

# Cyclopentasilanderivate mit Übergangselementen \*

E. Hengge, H. Siegl und B. Stadelmann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16, A 8010 Graz (Österreich)

(Eingegangen den 26. November 1993)

## Abstract

By use of salt elimination, the transition-metal-substituted cyclopentasilanes  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ,  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  and  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  were prepared and characterized.

## Zusammenfassung

Durch Salzeliminierung konnten die Übergangsmetallsubstituierten Cyclopentasilane  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ,  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  und  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  dargestellt und charakterisiert werden.

*Key words:* Silicon; Phosphorus; Iron; Cobalt; Silane; Molybdenum

## 1. Einleitung

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit Übergangsmetallkomplex-Cyclosilanderivaten. Bisher galt unser Interesse im wesentlichen dem Sechsringsystem. Cyclohexasilanderivate mit Fe-, Mn-, Co-Komplexen und anderen Übergangselementen konnten synthetisiert und charakterisiert werden [1–3]. Daneben wurden zum Vergleich der Bindungseigenschaften auch  $\alpha,\omega$ -diübergangsmetallsubstituierte Oligosilane hergestellt [4]. Alle diese Verbindungen waren einerseits für Untersuchungen der Bindungseigenschaften der Silicium-Übergangsmetallbindung von Interesse, andererseits sind sie mögliche Ausgangsmaterialien zur Bildung von Übergangsmetallsilicidfilmen durch Pyrolyse (CVD).

Zum Vergleich der Eigenschaften sollten nun Cyclopentasilanderivate der Übergangselemente herangezogen werden. Derartige Verbindungen waren bisher nur in wenigen Fällen bekannt. West und Mitarbeiter

synthetisierten Eisenderivate des Dimethylsilylcyclopentasilans [5]. Von Pannell wurde der mono-eisen-substituierte Ring für photochemische Umsetzungen verwendet [6]. Wir stellten das von West bekannte Derivat ebenfalls her, zusätzlich das Co-Analogon. Da durch unsere Arbeiten an Cyclopentasilanen das Monochlornonamethylcyclopentasilan leicht zugänglich ist, setzten wir auch diese Verbindung mit Natriumcyclopentadienyldicarbonylferrat und mit Kaliumtriphenylphosphantricarbonylcobaltat zu neuen Derivaten um.

Die Synthese erfolgte durch die in vielen Beispielen bewährte Salzeliminierung. Die Reaktivität der Übergangsmetallate ist im wesentlichen vom Übergangsmetall, den Liganden und dem Gegenion abhängig. So sinkt die Nucleophilität in der Reihe  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^- > [\text{Re}(\text{CO})_5]^- > [\text{Mn}(\text{CO})_5]^- > [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  [7]. Durch die Substitution eines CO-Liganden durch ein tertiäres Phosphan wie  $\text{PPh}_3$  wird aus dem schwächsten Nucleophil der Reihe eines, das noch vor  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$  einzuordnen ist [8].

Neben der Variation der Liganden lassen sich auch die Gegenionen den Anforderungen anpassen, wobei deren Einfluß jedoch wesentlich schwächer ist. Meistens wird  $\text{Na}^+$ , manchmal  $\text{K}^+$  oder  $\text{Li}^+$  verwendet. Die

Correspondence to: Prof. Dr. E. Hengge.

\* Herrn Prof. Dr. Hans Bock zum 65. Geburtstag mit den besten Glückwünschen gewidmet.

