

μ_3 -Silylidin-Heterometall-Cluster

*Petra Gusbeth und Heinrich Vahrenkamp**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 14. März 1984

Die Silylidin-Tricobalt-Cluster $\text{RSiCo}_3(\text{CO})_9$ (**1**, R = Me, Ph, *p*-Tol) erwiesen sich als zu empfindlich, um sich mit den beschriebenen Metallaustauschverfahren in Heterometallcluster umwandeln zu lassen. Zum Cluster-Aufbau wurden deshalb aus RSiH_2Br (R = Me, Ph) und Carbonylmetallaten die funktionellen Komplexe $\text{RSiH}_2 - \text{ML}_n$ (**2** – **7**, $\text{ML}_n = \text{CrCp}(\text{CO})_3$, $\text{MoCp}(\text{CO})_3$, $\text{WCp}(\text{CO})_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{FeCp}(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{CO})_4$) dargestellt. Deren Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergab nur für $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$, $\text{WCp}(\text{CO})_3$ und $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ die offenen Dreikernkomplexe $\text{R}(\text{ML}_n)\text{SiCo}_2(\text{CO})_7$ (**8** – **10**). Für $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$ und $\text{WCp}(\text{CO})_3$ lieferte Thermolyse daraus die Heterocluster $\text{RSiCo}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ (**11**, **12**, M = Mo, W).

μ_3 -Silylidyne Heterometal Clusters

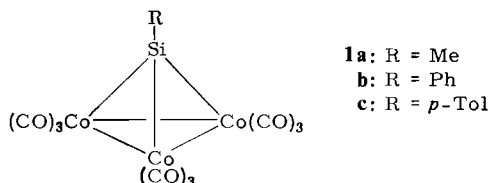
The silylidyne tricobalt clusters $\text{RSiCo}_3(\text{CO})_9$ (**1**, R = Me, Ph, *p*-Tol) proved to be too sensitive for the conversion to mixed metal clusters by the reported metal exchange procedures. Therefore for the purpose of cluster construction the functional complexes $\text{RSiH}_2 - \text{ML}_n$ (**2** – **7**, $\text{ML}_n = \text{CrCp}(\text{CO})_3$, $\text{MoCp}(\text{CO})_3$, $\text{WCp}(\text{CO})_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{FeCp}(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{CO})_4$) were prepared from RSiH_2Br (R = Me, Ph) and carbonyl metalates. Their reaction with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ produced the open trinuclear complexes $\text{R}(\text{ML}_n)\text{SiCo}_2(\text{CO})_7$ (**8** – **10**) only for $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$, $\text{WCp}(\text{CO})_3$, and $\text{FeCp}(\text{CO})_2$. Subsequent thermolysis resulted in the case of $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$ and $\text{WCp}(\text{CO})_3$ in the mixed metal clusters $\text{RSiCo}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ (**11**, **12**, M = Mo, W).

Während eine große Zahl von Trimetall-Clustern mit μ_3 -Methylidin-Liganden bekannt ist, ist die Chemie entsprechender Komplexe mit μ_3 -Silylidin- und μ_3 -Germylidin-Baugruppen kaum entwickelt¹⁾. Dies liegt zum einen an der insgesamt intensiveren Bearbeitung von Metall-Kohlenstoff-Verbindungen, zum anderen an den präparativen Problemen, speziell bei der Metall-Silicium-Verknüpfung²⁾. Aus systematischen Gründen und für vergleichende Reaktivitätsstudien lag uns nun daran, solche μ_3 -SiR- und μ_3 -GeR-Komplexe mit homo- und heterometallischer Trimetall-Einheit in die Hand zu bekommen. Wir berichten hier über Versuche zur Darstellung der Silylidin-Verbindungen, von denen zu Beginn unserer Untersuchungen die Komplexe $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SiX})$ mit X = CH_3 ³⁾, CH=CH_2 ^{3,4)} und $\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁵⁾ beschrieben waren. Unabhängig von uns und auf ähnlichen Wegen kamen *Malisch* et al.⁶⁾ zu dem Komplex mit X = $\text{FeCp}(\text{CO})_2$. Einen Teil unserer Versuche haben wir schon kurz mitgeteilt⁷⁾.

