

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) 79–89
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22021

Reaktionsverhalten von Komplex-gebundenen Phenylethynyl-Chlorsilanen

Uwe Lay und Heinrich Lang *

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

(Eingegangen den 10. Mai 1991)

Abstract

The reaction of $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, III, with different substrates is described: III yield with 0.5 equivalents of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, under oxidative addition, $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{Co}(\text{CO})_4)(\text{Cl})$, IV. IV may also be synthesized directly by reaction of $(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, I, with 1.5 equivalents of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Treatment of III or IV with an excess of ROH (R = H, Me, Et) affords, in high yields, complex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{OR})_2$, V, in which the H and Cl groups in III are substituted by OR. However, the hydrolysis of III with one equivalent of H_2O yields the disiloxane $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})(\text{H})\text{Si}\}_2\text{O}$, VII. The formation of $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, VI, as a reactive intermediate is discussed. Treatment of compound III with $\text{BrMgC}\equiv\text{CPh}$ affords $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$, VIII. VIII reacts with further $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, to yield $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$, IX, in which each of the two phenylethynyl units is η^2 -side-on co-ordinated to " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ " to form dicobalta-tetrahedrane cluster units.

$[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XI, shows a similar reaction behaviour as III: With H_2O selectively the silanol $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, XII, is formed, which upon reaction with one equivalent of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, yields $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, XIV. XIV may also be synthesized by treatment of XI with II, yielding in the first step $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XIII. Hydrolysis of XIII in the second step then yields quantitatively XIV.

All new compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C NMR, MS).

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, III, mit verschiedenen Substraten wird beschrieben: III reagiert mit 0.5 Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, unter oxidativer Addition zu $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{Co}(\text{CO})_4)(\text{Cl})$, IV. IV ist auch durch direkte Umsetzung von $(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, I, mit 1.5 Moläquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhältlich. Behandelt man III bzw. IV mit einem Überschuß an ROH (R = H, Me, Et), so wird in hohen Ausbeuten Komplex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{OR})_2$, V, erhalten, in dem die H-, Cl-Liganden in III durch OR-Gruppen ersetzt sind. Die Hydrolyse von III mit einem Äquivalent H_2O führt dagegen zu dem Disiloxan $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})(\text{H})\text{Si}\}_2\text{O}$, VII. Als reaktive Zwischenstufe wird $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, VI, diskutiert. Mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CPh}$ reagiert III zu $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$, VIII. VIII ergibt mit weiterem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$, IX, eine Verbindung, in der jede der beiden Phenylethynyl-Einheiten η^2 -side-on an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ koordiniert ist und ein Dicobalta-Tetrahedran-Clusterfragment aufbaut.

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie III zeigt $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XI: Mit H_2O wird selektiv das Silanol $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, XII, gebildet, das mit einem Moläquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, zu $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, XIV, reagiert. XIV kann auch über die Reaktionssequenz XI \rightarrow XIII \rightarrow XIV erhalten werden: Umsetzung von XI mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, führt in der ersten Stufe zu $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XIII; nachfolgende Hydrolyse ergibt dann im zweiten Reaktionsschritt quantitativ $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$, XIV.

Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ^1H , ^{13}C NMR, MS) vollständig charakterisiert.

Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Darstellung von Alkynyl-substituierten Chlorsilanen der Form $(\text{RC}\equiv\text{C})(\text{R}')\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ bzw. $(\text{RC}\equiv\text{C})(\text{R}')\text{Si}(\text{Cl})_2$ (R, R' = einbindiger org. Rest) berichtet [1], die infolge ihrer Polyfunktionalität (Si-C \equiv CR, -H, -Cl) vielversprechende Synthesebausteine darstellen [2-5]. Erste orientierende Arbeiten zum Reaktionsverhalten dieser Verbindungen mit anionischen Reagenzien [3] und metallorganischen Komplexen [2,4,5] liegen vor.

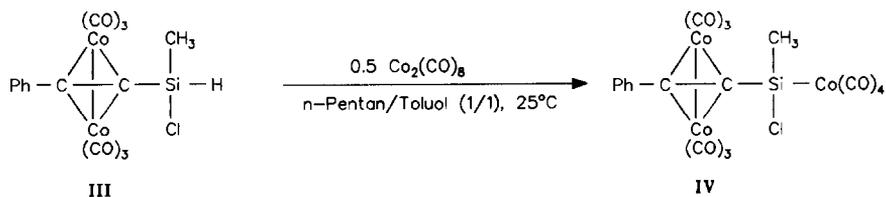
Wir beschreiben hier nun Reaktivitätsstudien an Komplex-gebundenen Phenyl-ethynyl-Chlorsilanen, $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{R})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ und $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (R = einbindiger org. Rest), mit verschiedenen Substraten.

Ergebnisse und Diskussion

Über die Darstellung von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{R})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (R = Me: III; R = C \equiv CPh: XI) wurde an anderer Stelle berichtet [1,2].