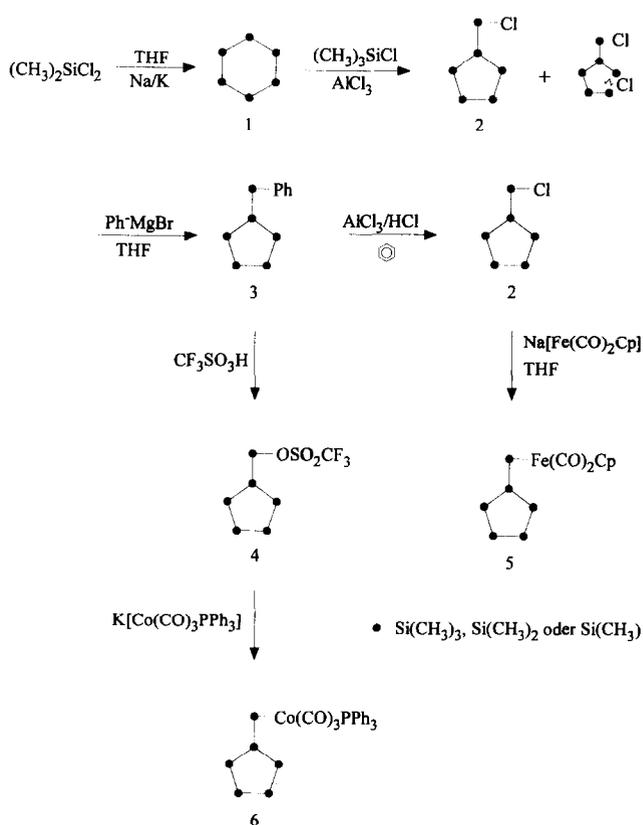
Verwendung der K-Salze war bisher sehr selten, obwohl sie von der Polarität günstiger sind. Durch Anwendung von Kaliumgraphit [9] zur Herstellung des Kalium-Komplexes aus Hexacarbonyl-bis(triphenylphosphanodicobalt) war die Synthese einfach, die braune Farbe diente gleichzeitig als Lichtschutz und die Entsorgung von Quecksilber bei der Anwendung von Kaliumamalgam entfiel.

Brom- und Jodsilane sind wesentlich reaktiver als die Fluor- und Chloranaloga, neigen aber zu Ummetallierungen. Um diese zu vermeiden, haben sich Trifluormethansulfonsäurederivate in einigen Fällen als ausgesprochen nützlich erwiesen, besonders wenn man von einem Phenylsilan ausgeht [10].

Manchmal ist es notwendig, den Komplex umzupolen und als Kation einzusetzen, wobei hier meist Halogenide als Gegenionen fungieren. Die Darstellung der Alkalisilanylkomponente kann über die Spaltung einer Bis(silyl)quecksilberverbindung erfolgen [11,12].

Für die Synthesen wurden in diesem Fall jedoch die halogenhaltigen Cyclosilanderivate eingesetzt. Monochlornonamethylcyclopentasilan und Monochlordimethylsilyl-nonamethylcyclopentasilan wurden nach Methoden hergestellt, wie sie kürzlich von uns beschrieben wurden [13,14]. Die Synthesen sind in den beiden Schemata 1 und 2 gezeigt. Ausgangsmaterial ist immer Dodecamethylcyclohexasilan (1). Durch die bekannte Umlagerung von Kumada [15,16] kann man je nach Reaktionsbedingungen (2) oder (7) herstellen. Zur Abtrennung der im Falle von (2) als Nebenprodukte gebildeten Disubstitutionsprodukte wird mittels Phenylgrignard das Phenylderivat (3) hergestellt, das mit  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  wieder ins Chlorderivat (2) überführt wird. Dieses Chlorderivat kann direkt mit Natriumcyclopentadienyldicarbonylferrat zum gewünschten Eisen-Derivat (5) umgesetzt werden. Für die Cobaltverbindung (6) muß man zur Erhöhung der Nucleophilie Kalium(triphenylphosphan)tricarbonylcobalt einsetzen. Zur Vermeidung von Ummetallierungen ist es in diesem Fall günstiger, über das Triflatderivat (4) zu gehen, das aus dem Phenylderivat (3) mit Trifluormethansulfonsäure leicht zugänglich ist.