Silylidin-Tricobalt-Cluster

Die Umsetzung von Halogensilanen mit Carbonylmetallaten führte wegen der Oxophilie des Siliciums oft nicht zur Si – M-Verknüpfung^{1,2)}. Die von *Malisch*⁸⁾ einge-

führte heterogene Reaktionsführung in unpolaren Lösungsmitteln verbesserte diese Situation und hatte auch die Darstellung von **1a**³⁾ ermöglicht. Wir stellten nun fest, daß aber auch auf diesem Wege nur mäßige Ausbeuten zu erzielen sind. Sowohl **1a** als auch die beiden neuen Cluster **1b** und **c** ließen sich aus RSiCl_3 und $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in Cyclohexan oder Benzol nur mit 10–15% Ausbeute gewinnen.



Die Cluster **1b** und **c** sind im Vergleich zu **1a**³⁾ noch temperatur- und sauerstoffempfindlicher und können selbst unter Inertgas nur begrenzt aufbewahrt werden. In der Hoffnung, sie dennoch zu elementaren Cluster-Reaktionen nutzen zu können und so evtl. zu stabileren Heterometall-Clustern zu kommen, wendeten wir auf **1a** und **b** die beiden bisher erfolgreichsten Metallaustauschreaktionen^{9,10)} an. Doch sowohl nach der Umsetzung mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ als auch nach der mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ oder $[\text{NiCpCO}]_2$ hatte sich zwar eine Vielzahl metallorganischer, auch mehrkerniger Komplexe gebildet, aber die gewünschten Cluster mit SiCo_2Mo - oder SiCo_2Ni -Gerüst waren in den Reaktionsgemischen nicht zu entdecken. Die Thermolabilität der Cluster **1** und ihre Empfindlichkeit gegen Nucleophile verhinderten die gewünschten Reaktionen.

Funktionelle einkernige Silyl-Metallkomplexe

Eine Alternative zur Synthese von Hauptgruppenelement-verbrückten Heterometall-Clustern durch Metallaustausch ist ihr schrittweiser Aufbau über funktionelle Einkernkomplexe¹¹⁾. Eine geeignete Funktion am Hauptgruppenelement ist dabei die Element-Wasserstoff-Bindung, denn sie erlaubt die Element-Cobalt-Verknüpfung durch Umsetzung mit Cobaltcarbonylen. Dies war auch von den funktionellen Einkernkomplexen **2–7** zu erwarten, die bereits die zur μ_3 -Verbrückung vorgesehene RSi -Gruppe erkennen lassen. Von ihnen waren **6a**¹²⁾ und **7a**¹³⁾ schon bekannt.

$\text{RSiH}_2-\text{ML}_n$		2: $\text{ML}_n = \text{CrCp}(\text{CO})_3$
		3: $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$
		4: $\text{ML}_n = \text{WCp}(\text{CO})_3$
		5: $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_5$
		6: $\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})_2$
		7: $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_4$
	R	
2a–7a	Me	
3b, 4b, 6b	Ph	

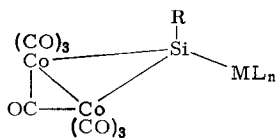
Die Synthese der Komplexe **2–7** gelang in guten Ausbeuten durch Umsetzung von MeSiH_2Br und PhSiH_2Br mit den entsprechenden Carbonylmetallaten unter Lichtausschluß. **6a** und **7a** waren so auch besser zugänglich als nach den beschriebenen Verfahren^{12,13)}. Alle Komplexe **2–7** sind schwach gefärbt und bei Raumtemperatur flüchtig. Sie sind extrem sauerstoff- und lichtempfindlich. In polaren Lösungsmitteln zerset-

zen sie sich rasch unter Bildung Silicium-freier einfacher Metallocarbonylkomplexe. Dies verhinderte in einigen Fällen eine befriedigende analytische Charakterisierung. Ihre Konstitution geht aber einigermaßen sicher aus der unabhängigen Synthese von **6a** und **7a** und aus den unten beschriebenen Reaktionen von **3**, **4**, **6** und **7** hervor. In Übereinstimmung damit gingen **3a**, **4a** und **5a** mit CCl_4 langsam in die entsprechenden Chlorsilylkomplexe $\text{MeSiCl}_2 - \text{ML}_n$ ⁸⁾ mit $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$, $\text{WCp}(\text{CO})_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ über.

Silylidin-verbrückte offene Dreikernkomplexe

Die Silicium-Metall-Verknüpfung durch Umsetzung von Silanen mit Metallocarbonylen unter Wasserstoff-Abspaltung ist gut bekannt⁹⁾. Sie wurde auch schon auf Silyl-Übergangsmetallkomplexe angewendet^{6,14)}. Außer für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ verlangen die Reaktionen aber so drastische Bedingungen, daß sie für die Komplexe **2–7** nicht in Frage kamen. Und selbst für das beste Reagens, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, waren die Komplexe **2a** und **5a** zu zersetzlich. Als Produkte der Umsetzungen konnten in diesem Fall nur einfache Metallocarbonylkomplexe isoliert werden.