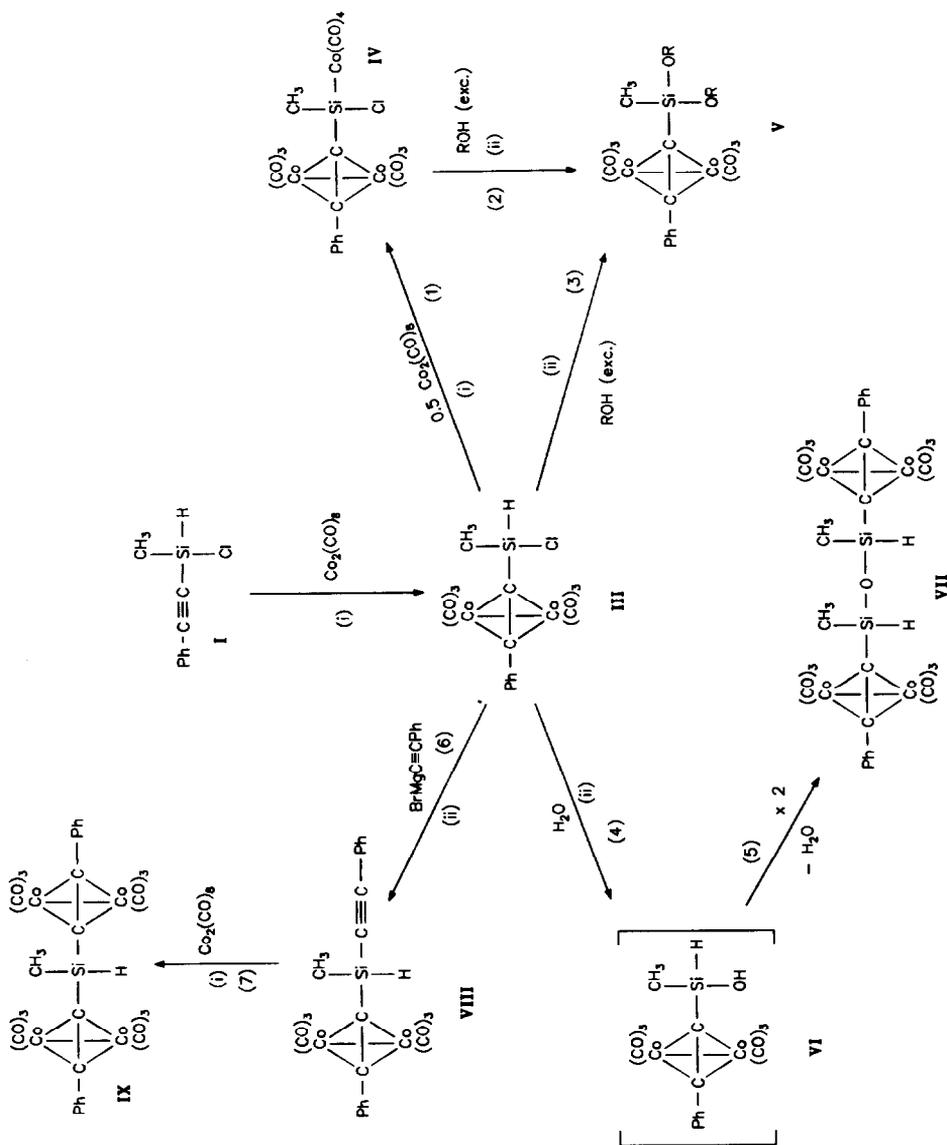
Eine Übersicht über das Reaktionsverhalten von III ist in Schema 1 gegeben.

Die Umsetzung von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, III, [2] mit 0.5 Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, in Petrolether/Toluol (1/1) bei 25°C (Reaktion 1; Schema 1) ergibt unter oxidativer Addition in ca. 90% Ausbeute IV und entspricht damit Reaktionen, wie der homolytischen Spaltung von molekularem Wasserstoff [6] oder der Spaltung von Silanen [5,7] durch Octacarbonyldicobalt unter Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ [5-7].



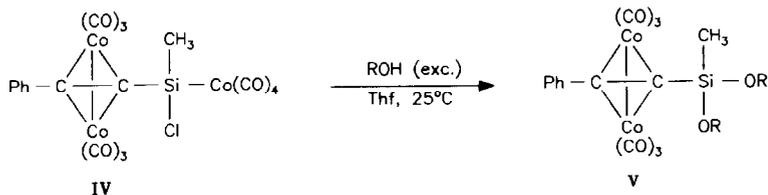
Läßt man auf IV einen Überschuß an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ einwirken, so wird keine weitere Reaktion beobachtet.

Syntheseweg 2 (Schema 1) zeigt die Umsetzung von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}[\text{Co}(\text{CO})_4](\text{Cl})$, IV, mit ROH (R = H, Me, Et) auf: In sehr guten Ausbeuten reagiert IV mit einem Überschuß an ROH in Thf bei 25°C zu Komplex V, in dem —im Vergleich zu IV—die Cl- und $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Substituenten gegenüber OR (R = H, Me, Et) ausgetauscht sind.

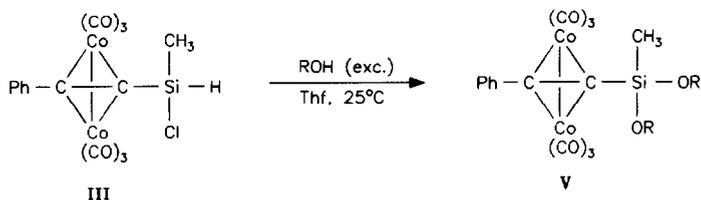


(i) *n*-Pentane/Toluol (1/1), 25°C; (ii) Tmf, 25°C

Scheme 1. Reaktionsverhalten von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_8](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, III.

