

Koordinationsverhalten vinyl- und alkynylfunktionalisierter Chlorsilane

Heinrich Lang ^{*}, Markus Weinmann, Laszlo Zsolnai

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

Eingegangen den 1. Februar 1996

Abstract

The coordination ability of vinyl and alkynyl substituted chlorosilanes of type $(H_2C=CH(R)SiCl_2)$ (**1a** $R = Cl$, **1b** $R = CH_3$, **1c** $R = C\equiv CPh$), $(H_2C=CH)(PhC\equiv C(R)SiCl)$ [**1d** $R = N(SiMe_3)_2$, **1e** $R = C\equiv CPh$], as well as of the disiloxane $[(H_2C=CH)(PhC\equiv C)_2Si]_2O$ (**11**) towards different organometallic compounds, such as $Fe_2(CO)_9$ (**2**), $MnCp(CO)_3$ (**4**, $Cp = \eta^5-C_5H_5$) and $Co_2(CO)_8$ (**6**) is discussed. Treatment of the vinylchlorosilanes **1a** and **1b** with $Fe_2(CO)_9$ (**2**) or $MnCp(CO)_3$ (**4**) in n-pentane or n-hexane produces the compounds $[(\eta^2-H_2C=CH)ML_n(R)SiCl_2]$ [**3a** $ML_n = Fe(CO)_4$, $R = Cl$; **3b** $ML_n = Fe(CO)_4$, $R = CH_3$; **5a** $ML_n = MnCp(CO)_2$, $R = Cl$; **5b** $ML_n = MnCp(CO)_2$, $R = CH_3$] in which the vinyl unit is η^2 -coordinated to an $Fe(CO)_4$ or $MnCp(CO)_2$ moiety. While compounds **1a** or **1b** do not react with $Co_2(CO)_8$ (**6**) under similar applied reaction conditions, it is found that the alkynyl substituted chlorosilanes **1c–1e** yield on addition of $Co_2(CO)_8$ the complexes $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH(R)SiCl)]$ [**7a** $R = Cl$, **7b** $R = N(SiMe_3)_2$, **7c** $R = C\equiv CPh$] or $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)SiCl]$ (**7d**) respectively. In these compounds, the phenylethynyl ligands are η^2 -coordinated to a $Co_2(CO)_6$ fragment, thus forming bulky dicobalta-tetrahedrane units. Hydrolysis of compound **7c** produces the disiloxane $\{[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)(PhC\equiv C)Si]_2O$ (**9**). Additionally, this compound can be synthesized by the reaction of $[(H_2C=CH)(PhC\equiv C)_2Si]_2O$ (**11**) with two equivalents of $Co_2(CO)_8$ (**6**). On treatment of **6** with one equivalent of the disiloxane **11** the formation of compound $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)(PhC\equiv C)Si-O-Si(HC=CH_2)(C\equiv CPh)_2]$ (**12**) is obtained.

All compounds were characterized by analytical and spectroscopic data (IR, 1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, MS). The solid state structures of compounds $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)SiCl_2]$ (**7a**) and $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)(PhC\equiv C)SiCl]$ (**7c**) are reported. Complexes **7a** and **7c** crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the following cell parameters: **7a** $a = 816.8(3)$, $b = 1597.5(9)$, $c = 1601.5(8)$ pm, $\alpha = 101.49(4)^\circ$, $\beta = 100.01(4)^\circ$, $\gamma = 96.55(4)^\circ$, $V = 2003(1) \times 10^6$ pm³ and $Z = 4$; **7c** $a = 827.6(2)$, $b = 914.0(2)$, $c = 1696.7(5)$ pm, $\alpha = 89.35(2)^\circ$, $\beta = 76.75(2)^\circ$, $\gamma = 84.05(2)^\circ$, $V = 1242(1) \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$.

Zusammenfassung

Das Koordinationsverhalten vinyl- und alkynylsubstituierter Chlorsilane der Art $(H_2C=CH(R)SiCl_2)$ (**1a** $R = Cl$, **1b** $R = CH_3$, **1c** $R = C\equiv CPh$), $(H_2C=CH)(PhC\equiv C(R)SiCl)$ [**1d** $R = N(SiMe_3)_2$, **1e** $R = C\equiv CPh$] und des Disiloxans $[(H_2C=CH)(PhC\equiv C)_2Si]_2O$ (**11**) gegenüber unterschiedlichen metallorganischen Reagenzien wie $Fe_2(CO)_9$ (**2**), $MnCp(CO)_3$ (**4**, $Cp = \eta^5-C_5H_5$) bzw. $Co_2(CO)_8$ (**6**) wird beschrieben. Bringt man die Dichlorsilane **1a** bzw. **1b** mit $Fe_2(CO)_9$ (**2**) oder $MnCp(CO)_3$ (**4**) in n-Pentan bzw. n-Hexan zur Reaktion, so werden die Verbindungen $[(\eta^2-H_2C=CH)ML_n(R)SiCl_2]$ [**3a** $ML_n = Fe(CO)_4$, $R = Cl$; **3b** $ML_n = Fe(CO)_4$, $R = CH_3$; **5a** $ML_n = MnCp(CO)_2$, $R = Cl$; **5b** $ML_n = MnCp(CO)_2$, $R = CH_3$] erhalten, in denen die Vinyl-Einheit an ein $Fe(CO)_4$ - bzw. $MnCp(CO)_2$ -Fragment η^2 -koordiniert ist. Während die Chlorsilane **1a** und **1b** mit $Co_2(CO)_8$ (**6**) unter analogen Reaktionsbedingungen nicht reagieren, erhält man bei der Umsetzung der alkynylfunktionalisierten Chlorsilane **1c–1e** mit $Co_2(CO)_8$ (**6**) die Verbindungen $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH(R)SiCl)]$ [**7a** $R = Cl$, **7b** $R = N(SiMe_3)_2$, **7c** $R = C\equiv CPh$] bzw. $[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)SiCl]$ (**7d**). In diesen Molekülen sind die Alkynyl-Bausteine an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment η^2 -koordiniert und bilden sterisch anspruchsvolle Dicobalta-Tetrahedran-Einheiten. Die Hydrolyse von **7c** ergibt das Disiloxan $\{[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)(PhC\equiv C)Si]_2O$ (**9**). Diese Verbindung kann zudem durch Umsetzung von $[(H_2C=CH)(PhC\equiv C)_2Si]_2O$ (**11**) mit zwei Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ (**6**) dargestellt werden. Läßt man auf das Disiloxan **11** ein Äquivalent **6** einwirken, dann kann $\{[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6(H_2C=CH)(PhC\equiv C)Si-O-Si(HC=CH_2)(C\equiv CPh)_2]$ (**12**) isoliert werden.

^{*} Corresponding author.

Alle Verbindungen wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR, MS) vollständig charakterisiert. Von den Komplexen $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{SiCl}_2$ (**7a**) und $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{H}_2\text{C}=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{SiCl}$ (**7c**) wurde eine Kristallstruktur angefertigt. Die Verbindungen **7a** und **7c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Zellparametern: **7a** $a = 816.8(3)$, $b = 1597.5(9)$, $c = 1601.5(8)$ pm, $\alpha = 101.49(4)$, $\beta = 100.01(4)$, $\gamma = 96.55(4)^\circ$, $V = 2003(1) \times 10^6$ pm³ und $Z = 4$; **7c** $a = 827.6(2)$, $b = 914.0(2)$, $c = 1696.7(5)$ pm, $\alpha = 89.35(2)$, $\beta = 76.75(2)$, $\gamma = 84.05(2)^\circ$, $V = 1242(1) \times 10^6$ pm³ und $Z = 2$.

Keywords: Vinyl chlorosilanes; Alkynyl chlorosilanes; Iron; Manganese; Cobalt; Coordination ability

1. Einleitung

Vinyl- und alkynylsubstituierte Chlorsilane haben sich sowohl als Synthone zur Einführung multifunktionaler, chlorsubstituierter Silicium-Bausteine in der organischen und metallorganischen Synthese als auch zur Darstellung funktionalisierter oligomerer bzw. polymerer Silicium-Verbindungen etabliert [1–14]. Die zuletzt genannten Verbindungen können durch pyrolytische Verfahren zur Darstellung siliciumhaltiger keramischer Materialien verwendet werden [4–6]. Dabei wurde gefunden, daß die Einführung unterschiedlicher Substituenten in den entsprechenden polymeren Silicium-Verbindungen es gestattet, gezielt auf die keramischen Ausbeuten als auch auf das Gefüge der erhaltenen Keramiken Einfluß zu nehmen. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Verwendung metallorganischer bzw. siliciumorganischer Verbindungen als präkeramische Materialien zur Darstellung technisch wichtiger Metalle carbide bzw. Metallnitride in Pulver- und Faserform [15], sind wir u.a. daran interessiert, Übergangsmetallkomplex-Fragmente an organische π -Systeme wie Alkenyle bzw. Alkynyle von siliciumorganischen Polymeren zu koordinieren. Dadurch sollten präkeramische Vorstufen zugänglich sein, die durch nachfolgende thermisch induzierte Zersetzung keramische Materialien mit neuartigen Eigenschaften ergeben sollten. Über das Koordinationsverhalten vinyl- und alkynylsubstituierter Chlorsilane gegenüber Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen ist jedoch nur wenig bekannt [3,7,16,17].

