

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

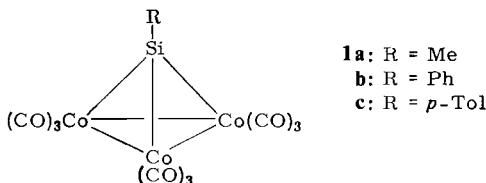
The silylidyne tricobalt clusters $\text{RSiCo}_3(\text{CO})_9$ (**1**, R = Me, Ph, *p*-Tol) proved to be too sensitive for the conversion to mixed metal clusters by the reported metal exchange procedures. Therefore for the purpose of cluster construction the functional complexes $\text{RSiH}_2 - \text{ML}_n$ (**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 Trimettall-Clustern mit μ_3 -Methylidin-Liganden bekannt ist, ist die Chemie entsprechender Komplexe mit μ_3 -Silylidin- und μ_3 -Germlylidin-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 Trimettall-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⁾, $\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{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 Malisch⁸⁾ 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: $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_4$
2a – 7a	Me	
3b, 4b, 6b	Ph	

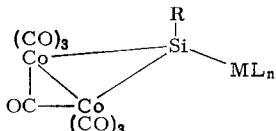
Die Synthese der Komplexe **2 – 7** gelang in guten Ausbeuten durch Umsetzung von MeSiH_2Br und PhSiH_2Br mit den entsprechenden Carbonylmallaten unter Lichtausschluß. **6a** und **7a** waren so auch besser zugänglich als nach den beschriebenen Verfahren^{12,13)}. Alle Komplexe **2 – 7** sind schwach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

zen sie sich rasch unter Bildung Silicium-freier einfacher Metallcarbonylkomplexe. 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 Chlor-silylkomplexe $\text{MeSiCl}_2 - \text{ML}_n$ 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 Metallcarbonylen unter Wasserstoff-Abspaltung ist gut bekannt²⁾. 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 zersetztlich. Als Produkte der Umsetzungen konnten in diesem Fall nur einfache Metallcarbonylkomplexe 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.

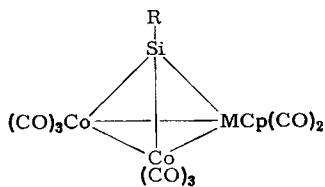


	R	ML_n
8a	Me	$\text{MoCp}(\text{CO})_3$
b	Ph	$\text{MoCp}(\text{CO})_3$
9a	Me	$\text{WCp}(\text{CO})_3$
b	Ph	$\text{WCp}(\text{CO})_3$
10a	Me	$\text{FeCp}(\text{CO})_2$
b	Ph	$\text{FeCp}(\text{CO})_2$

Die gelben, pulvriegen 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 -Germylidin-¹⁵⁾ und μ_3 -Phosphidinen¹¹⁾-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 zerstetzen sich bei Versuchen, durch Metallaustausch weitere Heterometallatome einzuführen. Eines der Syntheseziele, die Darstellung solcher Cluster mit chiralem 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

