

# Thermolyseverhalten alkinylsubstituierter Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Eisen-Verbindungen

Heinrich Lang \*, Sabine Blau, G. Rheinwald

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 19. September 1994; in revidierter Form den 20. Oktober 1994

## Abstract

The synthesis and thermolysis of compounds  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**3**),  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**5**) and  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]\}_2$  (**7**) is described. In boiling toluene the homolytical cleavage of the  $\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\sigma$  bond in compounds **3** and **5** is observed, yielding dimeric  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) and  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**9**) (thermolysis of **3**) or  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) and  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**10**) (thermolysis of **5**). The identity of all compounds is confirmed by analytical and spectroscopic (IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS) data.

## Zusammenfassung

Die Synthese und das Thermolyseverhalten der Verbindungen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**3**),  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**5**) und  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]\}_2$  (**7**) wird beschrieben. In siedendem Toluol wird unter homolytischer Spaltung der  $\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\sigma$ -Bindung in den Verbindungen **3** und **5** dimeres  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) und  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**9**) (Thermolyse von **3**) bzw.  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) und  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**10**) (Thermolyse von **5**) erhalten. Alle Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) vollständig charakterisiert.

**Keywords:** Iron; Cobalt; Copper; Thermolysis

## 1. Einleitung

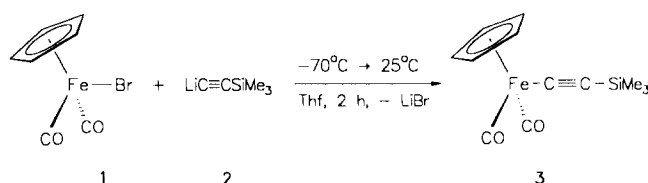
Während das Reaktionsverhalten alkinylsubstituierter Cyclopentadienyl-Dicarbonyl-Eisen-Verbindungen,  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CR})]$  (R = einbindiger organischer Rest), gegenüber organischen und metallorganischen Substraten gut untersucht ist [1–7], fehlen detaillierte Studien über das Thermolyseverhalten dieser Verbindungen.

Wir berichten hier über die Darstellung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  und dessen Umsetzung mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bzw.  $1/n[\text{Cu}^1\text{Cl}]_n$ . Das Thermolyseverhalten von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  und  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  wird beschrieben.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese

Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$  (**1**) mit  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**2**) in THF führt in 80% Ausbeute zu  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**3**). Vergleichbare Verbindungen wurden erstmals von Pettit [8] und Green [9] dargestellt.



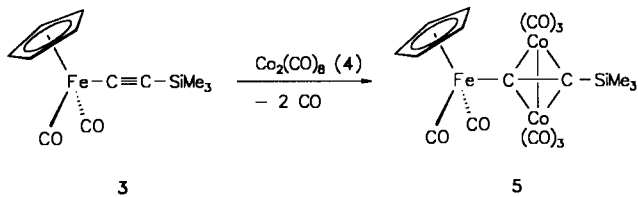
**3** wird nach Filtration durch Kieselgur und anschließender Kristallisation aus Ether/*n*-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  analysenrein erhalten.

\* Corresponding author.

Während **3** in Substanz beständig ist, zersetzen sich THF- bzw. Ether-Lösungen von **3** langsam zu nicht näher definierten Produkten.

## 2.2. Reaktionen

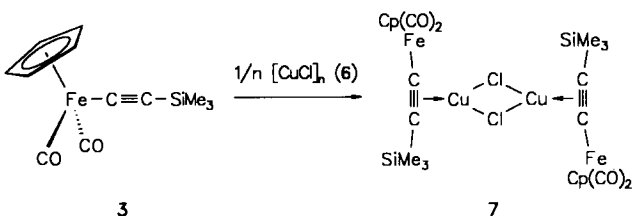
Versetzt man eine *n*-Pentan/Toluol-Lösung (1:1) von **3** bei 25°C mit äquimolaren Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**4**), so wird ein Farbwechsel von gelb nach braun beobachtet. Dabei wird  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**5**) in 83% Ausbeute gebildet.