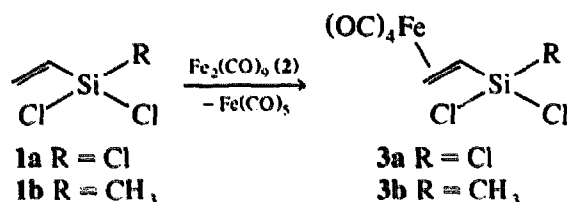
Wir berichten hier über erste Umsetzungen von monomeren vinyl- bzw. alkynylfunktionalisierten Chlorsilanen sowie eines Disiloxans mit den Übergangsmetallcarbonylen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Umsetzung von Vinylchlorsilanen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{MnCp}(\text{CO})_3$

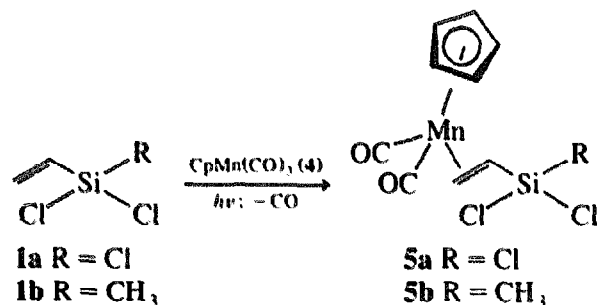
Die Vinylchlorsilane $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})(\text{R})\text{SiCl}_2$ (**1a** $\text{R} = \text{Cl}$, **1b** $\text{R} = \text{CH}_3$) reagieren mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**2**) in n-Hexan bei 25°C unter Freisetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu den Olefin-Eisentetracarbonyl-Komplexen $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{R})\text{SiCl}_2$ (**3a** $\text{R} = \text{Cl}$, **3b** $\text{R} = \text{CH}_3$). Dabei

beobachtet man, daß die Produkte **3a** und **3b** bei einer stöchiometrischen Reaktionsführung in Ausbeuten zwischen 20–25% anfallen. Setzt man die Chlorsilane **1a** bzw. **1b** dagegen in einem dreifachen Überschuß ein, so werden unter analogen Reaktionsbedingungen ungleich bessere Ausbeuten (**3a** 64%, **3b** 58%) erhalten. Gleichermäßen sind die Ausbeuten an **3a** bzw. **3b** stark von den verwendeten Lösungsmitteln abhängig: Während bei homogener Reaktionsführung in einer Tetrahydrofuran-Lösung als Hauptprodukt der triangulare Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht, erhält man bei heterogener Reaktionsführung in n-Hexan oder Methylcyclohexan als Hauptprodukt die Verbindungen **3a** bzw. **3b**.



Die Verbindungen **3a** und **3b** sind tiefgrüne Öle, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind. Die Reinigung von **3a** bzw. **3b** gelingt durch Chromatographie an Kieselgursäulen bei 0°C , wobei die Zielverbindungen mit n-Pentan eluiert werden können.

Zu **3** analog gebaute Verbindungen können durch Umsetzung der Chlorsilane **1a** bzw. **1b** mit $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) (**4**) erhalten werden. Dazu werden die Ausgangsverbindungen **1a** bzw. **1b** und **4** in n-Pentan gelöst und 3 h bei 10°C in einer Duranglasapparatur bestrahlt. Die Komplexe $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{MnCp}(\text{CO})_2](\text{R})\text{SiCl}_2$ (**5a** $\text{R} = \text{Cl}$, **5b** $\text{R} = \text{CH}_3$) fallen nach Chromatographie an Kieselgur bei -20°C und anschließender Kristallisation aus einer gesättigten n-Pentan-Lösung bei -30°C als gelbe, wachsartige Festkörper in Ausbeuten von 20% (**5a**) bzw. 28% (**5b**) an.

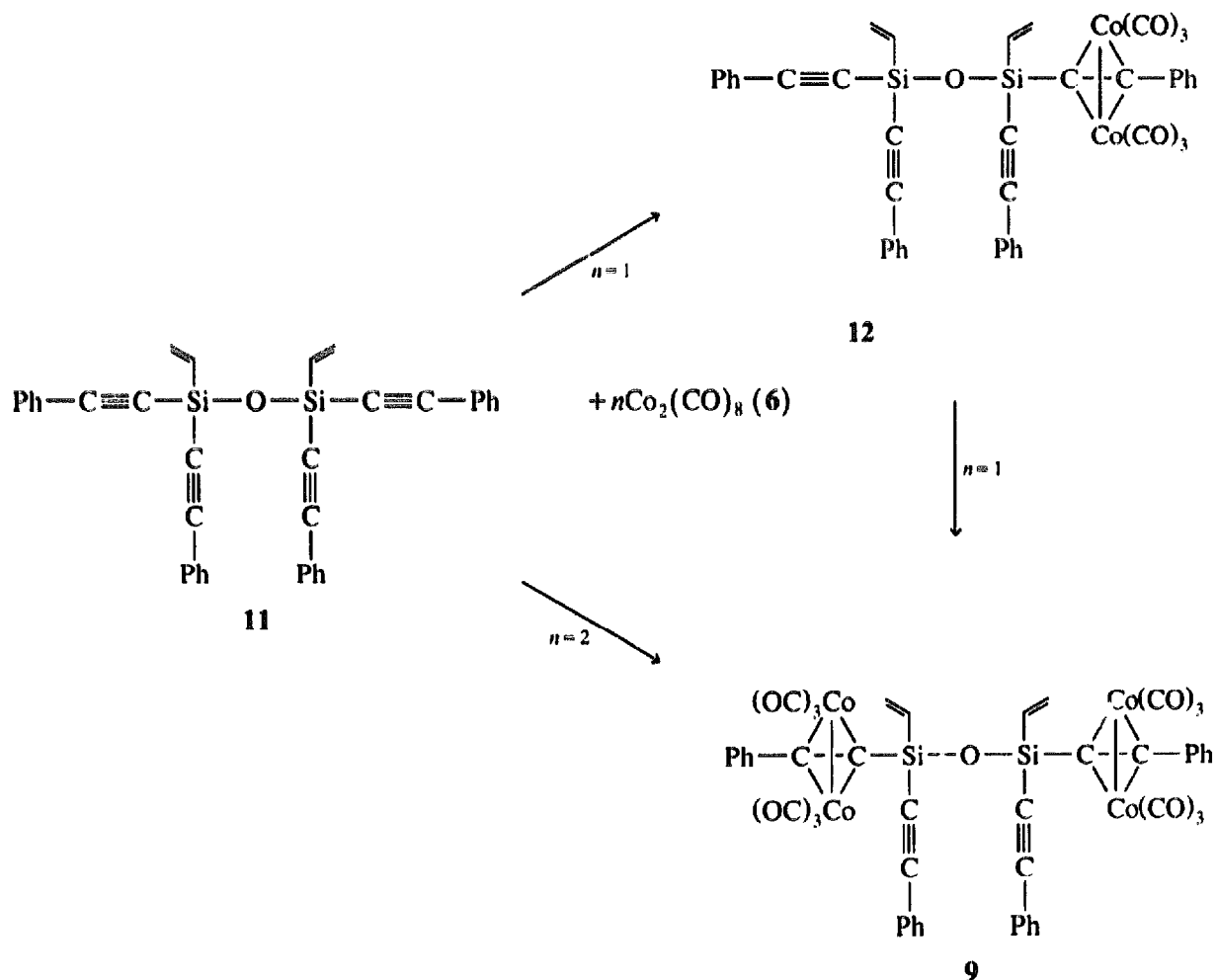


Die Verbindungen **5a** und **5b** sind unter Inertgas bei tiefen Temperaturen nur begrenzt haltbar; sie zersetzen sich innerhalb weniger Tage zu unlöslichen, nicht näher charakterisierten dunkelbraunen Verbindungen.

Die Konstitution der Verbindungen **3** und **5** ist spektroskopisch belegt. Zur raschen Identifizierung von **3** und **5** erweisen sich deren IR-Spektren: Für die Mangan-Komplexe **5a** bzw. **5b** werden im CO-Streckungsbereich jeweils zwei Banden starker Intensität bei 1986 und 1932 cm^{-1} (**5a**) bzw. 1977 und 1920 cm^{-1} (**5b**) beobachtet, was eine freie Rotation der Vinylchlorsilan-Bausteine belegt [18,19]. Die Eisentetracarbonyl-Komplexe **3a** und **3b** weisen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums die für eine lokale C_{2v} Symmetrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments erwartete Bandenzahl (**3a** 2020, 2001, 1996 cm^{-1} ; **3b** 2016, 2001, 1991 cm^{-1}) auf. Zusätzlich wird eine mittelstarke Absorption bei 2096 cm^{-1} (**3a**) bzw. 2091 cm^{-1} (**3b**) beobachtet, die der symmetrieverbotenen Schwingung zuzuordnen ist [20–23]. Die Vinylchlorsilan-Liganden nehmen in diesen Komplexen eine basale Position im trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder des Eisen-Atoms ein.