Zur Synthese der direkt am Ring substituierten Cyclopentasilane geht man von (7) aus und spaltet mittels Ethanol/Na-Ethanolat die Trimethylsilylseitenkette ab [14]. Man erhält das Ethoxynonamethylcyclopentasilan (8). Nach der Chlorierung mit Acetylchlorid erhält man Monochlornonamethylcyclopentasilan (9). Die Trennung von schwerer flüchtigen Verunreinigungen erfolgt durch die Derivatisierung über das Hydrid (10). Dieses läßt sich mit Tetrachlorkohlenstoff leicht wieder chlorieren (9). Um Ummetallierungen zu vermeiden, erfolgt die Salzeliminierung über das Triflatderivat (12). Dazu phenyliert (11) man das Chlorid und spaltet



Scheme 1. Dimethylsilylnonamethylcyclopentasilan-Derivate

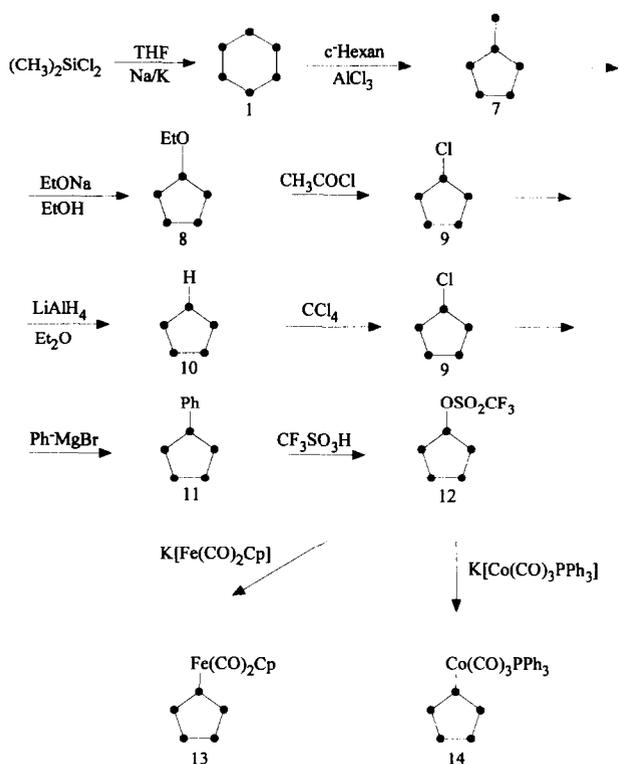
mit Trifluormethansulfonsäure die Phenylgruppe wieder ab. Mit Natriumcyclopentadienyldicarbonylferrat bzw. Kalium(triphenylphosphan)tricarbonylcobalt erhält man die gewünschten Übergangsmetallderivate (13) und (14).

Die hergestellten Übergangsmetallderivate sind bräunliche feste Verbindungen, die an Luft kurzzeitig stabil sind. Wie aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist, sind die Übergangsmetal-Cyclosilanbindungen den analogen Bindungen mit Oligosilanen sehr ähnlich. Pyrolyseversuche zur Erstellung von Eisen- bzw. Cobaltsiliciden sind geplant.

## 2. Diskussion der NMR-Spektren

Die neuen Übergangsmetal-Cyclosilanverbindungen wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 1 (Werte aus [4,17,18]) soll die Stellung der chemischen Verschiebung  $\delta(\text{Si1})$  von Übergangsmetallsubstituierten Polysilanen verschiedener Klassen in der Reihe der analogen Halogenverbindungen verdeutlichen.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{Si1})$  des exocyclischen Si von Verbindung 5, 6, so



Scheme 2. Nonamethylcyclopentasilan-Derivate

können diese in die Klasse der Ketten eingeordnet werden.

Auffällig ist die unterschiedliche Stellung der Übergangsmetallverbindungen innerhalb der Substituentenreihe: Bei Ringsystemen sind die Eisen- und Kobaltderivate stark in Richtung Hochfeld verschoben und stehen in der Reihe rechts vom Brom, während sie bei kettenähnlichen System deutlich links von diesem,

TABELLE 1. Einfluß von Übergangmetallsubstituenten auf den chemischen Shift des direkt benachbarten Si-Atoms ( $\delta(\text{Si1})$ ) bei verschiedenen Polysilansystemen ( $\delta$  in ppm) (Fp= $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ , Co= $\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ )

	F	Cl	Br	I	Fp	Co
	42.2	16.9	10.4	-13.4	-14.8	-3.9
	43.8	18.5	11.0	-12.1	-17.4	-4.0
	41.8	30.9	25.8	4.1	29.9	32.5
	38	26.6	22.3	3.1	23.2	28.6

TABELLE 2. Einfluß von Übergangmetallsubstituenten auf den chemischen Shift des 2. Nachbar Si-Atoms ( $\delta(\text{Si2})$ ) bei verschiedenen Polysilansystemen ( $\delta$  in ppm).