**5** ist das einzige Reaktionsprodukt, das mit Fließmitteln wie *n*-Pentan oder Toluol an Kieselgel-Säulen eluiert werden kann. **5** kristallisiert aus *n*-Pentan-Lösungen bei  $-30^\circ\text{C}$ .

In  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**5**) ist der  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Baustein über die  $\text{C}_2$ -Einheit an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment  $\eta^2$ -koordiniert und bildet eine Cobalt-Kohlenstoff-Tetraeder-Einheit. Verbindungen dieser Art sind aus Arbeiten von Bruce [1], Vahrenkamp [2] und Yamazaki [6] bekannt.

Erhitzt man eine THF- oder Aceton-Lösung von **3** in Gegenwart äquimolarer Mengen von  $1/n[\text{Cu}^1\text{Cl}]_n$  (**6**) 3 h zum Rückfluß, so bildet sich die orangefarbene, dimere Verbindung  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{CuCl}]_2$  (**7**) in 87% Ausbeute.



Die Reinigung von **7** gelingt durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan-Lösungen bei  $-30^\circ\text{C}$ .

In **7** ist die metallorganische Alkynyleinheit  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  an ein  $\text{Cu}^1\text{Cl}$ -Fragment  $\eta^2$ -koordiniert; durch die Ausbildung von zwei Kupfer-Chloro-Brücken wird ein Dimer erhalten.

In Arbeiten von Bruce et al. wurde ein alternativer Weg zur Darstellung von Verbindungen der Art **7** durch Umsetzung von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $1/n[\text{Cu}^1\text{C}\equiv\text{CR}]_n$  ( $\text{R} =$  einbindiger organischer Rest) aufgezeigt [1].

Die Verbindungen **3**, **5** und **7** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS) vollständig charakterisiert.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen zeigen die für die  $\text{Me}_3\text{Si-}$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Bausteine erwarteten Resonanzsignale bei ca. 0.2 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) bzw. 5.0 ppm ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

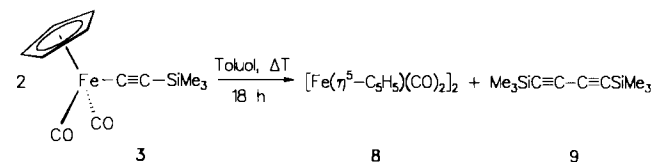
Während die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3**, **5** und **7** wenig charakteristisch für die einzelnen Substanzen sind, erweisen sich die IR-Spektren bei der Identifizierung der jeweiligen Verbindungen als besonders wertvoll. So beobachtet man eine langwellige Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung von  $2059\text{ cm}^{-1}$  in **3** nach  $1923\text{ cm}^{-1}$  in **7** bzw.  $1600\text{ cm}^{-1}$  in **5**. Dies belegt, daß im Vergleich zu **3** durch die  $\eta^2$ -Koordination der  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteine an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ - bzw.  $\text{CuCl}$ -Fragment eine Schwächung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in **5** und **7** stattgefunden hat.

Im  $\text{CO}$ -Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums zeigen die Verbindungen **3**, **5** und **7** jeweils zwei starke Absorptionsbanden für die beiden  $\text{CO}$ -Liganden der  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ -Gruppe.

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster weisen für die Verbindungen **3**, **5** und **7** eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. So läßt sich in allen Fällen das Molekülion  $\text{M}^+$  beobachten und nach der sukzessiven Abspaltung aller  $\text{CO}$ -Gruppen entsteht bei **3** das charakteristische Fragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_2\text{SiMe}_3]^+$ , bei **5**  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCo}_2\text{C}_2\text{SiMe}_3]^+$  und bei **7**  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCuClC}_2\text{SiMe}_3]^+$ . Als Ligandfragmente werden  $\text{C}_2\text{SiMe}_3^+$ ,  $\text{SiMe}_3^+$  sowie  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  gefunden.