Die Koordination der Vinylgruppierungen an die Übergangsmetallcarbonyl-Fragmente $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ in den Verbindungen **3** und **5** wird auch durch deren ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegt. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1a** bzw. **1b** findet man für die olefinischen Protonen in den Komplexen **3** bzw. **5** eine signifikante Hochfeldverschiebung von ca. $\delta = 6.0$ – 6.3 ppm in **1a** und **1b** nach $\delta = 1.4$ – 2.5 ppm in **3** bzw. **5**. Der gleiche Trend zeichnet sich für die Lage der Vinylkohlenstoff-Atome in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ab: Die Resonanzsignale der η^2 -koordinierenden Alkenylkohlenstoff-Atome der Verbindungen **3** und **5** sind im Vergleich zu denen der freien Liganden **1a** und **1b** um ca. 100 ppm hochfeldverschoben und treten im Bereich von $\delta = 34$ – 41 ppm in Resonanz. Die Resonanzsignale der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente in den Komplexen **3a** und **3b** werden bei $\delta = 208$ ppm (**3a**) bzw. 209 ppm (**3b**) beobachtet. Im Gegensatz dazu werden für die Mangan-Komplexe **5a** und **5b** zwei Signale für die beiden Carbonyl-Kohlenstoff-Atome (**5a** $\delta = 231.5$, 233.0 ppm; **5b** $\delta = 232.7$, 233.7 ppm) gefunden.

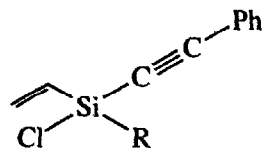
Die massenspektroskopischen Fragmentierungs-



muster der Komplexe **3** und **5** weisen eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf: In allen Fällen beobachtet man den Molekülionenpeak M^+ sowie die sukzessive Abspaltung aller CO-Gruppen.

2.2. Umsetzung von alkynylsubstituierten Vinylchlorsilanen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

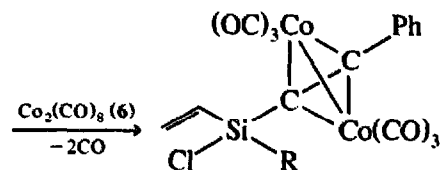
Während die Vinylchlorsilane ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{R})\text{SiCl}_2$) (**1a** $\text{R} = \text{Cl}$, **1b** $\text{R} = \text{CH}_3$) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**2**) bzw. $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ (**4**) zu den Komplexen $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{ML}_n(\text{R})\text{SiCl}_2]$ [**3a** $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{R} = \text{Cl}$; **3b** $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{R} = \text{CH}_3$; **5a** $\text{ML}_n = \text{MnCp}(\text{CO})_2$, $\text{R} = \text{Cl}$; **5b** $\text{ML}_n = \text{MnCp}(\text{CO})_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$] reagieren, wird bei deren Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) keine Reaktion beobachtet. Bringt man dagegen die alkynylsubstituierten Vinylchlorsilane ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{R})\text{SiCl}_2$) [**1c** $\text{R} = \text{Cl}$, **1d** $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, **1e** $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$] mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) in Toluol/n-Pentan (1:1) bei 25°C zur Reaktion, so bilden sich selektiv die Komplexe $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiCl}_2)$ [**7a** $\text{R} = \text{Cl}$, **7b** $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, **7c** $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$]; die Ausbeuten betragen 65–90%.



1c $\text{R} = \text{Cl}$

1d $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

1e $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$



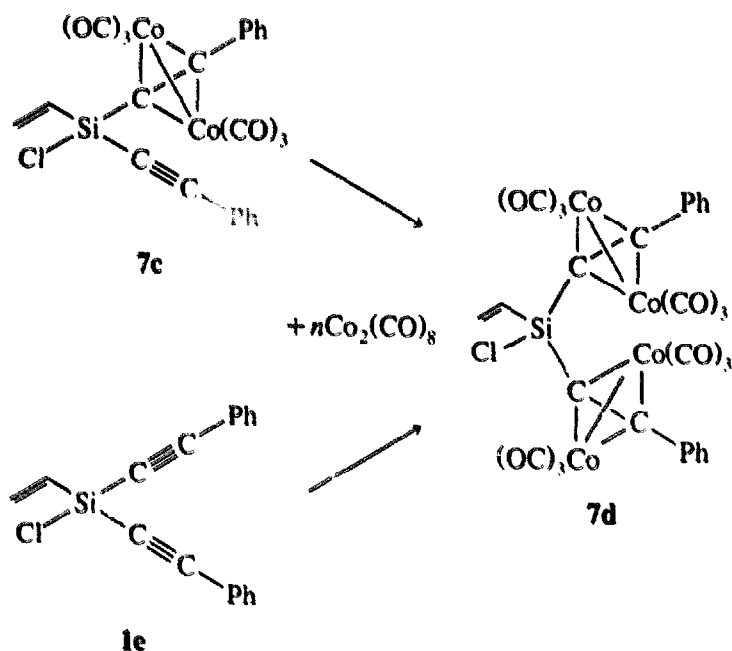
7a $\text{R} = \text{Cl}$

7b $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

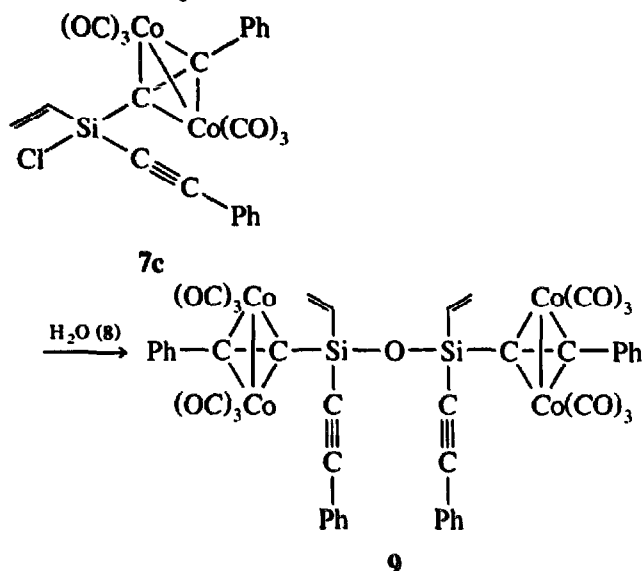
7c $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$

In den Komplexen **7a–7c** ist ein Phenylethynyl-Ligand an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment η^2 -koordiniert und bildet ein räumlich anspruchsvolles Dicobalta-Tetrahedran-Fragment [17]. Eine reduktive Enthalogenerung der eingesetzten Vinylchlorsilane unter Ausbildung von Verbindungen mit einer Silicium-Cobaltcarbonyl-Bindung wird ebensowenig beobachtet, wie die Koordination der Vinyl-Einheiten an Cobaltcarbonyl-Fragmente.

Die Verbindung **7c** weist neben der $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit ein freies, nicht koordinativ gebundenes Phenylethynyl-Fragment auf. Die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) ergibt den Komplex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$ (**7d**), in dem nun beide Phenylethynyl-Liganden jeweils an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment η^2 -gebunden sind. **7d** läßt sich auch direkt durch die Umsetzung von **1e** mit zwei Äquivalenten **6** darstellen.



Einen Zugang zu Disiloxanen mit Dicobalta-Tetrahedran-Teilstrukturen ist in der Hydrolyse von **7c** gegeben. Durch stöchiometrische, tropfenweise Zugabe von H_2O (**8**) in Tetrahydrofuran bei 25°C zu einer Tetrahydrofuran-Lösung von **7c** erhält man $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{-Si}\}_2\text{O}$ (**9**) als braunes Öl in quantitativer Ausbeute.



Das bei der Hydrolyse von **7c** vermutlich primär entstehende Silanol $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{SiOH}$ (**10**) kann nicht isoliert werden; durch Kondensation wird das Disiloxan **9** gebildet. Zu **10** analog gebaute Verbindungen konnten von uns kürzlich dargestellt werden [24].

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von **9** besteht in der Umsetzung des Disiloxans $\{[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (**11**) mit zwei Teilen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**6**) in n-Pentan/Toluol (1 : 1) bei 25°C . Verwendet man dagegen nur ein Äquivalent **6**, so entsteht der Komplex $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si-O-Si}(\text{HC}\equiv\text{CH}_2)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**12**), in dem nur einer der insgesamt vier Phenylethynyl-Liganden an eine $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit η^2 -koordiniert ist.

Versuche, alle Phenylethynyl-Liganden in dem Disiloxan **11** an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente zu binden, führen zu einem Produktgemisch bestehend aus $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n(\text{CH}_2=\text{CH})_2(\text{PhC}\equiv\text{C})_{4-n}\text{Si}_2\text{O}$ ($n = 3, 4$), das bislang nicht in reine Komponenten aufgetrennt werden konnte.

Die Komplexe **7**, **9** und **12** können mit Fließmitteln wie n-Pentan und Toluol an Kieselgelsäulen als tiefrohe Zonen eluiert werden. Während die Verbindungen **7a**, **7c** und **7d** aus Toluol/n-Pentan-Lösungen als rot-braune Festkörper kristallisieren, fallen die Verbindungen **7b**, **9** und **12** als zähflüssige braune Öle an.