Erfolgreich verliefen dagegen die Reaktionen der anderen funktionellen Einkernkomplexe (**3**, **4**, **6**, **7**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Aus **3**, **4** und **6** bildeten sich in befriedigenden Ausbeuten die offenen Dreikernkomplexe **8–10**. **7a** reagierte noch weiter, nämlich zum Cluster **1a**. In all diesen Fällen geht also mit der Silicium-Metall-Verknüpfung auch eine Metall-Metall-Verknüpfung einher, die Cluster-Vorstufen bzw. den fertigen μ_3 -Silylidin-Cluster liefert.

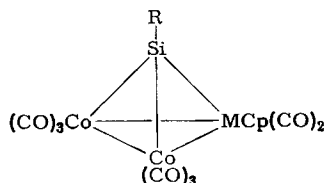


	R	ML_n
8a	Me	$\text{MoCp}(\text{CO})_3$
b	Ph	$\text{MoCp}(\text{CO})_3$
9a	Me	$\text{WCp}(\text{CO})_3$
b	Ph	$\text{WCp}(\text{CO})_3$
10a	Me	$\text{FeCp}(\text{CO})_2$
b	Ph	$\text{FeCp}(\text{CO})_2$

Die gelben, pulvrigen Komplexe **8–10** sind wiederum sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, was die analysenreine Gewinnung von **8b** und **10a** erschwerte. Die Substanzen werden nur von Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln nicht zersetzt. **10a** wurde kürzlich bereits beschrieben⁶⁾. Zur Gewinnung von **1a** ist der hier gefundene Weg wegen seiner geringen Ausbeute nicht besser als der oben beschriebene.

Silylidin-Heterometall-Cluster

Mit **8–10** verwandte Dreikernkomplexe mit μ_3 -Germylidin¹⁵⁾ und μ_3 -Phosphiniden¹¹⁾-Liganden hatten sich thermisch unter CO-Abspaltung in die entsprechenden Dreikerncluster umwandeln lassen. Gleiches gelang nun für die Heterometallkomplexe **8** und **9**. Erhitzen in Benzol überführte sie in die μ_3 -Silylidin-Heterometall-Cluster **11** und **12**. Dabei war die Ausbeute an den phenylsubstituierten Verbindungen **11b** und **12b** deutlich höher als an den methylsubstituierten Verbindungen **11a** und **12a**. Die eisenhaltigen Komplexe **10** gingen diese Umwandlung nicht ein. Längeres Erhitzen führte nur zu ihrer Zersetzung. Bestrahlung lieferte das gleiche Ergebnis.



	R	M
11a	Me	Mo
b	Ph	Mo
12a	Me	W
b	Ph	W

Die schwarzen Cluster **11** und **12** sind die ersten Heterometall-Cluster mit Silicium-Verbrückung. Ihre Stabilität ist nicht größer als die der entsprechenden Tricobalt-Cluster **1**. Sie erwiesen sich als empfindlich gegenüber polaren Lösungsmitteln und zersetzten sich bei Versuchen, durch Metallaustausch weitere Heterometallatome einzuführen. Eines der Syntheseeziele, die Darstellung solcher Cluster mit chiraalem Schweratom-Gerüst, ließ sich damit nicht verwirklichen. Und insgesamt steht die Nutzbarkeit dieser Komplexe noch in keinem sinnvollen Verhältnis zu dem Aufwand bei ihrer Herstellung.