## 2.3. Thermolyse

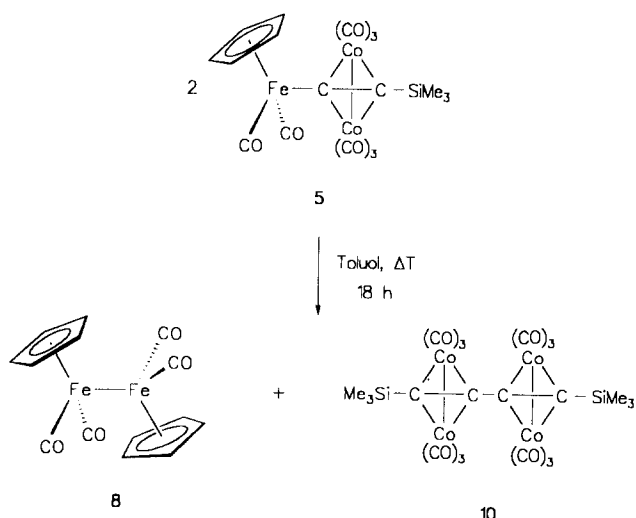
Erhitzt man  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**3**) in Toluol 18 h zum Rückfluß, so beobachtet man eine homolytische Spaltung der  $\text{Fe-C}\equiv\text{C}$ - $\sigma$ -Bindung unter Bildung der zweikernigen Verbindung  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) und des 1,3-Butadiins  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**9**).



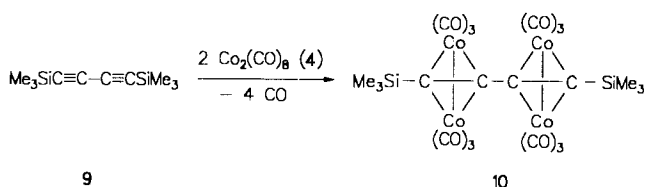
Unter analogen Thermolysebedingungen bilden sich in siedendem Toluol aus  $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$  (**5**) die Verbindungen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$  (**8**) und  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$  (**10**).

Während die Thermolyse von **3** in sehr guter Ausbeute **8** (75%) und **9** (81%) ergibt, werden bei der Thermolyse von **5** mit ca. 30% nur geringe Ausbeuten an **8** und **10** erzielt. Eine denkbare Begründung liegt in der Decarbonylierung von **5**, die die Bildung höherkerniger Cluster ermöglichen sollte.

In bedeutend besserer Ausbeute ist **10** durch Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**9**) mit zwei



Äquivalenten  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**4**) in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C zugänglich [9,10].



In **10** sind beide  $\text{C}_2$ -Bausteine des 1,3-Butadiins **9** an  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente  $\eta^2$ -koordiniert.

Die Charakterisierung der Thermolyseprodukte **8** und **10** basiert auf dem Vergleich der analytischen Daten dieser Verbindungen mit den Daten von auf anderem Weg synthetisiertem **8** and **10** [10,11].

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) in absolutierten und frisch destillierten Lösungsmitteln (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol; Natrium; *n*-Pentan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{CaH}_2$ ) durchgeführt. Das zur Chromatographie bzw. Filtration verwendete Kieselgel (Korngröße: 0.05–0.2 mm) bzw. Kieselerde wurde bei 25°C und ca.  $10^{-2}$  mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen:  $^1\text{H}$ -NMR (200.132 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{D}_6$ -Aceton  $\delta = 2.04$  ppm,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.27$  ppm, rel.  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.323 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{D}_6$ -Aceton  $\delta = 205.1$ , 30.2 ppm,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.0$  ppm. Die FD- und EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT Gerät 8230 durchgeführt. C, H, N-Elementaranalysen: C, H,

N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Darstellung von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**3**)