In den IR-Spektren der Verbindungen **7**, **9** und **12** findet man im CO -Streckschwingungsbereich das für $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen typische Bandenmuster mit drei intensiven Absorptionsbanden im Bereich von 2100–2020

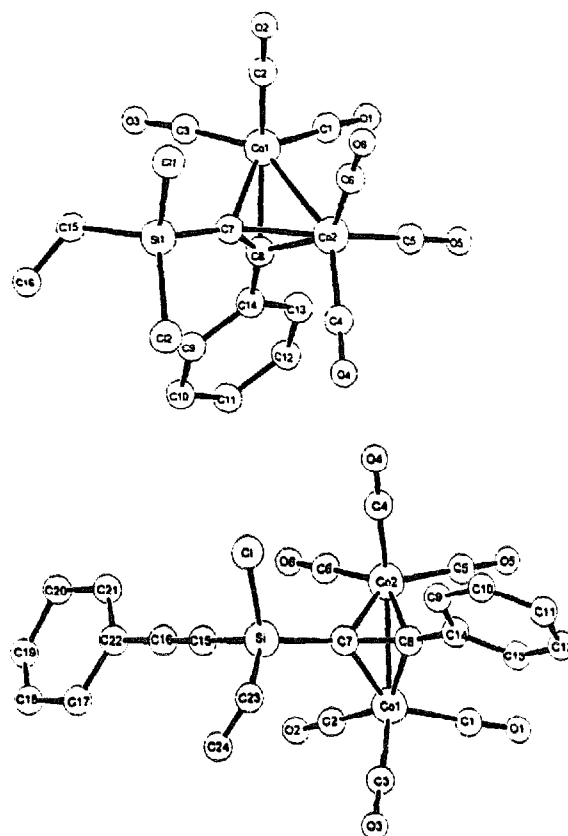


Abb. 1. Molekülstruktur von $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH})\text{-SiCl}_2$ (**7a**) (oben) und $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{SiCl}$ (**7c**) (unten) im Kristall [26]. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

cm^{-1} [17,25]. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen in den Ausgangsverbindungen (**1c** 2163, **1d**, **11** 2160, **1e** 2161 cm^{-1}) sind in den Komplexen **7a–7d**, **9** und **12** durch die η^2 -Koordination an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment nach ca. 1570 cm^{-1} langwellig verschoben und belegen eine Bindungsschwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung im η^2 -koordinierten Phenylethynyl-Rest. In den IR-Spektren der Disiloxane **9** und **12** findet man bei ca. 1050 cm^{-1} zusätzlich eine breite $\nu(\text{SiO})$ -Bande mit sehr starker Intensität.

Die ^1H -NMR-Spektren aller neu dargestellten Verbindungen **7**, **9** und **12** zeigen eindeutig die für die Phenyl-, Vinyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppen erwarteten Resonanzsignale und weisen keine Besonderheiten auf.

Während in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome der nicht koordinierenden Alkynyl-Einheiten der Verbindungen **1c–1e** und **11** im Bereich $\delta = 80\text{--}90$ ppm ($\text{Si-C}\equiv\text{C}$) bzw. $\delta = 105\text{--}110$ ppm ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$) beobachtet werden, treten die entsprechenden Alkynyl-Kohlenstoff-Atome der Dicobalta-Tetrahedran-Einheiten zwischen $\delta = 68\text{--}72$ ppm ($\text{Si-C}\equiv\text{C}$) bzw. $\delta = 103\text{--}106$ ppm ($\text{C}\equiv\text{C-Ph}$) in Resonanz. Für die Verbindungen **7c**, **9** und **12**, in denen sowohl freie als auch η^2 -koordinierende C_2 -Bau-

steine vorhanden sind, werden, wie erwartet, jeweils vier Resonanzsignale im Alkynyl-Kohlenstoff-Bereich gefunden.

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster der Komplexe **7**, **9** und **12** weisen, wie die der Verbindungen **3** und **5**, eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf: Mit Ausnahme von **12** beobachtet man jeweils den Molekülionenpeak M^+ sowie die sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen. Weitere charakteristische Fragment-Ionen sind SiC_2Ph^+ und C_2Ph^+ .

Der Bau der Komplexe **7**, **9** und **12** wurde am Beispiel von **7a** und **7c** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1, Tabellen 1–4) [26].

Die Verbindungen **7a** und **7c** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß in beiden Molekülen ein Phenylethynyl-Ligand an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment η^2 -koordiniert ist. Eine Gegenüberstellung der Bindungslängen des freien $PhC\equiv C$ -Liganden in **7c** [C15–C16, 119(1) pm] und der metallkoordinierten Alkynyl-Bausteine in **7a** bzw. **7b** [**7a** C7–C8 135(1) pm, **7c** C7–C8 134.1(9) pm] belegen eine Bindungsaufweitung der CC-Dreifachbindung (Abb. 1). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere η^2 -gebundene Alkin-Liganden gefunden werden [7,25,27,28]. Die Co1–Co2-Abstände mit 248.6(1) pm (**7a**) bzw. 247.6(1) pm (**7c**) entsprechen Werten, wie sie in Komplexen der Art $(\eta^2-RC\equiv CR')Co_2(CO)_6$ [17,25], $(R)E[(\eta^2-C\equiv CR)Co_2(CO)_6]$ ($E = S, Se, Te$) [29] bzw. $(RC\equiv C)_nE[(\eta^2-C\equiv CR)Co_2(CO)_6]_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2; E = P, As$) [27–32] gefunden werden. Die Co–C_{CO}-Abstände liegen zwischen 179–183 pm (Tabellen 1, 2) und sind charakteristisch für derartige Verbindungstypen. Entsprechende

Tabelle 1
Abstände [pm] und Winkel [°] der Verbindung **7a**^a

Abstände			
Si1–C11	205.9(3)	C7–C8	135(1)
Si1–C12	206.3(3)	C8–C14	147.6(9)
Si1–C7	180.8(8)	C15–C16	135(1)
Si1–C15	185.0(8)	Co–C _{CO}	181.4 ^b
Co1–Co2	248.6(1)		

Winkel

Co1–C7–Co2	77.9(3)	C7–Co1–C8	40.0(3)
Co1–C8–Co2	78.6(3)	C7–C8–C14	51.0(2)
Co1–Co2–C7	51.1(2)	C7–Si1–C15	113.5(4)
Co2–Co1–C7	51.0(2)	C7–Si1–C12	107.9(3)
Co2–Co1–C8	50.9(2)	C7–Si1–C11	108.8(3)
Co1–C7–C8	69.1(5)	Si1–C7–C8	147.6(6)
Co1–C8–C7	69.1(5)	Si1–C15–C16	122.0(8)
Co1–C7–Si1	131.9(4)	C11–Si1–C12	107.6(1)
Co2–C7–C8	69.7(4)	C11–Si1–C15	108.9(3)
Co2–C8–C14	136.4(5)	C12–Si1–C15	109.9(3)
Co2–C7–Si1	132.1(4)		

^a In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

^b Mittelwert.

Tabelle 2
Abstände [pm] und Winkel [°] der Verbindung **7c**^a

Abstände			
Si–Cl	201.9(6)	C7–C8	134.1(9)
Si–C7	182.9(7)	C8–C14	147.1(8)
Si–C15	181.7(8)	C15–C16	119(1)
Si–C23	201.1(1)	C16–C22	145(1)
Co1–Co2	247.6(1)	C23–C24	131(1)
Co1–C7	197.3(7)	Co–C _{CO}	181.4 ^b
Co1–C8	196.2(7)		

Winkel

Co1–C7–Co2	78.0(3)	Co2–C7–Si	131.6(4)
Co1–C8–Co2	77.8(2)	C7–C8–C14	141.8(6)
Co1–Co2–C7	51.2(2)	C15–C16–C22	179.3(9)
Co1–C8–C7	70.5(4)	Si–C7–C8	147.2(6)
Co1–C8–C14	137.5(5)	Si–C15–C16	178.5(8)
Co1–C7–Si	131.4(4)	Si–C23–C24	99.6(4)
Co2–Co1–C8	51.4(2)	C7–Si–Cl	109.4(3)
Co2–C7–C8	70.9(4)	C15–Si–Cl	107.0(3)
Co2–C8–C7	69.3(4)	C23–Si–Cl	93.8(2)
Co2–C8–C14	131.3(5)		

^a In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

^b Mittelwert.

Beobachtungen werden für die Si–Cl-Abstände [**7a** 205.9(3), 206.3(3) pm; **7c** 201.9(6) pm] gemacht.