	F	Cl	Br	I	Fp	Co
	-46.5	-41.7	-41.7	-38.8	-31.7	-32.2
	-43.7	-39.3	-39.3	-40.0	-29.3	-32.2
	-83.1	-78.7	-77.5	-76.1	-69.15	-68.3
	-45.6	-40.9	-39.8	-39.9	-30.8	-33.2

d.h. Tieffeld verschoben liegen. Für diesen Effekt dürften sterische Faktoren eine große Rolle spielen.

Während der Einfluß von Halogensubstituenten für das zweite Siliciumatom wenig charakteristisch ist, macht sich bei den entsprechenden Eisen- und Kobaltverbindungen eine eindeutige Tieffeldverschiebung um *ca.* 10 ppm bemerkbar. (Tabelle 2).

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Umlagerung des Sechsrings zum Fünfring:

Die Umlagerung erfolgte nach einer Arbeitsvorschrift von Ishikawa *et al.* [15,16] Die Initialisierung der Reaktion benötigt, wie die gaschromatographische Verfolgung zeigt, etwa 1–2 Std. Da sich im Verlauf der Reaktion auch Di- und Polychlorsilylcyclopentasilane bilden, muß der Katalysator zu einem, die Ausbeute betreffend, optimalen Zeitpunkt durch Zugabe von Aceton inhibiert werden. Das Reaktionsgemisch läßt sich destillativ nicht trennen. Die Reindarstellung des monosubstituierten Derivats gelingt erst nach erfolgter Phenylierung.

#### 3.2. Dimethylphenylsilylnonamethylcyclopentasilan (3) und Dimethyl(trifluormethansulfonyloxy)silylnonamethylcyclopentasilan (4)

Wurden bereits früher beschrieben [13,14].

#### 3.3. Chlordimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (2) aus (3)

In einem 100 ml Dreihalskolben werden 2.5 g  $\text{Me}_9\text{Si}_3\text{-SiMe}_2\text{Ph}$  in 50 ml Benzol vorgelegt. Nach der Zugabe einer Spatelspitze  $\text{AlCl}_3$  (Fluka) wird bei Raumtemperatur trockenes  $\text{HCl}$ -Gas mit einem Gasleitungsrohr durch die Lösung geleitet. Unter Umständen tritt eine leichte Gelbfärbung auf. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Wenn kein

Edukt mehr nachweisbar ist, wird die Reaktion durch Komplexieren des  $\text{AlCl}_3$  mit ca. 2 ml Aceton abgebrochen. Das Benzol wird abkondensiert und das Produkt durch eine Vakuumkugelrohrdestillation (80–100°C/0.2 mbar) gereinigt. Das Produkt ist ein farblos-er Festkörper. Ausbeute: 2.15 g (96% der Theorie). Die Daten entsprechen den in der Literatur genannten.

### 3.4. Tricarbonyltriphenylphosphano(nonamethylcyclopentasilanyl)-dimethylsilanyleisen (6)

In einem 500 ml Kolben wird eine Lösung von 4.7 g  $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  in ca. 100 ml THF vorgelegt und auf –60°C abgekühlt. 4.8 g  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  werden in 100 ml THF gelöst und innerhalb 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Danach wird von dem hellbraunen Reaktionsgemisch ein IR Spektrum aufgenommen. Die  $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  Linien bei  $\nu_{\text{CO}} = 1930; 1851; 1821 \text{ cm}^{-1}$  sind durch eine bei  $1943 \text{ cm}^{-1}$  ersetzt worden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der braun-beige Rückstand in Pentan suspendiert. Die Salze werden abfiltriert und das Produkt nach Abziehen des Pentans zweimal in Methylcyclohexan in der Kühltruhe umkristallisiert.