Zu einer aus 1.4 g (14.0 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  in 100 ml THF und 5.1 ml (12.8 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan frisch bereiteten Lösung von  $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  (**2**) werden bei  $-70^\circ\text{C}$  3.3 g (12.8 mmol)  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Br}]$  (**1**) in 50 ml THF langsam zugegeben. Nach 1 h Rühren bei 25°C werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt; der verbleibende Rückstand wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen und durch Kieselgel ( $3.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25°C) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man 2.8 g (10.2 mmol; 80% Ausbeute bez. auf eingesetztes **1**) **3** in Form gelber Nadeln.

Anal. Gef.: C, 52.38; H, 5.07.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{FeO}_2\text{Si}$  (274.17) ber.: C, 52.27; H, 5.15%. Schmp.: 115°C (Zers.). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2059 \text{ m}$ ;  $\nu(\text{CO}) = 2034 \text{ m}$ , 1969  $\text{ s cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.07$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.97 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). EI-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  274 (34),  $\text{M}^+ - \text{CO}$  246 (38),  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  218 (100),  $\text{M}^+ - \text{CCSiMe}_3$  177 (11),  $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SiMe}_3$  145 (14),  $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{CCSiMe}_3$  121 (15),  $\text{CCSiMe}_3^+$  97 (24),  $\text{SiMe}_3^+$  73 (5),  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  65 (16),  $\text{Fe}^+$  56 (33).

#### 3.2. Darstellung von $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}$ (**5**)

Zu einer Lösung von 0.75 g (2.74 mmol) **3** in 100 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1) werden bei 25°C 0.95 g (2.78 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (**4**), gelöst in 50 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1), zügig zugegeben. Man rührt 3 h und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der verbleibende Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert ( $2.5 \times 20.0 \text{ cm}^2$ , *n*-Pentan,  $-20^\circ\text{C}$ ). Mit *n*-Pentan/Toluol (20:1) eluiert man eine braune Zone, die  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  enthält. Danach wird mit *n*-Pentan/Toluol (20:1–10:1) eine weitere braune Fraktion erhalten, aus der nach Entfernen der Lösungsmittel und Kristallisation aus *n*-Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  1.3 g (2.3 mmol; 83% Ausb. bez. auf eingesetztes **3**) **5** isoliert werden.

Anal. Gef.: C, 38.77; H, 2.63.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{FeO}_8\text{Si}$  (560.10) ber.: C, 38.60; H, 2.52%. Schmp.: 152°C (Zers.). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2068 \text{ w}$ , 2029  $\text{ s}$ , 1994  $\text{ m cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 5.05 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.5$  (s, 3C,  $\text{SiMe}_3$ ), 88.1 (s, 5C, Cp), 102.3 (s, 1C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 116.6 (s, 1C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 202.5 (s, 6C, Co–CO), 213.5 (s, 2C, Fe/CO). EI-MS [ $m/z$  (rel. Int.)]:  $\text{M}^+$  560 (5),  $\text{M}^+ - \text{CO}$  532 (8),  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$  504 (38),  $\text{M}^+ - 3\text{CO}$  476 (36),  $\text{M}^+ - 4\text{CO}$  448 (38).

$M^+ - 5CO$  420 (44),  $M^+ - 6CO$  392 (100),  $M^+ - 7CO$  364 (92),  $M^+ - 8CO$  336 (78),  $M^+ - 6CO - SiMe_3$  319 (34),  $M^+ - 7CO - CO$  305 (10),  $M^+ - 7CO - SiMe_3$  291 (18),  $M^+ - 8CO - Co$  277 (12),  $M^+ - 8CO - SiMe_3$  263 (8),  $M^+ - 8CO - SiMe_3 - Co$  204 (8),  $C_5H_5FeCo^+$  179 (6),  $C_5H_5Co^+$  124 (6),  $C_5H_5Fe^+$  121 (12),  $C_2SiMe_3^+$  97 (4),  $CH_2SiMe_2^+$  83 (10),  $SiMe_3^+$  73 (8),  $Co^+$  59 (2),  $Fe^+$  56 (4).