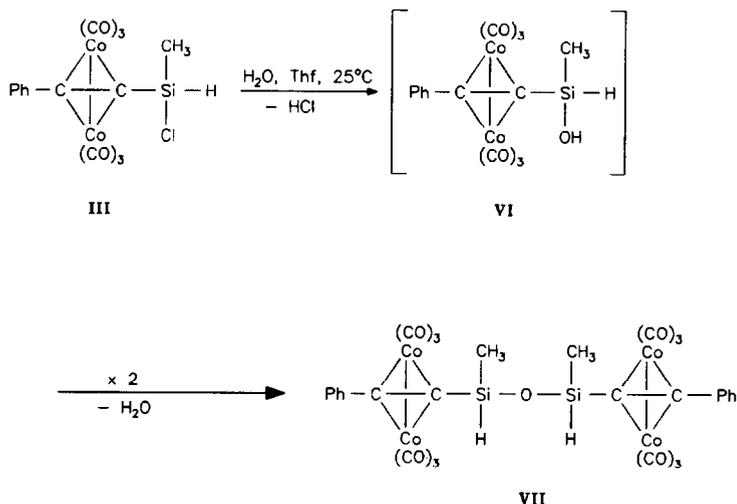


V ist auch durch einfache Reaktion von III mit einem Überschuß an ROH zugänglich (Syntheseweg 3; Schema 1).



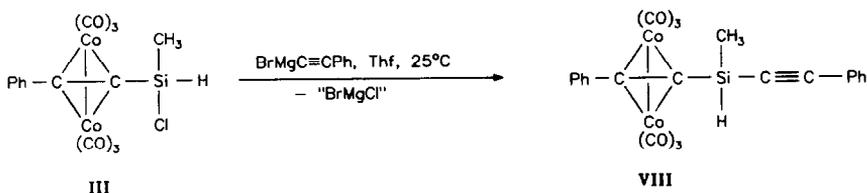
Im Vergleich zur Hydrolyse von III, ergibt $(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, I, das entsprechende Silanol $(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{OH})$ [3]. Eine Erklärung ist in der wesentlich festeren SiH-Bindung in $(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, I, gegeben, die z.B. auch in Gegenwart von KOH nicht gespalten wird [3].

Verwendet man dagegen stöchiometrische Mengen H_2O und hydrolysiert Komplex III vorsichtig durch tropfenweise Zugabe von H_2O bei 25°C , erhält man in guten Ausbeuten selektiv das Disiloxan $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})(\text{H})\text{Si}\}_2\text{O}$, VII, (Reaktionswege 4 und 5; Schema 1).

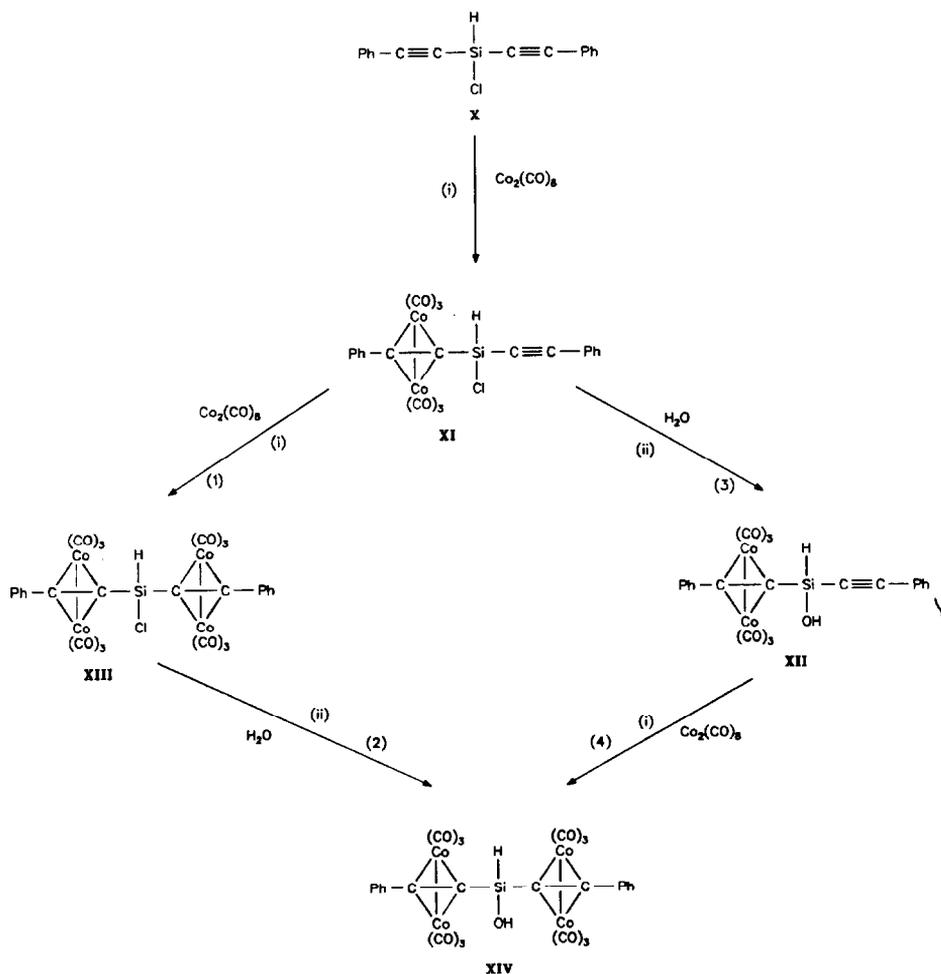


Als Intermediat postulieren wir VI (Reaktion 4; Schema 1), das in einem nachgeschalteten Reaktionsschritt durch Kondensation in VII übergeht.