	$\nu(\text{CO})$						$\nu(\text{Si}-\text{H})$					
<u>1a</u>	2102	s	2060	Sch	2054	sst	2038	st	2028	m	1988	s
<u>1b</u>	2100	s	2060	Sch	2053	sst	2038	st	2020	m	1985	s
<u>1c</u>	2102	s	2068	Sch	2050	sst	2034	st	2019	Sch	1988	s
<u>2a</u>	1998	st	1933	sst	1905	st					2092	s
<u>2b</u>	2011	sst	1942	st	1912	sst					2100	s
<u>2c</u>	2008	st	1940	st	1915	sst					2090	s
<u>4a</u>	2004	st	1929	st	1907	sst					2082	s
<u>4b</u>	2008	st	1934	st	1911	sst					2090	s
<u>5a</u>	2044	s	2010	sst	1997	st	1978	s			2083	s
<u>6a</u>	2008	Sch	1999	sst	1961	Sch	1952	sst			2080	s
<u>6b</u>	2004	st	1956	sst							2087	s
<u>7a</u>	2048	st	2028	sst	2006	st	1991	m				
<u>8a</u>	2082	m	2060	Sch	2048	sst	2026	sst	2010	Sch	2008	sst
	1995	Sch	1943	m	1917	s	1831	s	1815	m		
<u>8b</u>	2082	m	2060	Sch	2048	sst	2032	sst	2023	m	2013	sst
	2001	s	1952	s	1923	m	1816	m				
<u>9a</u>	2079	m	2056	Sch	2048	sst	2026	sst	2010	Sch	2004	sst
	1989	Sch	1934	m	1911	s	1831	s	1812	m		
<u>9b</u>	2079	m	2054	Sch	2045	sst	2028	sst	2020	m	2008	sst
	1998	Sch	1933	s	1913	s	1810	m				
<u>10a</u>	2078	st	2058	Sch	2042	sst	2022	sst	2010	Sch	2008	st
	1996	m	1983	m	1972	m	1964	m	1829	m	1815	m
<u>10b</u>	2078	st	2053	Sch	2043	sst	2026	sst	2019	st	2010	Sch
	1998	m	1981	m	1969	m	1951	m	1835	m	1812	m
<u>11a</u>	2078	Sch	2062	st	2038	Sch	2018	sst	2000	sst	1996	sst
	1981	Sch	1960	m	1943	s	1894	m				
<u>11b</u>	2065	Sch	2055	st	2034	Sch	2017	sst	1999	Sch	1997	sst
	1982	m	1959	m	1941	s	1912	Sch	1905	m		
<u>12a</u>	2072	Sch	2058	st	2037	s	2015	sst	1998	sst	1992	sst
	1980	Sch	1957	m	1934	s	1888	m				
<u>12b</u>	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. 1H -NMR-Spektren (C_6H_6 bzw. C_6D_6 , int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe

	$\delta/J(CH_3)$	$\delta(C_6H_5)$	$\delta/J(H)$	$\delta(C_5H_5)$
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 $\nu(CO)$ -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 $10 – 20\text{ cm}^{-1}$ 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 RSiH₂Br wurden nach Literaturvorschriften^{18,19)} gewonnen. Die neuen Komplexe sind in Tab. 5 charakterisiert.

1a: Die Suspension von 3.78 g (18.00 mmol) KCo(CO)₄ in 50 ml Cyclohexan wurde mit 0.90 g (6.02 mmol) frisch destilliertem CH₃SiCl₃ 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 eingeengt 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) KCo(CO)₄ wurden mit 1.27 g (6.00 mmol) C₆H₅SiCl₃ 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) KCo(CO)₄ und 1.80 g (7.98 mmol) *p*-Tol-SiCl₃. Ausb. 0.49 g (11%).

Umsetzung von 1a mit Cp(CO)₃Mo – AsMe₂: Jeweils gesättigte Lösungen von 0.21 g (0.60 mmol) Cp(CO)₃Mo – AsMe₂ und 0.28 g (0.60 mmol) **1a** in Hexan wurden vereinigt. Nach 24 h Rühren wurde der gebildete Niederschlag von [AsMe₂Co(CO)₃]_x abfiltriert und das Filtrat i. Vak. auf ca. 10 ml eingeengt. 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): Co₂(CO)₈ (ca. 50 mg).
3. Fraktion (blaßgelb): MoCp(CO)₃H (wenig).
4. Fraktion (braun): Co₄(CO)₁₂ (ca. 50 mg).
5. Fraktion (rot): (CO)₄CoMoCp(CO)₃ (ca. 20 mg).
6. Fraktion (braun): Co₄(CO)₁₁AsMe₂MoCp(CO)₃ (ca. 30 mg).

Umsetzung von 1b mit [MoCp(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) [MoCp(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 MoCp(CO)₃H an. Die Ölbadtemperatur 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 [MoCp(CO)₃]₂ vorwiegend MoCp(CO)₃H enthielt.