Tab. 1. IR-Spektren (Cyclohexan, cm^{-1}) der Komplexe

	$\nu(\text{CO})$							$\nu(\text{Si-H})$
1a	2102 s	2060 Sch	2054 sst	2038 st	2028 m	1988 s		
1b	2100 s	2060 Sch	2053 sst	2038 st	2020 m	1985 s		
1c	2102 s	2068 Sch	2050 sst	2034 st	2019 Sch	1988 s		
2a	1998 st	1933 sst	1905 st				2092 s	
3a	2011 sst	1942 st	1912 sst				2100 s	
3b	2008 st	1940 st	1915 sst				2090 s	
4a	2004 st	1929 st	1907 sst				2082 s	
4b	2008 st	1934 st	1911 sst				2090 s	
5a	2044 s	2010 sst	1997 st	1978 s			2083 s	
6a	2008 Sch	1999 sst	1961 Sch	1952 sst			2080 s	
6b	2004 st	1956 sst					2087 s	
7a	2048 st	2028 sst	2006 st	1991 m				
8a	2082 m	2060 Sch	2048 sst	2026 sst	2010 Sch	2008 sst		
	1995 Sch	1943 m	1917 st	1831 s	1815 m			
8b	2082 m	2060 Sch	2048 sst	2032 sst	2023 m	2013 sst		
	2001 s	1952 s	1923 m	1816 m				
9a	2079 m	2056 Sch	2048 sst	2026 sst	2010 Sch	2004 sst		
	1989 Sch	1934 m	1911 st	1831 s	1812 m			
9b	2079 m	2054 Sch	2045 sst	2028 sst	2020 m	2008 sst		
	1998 Sch	1933 st	1913 st	1810 m				
10a	2078 st	2058 Sch	2042 sst	2022 sst	2010 Sch	2008 st		
	1996 m	1983 m	1972 m	1964 m	1829 m	1815 m		
10b	2078 st	2053 Sch	2043 sst	2026 sst	2019 st	2010 Sch		
	1998 m	1981 m	1969 m	1951 m	1835 m	1812 m		
11a	2078 Sch	2062 st	2038 Sch	2018 sst	2000 sst	1996 sst		
	1981 Sch	1960 m	1943 s	1894 m				
11b	2065 Sch	2055 st	2034 Sch	2017 sst	1999 Sch	1997 sst		
	1982 m	1959 m	1941 s	1912 Sch	1905 m			
12a	2072 Sch	2058 st	2037 s	2015 sst	1998 sst	1992 sst		
	1980 Sch	1957 m	1934 s	1888 m				
12b	2076 Sch	2060 m	2020 sst	1999 sst	1996 sst	1985 Sch		
	1953 m	1934 s	1901 m					

Spektren und Konstitution

Die Konstitutionen der Cluster **1**, **11** und **12** gehen im wesentlichen aus ihrer Spektrenverwandtschaft mit den entsprechenden μ_3 -Alkylidin-Clustern hervor. Der massenspektroskopische Konstitutionsbeweis gelang nur insoweit, als für **11a** als Fragment höchster Masse das Ion $(M - 3CO)^+$ mit dem dazugehörigen CO-Abspaltungsschema zu beobachten war. Für die Zwischenstufen **2–7** und **8–10** gibt es Vertreter, die sowohl auf unserem wie auf anderen Wegen darstellbar sind (s.o.). Und die Umwandlungen zwischen den einzelnen Reaktionsstufen sind ein chemischer Konstitutionsbeweis.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (C_6H_6 bzw. C_6D_6 , int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe

	$\delta/J(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta/J(\text{H})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$
1a	0.41			
1b		7.45 M		
1c	1.73	7.25 M		
2a	0.57/4.2		4.68/4.2	3.94
3a	0.57/4.2		4.53/4.2	4.58
3b		7.65 M	5.17	4.38
4a	0.67/4.2		4.56/4.2	4.43
4b		7.63 M	5.30	4.37
5a	0.39/4.6		4.18/4.6	
6a	0.60/4.3		4.70/4.3	4.08
6b		7.76 M	5.20	4.00
7a	0.48/4.5		4.53/4.5	
8a	1.73			4.84
8b^{a)}		7.27 M		5.33
9a	1.92			4.72
9b^{a)}		7.34 M		5.40
10a	1.34			4.05
10b^{a)}		7.27 M		4.72
11a	1.36			4.57
11b		7.73 M		4.49
12a	1.43			4.56
12b		7.73 M		4.50

^{a)} In CS_2 .

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe (Tab. 1 und 2) sind mit den angegebenen Konstitutionen in Übereinstimmung. Charakteristisch sind bei den IR-Spektren die Bandenarmut der symmetrischen Cluster **1**, die typischen $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen und Si–H-Absorptionen bei den Einkernkomplexen **2–7**, die hohe Bandenzahl und die Brücken-CO-Schwingungen bei den Dreikernkomplexen **8–10** und das typische Bandenmuster der Cluster **11** und **12**, das gegenüber demjenigen der analogen μ_3 -CR-Cluster⁹⁾ um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. In den NMR-Spektren treten die Methyl- und Cyclopentadienyl-Signale an den charakteristischen Stellen auf, die SiH-Resonanzen zeigen die erwartete Kopplung zu den Methyl-H-Atomen, und bei der Bindung von drei Metallatomen an die Silylidin-Gruppe erfährt das SiCH_3 -Signal die typische Tieffeldverschiebung.