Mit $\text{BrMgC}\equiv\text{CPh}$, erhalten aus der Umsetzung von $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ mit BrMgEt [8], reagiert III in THF bei 0°C zu VIII (Reaktionsweg 6; Schema 1), das neben einer sterisch anspruchsvollen Dicobalta-Tetrahedran-Einheit ein nicht koordinativ gebundenes Phenylethynyl enthält.



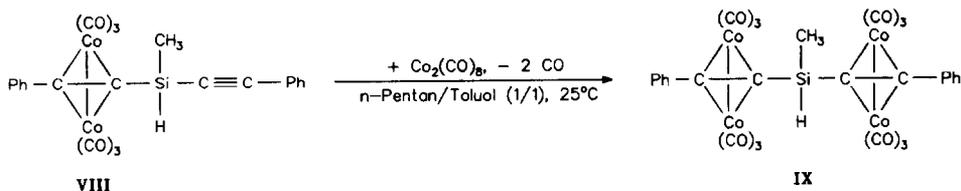
Anschließende Umsetzung von VIII mit äquimolaren Mengen Octacarbonyldicobalt, II, in einem Lösungsmittelgemisch Petrolether/Toluol (1/1) (Reaktions-



(i) n-Pentan/Toluol (1/1), 25°C ; (ii) Thf, 25°C

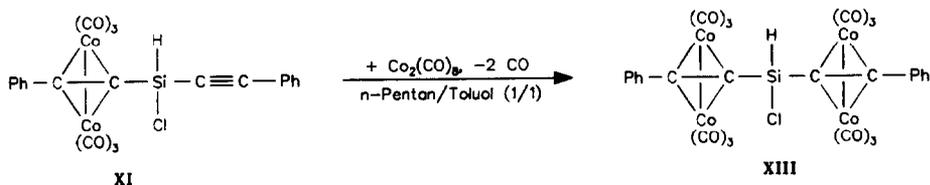
Schema 2. Reaktionsverhalten von $\{(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6\}(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XI.

weg 7; Schema 1) ergibt unter η^2 -side-on Koordination des $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden an " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ", den vierkernigen Komplex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$, IX.



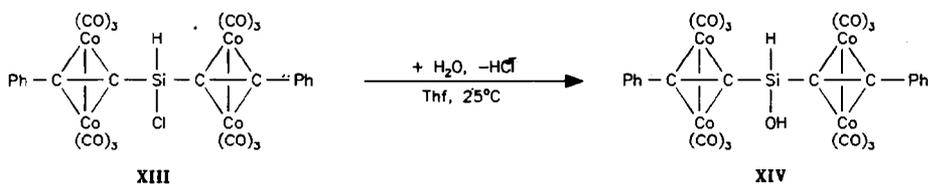
Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie III zeigt XI [2b] (Schema 2).

$[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, XI, [2b] ergibt mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, (Reaktion 1; Schema 2)—entsprechend dem Reaktionsverhalten von VIII mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ —die vierkernige Komplexverbindung XIII, in der beide Phenylethynyl-Gruppierungen ein Dicobalta-Tetraeder-Fragment aufbauen.



Auch hier wird, analog der Umsetzung von IX mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, II, selbst unter Verwendung eines Überschusses von II, keine oxidative Addition beobachtet. Dies ist vermutlich dem erschwerten Angriff von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ auf XIII, das mit seinen zwei Dicobalta-Tetraeder-Clustereinheiten zwei sterisch anspruchsvolle metallorganische Liganden enthält, zuzuschreiben [9].

Syntheseweg 2 (Schema 2) zeigt die Hydrolyse von XIII auf.

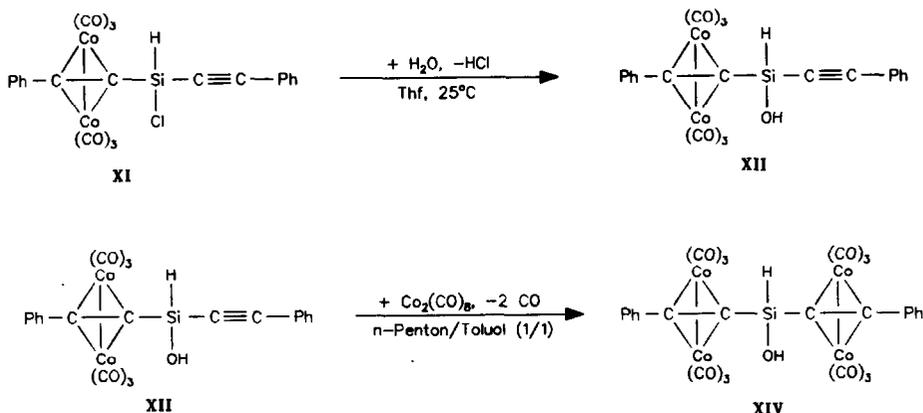


XIV kann dabei als einziges Produkt in analysenreiner Form durch Filtration durch Kieselgur mit CH_2Cl_2 als Fließmittel erhalten werden.

