV und XV durch Umsetzung von XIII mit II

270 mg (1.8 mmol) $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{SiH}_2$ (XIII) werden in 50 ml Petrolether vorgelegt und tropfenweise mit 650 mg (1.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Petrolether/Toluol (1/1) bei 25 °C versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Das verbleibende rotbraune Öl wird in Petrolether aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Petrolethers im Hochvakuum verbleibt XIV als rotbraunes Öl.

Ausbeute: 810 mg (92% bezogen auf eingesetztes XIII) *.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}$ (432.20). IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{SiH})$ 2148vw cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ 2089vs, 2054vs, 2028vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): 0.90(t, 3H, $J(\text{HH})$ 4 Hz, Me), 5.70(q, 2H, $J(\text{HH})$ 4 Hz, SiH), 7.3–7.6(m, 5H, Ph). EI-MS [m/e (rel. Int. in %)]; M^+ 432(20), M^+ – CO 404(8), M^+ – 2CO 376(2); daneben werden folgende Bruchstücke für $(\text{PhC}_2\text{H})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ beobachtet: M^+ 388(6), M^+ – CO 360(40), M^+ – 2CO 332(26), M^+ – 3CO 308(22), M^+ – 4CO 276(40), M^+ – 5CO 248(100), M^+ – 6CO 220(50), M^+ – 6CO – Co 161(56).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Damen K. Rumpf, E. Weiß und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar und S. Martin für ihre engagierte Mitarbeit im Labor.

Literatur und Bemerkungen

- (a) H. Lang und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C48; (b) H. Lang und M. Leise, *ibid.*, 393 (1990) C17.
- (a) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 349; (b) *idem*, *ibid.*, 389 (1990) 325.
- (a) R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C39; (b) R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *Organometallics*, 8 (1989) 2779; (c) *idem*, *ibid.*, 9 (1990) 2086.
- S. Kotani, T. Matsumoto, H. Yamaguchi, K. Shiina und K. Sonogashira, *Chem. Lett.*, (1989) 293.
- H. Lang und U. Lay, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) C1.
- H. Lang und U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 596 (1991) 7.
- (a) R.L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 1; (b) B.R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 319; (c) M. Orchin, L. Kirsh und I. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (56) 5450.
- (a) J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 407; (b) C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 253; (c) B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 110; (d) S.K. Gondal und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (16) 413. (e) A.J.

* XIV zersetzt sich selbst in Substanz langsam zu XV. Die Charakterisierung von XV erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem XV [9].

- Chalk und J.F. Harrod, *Adv. Organomet. Chem.*, 6 (1968) 119; (f) W.T. Robinson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1208; (g) Y.L. Baag und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 159; (h) A.J. Chalk und J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1133.
- 9 z.B. R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323.
- 10 U. Lay und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 79.
- 11 z.B. H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 247 und dort zit. Lit.
- 12 H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.
- 13 z.B. A.P. Hagen und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 686.
- 14 Röntgenstrukturdaten von IV: Einkristalle von IV wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung von IV auf -30°C erhalten. IV kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$; a 851.9(1), b 1042.7(2), c 1403.8(2) pm, α 87.45(1), β 78.02(1), γ 81.12(1) $^{\circ}$; V 1205.1(3) $\times 10^6$ pm 3 ; $Z = 2$. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 213 K im Bereich $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 46^{\circ}$, 3760 Reflexe gemessen [μ -(Mo- K_{α}) 8.3 cm $^{-1}$; Graphitmonochromator, λ 71.069 pm; ω -scan mit $2.7 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ min $^{-1}$ und $\Delta\omega = 0.75^{\circ}$].
- Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [18]): Direkte Methoden. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 3438 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.033$ und $R_w = 0.032$ (verfeinerte Parameter: 297).
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55323, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 (a) W.T. Robinson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1208; (b) G. Schmid, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 417.
- 16 z.B. (g) R.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2398; (h) P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 262.
- 17 (a) N.K. Hota, H.A. Patel und A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C55; (b) H. Lang, H. Keller, W. Imhof und S. Martin, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 417; (c) H. Lang und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1529.
- 18 G. Sheldrick, *Universität Erlangen*, 1988.