Die allgemeinen Erfahrungen aus der Chemie der Methylidin-Trimetall-Cluster haben sich damit bei den Silylidin-Trimetall-Clustern bestätigt. Doch scheint die chemi-

sche Nutzbarkeit der Verbindungen gering zu sein. So scheint sich bei den μ_3 -Element-verbrückten Clustern ein gleiches Bild abzuzeichnen wie bei den einfachen Komplexen: die Chemie der Organyl-Metall-Verbindungen ist vielfältig, die der Silyl-Metall-Verbindungen limitiert, während das Gebiet der Germyl-Metall-Verbindungen wieder viel besser zugänglich ist. Dementsprechend war auch bei den μ_3 -Germylidin-Trimetall-Clustern die Ausbeute an elementaren Cluster-Reaktionen höher¹⁶⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für das Massenspektrum.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹⁷⁾. Die Silane RSiH_2Br wurden nach Literaturvorschriften^{18,19)} gewonnen. Die neuen Komplexe sind in Tab. 5 charakterisiert.

1a: Die Suspension von 3.78 g (18.00 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in 50 ml Cyclohexan wurde mit 0.90 g (6.02 mmol) frisch destilliertem CH_3SiCl_3 versetzt und 4 d bei 50°C gerührt. Dabei nahm sie eine tiefviolette Färbung an. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen. Bei -30°C kristallisierte das Produkt, nach Umkristallisation aus Hexan 0.45 g (16%), schwarzviolette Kristalle.

1b: 3.77 g (17.95 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ wurden mit 1.27 g (6.00 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ in 50 ml Benzol 30 h bei 60°C gerührt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen. Kristallisation bei -30°C ergab 0.33 g (10%) **1b**.

1c: Wie **1a** aus 5.00 g (23.8 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ und 1.80 g (7.98 mmol) *p*-Tol-SiCl₃. Ausb. 0.49 g (11%).

Umsetzung von 1a mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$: Jeweils gesättigte Lösungen von 0.21 g (0.60 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ und 0.28 g (0.60 mmol) **1a** in Hexan wurden vereinigt. Nach 24 h Rühren wurde der gebildete Niederschlag von $[\text{AsMe}_2\text{Co}(\text{CO})_3]_x$ abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt. Chromatographie über eine wassergekühlte 2 × 20 cm-Säule mit Hexan (1. – 4. Fraktion), Hexan/Benzol (4: 1) (5. Fraktion) und Hexan/Benzol (1: 1) (6. Fraktion) als Laufmittel ergab folgende Fraktionen, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden:

1. Fraktion (rosa): **1a** (wenig).
2. Fraktion (gelb): $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (ca. 50 mg).
3. Fraktion (blaßgelb): $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{H}$ (wenig).
4. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (ca. 50 mg).
5. Fraktion (rot): $(\text{CO})_4\text{CoMoCp}(\text{CO})_3$ (ca. 20 mg).
6. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\text{AsMe}_2\text{MoCp}(\text{CO})_3$ (ca. 30 mg).

Umsetzung von 1b mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$: Die Lösung von 0.20 g (0.37 mmol) **1b** in 20 ml Benzol wurde mit 0.10 g (0.20 mmol) $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ versetzt und zunächst 14 h auf 70°C erhitzt, dann 5 h unter Rückfluß gekocht. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte neben den Ausgangsverbindungen nur die Bildung von $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{H}$ an. Die Ölbadiemperatur wurde daraufhin auf 100°C erhöht und die Mischung weitere 14 h gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich ein Metallspiegel an der Kolbenwand gebildet, und ein schwerlöslicher Niederschlag war ausgefallen. Filtration ergab eine nahezu farblose Lösung, die laut IR-Spektrum neben wenig $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ vorwiegend $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{H}$ enthielt.

Umsetzung von 1a mit $[\text{NiCpCO}]_2$: 0.31 g (0.66 mmol) **1a** wurden mit 0.12 g (0.41 mmol) $[\text{NiCpCO}]_2$ in 15 ml Benzol 5 d bei 40°C gerührt. Danach wurden das Lösungsmittel und gebilde-

tes $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen und mit Hexan über eine 2×20 cm-Säule chromatographiert. Nachdem das restliche $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ und nicht umgesetztes $[\text{NiCpCO}]_2$ eluiert worden waren, wurde mit Hexan/Benzol (2:1) eine grüne Fraktion erhalten. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Hexan/Benzol ergaben 60 mg (14%) $\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9$.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 2–7 (Details in Tab. 3): RSiH_2Br ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) wurde zu einer Suspension des Carbonylmetallats in dem entsprechenden Lösungsmittel gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluß gerührt und nach folgenden Varianten aufgearbeitet:

A: Nach beendeter Reaktionszeit wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, das Lösungsmittel, überschüssiges $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Br}$ und flüchtige Nebenprodukte wie $\text{M}(\text{CO})_6$ und $\text{MCp}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit ca. 2 ml *n*-Pentan versetzt und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wurde in der Kälte abpipettiert, und die Kristalle wurden kurz i. Vak. getrocknet.