Ausbeute: 3.8 g (52% der Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm): 32.53 Si(1), –68.26 Si(2), –33.35 Si(3), –41.65 Si(4).  $^{13}\text{C}$  (ppm): 202.1 (CO); 135.8, 133.8, 131.0, 129.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.59, –2.99, –4.82, –5.18, –5.57, –7.71 ( $\text{CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  (ppm) 7.60m, 6.99m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1.09, 0.53, 0.45, 0.41, 0.28, 0.25 ( $\text{CH}_3$ ). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Nujol 1943 (CO); 1246, 1092, 830, 800, 776, 750, 725, 690, 650, 578, 525, 360. Anal. Ger.: C, 52.30; H, 6.72.  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Si}_6\text{O}_3\text{CO}$  ber.: C, 52.00; H, 6.55%.

### 3.5. Dicarbonylcyclopentadienyl(nonamethylcyclopentasilanyl) dimethylsilanyleisen (5)

In einem 500 ml Kolben werden 2.66 g  $\text{Me}_9\text{Si}_5\text{-SiMe}_2\text{Cl}$  in 200 ml THF vorgelegt. Nach Abkühlen auf –60°C wird die rote Lösung aus 1.56 g  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  in ca. 150 ml THF innerhalb von 90 min zugetropft. Danach läßt man das Reaktionsgemisch Raumtemperatur annehmen und rührt 12 h. Dann sind im IR-Spektrum die  $\nu_{\text{CO}}$  des  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  nicht mehr zu erkennen, dafür neue starke Banden bei  $1989 \text{ cm}^{-1}$  und  $1936 \text{ cm}^{-1}$ . Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der rote, ölige Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Das Salz wird abfiltriert und zweimal mit je 50 ml Toluol nachgewaschen. Nach dem Abziehen des Toluols im Vakuum bleibt ein hochviskoses Öl zurück. Versuche, Kristalle zu züchten, waren nicht erfolgreich. Ausbeute: 3.3 g (89% der Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm): 29.9 Si(1), –69.15 Si(2), –34.4 Si(3), –41.3 Si(4) Andere Daten wie in Literatur [5].

### 3.6. Trimethylsilylnonamethylcyclopentasilan (7)

Die Vorschrift von Ishikawa *et al.* [15] wurde so abgeändert, daß anstatt  $\text{AlCl}_3$  zu hydrolysieren es mit Aceton ausgefällt wurde. Die Reaktion selbst zeichnet sich durch sehr unterschiedliche, nicht vorhersagbare Inhibitionszeiten aus (2 Std bis 8 Tage). Nach erfolgter Initialisierung ist der Umsatz nach zwei bis zehn Stunden praktisch quantitativ. Eine entscheidende Rolle für den Verlauf der Reaktion spielt die Qualität des eingesetzten Aluminiumchlorids (*Fluka*). Spuren von  $\text{FeCl}_3$  beschleunigen die Reaktion.

In einem 1 l Zweihalskolben werden 100 g  $\text{Si}_6\text{Me}_{12}$  in 600 ml Cyclohexan gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Lösung gibt man eine kleine Menge  $\text{AlCl}_3$ , wobei ein kurzes Aufwallen der Lösung beobachtet wird. Der Fortgang der Reaktion wird am GC verfolgt. Nachdem am GC ein vollständiger Umsatz zu erkennen ist, läßt man die Lösung abkühlen und setzt anschließend so lange Aceton zu, bis kein weißer Niederschlag mehr ausfällt. Das  $\text{AlCl}_3$ -Aceton-Addukt wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Aus dem öligen Rückstand isoliert man das weiße, kristalline Produkt durch eine anschließende Kugelrohrdestillation. Die quantitative Entfernung von  $\text{AlCl}_3$  ist entscheidend, da sonst im Laufe der nachfolgenden Kugelrohrdestillation unlösliche Polymere entstehen, was zu beträchtlichen Ausbeuteverlusten führt. (95–100°C/1–2 Torr). Ausbeute: 75 g (75% der Theorie) Die Daten entsprechen den in der Literatur genannten.