### 3.3. Darstellung von $\{Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2[(\eta^2-C\equiv CSiMe_3)CuCl]\}_2$ (7)

0.55 g (2.01 mmol) **3** und 0.20 g (2.01 mmol)  $1/n[Cu^+Cl]_n$  (**6**) werden in 100 ml Aceton vorgelegt und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die Reaktionslösung durch Kieselgel ( $3.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ , *n*-Pentan, 25°C) und entfernt die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Nach Kristallisation aus THF/*n*-Pentan bei -30°C werden 0.65 g (0.87 mmol; 87% Ausb. bez. auf eingesetztes **3**) **7** in Form gelber Nadeln erhalten.

Anal. Gef.: C, 38.69; H, 3.98.  $C_{24}H_{28}Cl_2Cu_2Fe_2O_4Si_2$  (746.35) ber.: C, 38.62; H, 3.78%. Schmp.: 164°C (Zers.). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO) = 2054 \text{ s}, 2008 \text{ s}$ ;  $\nu(C\equiv C) = 1923 \text{ w cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 5.16 (s, 5H,  $C_5H_5$ ). FD-MS [ $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 746$  (4),  $M^+ - Cl$  711 (100),  $M^+ - Cu - 2Cl$  611 (44),  $C_5H_5 - (CO)_2FeC_2SiMe_3^+$  274 (10).

### 3.4. Thermolyse von $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CSiMe_3)]$ (3)

0.60 g (2.19 mmol) **3** werden in 50 ml Toluol gelöst und 18 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel ( $2.5 \times 25.0 \text{ cm}^2$ , *n*-Pentan, -20°C). Es werden zwei Fraktionen eluiert:

(a) Mit *n*-Pentan eine farblose Fraktion, aus der nach Kristallisation (*n*-Pentan, -20°C) 173 mg (0.89 mmol; 81% Ausb. bez. auf eingesetztes **3**) **9** als Feststoff erhalten wird.

(b) Mit Toluol/ $CH_2Cl_2$  (1:1) eine rote Fraktion, aus der nach Kristallisation (Toluol/ $CH_2Cl_2$ , -20°C) 290 mg (0.82 mmol; 75% Ausb. bez. auf eingesetztes **3**) **8** als rote Kristalle anfallen.

Der Nachweis von **8** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem **8** [11].

### 3.5. Thermolyse von $\{Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2\}(\mu-\eta^{2:2:1}-C\equiv CSiMe_3)Co_2(CO)_6$ (5)

0.54 g (0.96 mmol) **5** werden in 50 ml Toluol gelöst und 18 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und chromatographiert den Rückstand an

Kieselgel ( $2.5 \times 25.0 \text{ cm}^2$ , *n*-Pentan, -20°C). Es werden drei Fraktionen eluiert:

(a) Mit *n*-Pentan/Toluol (10:1) eine schwarz-grüne Fraktion, aus der nach Kristallisation (*n*-Pentan, -20°C) 200 mg (0.26 mmol; 27% Ausb. bez. auf eingesetztes **5**) **10** als dunkelgrüner Feststoff erhalten wird.

(b) Mit Toluol/*n*-Pentan (2:1) eine braune Fraktion, deren Zusammensetzung nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

(c) Mit Toluol/ $CH_2Cl_2$  (10:1) eine rote Fraktion, aus der durch Kristallisation (Toluol/*n*-Pentan, -20°C) 95 mg (0.27 mmol; 28% Ausb. bez. auf eingesetztes **5**) **8** als rote Kristalle anfallen.

Der Nachweis von **8** erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischem **8** [11].