B: Nach beendeter Reaktionszeit wurden die flüchtigen Bestandteile abkondensiert und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben aufgefangen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann auf -45°C (Chlorbenzol/ N_2 -Kältemischung) gebracht und erneut kondensiert. Das Produkt blieb als farblose Flüssigkeit zurück.

C: Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Kühlung abgeschaltet, so daß der Dimethylether langsam über das Quecksilberventil entweichen konnte. Das entstandene Produkt wurde direkt aus dem Reaktionsgefäß abkondensiert. Die Vorlage wurde auf -45°C (Chlorbenzol/ N_2 -Kältemischung) gekühlt. Verunreinigungen wurden durch Umkondensation entfernt.

Tab. 3. Darstellung der Komplexe 2–7

Komplex	RSiH_2Br			Carbonylmetallat			Lösungsmittel		Reaktions- temp. zeit		Variante	Ausbeute	
	(R)	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)		(ml)	($^\circ\text{C}$)	(h)			(g)	(%)
<u>2a</u>	CH_3	0.73	5.84	$\text{NaCrCp}(\text{CO})_3$	0.77	3.44	C_6H_{12}	30	0	5	A	0.40	48
<u>3a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$	1.45	5.41	C_6H_{12}	30	20	24	A	1.10	70
<u>3b</u>	C_6H_5	1.05	5.61	$\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$	1.50	5.60	C_6H_{12}	30	20	6	A	1.64	83
<u>4a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{NaWCp}(\text{CO})_3$	2.00	5.62	C_6H_{12}	30	20	24	A	1.66	73
<u>4b</u>	C_6H_5	1.36	7.27	$\text{NaWCp}(\text{CO})_3$	1.29	3.63	C_6H_{12}	30	20	6	A	1.50	94
<u>5a</u>	CH_3	2.16	17.28	$\text{KMn}(\text{CO})_5$	4.05	17.30	Hexan	50	20	18	B	0.92	22
<u>5a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{KMn}(\text{CO})_5$	1.21	5.17	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	30	-40	1.5	C	1.02	82
<u>6a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{KFeCp}(\text{CO})_2$	1.76	8.15	C_6H_{12}	30	20	20	A	1.39	77
<u>6b</u>	C_6H_5	0.55	2.94	$\text{KFeCp}(\text{CO})_2$	0.63	2.92	C_6H_{12}	20	20	5	A	0.80	96
<u>7a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{KCo}(\text{CO})_4$	1.50	7.14	Hexan	20	20	18	B	0.41	27
<u>7a</u>	CH_3	1.45	11.60	$\text{KCo}(\text{CO})_4$	1.26	6.00	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	30	-40	1.5	C	1.19	92

CCl_4 -Reaktionen der Silylkomplexe: Je etwa 30 mg von 3a, 4a bzw. 5a wurden im NMR-Röhrchen in CCl_4 gelöst und der Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion (ca. 6 h) wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen und IR-spektroskopisch untersucht. Die ^1H -NMR- und die IR-Daten der chlorhaltigen Derivate der Verbindungen 3a, 4a und 5a entsprachen den Literaturwerten⁸⁾.

Umsetzung von 2a mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 0.49 g (1.99 mmol) **2a** wurden mit 0.68 g (2.00 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Lichtausschluß in 50 ml Cyclohexan 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte neben nicht umgesetztem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nur die Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{CrCp}(\text{CO})_3$ an. Auf eine Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

Umsetzung von 5a mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 0.58 g (2.42 mmol) **5a** wurden mit 0.83 g (2.43 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 30 ml Hexan 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde die Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt und mit Hexan über eine auf -10°C gekühlte 2×20 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Auf der Säule wurde Zersetzung beobachtet. Die eluierten Fraktionen enthielten laut IR-Spektrum $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Eine Umsetzung bei -15°C und unter vermindertem Druck führte zum gleichen Ergebnis.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8–10 (Details in Tab. 4): Die entsprechende Silyl-übergangsmetallverbindung (**3**, **4**, **6**) wurde mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Cyclohexan 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrere Male mit *n*-Pentan gewaschen, bis sich ein gelber Niederschlag bildete, der abfiltriert, nochmals mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