Es konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung vinyl- und alkynylfunktionalisierter Chlorsilane mit den Übergangsmetallcarbonylen $Fe_2(CO)_9$ (**2**), $MnCp(CO)_3$ (**4**) bzw. $Co_2(CO)_8$ (**6**) unterschiedliche Produkte gebildet werden. Während bei der Umsetzung der Chlorsilane $(H_2C=CH)(R)SiCl_2$ bzw. $(H_2C=CH)(R)(R')SiCl$ (**1a–1e** $R, R' =$ einbindiger organischer Rest) mit **2** bzw. **4** die Metallcarbonyl-Komplexe $[(\eta^2-H_2C=CH)ML_n](R)SiCl_2$ [**3** $ML_n = Fe(CO)_4$; **5** $ML_n = MnCp(CO)_2$; $R = Cl, CH_3$] entstehen, wird bei der Umsetzung von alkynylsubstituierten Vinylchlorsilanen mit $Co_2(CO)_8$ selektiv die η^2 -Koordination der Phenylethynyl-Bausteine an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment beobachtet; eine Koordination der Vinyl-Gruppen an ein Cobaltcarbonyl-Fragment oder reduktive Enthalogenierung des Chlorsilan-Bausteins unter Ausbildung von Verbindungen mit Silicium-Cobalt-Teilstrukturen findet nicht statt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol; Natrium; n-Pentan, n-Hexan und Cyclohexan; CaH_2) durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgur (Fa. Riedel de Haen) bzw. Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm, Fa. Baker Chemicals) verwendet. IR (KBr-Verreibung, Flüssigkeitsfilm in NaCl-Küvetten oder Lösungsmittelspektrum in CaF_2 -Küvetten): Perkin-Elmer, Modell 893G. 1H -, ^{13}C [1H]-, ^{29}Si [1H]-NMR:

Tabelle 3

Atomkoordinaten von Verbindung 7a ($\times 10^4$)^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co1	0.5067(1)	0.16837(7)	0.88051(7)	
Co2	0.7388(1)	0.14888(7)	0.99453(7)	
Cl1	0.9398(3)	0.1779(2)	0.7779(2)	
Cl2	1.1059(3)	0.3305(2)	0.9563(2)	
Si1	0.8869(3)	0.2786(2)	0.8662(2)	
O1	0.2217(8)	0.0995(4)	0.9503(4)	
O2	0.538(1)	0.0285(5)	0.7351(4)	
O3	0.3499(9)	0.2891(5)	0.7875(5)	
O4	1.055(1)	0.2172(5)	1.1203(5)	
O5	0.5421(9)	0.0787(4)	1.1097(4)	
O6	0.8488(9)	−0.0025(4)	0.8913(5)	
C1	0.331(1)	0.1244(5)	0.9217(5)	
C2	0.525(1)	0.0819(6)	0.7901(6)	
C3	0.407(1)	0.2404(6)	0.8217(5)	
C4	0.933(1)	0.1918(6)	1.0717(6)	
C5	0.619(1)	0.1047(6)	1.0649(6)	
C6	0.808(1)	0.0557(6)	0.9318(6)	
C7	0.735(1)	0.2364(5)	0.9229(5)	
C8	0.638(1)	0.2531(5)	0.9824(5)	
C9	0.6659(7)	0.4104(3)	1.0441(4)	0.041(2)
C10	0.6207(7)	0.4804(3)	1.0976(4)	0.050(3)
C11	0.5024(7)	0.4665(3)	1.1485(4)	0.050(2)
C12	0.4292(7)	0.3825(3)	1.1459(4)	0.050(2)
C13	0.4743(7)	0.3124(3)	1.0923(4)	0.038(2)
C14	0.5927(7)	0.3264(3)	1.0414(4)	0.028(2)
C15	0.815(1)	0.3613(5)	0.8082(6)	
C16	0.887(1)	0.4452(8)	0.8339(8)	
Co3	0.0410(1)	0.18378(7)	0.49838(7)	
Co4	0.1755(1)	0.13730(7)	0.37281(7)	
Cl3	0.5530(3)	0.2041(1)	0.6008(1)	
Cl4	0.6085(4)	0.3291(2)	0.4622(2)	
Si2	0.4491(3)	0.2907(2)	0.5369(2)	
O17	0.158(1)	0.0714(4)	0.6152(5)	
O18	−0.3090(9)	0.1109(4)	0.4080(5)	
O19	−0.018(1)	0.3280(4)	0.6301(4)	
O20	0.324(1)	−0.0042(5)	0.4365(5)	
O21	−0.120(1)	0.0471(5)	0.2385(4)	
O22	0.396(1)	0.1850(5)	0.2574(5)	
C17	0.112(1)	0.1136(6)	0.5699(6)	
C18	−0.174(1)	0.1375(5)	0.4454(6)	
C19	0.002(1)	0.2701(6)	0.5788(6)	
C20	0.271(1)	0.0497(6)	0.4115(6)	
C21	−0.006(1)	0.0809(6)	0.2903(6)	
C22	0.312(1)	0.1650(6)	0.3013(6)	
C23	0.247(1)	0.2386(5)	0.4714(5)	
C24	0.111(1)	0.2498(5)	0.4150(5)	
C25	−0.0951(9)	0.2974(3)	0.3061(4)	0.061(3)
C26	−0.1600(9)	0.3635(3)	0.2722(4)	0.072(3)
C27	−0.0903(9)	0.4496(3)	0.3095(4)	0.062(3)
C28	0.0443(9)	0.4695(3)	0.3805(4)	0.100(5)
C29	0.1091(9)	0.4034(3)	0.4144(4)	0.079(4)
C30	0.0394(9)	0.3173(3)	0.3772(4)	0.031(2)
C31	0.420(1)	0.3859(6)	0.6198(6)	
C32	0.493(1)	0.4622(7)	0.6201(7)	

^a In Klammern: Abweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. U_{eq} ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Bruker AC 200; ¹H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃, δ = 7.24, C₆D₆, δ = 7.16); ¹³C(¹H)-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃, δ = 77.0, C₆D₆, δ =

127.0); ²⁹Si(¹H)-NMR: 39.763 MHz, Standard extern relativ TMS (δ = 0). MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp bestimmt.

3.1. Synthese von $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{R})\text{SiCl}_2$ (3a R = Cl, 3b R = CH₃)

5.0 g (13.8 mmol) Fe₂(CO)₉ (2) werden bei 25°C in 30 ml n-Hexan vorgelegt und tropfenweise mit 41.0

Tabelle 4

Atomkoordinaten der Verbindung 7c ($\times 10^4$)^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co1	0.8040(1)	0.7411(1)	0.75539(6)	
Co2	0.5524(1)	0.7289(1)	0.86620(6)	
Si	0.4992(3)	0.5750(2)	0.6899(1)	
Cl x	0.6533(8)	0.4754(6)	0.5925(3)	0.064(1)
Cl	0.3180(7)	0.4499(5)	0.7427(2)	0.064(1)
O1	1.0407(8)	0.8101(7)	0.8522(4)	
O2	0.6868(8)	1.0199(7)	0.6863(4)	
O3	1.0379(8)	0.6046(7)	0.6125(4)	
O4	0.3079(9)	0.5357(7)	0.9482(4)	
O5	0.6849(9)	0.8244(7)	1.0014(4)	
O6	0.3420(8)	0.9966(6)	0.8347(4)	
C1	0.951(1)	0.7875(9)	0.8143(5)	
C2	0.734(1)	0.9133(9)	0.7117(5)	
C3	0.949(1)	0.6586(9)	0.6675(5)	
C4	0.399(1)	0.614(1)	0.9181(5)	
C5	0.633(1)	0.7865(9)	0.9501(5)	
C6	0.420(1)	0.8917(9)	0.8464(5)	
C7	0.6184(9)	0.6183(8)	0.7635(4)	
C8	0.7174(9)	0.5673(7)	0.8122(4)	
C9	0.7024(6)	0.3038(5)	0.8451(3)	
C10	0.7622(6)	0.1738(5)	0.8775(3)	
C11	0.9046(6)	0.1695(5)	0.9086(3)	
C12	0.9873(6)	0.2952(5)	0.9074(3)	
C13	0.9276(6)	0.4253(5)	0.8750(3)	
C14	0.7851(6)	0.4295(5)	0.8439(3)	
C15	0.396(1)	0.7442(9)	0.6592(5)	
C16	0.325(1)	0.854(1)	0.6393(5)	
C17	0.302(2)	1.041(2)	0.534(1)	0.052(4)
C18	0.217(2)	1.170(2)	0.509(1)	0.058(5)
C19	0.108(3)	1.253(2)	0.559(1)	0.068(7)
C20	0.037(3)	1.198(3)	0.639(1)	0.058(7)
C21	0.121(3)	1.073(2)	0.666(1)	0.045(5)
C22	0.240(1)	0.9862(9)	0.6142(5)	0.053(2)
C17 x	0.193(3)	0.973(2)	0.538(1)	0.085(5)
C18 x	0.093(3)	1.103(2)	0.517(1)	0.090(7)
C19 x	0.047(3)	1.226(2)	0.567(1)	0.057(6)
C20 x	0.081(3)	1.222(3)	0.647(2)	0.075(9)
C21 x	0.173(3)	1.099(3)	0.673(1)	0.074(8)
C23	0.61330	0.42020	0.607(1)	0.09000
C24 x	0.65512	0.50397	0.544(1)	0.043(7)
C24 y	0.59956	0.33431	0.563(1)	0.043(7)
C23 x	0.363(2)	0.361(1)	0.7203(8)	0.06000
C24 z	0.301(2)	0.453(1)	0.7663(8)	0.0600

^a In Klammern: Abweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. U_{eq} ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

mmol ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{R})\text{SiCl}_2$ (**1a** R = Cl, 6.5 g; **1b** R = CH_3 , 5.9 g) versetzt. Es wird 24 h bei 25°C gerührt und danach durch 5 cm Kieselgur filtriert. Die erhaltene tief-grüne Lösung wird im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das zurückbleibende braune Öl bei 0°C an 15 cm Kieselgur chromatographiert. Mit n-Pentan kann eine grüne Zone eluiert werden, aus der man 2.9 g (8.8 mmol; 64% bez. auf eingesetztes **2**) **3a** bzw. 2.5 g (8.0 mmol; 58% bez. auf eingesetztes **2**) **3b** nach Entfernen des Lösungsmittels als tiefgrünes, viskoses Öl isolieren kann. Beide Verbindungen zersetzen sich bei 25°C merklich, können bei –30°C jedoch über einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden.