Die Isolierung der stabilen Siloxan-Komplexverbindung XIV deutet darauf hin, daß bei der Reaktionsführung von III \rightarrow VII (s.o.) in der Tat VI (Reaktion 4; Schema 1) als reaktives Intermediat gebildet wird (s.o.). Die Stabilität von XIV ist auch dadurch dokumentiert, daß XIV keine Kondensation, selbst in Gegenwart von Hilfsbasen, eingeht.

XIV ist auch über die Reaktionssequenz XI \rightarrow XII \rightarrow XIV (Reaktionen 3 und 4; Schema 2) zugänglich.

Die Komplexe IV, VIII, IX, XI und XIII können mit Fließmitteln wie Petrol-ether/Toluol an Kieselgelsäulen eluiert werden; V–VII, XII und XIV dagegen mit CH_2Cl_2 /Toluol-Mischungsverhältnissen. Die Komplexe IV–VII, IX, XII und XIV können aus den intensiv roten bis braun-roten Lösungen als Festkörper auskristallisiert werden; Vc und VIII sind bei 25°C flüssig.



In den IR-Spektren aller neu synthetisierten Verbindungen findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ "-Gruppen typische Bandenmuster [10] im Bereich von $2100\text{--}2015\text{ cm}^{-1}$ (Experimenteller Teil). Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung in VIII (2160 cm^{-1}), XI (2162 cm^{-1}) [2b] bzw. XII (2159 cm^{-1}) ist in IX, XIII und XIV durch η^2 -side-on Koordination an " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ " nach ca. 1560 cm^{-1} langwellig verschoben und deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC-Dreifachbindung im Alkynylrest hin (Exp. Teil) [2,9,10]. Auch lassen sich die SiOH-Gruppierungen der jeweiligen Metallkoordinierten Spezies (Va, XII, XIV) IR-spektroskopisch eindeutig nachweisen und werden bei ca. 3500 cm^{-1} gefunden. In VII fehlt diese OH-Valenzbande; dafür findet man bei 1050 cm^{-1} eine starke breite Absorption für $\nu(\text{SiO})$, die typisch für unverzweigte Siloxane ist [3,11]. Die SiH-Streckschwingungsbande kann nur für VII, IX, XIII und XIV eindeutig zugeordnet werden; für die Komplexe VIII, XI und XII ist keine zweifelsfreie Zuordnung möglich (Experimenteller Teil).

Die entsprechenden SiH-Gruppierungen der Komplexe VII–IX und XI–XIV lassen sich dagegen eindeutig $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen und werden zwischen $\delta = 5.1$ und 6.0 beobachtet (Experimenteller Teil). Die weiteren Substituenten am Silicium treten in den für sie charakteristischen Bereichen in Resonanz und weisen keine Besonderheiten auf.

Daß in VIII und XII neben einer nicht koordinativ gebundenen $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheit eine η^2 -side-on koordinierte $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Gruppe vorliegt, läßt sich sowohl IR- (s.o.), als auch $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch belegen: Im IR-Spektrum findet man die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der freien $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheit bei ca. 2160 cm^{-1} (s.o.; Experimenteller Teil); in den entsprechenden η^2 -koordinierten Verbindungen IX bzw. XIV ist die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande nach ca. 1560 cm^{-1} verschoben (s.o.). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden für die chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatome der beiden Phenylethynyl-Liganden (freies und η^2 -koordiniertes $\text{PhC}\equiv\text{C}$) insgesamt vier Resonanzsignale zwischen $\delta = 71$ und 108 gefunden, wobei die Kohlenstoffatome des η^2 -koordinierten Phenylethynyl-Fragmentes, im Vergleich zur unkomplexierten $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Einheit, bei höherem Feld gefunden werden (Experimenteller Teil). Die Carbonyl-Liganden der " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ "-Fragmente aller Komplexe treten bei ca. $\delta = 200$ in Resonanz (Experimenteller Teil).

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster weisen für die Verbindungen V, VII, IX und XIV eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. In allen Fällen läßt sich das Molekül-Ion M^+ beobachten. Nach der sukzessiven Abspaltung aller Carbonylgruppen entsteht bei V $(\text{RO})_2(\text{Me})\text{Si}(\text{C}_2\text{PhCo}_2)^+$, bei VII $[(\text{Me})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_2\text{PhCo}_2)]_2\text{O}^+$, bei IX $(\text{Me})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_2\text{PhCo}_2)_2^+$ und bei XIV $(\text{HO})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_2\text{PhCo}_2)_2^+$. Weitere stufenweise Abspaltung von Co führt zu den charakteristischen Ionen $(\text{RO})_2(\text{Me})\text{Si}(\text{C}_2\text{Ph})^+$, $[(\text{Me})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{O}]^+$, $(\text{Me})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_4\text{Ph}_2)^+$ bzw. $(\text{HO})(\text{H})\text{Si}(\text{C}_4\text{Ph}_2)^+$. Für Va wird dagegen als Molekül-Ion $M^+ \text{PhC}_2\text{HCo}_2(\text{CO})_6^+$ beobachtet (Experimenteller Teil).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff mit getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

A. Darstellung der Verbindungen V ausgehend von III

1.0 g (2.14 mmol) III werden in 100 ml THF gelöst und mit je 1 ml ROH (Va: R = H, 55.6 mmol; Vb: R = Me, 24.8 mmol; Vc: R = Et, 17.2 mmol) versetzt. Man rührt 16 h bei 25 °C, entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und filtriert mit Petrolether durch Kieselgur (Va) bzw. durch Kieselgel (Vb, Vc). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man Va und Vb als rotbraune Festkörper, Vc als rotbraunes Öl. Die Verbindungen V werden bei -30 °C aus wenig Pentan/Toluol auskristallisiert.