Tab. 4. Darstellung der Verbindungen **8–10**

Komplexe	Ausgangsverbindung (g) (mmol)	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (g) (mmol)	Ausbeute (g) (%)
8a	3a 1.10 3.79	1.30 3.80	1.00 44
8b	3b 1.84 5.22	1.78 5.21	0.76 22
9a	4a 1.66 4.39	1.50 4.39	0.93 31
9b	4b 1.50 3.41	1.20 3.51	0.51 20
10a	6a 1.39 6.26	1.73 5.06	0.87 32
10b	6b 1.20 4.22	1.44 4.21	0.74 29

Umsetzung von 7a mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 0.54 g (2.52 mmol) **7a** wurden mit 0.86 g (2.52 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 30 ml Hexan 18 h bei -15°C gerührt. Danach wurde filtriert und die Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt. Bei der Chromatographie mit Hexan über eine auf -10°C gekühlte 2×20 cm-Kieselgel-Säule fand teilweise Zersetzung statt. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion (rosa): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 2 ml Hexan ergab 60 mg (5 %) **1a**.

2. Fraktion (gelb) und 3. Fraktion (braun): Laut IR-Spektrum handelte es sich um $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Die Fraktionen wurden verworfen.

11a: 1.00 g (1.70 mmol) **8a** in 30 ml Benzol wurden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan bei -30°C kristallisiert, wobei 0.28 g (30 %) **11a** anfielen.

11b: Wie **11a** aus 0.41 g (0.62 mmol) **8b**. Ausb. 0.23 g (61 %).

12a: Wie **11a** aus 0.93 g (1.35 mmol) **9a**. Ausb. 0.34 g (40 %).

12b: Wie **11a** aus 0.47 g (0.62 mmol) **9b**. Ausb. 0.26 g (60 %).

Thermolysereaktionen von 10a und b

a) Die Lösung von 30 mg (0.06 mmol) **10a** in Benzol wurde im NMR-Röhrchen erwärmt. Dabei wurde die Temperatur jeweils nach 2–3 h um 10°C erhöht. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte bis 80°C keine Veränderung, danach fand Zersetzung des Komplexes statt.

Tab. 5. Charakterisierung der Komplexe

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	M
1b	μ ₃ -(Phenylsilyl)-cyclo- tris(tricarbonylcobalt)(3 Co - Co)	schwarz- violett	125 (Zers.)	C ₁₃ H ₃ Co ₃ O ₉ Si (533.8)	Ber. Gef.	0.94 1.02	Co Co 33.12 33.26
1c	μ ₃ -(4-Methylphenylsilyl)-cyclo- tris(tricarbonylcobalt)(3 Co - Co)	schwarz- violett	75 (Zers.)	C ₁₆ H ₇ Co ₃ O ₉ Si (548.1)	Ber. Gef.	1.29 1.52	Co Co 32.26 31.70
2a	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)chrom	blaußgrün	<0	C ₉ H ₁₀ CrO ₃ Si (246.3)	Ber. Gef.	4.09 3.83	
3a	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)molybdän	farblos	<0	C ₉ H ₁₀ MoO ₃ Si (290.2)	Ber. Gef.	3.47 3.10	
3b	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (phenylsilyl)molybdän	rosa	<0	C ₁₄ H ₁₂ MoO ₃ Si (352.2)	Ber. Gef.	3.43 3.46	
4a	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)wolfram	farblos	<0	C ₉ H ₁₀ O ₃ SiW (378.1)	Ber. Gef.	2.67 1.69	
4b	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (phenylsilyl)wolfram	rosa	<0	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ SiW (440.2)	Ber. Gef.	2.75 2.52	
5a	Pentacarbonyl(methylsilyl)mangan	farblos	<30	C ₆ H ₃ MnO ₅ Si (240.1)	Ber. Gef.	2.10 2.07	
6b	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (phenylsilyl)eisen	blaußgelb	<0	C ₁₃ H ₁₂ FeO ₂ Si (284.2)	Ber. Gef.	4.26 4.20	
8a	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilyl)- molybdän(Co - Co)	gelb	110 - 112 (Zers.)	C ₁₆ H ₈ Co ₂ MoO ₁₀ Si (602.1)	Ber. Gef.	1.34 1.15	Co Co 19.57 19.41
8b	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilyl)- molybdän(Co - Co)	gelb	89 - 91 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₀ Co ₂ MoO ₁₀ Si (664.2)	Ber. Gef.	1.52 1.70	Co Co 17.75 17.60