### 3.7. Ethoxynonamethylcyclopentasilan (8) und Chlornonamethylcyclopentasilan (9)

Wurden bereits beschrieben [15].

### 3.8. Hydrononamethylcyclopentasilan (10)

Eingesetzt wird **9** als Rohprodukt. Es enthält neben anderen Verunreinigungen auch Oligosilane, die durch Ringspaltung bei der Chlorierung im geringen Maß auftreten.

20 g Rohprodukt werden in 200 ml Diethylether gelöst. Unter Eiskühlung tropft man 20 ml einer 1.8 M etherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung zu. Nach erfolgter Zugabe wird noch 2 Std lang bei Raumtemperatur gerührt (GC-Kontrolle). Bei quantitativem Umsatz wird zur Aufarbeitung verdünnte HCl bis zu leicht saurem pH zugegeben und die wäßrige Phase mehrmals mit Petrolether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abkondensiert. Im GC-MS erkennt man zusätzlich zu  $\text{M}^+ = 276$  einen  $\text{M}^+$  bei 278. Dies läßt auf eine Ringöffnung schließen, wobei die Kettenenden mit je einem Wasserstoff substituiert sind. Destillativ läßt sich dieses Nebenprodukt nicht abtrennen. Das

Produkt wird aus dem Rückstand über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert (98°C/3 mbar). Ausbeute: 15.3 g (86% der Theorie).

### 3.9. Chlornonamethylcyclopentasilan (9)

In einem 500 ml Kolben werden 22 g **10** in 250 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Der Umsatz wird mittels GC verfolgt. Das Hydrononamethylcyclopentasilan setzt sich innerhalb von 24 h zum Chlorderivat um. Die Di- und Trichlorierung der Kette dauert noch einmal 24 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der weiße Rückstand wird direkt im nächsten Schritt eingesetzt. Ausbeute: 24.9 g.

### 3.10. Nonamethylphenylcyclopentasilan (11)

0.1 mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$  in 150 ml in THF werden zu einer siedenden Lösung des unreinen **9** in 100 ml THF zugetropft. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Wenn laut GC kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist, wird unter Eiskühlung mit einer 10%igen HCl-Lösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und der Rückstand einer Vakuumdestillation (100°C, 0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 20.2 g (69% der Theorie) Die Daten entsprechen den in der Literatur genannten.

### 3.11. Nonamethyl(trifluormethansulfonyloxy)cyclopentasilan (12)

3 g **11** werden in 70 ml Pentan gelöst, und in einem Methanolbad auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Mit einer Glasspritze (mit Ganzmetallnadel) werden 0.76 ml  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  durch ein Septum rasch zugegeben. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch wird 3h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach einer weiteren Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  ist am GC kein Edukt mehr zu erkennen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert. Der Rückstand ist ein teilweise kristalliner, farbloser Festkörper. Ausbeute: 3.41 g (94% der Theorie) Die Daten entsprechen den in der Literatur genannten.

### 3.12. Dicarboxylcyclopentadienyl(nonamethylcyclopentasilanyl)-eisen (13)

In einem 500 ml Kolben wird die Lösung von 1.65 g  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  in 150 ml THF vorgelegt und auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt. 3 g  $\text{Me}_9\text{Si}_8\text{-OSO}_2\text{CF}_3$  werden in 100 ml THF gelöst und innerhalb 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird bei  $-2^\circ\text{C}$  12 h gerührt. Danach wird von dem orange-gelben Reaktionsgemisch ein IR-Spektrum aufgenommen. Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden bei 1870; 1794; 1774  $\text{cm}^{-1}$  in THF sind durch zwei bei 1994, und 1944  $\text{cm}^{-1}$  ersetzt worden. Das Lösungsmittel wird bei

Raumtemperatur abgezogen und der rote Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Das Produkt löst sich auch im Ultraschallbad nur schwer aus dem zähen Polymer, das aus dem Lösungsmittel entstanden ist. Die rote Lösung wird über eine Fritte abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan nachgewaschen. Nach Abziehen des Pentans bleibt ein rot-oranges, hochviskoses Öl zurück. Ausbeute: 1.31 g (41% der Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm):  $-17.41$  Si(1),  $-31.71$  Si(2),  $-43.00$  Si(3). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Nujol: 1994, 1944 (CO); 2720, 2065, 1990, 1942, 1790, 1790, 1755, 1942, 1112 1030, 828, 803, 765, 730, 690, 650, 590, 515.