Ausbeuten: Va: 0.91 g (92%); Vb: 0.94 g (89%); Vc: 1.00 g (90%) (Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes III).

Va: Analyse: Gef.: C, 38.88; H, 2.30. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{O}_8\text{Si}$ (464.19) ber.: C, 38.81; H, 2.17%. Schmp.: 70 °C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2090\text{s}, 2056\text{vs}, 2027\text{vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.57$ (s, 3H, Me); 2.73 (s, 2H, OH); 7.3–7.6 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 50.323 MHz): $\delta = -0.6$ (s, 1C, Me); 83.6 (s, 1C, C≡C); 103.4 (s, 1C, C≡C); 128.3 (s, 1C, $^p\text{C}/\text{Ph}$); 129.0 (s, 2C, $^o/m\text{C}/\text{Ph}$); 130.1 (s, 2C, $^o/m\text{C}/\text{Ph}$); 137.8 (s, 1C, $^i\text{C}/\text{Ph}$); 199.6 (s, 6C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)] (nur Bruchstücke für $(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6^+$): M^+ 388(8), $M^+ - \text{CO}$ 360(38), $M^+ - 2\text{CO}$ 332(22), $M^+ - 3\text{CO}$ 304(25), $M^+ - 4\text{CO}$ 276(39), $M^+ - 5\text{CO}$ 248(100), $M^+ - 6\text{CO}$ 220(44), $M^+ - 6\text{CO} - \text{Co}$ 161(44), Co_2^+ 118(45), HC_2Ph^+ 102(41), Co^+ 59(25).

Vb: Analyse: Gef.: C, 41.34; H, 3.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{O}_8\text{Si}$ (492.24) ber.: C, 41.48; H, 2.87%. Schmp.: 54 °C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2090\text{s}, 2055\text{vs}, 2026\text{vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.49$ (s, 3H, Me); 3.65 (s, 6H, OMe); 7.3–7.7 (m, 5H, Ph). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)]: M^+ 492(1), $M^+ - \text{CO}$ 464(12), $M^+ - 2\text{CO}$ 436(24), $M^+ - 3\text{CO}$ 408(16), $M^+ - 4\text{CO}$ 380(33), $M^+ - 5\text{CO}$ 352(100), $M^+ - 6\text{CO}$ 324(29), $M^+ - 6\text{CO} - \text{Me}$ 309(9), $M^+ - 6\text{CO} - 2\text{Me}$ 294(15), $M^+ - 6\text{CO} - 3\text{Me}$ 279(2), $M^+ - 6\text{CO} - \text{Co}$ 265(3), $M^+ - 6\text{CO} - 2\text{Co}$ 206(15), $(\text{MeO})_2\text{SiC}_2\text{Ph}^+$ 191(42), $\text{O}_2\text{SiC}_2\text{Ph}^+$ 161(19).

Vc: Analyse: Gef.: C, 43.56; H, 3.73. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{O}_8\text{Si}$ (520.30) ber.: C, 43.86; H, 3.49%. Schmp.: 20 °C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2089\text{s}, 2052\text{vs}, 2025\text{vs cm}^{-1}$. IR (NaCl, Film): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1580\text{m}$, $\nu(\text{SiO}) = 1090\text{br vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.48$ (s, 3H, SiMe); 1.26 (t, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_3(\text{OEt})$);

3.89 (q, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 2H, CH_2); 3.91 (q, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 2H, CH_2); 7.3–7.7 (m, 5H, Ph).

B. Synthese der Verbindungen V ausgehend von IV

600 mg (0.94 mmol) IV werden in 50 ml THF gelöst und mit je 0.5 ml ROH (Va: R = H, 27.8 mmol; Vb: R = Me, 12.4 mmol; Vc: R = Et, 8.6 mmol) bei 25 °C versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu A.

Ausbeuten: Va: 0.35 g (80%); Vb: 0.38 g (82%); Vc: 0.42 g (86%) (Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes IV).

C. Synthese von VII ausgehend von III

580 mg (1.24 mmol) III werden in 50 ml THF gelöst. Dazu tropft man bei 25 °C eine Lösung von 22 μl H_2O in 50 ml THF. Man rührt 3 h bei 25 °C und entfernt anschließend die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wird mit Petrolether über Kieselgur filtriert und nach Abziehen des Lösungsmittels bei –30 °C aus wenig Petrolether auskristallisiert. Man erhält VII in Form rotbrauner Kristalle.

Ausbeute: 510 mg (94% bez. auf eingesetztes III).