Tab. 5 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	M
9a	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]-(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilantriyl)-wolfram(Co-Co)	gelb	116 (Zers.)	C ₁₆ H ₈ Co ₂ O ₁₀ SiW (690.0)	27.85 27.67	1.17 0.90	Co 17.08 Co 17.54
9b	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]-(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriyl)-wolfram(Co-Co)	gelb	93-95 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₀ Co ₂ O ₁₀ SiW (752.1)	33.54 33.45	1.34 1.22	Co 15.67 Co 15.49
10a	Dicarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]-(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilantriyl)-eisen(Co-Co)	gelb	59-61 (Zers.)	C ₁₅ H ₈ Co ₂ FeO ₉ Si (534.0)	33.74 33.48	1.51 1.62	Fe 10.46 Fe 10.04
10b	Dicarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]-(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriyl)-eisen(Co-Co)	gelb	98-101 (Zers.)	C ₂₀ H ₁₀ Co ₂ FeO ₉ Si (596.1)	40.30 39.27	2.03 2.26	Fe 9.37 Fe 8.98
11a	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ³ -(methylsilantriyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)	schwarz	100 (Zers.)	C ₁₄ H ₈ Co ₂ MoO ₈ Si (546.1)	30.79 31.13	1.48 1.34	21.58 21.64
11b	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ³ -(phenylsilantriyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)	schwarz	103 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₀ Co ₂ MoO ₈ Si (608.1)	37.53 37.33	1.66 1.67	19.37 19.15
12a	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilantriyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)wolfram(Co-Co, 2 Co-W)	schwarz	100 (Zers.)	C ₁₄ H ₈ Co ₂ O ₈ SiW (634.0)	26.52 27.30	1.27 1.30	18.95 19.28
12b	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)wolfram(Co-Co, 2 Co-W)	schwarz	110 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₀ Co ₂ O ₈ SiW (696.1)	32.78 33.45	1.45 1.37	16.93 16.66

b) Die Lösung von 60 mg (0.10 mmol) **10b** in 10 ml THF wurde im evakuierten Gefäß bei 25 °C unter Rückfluß gekocht. Nach 5 min hatte sich die Lösung schwarz gefärbt. Ein IR-Spektrum der Lösung zeigte die Absorptionsbanden von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $(\text{CO})_4\text{Co} - \text{FeCp}(\text{CO})_2$. Der Ansatz wurde daraufhin verworfen.

Versuche zum Metallaustausch an **11a** und **12a**

a) 0.22 g (0.40 mmol) **11a** wurden mit 0.12 g (0.40 mmol) $[\text{NiCpCO}]_2$ in 10 ml Cyclohexan 2 d bei 40 °C gerührt. In der Reaktionsmischung konnten nur $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ und der Cluster $\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

b) Die Umsetzung von 0.25 g (0.39 mmol) **12a** und 0.11 g (0.36 mmol) $[\text{NiCpCO}]_2$ in 20 ml Benzol lieferte nach 20 h bei 40 °C das gleiche Ergebnis wie unter a).

-
- ¹⁾ G. Schmid, *Angew. Chem.* **90**, 417 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 392 (1978).
 - ²⁾ F. Höfler, *Topics Curr. Chem.* **50**, 129 (1974).
 - ³⁾ H. J. Haustein und K. E. Schwarzhans, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1719 (1976).
 - ⁴⁾ S. F. A. Kettle und I. A. Khan, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 83.
 - ⁵⁾ G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **112**, 345 (1976).
 - ⁶⁾ W. Malisch, U. Wekel, I. Grob und F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 601 (1982).
 - ⁷⁾ H. Vahrenkamp, D. Steiert und P. Gusbeth, *J. Organomet. Chem.* **209**, C 17 (1981).
 - ⁸⁾ W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 979, 2835 (1974).
 - ⁹⁾ H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115**, 2385 (1982).
 - ¹⁰⁾ H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115**, 2409 (1982).
 - ¹¹⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2311, 2322 (1983).
 - ¹²⁾ W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.* **112**, 1304 (1979).
 - ¹³⁾ Y. L. Baay und A. G. McDiarmid, *Inorg. Chem.* **8**, 986 (1969).
 - ¹⁴⁾ K. M. Abraham und G. Urry, *Inorg. Chem.* **12**, 2850 (1973).
 - ¹⁵⁾ R. Ball, M. J. Bennett, E. H. Brooks, W. A. G. Graham, J. Hoyano und M. Illingworth, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 592.
 - ¹⁶⁾ P. Gusbeth, Dissertation, Univ. Freiburg 1983.
 - ¹⁷⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
 - ¹⁸⁾ G. Fritz und D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308**, 105 (1961).
 - ¹⁹⁾ W. Gee, R. A. Shaw und B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2845.

[92/84]