Umsetzung von 1a mit [NiCpCO]₂: 0.31 g (0.66 mmol) **1a** wurden mit 0.12 g (0.41 mmol) [NiCpCO]₂ in 15 ml Benzol 5 d bei 40°C gerührt. Danach wurden das Lösungsmittel und gebil-

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. (°C)	Zeit (h)	Variante	Ausbeute (g)	Ausbeute (%)	
	(R)	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(ml)							
2a	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
3a	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
3b	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
4a	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
4b	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
5a	CH_3	2.16	17.28	$\text{KMn}(\text{CO})_5$	4.05	17.30	Hexan	50	20	18	B	0.92	22
5a	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
6a	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
6b	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
7a	CH_3	1.45	11.60	$\text{KCo}(\text{CO})_4$	1.50	7.14	Hexan	20	20	18	B	0.41	27
7a	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 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion (ca. 6 h) wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen und IR-spektroskopisch untersucht. Die $^1\text{H-NMR}$ - und die IR-Daten der chlorhaltigen Derivate der Verbindungen 3a, 4a und 5a entsprachen den Literaturwerten⁸⁾.

Umsetzung von 2a mit Co₂(CO)₈: 0.49 g (1.99 mmol) 2a wurden mit 0.68 g (2.00 mmol) Co₂(CO)₈ unter Lichtausschluß in 50 ml Cyclohexan 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte neben nicht umgesetztem Co₂(CO)₈ nur die Bildung von Co₄(CO)₁₂ und (CO)₄Co-CrCp(CO)₃ an. Auf eine Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

Umsetzung von 5a mit Co₂(CO)₈: 0.58 g (2.42 mmol) 5a wurden mit 0.83 g (2.43 mmol) Co₂(CO)₈ in 30 ml Hexan 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde die Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml eingeengt 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 Mn₂(CO)₁₀, (CO)₅Mn-Co(CO)₄ und Co₄(CO)₁₂.

Eine Umsetzung bei -15°C und unter verminderter 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 Co₂(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)	Co ₂ (CO) ₈ (g)	(mmol)	Ausbeute (g)	(%)
8a	3a	1.10	3.79	1.30	3.80	1.00
8b	3b	1.84	5.22	1.78	5.21	0.76
9a	4a	1.66	4.39	1.50	4.39	0.93
9b	4b	1.50	3.41	1.20	3.51	0.51
10a	6a	1.39	6.26	1.73	5.06	0.87
10b	6b	1.20	4.22	1.44	4.21	0.74