3.1.1. $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{SiCl}_3$ (**3a**)

Anal. Gef.: C, 22.13; H, 1.13. $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_3\text{FeSi}$ (329.38) ber.: C, 21.88; H, 0.92%. IR (NaCl): $\nu(\text{CO}) = 2096 \text{ s}, 2020 \text{ vs}, 2001 \text{ vs}, 1996 \text{ vs cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.6\text{--}1.8$ (m, 1 H, C_2H_3), 2.1–2.2 (m, 2 H, C_2H_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 36.8$ (br. s, C_2H_3), 208.1 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.4$ EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 328(1)$, $\text{M}^+ - 2\text{CO} 272(19)$, $\text{M}^+ - 3\text{CO} 244(21)$, $\text{M}^+ - 4\text{CO} 216(100)$, $\text{SiC}_2\text{H}_3\text{Cl}_2^+ 125(14)$, $\text{SiC}_2\text{H}_3\text{Cl}^+ 90(13)$.

3.1.2. $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Fe}(\text{CO})_4](\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ (**3b**)

Anal. Gef.: C, 27.51; H, 2.06; Cl, 21.83. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_2\text{FeSi}$ (308.98) ber.: C, 27.21; H, 1.96; Cl,

Tabelle 5
Anisotrope Thermalparameter von Verbindung **7a** ($\text{\AA} \times 10^3$)^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0.0252(6)	0.0284(6)	0.0256(6)	0.0026(5)	0.0056(5)	0.0019(5)
Co2	0.0263(6)	0.0298(6)	0.0298(6)	0.0078(5)	0.0065(5)	0.0039(5)
C11	0.050(1)	0.043(1)	0.048(1)	0.007(1)	0.027(1)	0.012(1)
C12	0.030(1)	0.065(2)	0.050(1)	0.018(1)	0.001(1)	–0.010(1)
Si1	0.027(1)	0.035(1)	0.031(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.002(1)
O1	0.036(4)	0.063(5)	0.059(4)	0.020(4)	0.014(3)	–0.006(3)
O2	0.069(5)	0.056(4)	0.050(4)	–0.019(4)	0.016(4)	0.003(4)
O3	0.053(5)	0.071(5)	0.075(5)	0.044(4)	0.017(4)	0.020(4)
O4	0.051(5)	0.088(6)	0.060(5)	0.019(4)	–0.011(4)	–0.001(4)
O5	0.058(5)	0.060(5)	0.058(4)	0.027(4)	0.026(4)	0.004(4)
O6	0.055(5)	0.041(4)	0.072(5)	0.005(4)	0.025(4)	0.015(3)
C1	0.031(5)	0.029(5)	0.037(5)	0.003(4)	0.001(4)	0.004(4)
C2	0.037(5)	0.039(5)	0.036(5)	0.000(4)	0.004(4)	–0.001(4)
C3	0.033(5)	0.050(6)	0.033(5)	0.012(4)	0.011(4)	0.005(4)
C4	0.035(6)	0.054(6)	0.040(5)	0.018(5)	0.006(5)	0.007(5)
C5	0.039(5)	0.036(5)	0.035(5)	0.008(4)	0.007(4)	0.012(4)
C6	0.029(5)	0.041(5)	0.042(5)	0.012(4)	0.009(4)	0.005(4)
C7	0.030(4)	0.027(4)	0.027(4)	0.009(3)	0.005(4)	0.004(4)
C8	0.028(4)	0.019(4)	0.025(4)	0.003(3)	0.004(3)	0.001(3)
C15	0.048(6)	0.034(5)	0.047(5)	0.025(4)	0.023(5)	0.011(4)
C16	0.061(8)	0.068(8)	0.091(9)	0.031(7)	0.038(7)	0.020(6)
Co3	0.0301(6)	0.0267(6)	0.0285(6)	0.0065(5)	0.0083(5)	0.0054(5)
Co4	0.0331(7)	0.0297(6)	0.0260(6)	0.0037(5)	0.0070(5)	0.0072(5)
C13	0.042(1)	0.042(1)	0.043(1)	0.016(1)	–0.003(1)	0.012(1)
C14	0.058(2)	0.082(2)	0.071(2)	0.017(2)	0.021(2)	0.006(2)
Si2	0.029(1)	0.032(1)	0.031(1)	0.009(1)	0.004(1)	0.004(1)
O17	0.088(6)	0.055(5)	0.063(5)	0.039(4)	0.023(4)	0.027(4)
O18	0.038(4)	0.062(5)	0.062(5)	0.001(4)	0.004(4)	–0.001(4)
O19	0.034(5)	0.045(4)	0.048(4)	–0.002(3)	0.028(4)	0.018(4)
O20	0.089(6)	0.053(4)	0.068(5)	0.028(4)	0.028(4)	0.041(4)
O21	0.056(5)	0.071(5)	0.048(4)	–0.008(4)	–0.007(4)	–0.003(4)
O22	0.079(6)	0.087(6)	0.051(4)	0.015(4)	0.037(4)	–0.001(5)
C17	0.045(6)	0.033(5)	0.045(5)	0.007(4)	0.015(5)	0.002(4)
C18	0.040(6)	0.029(5)	0.044(5)	0.005(4)	0.014(5)	0.006(4)
C19	0.034(5)	0.038(5)	0.040(5)	0.016(4)	0.009(4)	0.005(4)
C20	0.045(6)	0.043(5)	0.036(5)	0.006(4)	0.016(4)	0.012(5)
C21	0.047(6)	0.037(5)	0.035(5)	0.000(4)	0.009(5)	0.006(5)
C22	0.050(6)	0.049(6)	0.035(5)	0.005(4)	0.014(5)	0.011(5)
C23	0.030(5)	0.024(4)	0.026(4)	0.008(3)	0.009(4)	0.005(3)
C24	0.029(4)	0.021(4)	0.024(4)	–0.001(3)	0.006(4)	0.001(3)
C31	0.04000	0.04000	0.04000	0.00896	0.00807	0.00616
C32	0.06000	0.06000	0.06000	0.01343	0.01211	0.00924

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

22.95%. IR (NaCl): $\nu(\text{CO}) = 2091 \text{ s}, 2016 \text{ vs}, 2001 \text{ sh}, 1991 \text{ vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.54$ (s, 3 H, CH_3), 1.7–1.8 (m, 1 H, C_2H_3), 2.2–2.4 (m, 2 H, C_2H_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.7$ (CH_3), 37.9 (C_2H_3), 38.0 (C_2H_3), 209.3 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.4$. EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ - \text{CO}$ 280 (7), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 252 (10), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 224 (21), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 196 (100), $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3)\text{Cl}^+$ 105 (55), $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3)^+$ 70 (27).

3.2. Synthese von $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{MnCp}(\text{CO})_2](\text{R})\text{-SiCl}_2$ (5a R = Cl, 5b R = CH_3)

22.0 mmol ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH})(\text{R})\text{SiCl}_2$ (1a R = Cl, 3.5 g; 1b R = CH_3 , 3.1 g) und 2.0 g (9.8 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (4) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) werden in 200 ml n-Pentan gelöst und 3 h bei 10°C bestrahlt, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach beendeter Bestrahlung wird das Reaktionsgemisch durch 2 cm Kieselgur filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 30 ml n-Pentan aufgenommen und an Kieselgur chromatographiert (Säulendimension: $2.5 \times 15 \text{ cm}^2$, n-Pentan, -10°C). Mit n-Pentan kann eine gelbe Zone eluiert werden. Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C ergibt 680 mg

(2.0 mmol; 21% bez. auf eingesetztes 4) 5a bzw. 860 mg (2.7 mmol; 28% bez. auf eingesetztes 4) 5b.

3.2.1. $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{MnCp}(\text{CO})_2]\text{SiCl}_2$ (5a)

Anal. Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit von 5a konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_3\text{MnSi}$ (337.54) ber.: C, 32.02; H, 2.40%. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 1986 \text{ vs}, 1932 \text{ vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (br. S, 1 H, C_2H_3), 2.1 (br. S, 1 H, C_2H_3), 2.4 (br. S, 1 H, C_2H_3), 3.8 (br. S, 5 H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 34.5$ (C_2H_3), 39.8 (C_2H_3), 84.3 (C_5H_5), 231.5 (CO), 233.0 (CO). FD-MS [m/z]: M^+ 336.

3.2.2. $[(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH})\text{MnCp}(\text{CO})_2](\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ (5b)

Anal. Aufgrund der hohen Zersetzlichkeit von 5b konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{MnSi}$ (317.13) ber.: C, 37.87; H, 3.50%. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 1977 \text{ vs}, 1920 \text{ vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.6$ (br. S, 3 H, CH_3), 1.5 (br. S, 1 H, C_2H_3), 2.0 (br. S, 1 H, C_2H_3), 2.5 (br. S, 1 H, C_2H_3), 3.8 (br. S, 5 H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.3$ (CH_3), 35.1 (C_2H_3), 40.6 (C_2H_3), 84.8 (C_5H_5), 232.7 (CO), 233.7 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.0$. EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 316 (7), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 260 (63), $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{Cl}$ 225 (5), CpMn^+ 120 (100), $(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{CH}_3)\text{SiCl}^+$ 105 (45).