**10**: Anal. Gef.: C, 34.45; H, 2.31.  $C_{22}H_{18}Co_4O_{12}Si_2$  (766.28) ber.: C, 34.48; H, 2.37%. Schmp.: 100°C. IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO) = 2095 \text{ w}, 2074 \text{ m}, 2055 \text{ s}, 2028 \text{ m}, 2016 \text{ m cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = 0.45$  (s, 18H,  $SiMe_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $d^6$ -Aceton):  $\delta = -0.3$  (s, 6C,  $SiMe_3$ ), 112.1 (s, 2C,  $C\equiv C$ ), 113.2 (s, 2C,  $C\equiv C$ ), 206.0 (s, 12C, CO). EI-MS [ $m/z$  (rel. Int.):  $M^+ 766$  (2),  $M^+ - CO$  738 (24),  $M^+ - 2CO$  710 (20),  $M^+ - 3CO$  682 (22),  $M^+ - 4CO$  654 (44),  $M^+ - 5CO$  626 (16),  $M^+ - 6CO$  598 (94),  $M^+ - 7CO$  570 (100),  $M^+ - 8CO$  542 (63),  $M^+ - 9CO$  514 (54),  $M^+ - 10CO$  486 (55),  $M^+ - 11CO$  458 (44),  $M^+ - 6CO - 2SiMe_3$  452 (7),  $M^+ - 9CO - SiMe_3$  441 (16),  $M^+ - 12CO$  430 (42),  $M^+ - 7CO - 2SiMe_3$  424 (10),  $M^+ - 10CO - SiMe_3$  413 (16),  $M^+ - 8CO - 2SiMe_3$  396 (21),  $M^+ - 11CO - SiMe_3$  385 (16),  $M^+ - 9CO - 2SiMe_3$  368 (15),  $M^+ - 12CO - SiMe_3$  357 (9),  $M^+ - 10CO - 2SiMe_3$  340 (20),  $M^+ - 11CO - 2SiMe_3$  312 (16),  $M^+ - 12CO - 2SiMe_3$  284 (2),  $M^+ - 12CO - 3Co$  253 (5),  $Co_2CCSiMe_3^+$  214 (4),  $(CCSiMe_3)_2^+$  194 (6),  $C_4Si_2Me_5^+$  179 (40),  $CoCCSiMe_3^+$  155 (40),  $CCSiMe_3^+$  97 (10),  $SiMe_3^+$  73 (18),  $Co^+$  59 (10).

## Literatur

- [1] (a) M.I. Bruce, R. Clark, J. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) C107; (b) O.M. Abu Salah und M.I. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5 (1974) 2302; (c) M.I. Bruce, D.N. Duffy und M.G. Humphrey, *Aust. J. Chem.*, 39 (1986) 159; (d) M.I. Bruce, M.J. Liddell, M.R. Snow und E.R.T. Tiekink, *Organometallics*, 7 (1988) 343; (e) M.I. Bruce, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 1021.
- [2] (a) W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 5 (1986) 2388; (b) W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 357;
- [3] P.M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 889.
- [4] (a) M. Akita, M. Terada, S. Oyama und Y. Moro-oka, *Organometallics*, 9 (1990) 816; (b) A. Davison und J.P. Solar, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C8; (c) A. Davison und J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7764; (d) R.D. Adams, A. Davison und J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7232; (e) R.S. Iyer und J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987)

- 910; (f) M.P. Gamasa, J. Gimeno und E. Lastra, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 333.
- [5] N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, Y.L. Slovokhotov und Y.T. Struchkov, *Koord. Khim.*, 9 (1983) 631.
- [6] K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 2664.
- [7] (a) A.J. Carty, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 113; (b) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 89; (c) P.N.V. Pavan-Kumar und E.D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 125; (c) W. Beck, B. Niemer und M. Wiesner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 923.
- [8] P.W. Jolly und R. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 491.
- [9] M.L.H. Green und T. Mole, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 404.
- [10] P. Magnus und D.P. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 640.
- [11] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, 3. Auflage, 1981.