### 3.13. Tricarbonyltriphenylphosphano(nonamethylcyclopentasilanyl)-cobalt (14)

In einem 500 ml Kolben wird die Lösung von 3.65 g  $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$  in 150 ml THF vorgelegt und auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt. 3.4 g  $\text{Me}_9\text{Si}_3\text{-OSO}_2\text{CF}_3$  werden in 100 ml THF gelöst und innerhalb 1 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird bei  $-2^\circ\text{C}$  12 h gerührt. Anschließend wird von dem hellbraunen Reaktionsgemisch ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Banden bei 1930; 1851; 1821  $\text{cm}^{-1}$  in THF sind durch eine bei  $\nu_{\text{CO}} = 1947$   $\text{cm}^{-1}$  ersetzt worden. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur abgezogen und der braune Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Das Salz wird abfiltriert und zweimal mit je 50 ml Pentan nachgewaschen. Nach Abziehen des Pentans bleibt ein brauner, amorpher Festkörper zurück.

Ausbeute: 4.8 g (87% der Theorie).  $^{29}\text{Si}$  (ppm):  $-3.99$  Si(1),  $-33.20$  Si(2),  $-41.04$  Si(3).  $^{13}\text{C}$  (ppm): 201.8 (CO); 135.7, 133.8, 130.9, 129.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1.63,  $-2.92$ ,  $-4.61$ ,  $-5.52$ ,  $-5.91$  ( $\text{CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  (ppm): 7.58m, 7.15, 7.02 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0.95, 0.66, 0.51, 0.30, ( $\text{CH}_3$ ). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) in Nujol: 1947 (CO); 2720, 1970, 1245, 1092, 840, 805, 770, 720, 690, 572, 525, 355. Anal. Gef.: C, 52.99; H, 6.35.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{S}_{15}\text{O}_3\text{PCo}$  ber.: C, 52.91; H, 6.22%.

## Dank

Die Autoren danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung in Wien für die Genehmigung des Forschungsprojektes Nr. 7982. Der Fa. Wacker Chemie GmbH danken wir für die Überlassung von Silanderivaten.

## Literatur

- 1 E. Hengge, M. Eibl und F. Schrank, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) C23.
- 2 E. Hengge und M. Eibl, *J. Organomet. Chem.* 428 (1992) 335.

- 3 E. Hengge und M. Eibl, *Organometallics*, 10 (1991) 3185.
- 4 E. Hengge, M. Eibl und B. Stadelmann, *Monatsh. Chem.*, 124 (1993) 523.
- 5 T.S. Drahnak, R. West und S.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 55.
- 6 K.H. Pannell, Li-Ji Wang and J.M. Rozell, *Organometallics*, 8 (1989) 550.
- 7 R.B. King, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 417.
- 8 M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 11 (1970) 802.
- 9 A. Fürstner und H. Weidmann, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 15.
- 10 W. Uhlig, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 47–53.
- 11 E. Hengge und F.K. Mitter, *Monatsh. Chem.*, 117 (1986) 721.
- 12 F.K. Mitter, G.I. Pollhammer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 1.
- 13 P.K. Jenkner und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 259.
- 14 E. Hengge, P.K. Jenkner, A. Spielberger und P. Gspaltl, *Monatsh. Chem.*, (1993) in Druck.
- 15 M. Ishikawa, M. Watanabe, J. Iyoda, H. Ikeda und M. Kumada, *Organometallics*, 1 (1982) 317.
- 16 M. Ishikawa und M. Kumada, *J.C.S. Chem. Commun.*, (1969) 567.
- 17 D.A. Stanislawsky und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) 307–314.
- 18 P. Jenkner, A. Spielberger und E. Hengge, *Heteroatom Chem.*, 3,4 (1992) 443.