Tabelle 6
Anisotrope Thermalparameter von Verbindung 7c ($\text{\AA} \times 10^{-3}$)^a

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0.0398(7)	0.0366(6)	0.0460(7)	0.0059(5)	-0.0116(5)	-0.0022(5)
Co2	0.0385(6)	0.0370(6)	0.0412(6)	0.0007(5)	-0.0123(5)	0.0017(5)
Si	0.043(1)	0.046(1)	0.049(1)	-0.006(1)	-0.019(1)	0.003(1)
O1	0.068(5)	0.069(4)	0.098(5)	-0.008(4)	-0.046(4)	-0.016(4)
O2	0.091(5)	0.053(4)	0.100(5)	0.034(4)	-0.032(4)	0.001(4)
O3	0.066(5)	0.083(5)	0.062(4)	-0.008(4)	0.000(4)	0.006(4)
O4	0.092(6)	0.080(5)	0.076(5)	0.004(4)	0.013(4)	-0.034(5)
O5	0.095(5)	0.090(5)	0.067(4)	-0.009(4)	-0.048(4)	-0.003(4)
O6	0.071(4)	0.053(4)	0.084(5)	-0.004(3)	-0.036(4)	0.021(4)
C1	0.055(6)	0.038(5)	0.066(6)	0.004(4)	-0.015(5)	-0.007(4)
C2	0.049(6)	0.050(5)	0.066(6)	0.008(5)	-0.016(5)	-0.014(5)
C3	0.046(5)	0.049(5)	0.058(6)	0.012(4)	-0.019(5)	-0.009(4)
C4	0.055(6)	0.054(6)	0.050(5)	-0.007(4)	-0.007(5)	0.000(5)
C5	0.056(6)	0.048(5)	0.059(6)	0.004(4)	-0.015(5)	0.009(5)
C6	0.045(5)	0.054(5)	0.043(5)	-0.006(4)	-0.012(4)	-0.002(4)
C7	0.035(4)	0.038(4)	0.042(4)	0.000(3)	-0.007(4)	-0.005(4)
C8	0.033(4)	0.037(4)	0.038(4)	0.001(3)	-0.010(4)	-0.003(4)
C9	0.077(7)	0.032(5)	0.068(6)	0.006(4)	-0.023(5)	-0.001(5)
C10	0.092(8)	0.043(5)	0.068(6)	0.009(5)	-0.029(6)	0.003(5)
C11	0.084(7)	0.047(6)	0.062(6)	0.008(4)	-0.013(5)	0.014(5)
C12	0.060(6)	0.058(6)	0.083(7)	0.018(5)	-0.025(5)	0.007(5)
C13	0.040(5)	0.061(6)	0.066(6)	0.015(5)	-0.017(5)	0.007(4)
C14	0.038(5)	0.040(5)	0.035(4)	0.004(3)	-0.007(4)	0.001(4)
C15	0.053(5)	0.053(5)	0.047(5)	-0.001(4)	-0.026(4)	0.000(4)
C16	0.049(5)	0.065(6)	0.048(5)	-0.001(4)	-0.018(4)	-0.003(5)

^a In Klammern: Abweichung der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

3.3. Synthese von $[(\eta^2-C \equiv CPh)Co_2(CO)_6](CH_2=CH)(R)SiCl$ [**7a** $R = Cl$, **7b** $R = N(SiMe_3)_2$, **7c** $R = C \equiv CPh$]

Zu einer Lösung von 2.0 mmol $(CH_2=CH)(PhC \equiv C)(R)SiCl$ [**1c** $R = Cl$, 450 mg; **1d** $R = N(SiMe_3)_2$, 700 mg; **1e** $R = C \equiv CPh$, 590 mg] in 80 ml n-Pentan tropft man bei 25°C 0.7 g (2.0 mmol) $Co_2(CO)_8$ (**6**), gelöst in 80 ml n-Pentan/Toluol (1:1). Man rührt 2 h bei 25°C und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der verbleibende ölige braune Rückstand wird an Kieselgur chromatographiert (Säulendimension: 2.5×20 cm², n-Pentan – 30°C), wobei die entsprechenden Produkte mit n-Pentan/Toluol (10:1) als tief-braune Zonen eluiert werden können. Nach Kristallisation bei –30°C aus n-Pentan/Toluol (10:1) fallen **7a** (820 mg, 1.6 mmol; 82% bez. auf eingesetztes **6**) bzw. **7c** (980 mg, 1.7 mmol; 86% bez. auf eingesetztes **6**) als dunkelbraune, metallisch glänzende Festkörper an. **7b** wird als dunkelbraunes Öl erhalten (950 mg, 1.5 mmol; 75% bez. auf eingesetztes **6**).

3.3.1. $[(\eta^2-C \equiv CPh)Co_2(CO)_6](CH_2=CH)SiCl_2$ (**7a**)

Anal. Gef.: C, 37.71; H, 1.79. $C_{16}H_8O_6Cl_2Co_2Si$ (513.09) ber.: C, 37.45; H, 1.57%. Fp.: 86°C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO) = 2095$ s, 2062 vs, 2032 vs cm⁻¹. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.3$ – 6.4 (m, 3 H, C_2H_3), 7.3–7.6 (m, 5 H, C_6H_5). ^{13}C (1H)-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 68.6$ ($SiC \equiv C$), 103.9 ($SiC \equiv C$), 129.0 (C_6H_5), 129.1 (C_6H_5), 130.0 (C_6H_5), 131.5 (C_2H_3), 137.1 (C_6H_5), 138.8 (C_2H_3), 198.4 (CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 512 (35), $M^+ - CO$ 484 (11), $M^+ - 2CO$ 456 (37), $M^+ - 3CO$ 428 (19), $M^+ - 4CO$ 400 (54), $M^+ - 5CO$ 372 (44), $M^+ - 6CO$ 344 (100), $M^+ - 6CO - C_2H_3$ 318 (19), $M^+ - 6CO - Co$ 285 (10), SiC_2Ph^+ 129 (27).

Kristallstrukturdaten von 7a [26]. Einkristalle von **7a** wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung (10:1) von **7a** auf –30°C erhalten. Kristalldimension des vermessenen Kristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm³. **7a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 816.8(3)$, $b = 1597.5(9)$, $c = 1601.5(8)$ pm, $\alpha = 101.49(4)$, $\beta = 100.01(4)$, $\gamma = 96.55(4)^\circ$, $V = 2003(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens (Nicolet) R3m/V wurden bei 213 K im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 5418 unabhängige Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [$\mu(Mo K\alpha) = 8.3$ cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -Scan, $\Delta\omega = 0.7$, $2.3^\circ \text{ min}^{-1} \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$] (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan, $\Delta\psi = 10^\circ$). Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-76 [33]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 5418 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R_1 = 0.071$ und $R_w = 0.072$. Verfeinerte Parameter: 391.

3.3.2. $[(\eta^2-C \equiv CPh)Co_2(CO)_6](CH_2=CH)[N(SiMe_3)_2]SiCl$ (**7b**)

Anal. Gef.: C, 40.86; H, 4.12; N, 1.98. $C_{22}H_{26}NO_6ClCo_2Si_3$ (638.04) ber.: C, 41.41; H, 4.11; N 2.19%. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(CO) = 2088$ s, 2053 vs, 2028 vs; $\nu(C=C) = 1597$ w; $\nu(C \equiv C) = 1561$ w cm⁻¹. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.27$ (br. s, 18 H, CH_3), 6.2–6.3 (m, 3 H, C_2H_3), 7.2–7.4 (m, 5 H, C_6H_5). ^{13}C (1H)-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.6$ (CH_3), 72.0 ($SiC \equiv C$), 106.0 ($SiC \equiv C$), 127.8 (C_6H_5), 128.6 (C_6H_5), 129.0 (C_6H_5), 129.9 (C_6H_5), 135.5 (C_2H_3), 137.1 (C_2H_3), 200.2 (CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $M^+ - CO$ 609 (4), $M^+ - 2CO$ 581 (20), $M^+ - 3CO$ 553 (6), $M^+ - 4CO$ 525 (18), $M^+ - 5CO$ 497 (24), $M^+ - 6CO$ 469 (100), $M^+ - 6CO - Co$ 410 (5).

3.3.3. $[(\eta^2-C \equiv CPh)Co_2(CO)_6](CH_2=CH)(PhC \equiv C)SiCl$ (**7c**)

Anal. Gef.: C, 49.94; H, 2.58. $C_{24}H_{13}O_6ClCo_2Si$ (578.77) ber.: C, 49.80; H, 2.26%. Fp.: 84°C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(C \equiv C) = 2163$ m; $\nu(CO) = 2092$ vs, 2059 vs, 2029 vs; $\nu(C=C) = 1594$ w; $\nu(\eta^2-C \equiv C) = 1568$ w cm⁻¹. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.2$ – 6.5 (m, 3 H, C_2H_3), 7.3–7.7 (m, 10 H, C_6H_5). ^{13}C (1H)-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 69.8$ ($\eta^2-SiC \equiv C$), 84.0 ($SiC \equiv C$), 104.2 ($\eta^2-SiC \equiv C$), 109.0 ($SiC \equiv C$), 121.7 (C_6H_5), 128.4 (C_6H_5), 129.1 (C_6H_5), 129.8 (C_6H_5), 130.2 (C_6H_5), 131.1 (C_6H_5), 132.1 (C_2H_3), 132.3 (C_6H_5), 137.7 (C_6H_5), 138.0 (C_2H_3), 198.9 (CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $M^+ - CO$ 550 (5), $M^+ - 2CO$ 522 (24), $M^+ - 3CO$ 494 (6), $M^+ - 4CO$ 466 (32), $M^+ - 5CO$ 438 (25), $M^+ - 6CO$ 410 (100), $M^+ - 6CO - C_2H_3$ 383 (12), $M^+ - 6CO - C_2H_3 - C_2Ph$ 282 (48).