VII: Analyse: Gef.: C, 40.73; H, 2.47. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Co}_4\text{O}_{13}\text{Si}_2$ (878.37) ber.: C, 41.02; H, 2.07%. Schmp.: 64 °C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2089\text{s}, 2056\text{vs}, 2025\text{vs}$ cm^{-1} . IR (KBr): $\nu(\text{SiH}) = 2140\text{w}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1560\text{w}$, $\nu(\text{SiO}) = 1050\text{br}$ m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.59$ (br s, 6H, Me); 5.44 (br s, 2H, SiH); 7.3–7.6 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): $\delta = 0.6, 1.0$ (s, je 1C, Me); 73.4 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 108.0 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.3 (s, 2C, $^p\text{C}/\text{Ph}$); 129.0 (s, 4C, $^o/m\text{C}/\text{Ph}$); 130.1 (s, 4C, $^o/m\text{C}/\text{Ph}$); 137.7 (s, 2C, $^i\text{C}/\text{Ph}$); 199.3 (s, 12C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)]: M^+ 878(1), $M^+ - \text{CO}$ 850(26), $M^+ - 2\text{CO}$ 822(1), $M^+ - 3\text{CO}$ 794(74), $M^+ - 4\text{CO}$ 766(16), $M^+ - 5\text{CO}$ 738(4), $M^+ - 6\text{CO}$ 710(64), $M^+ - 7\text{CO}$ 682(67), $M^+ - 8\text{CO}$ 654(44), $M^+ - 9\text{CO}$ 626(74), $M^+ - 10\text{CO}$ 598(48), $M^+ - 11\text{CO}$ 570(100), $M^+ - 12\text{CO}$ 542(97), $M^+ - 12\text{CO} - 2\text{Me}$ 510(64), $M^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 424(69), $M^+ - 12\text{CO} - 3\text{Co}$ 365(75), $M^+ - 12\text{CO} - 4\text{Co}$ 306(58).

D. Darstellung von VIII ausgehend von III

500 mg (1.07 mmol) III werden in 50 ml THF vorgelegt. Dazu tropft man bei –30 °C eine Lösung von 250 mg (1.2 mmol) $\text{BrMgC}\equiv\text{CPh}$ in THF, wärmt auf 25 °C auf und rührt noch 3 h bei dieser Temperatur nach. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum filtriert man mit Petrolether über Kieselgel und kristallisiert aus wenig Petrolether/Toluol bei –30 °C um.

Ausbeute: 480 mg (84% bezogen auf eingesetztes III).

VIII: Analyse: Gef.: C, 51.24; H, 2.59. $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{O}_6\text{Si}$ (532.31) ber.: C, 51.90; H, 2.65%. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{SiH})/(\text{C}\equiv\text{C}) = 2160\text{w}$, $\nu(\text{CO}) = 2089\text{s}, 2055\text{vs}, 2028\text{vs}$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.71$ (d, $J(\text{HH}) = 3.7$ Hz, 3H, Me); 5.14 (q, $J(\text{HH}) = 3.7$ Hz, 1H, SiH); 7.2–7.7 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 50.323 MHz): $\delta = -1.6$ (s, 1C, Me); 71.4 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 88.4 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 104.7 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 108.0 (s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 122.3, 128.3, 128.9, 129.1, 130.1, 132.0, 137.9 (s, 12C, Ph); 199.2 (s, 6C, CO).

E. Darstellung von IX ausgehend von VIII

400 mg (0.75 mmol) VIII werden in 50 ml Petrolether/Toluol 1/1 gelöst. Bei 25 °C tropft man eine Lösung von 260 mg (0.76 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml

Petrolether/Toluol (1/1) zu. Nach 3 h rühren entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und filtriert mit Petrolether über Kieselgel. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der rot-braune Rückstand aus Petrolether und wenig Toluol bei -30°C umkristallisiert.

Ausbeute: 570 mg (93% bezogen auf eingesetztes VIII).

IX: Analyse: Gef.: C, 42.48; H, 1.83. $\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{Co}_4\text{O}_{12}\text{Si}$ (818.24) ber.: C, 42.57; H, 1.73%. Schmp.: 114°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{SiH}) = 2128$, $\nu(\text{CO}) = 2092\text{m}$, 2086s, 2059vs, 2053vs, 2028vs, 2007m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz): $\delta = 0.96$ (d, $J(\text{HH}) = 3.6$ Hz, 3H, Me); 5.67 (q, $J(\text{HH}) = 3.6$ Hz, 1H, SiH); 7.2–7.5 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s, 1C, Me); 71.3 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 105.1 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.3 (s, 2C, $^p\text{C}/\text{Ph}$); 128.8 (s, 4C, $^{o/m}\text{C}/\text{Ph}$); 130.1 (s, 4C, $^{o/m}\text{C}/\text{Ph}$); 137.5 (s, 2C, $^i\text{C}/\text{Ph}$); 199.3 (br s, 12C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)]: M^+ 818(4), $M^+ - \text{CO}$ 790(6), $M^+ - 2\text{CO}$ 762(5), $M^+ - 3\text{CO}$ 734(57), $M^+ - 4\text{CO}$ 706(14), $M^+ - 5\text{CO}$ 678(4), $M^+ - 6\text{CO}$ 650(45), $M^+ - 7\text{CO}$ 622(55), $M^+ - 8\text{CO}$ 594(71), $M^+ - 9\text{CO}$ 566(33), $M^+ - 10\text{CO}$ 538(46), $M^+ - 11\text{CO}$ 510(43), $M^+ - 12\text{CO}$ 482(100), $M^+ - 12\text{CO} - \text{Co}$ 423(12), $M^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 364(19).

F. Darstellung von XII ausgehend von XI

500 mg (0.9 mmol) XI werden in 100 ml THF gelöst und mit 0.1 ml H_2O versetzt. Nach 4 h rühren bei 25°C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und filtriert mit CH_2Cl_2 /Petrolether über Kieselgel. Nach Abziehen der Lösungsmittel kristallisiert man bei -30°C aus Toluol/n-Pentan um.