Umsetzung von 7a mit Co₂(CO)₈: 0.54 g (2.52 mmol) 7a wurden mit 0.86 g (2.52 mmol) Co₂(CO)₈ in 30 ml Hexan 18 h bei -15°C gerührt. Danach wurde filtriert und die Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml eingeengt. 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 Co₂(CO)₈ bzw. Co₄(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 eingeengt 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)	Analyse		
					C	H	M
1b	μ_3 -(Phenylsilantriy)-cyclo- o-tris(tricarbonylcobalt)(3 Co - Co)	schwarz- violett (Zers.)	125	$C_{15}H_5Co_3O_9Si$ (533.8)	Ber.	33.72	0.94
1c	μ_3 -[η -(4-Methylphenyl)silantriy]-cyclo- o-tris(tricarbonylcobalt)(3 Co - Co)	schwarz- violett (Zers.)	75	$C_{16}H_7Co_3O_9Si$ (548.1)	Gef.	33.73	1.02
2a	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)chrom	blaßgrün	< 0	$C_9H_{10}CrO_3Si$ (246.3)	Ber.	35.06	1.29
3a	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)molybdän	farblos	< 0	$C_9H_{10}MoO_3Si$ (290.2)	Gef.	35.04	1.52
3b	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (phenylsilyl)molybdän	rosa	< 0	$C_{14}H_{12}MoO_3Si$ (352.2)	Ber.	43.90	4.09
4a	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (methylsilyl)wolfram	farblos	< 0	$C_9H_{10}O_3SiW$ (378.1)	Ber.	28.59	2.67
4b	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (phenylsilyl)wolfram	rosa	< 0	$C_{14}H_{12}O_3SiW$ (440.2)	Gef.	27.72	1.69
5a	Pentacarbonyl(methylsilyl)mangan	farblos	< 30	$C_6H_5MnO_5Si$ (240.1)	Ber.	38.20	2.75
6b	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (phenylsily)eisen	blaßgelb	< 0	$C_{13}H_{12}FeO_2Si$ (284.2)	Gef.	35.85	2.52
8a	Tricarbonyl[μ -carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(methylsilantriy)- molybdän(Co - Co)	gelb	110 – 112 (Zers.)	$C_{16}H_8Co_2MoO_{10}Si$ (602.1)	Ber.	31.92	1.34
8b	Tricarbonyl[μ -carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(phenylsilantriy)- molybdän(Co - Co)	gelb	89 – 91 (Zers.)	$C_2H_{10}Co_2MoO_{10}Si$ (642.1)	Gef.	31.88	1.15
					Ber.	37.98	1.52
					Gef.	36.78	1.70
							19.57
							19.41
							17.75
							17.60

Tab. 5 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse	M
9a	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilantriy)- wolfram(Co – Co)	gelb	116 (Zers.)	C ₁₆ H ₈ Co ₂ O ₁₀ SiW (690.0)	Ber. Gef.	27.85 27.67	1.17 0.90	Co 17.08 Co 17.54
9b	Tricarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriy)- wolfram(Co – Co)	gelb	93 – 95 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₀ Co ₂ O ₁₀ SiW (752.1)	Ber. Gef.	33.54 33.45	1.34 1.22	Co 15.67 Co 15.49
10a	Dicarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methylsilantriy)- eisen(Co – Co)	gelb	59 – 61 (Zers.)	C ₁₅ H ₈ Co ₂ FeO ₉ Si (534.0)	Ber. Gef.	33.74 33.48	1.51 1.62	Fe 10.46 Fe 10.04
10b	Dicarbonyl[μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt]- (η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriy)- eisen(Co – Co)	gelb	98 – 101 (Zers.)	C ₂₀ H ₁₀ Co ₂ FeO ₉ Si (596.1)	Ber. Gef.	40.30 39.27	2.03 2.26	Fe 9.37 Fe 8.98
11a	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ³ - (methylsilantriy)-cyclo-bis(tricarbonyl- cobalt)molybdān(Co – Co, 2 Co – Mo)	schwarz	100 (Zers.)	C ₁₄ H ₈ Co ₂ MoO ₈ Si (546.1)	Ber. Gef.	30.79 31.13	1.48 1.34	21.58 21.64 M ⁺ – 3 CO: 462 (EI-MS)
11b	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ³ - (phenylsilantriy)-cyclo-bis(tricarbonyl- cobalt)molybdān(Co – Co, 2 Co – Mo)	schwarz	103 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₀ Co ₂ MoO ₈ Si (608.1)	Ber. Gef.	37.53 37.33	1.66 1.67	19.37 19.15
12a	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(methyl- silantriy)-cyclo-bis(tricarbonyl- cobalt)wolfram(Co – Co, 2 Co – W)	schwarz	100 (Zers.)	C ₁₄ H ₈ Co ₂ O ₈ SiW (634.0)	Ber. Gef.	26.52 27.30	1.27 1.30	18.95 19.28
12b	Dicarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -(phenylsilantriy)-cyclo-bis(tricarbonyl- cobalt)wolfram(Co – Co, 2 Co – W)	schwarz	110 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₀ Co ₂ O ₈ SiW (696.1)	Ber. Gef.	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. Bätzler 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]