Ausbeute: 410 mg (85% bezogen auf eingesetztes XI).

XII: Analyse: Gef.: C, 49.77; H, 2.96. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{O}_7\text{Si}$ (534.28) ber.: C, 49.46; H, 2.26%. Schmp.: 126°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2093\text{m}$, 2061vs, 2036s, 2030s cm^{-1} . IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3435\text{br m}$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2159\text{w}$, $\nu(\text{SiO}) = 1065\text{br m}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1560\text{m cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 200.13 MHz): $\delta = 3.8$ (br s, 1H, OH); 5.95 (br s, 1H, SiH); 7.3–7.8 (m, 10H, Ph).

G. Darstellung von XIV ausgehend von XII

Bei 25°C tropft man zu einer Lösung von 300 mg (0.56 mmol) XII in 50 ml Petrolether/Toluol (1/1) eine Lösung von 200 mg (0.58 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Petrolether/Toluol (1/1). Man rührt noch 3 h bei 25°C und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wird in Toluol/ CH_2Cl_2 (2/1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Anschließend kristallisiert man aus Toluol/n-Pentan um.

Ausbeute: 430 mg (94% bezogen auf eingesetztes XII).

XIV: Analyse: Gef.: C, 41.20; H, 1.76. $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{Co}_4\text{O}_{13}\text{Si}$ (820.21) ber.: C, 41.00; H, 1.48%. Schmp.: 117°C . IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2094\text{m}$, 2088s, 2060vs, 2055s, 2028vs, $\nu(\text{OH}) = 3450\text{br s cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 200.13 MHz): $\delta = 3.8$ (br, s, 1H, OH); 6.0 (s, 1H, SiH); 7.2–7.7 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 70.5$ (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 103.6 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 128.3 (s, 2C, $^p\text{C}/\text{Ph}$); 128.9 (s, 4C, $^{o/m}\text{C}/\text{Ph}$); 130.3 (s, 4C, $^{o/m}\text{C}/\text{Ph}$); 137.2 (s, 2C, $^i\text{C}/\text{Ph}$); 199.0 (br s, 12C, CO). EI-MS [m/e (rel. Intensität in %)]: M^+ 820(1), $M^+ - \text{CO}$ 792(7), $M^+ - 2\text{CO}$ 764(6), $M^+ - 3\text{CO}$ 736(52), $M^+ - 4\text{CO}$ 708(10), $M^+ - 5\text{CO}$ 680(6), $M^+ - 6\text{CO}$ 652(45), $M^+ - 7\text{CO}$ 624(46), $M^+ - 8\text{CO}$ 596(61), $M^+ - 9\text{CO}$ 568(35), $M^+ - 10\text{CO}$ 540(40), $M^+ - 11\text{CO}$ 512(35), $M^+ - 12\text{CO}$ 484(100), $M^+ - 12\text{CO} - \text{Co}$ 425(14), $M^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 366(11).

H. Darstellung von XIV ausgehend von XIII

200 mg (0.24 mmol) XIII [2b] werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.5 ml H₂O versetzt. Man rührt 3 h bei 25 °C und arbeitet wie unter G beschrieben auf.

Ausbeute: 170 mg (86% bezogen auf eingesetztes XIII).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von XIV sind unter G beschrieben.

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Huttner sind wir für die großzügige Überlassung wertvoller Geräte dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahmen der Massenspektren, den Damen K. Rumpf und E. Weiß sowie Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau S. Martin für ihre engagierte präparative Mitarbeit dankbar. Der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für eine großzügige Spende an Octacarbonyldicobalt und Phenylacetylen und der Wacker Chemie GmbH München für Methylchlor- und Trichlor-Silan.

Literatur

- 1 H. Lang und U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 596 (1991) 7.
- 2 (a) H. Lang und U. Lay, *J. Organomet. Chem.* 388 (1990) C1; (b) H. Lang, U. Lay und L. Zsolnai; *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) 377.
- 3 H. Lang und U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 596 (1991) 17.
- 4 (a) R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *Organometallics*, 8 (1989) 2779; (b) idem, *ibid.*, 9 (1990) 2086.
- 5 S. Kotani, T. Matsumoto, H. Yamaguchi, K. Shiina und K. Sonogashira, *Chem. Lett.*, (1989) 293.
- 6 (a) R.L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 1; (b) B.R. James, *ibid.*, 17 (1979) 319; (c) M. Orchin, L. Kirch und I. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5450.
- 7 (a) J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 407; (b) C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, *ibid.*, 11 (1973) 253; (c) B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* (A), (1969) 1910; (d) S.K. Gondal und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 413; (e) A.J. 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.*, 89 (1967) 1640; (i) idem, *ibid.*, 87 (1965) 1133.
- 8 V. Jäger, in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, Bd. 5, 2a, S. 380.
- 9 (a) H. Lang und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C48; (b) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *ibid.*, 410 (1991) 379 und dort zit. Lit.
- 10 z.B. (a) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.; (b) R.H. Cragg, J.C. Jeffrey und M.J. Went, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 137 und dort zit. Lit., (c) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323.
- 11 (a) D.R. Andersohn, in A.L. Smith (Hrsg.), *Analysis of Silicones*, Wiley-Interscience, New York, 1974, Kap. 10; (b) A.L. Smith, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 87.