Kristallstrukturdaten von 7c [26]. Einkristalle von **7c** wurden durch Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung (10:1) von **7c** auf –30°C erhalten. Kristalldimension des vermessenen Kristalls: $0.15 \times 0.2 \times 0.2$ mm³. **7c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 827.6(2)$, $b = 914.0(2)$, $c = 1696.7(5)$ pm, $\alpha = 89.35(2)$, $\beta = 76.75(2)$, $\gamma = 84.05(2)^\circ$, $V = 1242(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens (Nicolet) R3m/V wurden bei 213 K im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 2782 unabhängige Reflexe gemessen [$\mu(Mo K\alpha) = 8.3$ mm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -Scan, $\Delta\omega = 0.75$, $2.2^\circ \text{ min}^{-1} \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$] (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; ψ -Scan). Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-76 [33]). Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2782 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R_1 = 0.063$ und $R_w = 0.061$. Verfeinerte Parameter: 276. Die Atome C1 und C17–C21 sowie C23 und C24 sind fehlgeordnet.

3.4. Synthese von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{-(CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (7d) durch Umsetzung von $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (1e) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6)

370 mg (1.27 mmol) $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (1e) werden in 50 ml n-Pentan gelöst und bei 25°C zügig mit 860 mg (2.54 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6), gelöst in 50 ml n-Pentan/Toluol (1:1), versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 25°C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wird bei –30°C aus 50 ml n-Pentan/Toluol (20:1) kristallisiert. Ausbeute: 860 mg (1.0 mmol; 78% bez. auf eingesetztes 1e).

Anal. Gef.: C, 39.35; H, 1.68. $\text{C}_{30}\text{H}_{13}\text{O}_{12}\text{ClCo}_4\text{Si}$ (864.69) ber.: C, 41.67; H, 1.52%. Fp.: 88°C. IR (n-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2094$ s, 2089 s, 2062 s, 2057 s, 2033 s, 2028 s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1597$ w; $\nu(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}) = 1568$ w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.4\text{--}6.6$ (m, 3 H, C_2H_3), 7.2–7.6 (m, 10 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 70.1$ ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 105.0 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 128.4 (C_6H_5), 128.9 (C_6H_5), 130.1 (C_6H_5), 132.5 (C_2H_3), 137.5 (C_6H_5), 138.2 (C_2H_3), 198.7 (CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 863$ (6), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 835 (9), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 779 (46), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 752 (10), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 724 (8), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 696 (44), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 667 (64), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 639 (44), $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ 612 (42), $\text{M}^+ - 10\text{CO}$ 584 (38), $\text{M}^+ - 11\text{CO}$ 556 (33), $\text{M}^+ - 12\text{CO}$ 528 (100), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_3$ 502 (32), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - \text{Co}$ 469 (12), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 410 (44), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co} - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{C}_2\text{Ph}$ 282 (28), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - 4\text{Co} - \text{C}_2\text{H}_3$ 264 (42), SiC_2Ph^+ 129 (28).

3.5. Synthese von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{-(CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (7d) durch Umsetzung von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (7c) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6)

1.1 g (2.0 mmol) 7c werden in 80 ml n-Pentan gelöst und bei 25°C mit 700 mg (2.0 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6), gelöst in 50 ml n-Pentan/Toluol (1:1), zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Nach Kristallisation aus 50 ml n-Pentan/Toluol (10:1) werden 1.55 g (1.8 mmol; 89% bez. auf eingesetztes 6) 7d erhalten.

Die spektroskopischen Daten von Verbindung 7d sind Abschnitt 3.4 zu entnehmen.

3.6. Synthese von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{-(CH}_2=\text{CH)Si}_2\text{O}$ (9) durch Hydrolyse von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{CH}_2=\text{CH)SiCl}$ (7c)

530 mg (0.9 mmol) 7c werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 25°C mit 0.2 ml (11.0 mmol) H_2O versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h gerührt, über MgSO_4 getrocknet und anschließend im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 9 als rot-braunes, zähflüssiges Öl in 500 mg (0.45 mmol; 100% bez. auf eingesetztes 7c) Ausbeute.

Anal. Gef.: C, 51.84; H, 2.77. $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{O}_{13}\text{Co}_4\text{Si}_2$ (1102.64) ber.: C, 52.29; H, 2.38%. IR (NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2163$ m; $\nu(\text{CO}) = 2089$ s, 2057 s, 2023 s; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1597$ w; $\nu(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}) = 1577$ w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.2\text{--}6.4$ (m, 6 H, C_2H_3), 7.3–7.8 (m, 20 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 72.2$ ($\eta^2\text{-SiC}\equiv\text{C}$), 89.4 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 104.5 ($\eta^2\text{-SiC}\equiv\text{C}$), 107.7 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 122.4 (C_6H_5), 128.2 (C_6H_5), 128.8 (C_6H_5), 129.1 (C_6H_5), 129.5 (C_6H_5), 130.5 (C_6H_5), 132.6 (C_6H_5), 134.1 (C_2H_3), 136.8 (C_6H_5), 138.0 (C_2H_3), 199.5 (CO). FD-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 1102$ (100).

3.7. Synthese von $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (11)

Eine Lösung von 2.0 g (6.8 mmol) $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{SiCl}$ (1e) wird in 100 ml Tetrahydrofuran bei 25°C tropfenweise mit 1.0 ml (55.0 mmol) H_2O (8) versetzt. Man rührt 12 h bei 25°C und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in 200 ml n-Pentan/Diethylether (1:1) aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und durch 5 cm Kieselgur filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum verbleibt ein beiges Produkt, wachsartiger Konsistenz. Kristallisation aus n-Pentan/Diethylether (5:1) bei –30°C ergibt 1.23 g (2.32 mmol; 68% bez. auf eingesetztes 1e) 11 als farblose Festsubstanz.

Anal. Gef.: C, 80.71; H, 5.00. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (530.78) ber.: C, 81.47; H, 4.94%. Fp.: 67°C. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2160$ vs; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1591$ s; $\nu(\text{SiC}) = 1399$ s; $\nu(\text{SiO}) = 1067$ vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.2\text{--}6.4$ (m, 6 H, C_2H_3), 7.2–7.5 (m, 20 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 81.9$ ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 106.2 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 122.2 (C_6H_5), 128.2 (C_6H_5), 129.2 (C_6H_5), 132.4 (C_6H_5), 133.6 (C_2H_3), 136.5 (C_2H_3). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 530$ (1), $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_3 - 2\text{C}_2\text{Ph}$ 274 (11), C_4Ph_2^+ 202 (100), SiC_2Ph^+ 129 (6), C_2Ph^+ 101 (7).

3.8. Synthese von $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{PhC}\equiv\text{C})\text{-(CH}_2=\text{CH)Si-O-Si(HC}\equiv\text{CH}_2)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (12)

260 mg (0.49 mmol) $[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (11) werden in 50 ml n-Pentan/Toluol (1:1) gelöst und bei 25°C mit 170 mg (0.49 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6), gelöst in 30 ml n-Pentan/Toluol (1:1), zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wird 2 h bei dieser Temperatur gerührt und nach Filtration durch 5 cm Kieselgur im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (Säulendimension: 2.5×15 cm^2 , n-Pentan, –30°C) ergibt mit n-Pentan/Toluol (5:1) eine dunkelbraune Zone, aus der 380 mg (0.47 mmol; 95% bez. auf eingesetztes 6) 12 als zähflüssiges Öl isoliert werden können.

Anal. Gef.: C, 60.24; H, 3.73. $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{Co}_2\text{Si}_2$ (816.71) ber.: C, 61.76; H, 3.21. IR (NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) =$

2164 s; $\nu(\text{CO}) = 2089$ vs, 2055 vs, 2024 vs; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1595$ w; $\nu(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}) = 1576$ w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.3\text{--}6.5$ (m, 6 H, C_2H_3), 7.3–7.5 (m, 20 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 68.0$ ($\eta^2\text{-SiC}\equiv\text{C}$), 85.5 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 105.1 ($\eta^2\text{-SiC}\equiv\text{C}$), 107.5 ($\text{SiC}\equiv\text{C}$), 124.0–138.0 ($\text{C}_2\text{H}_3/\text{C}_6\text{H}_5$), 199.5 (CO). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CO})_6^+$ 544 (1), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CO})_5^+$ 516 (3), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CO})_4^+$ 488 (1), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$ 460 (4), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2(\text{CO})^+$ 404 (10), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Co}_2$ 376 (2), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_3^+$ 257 (100), $\text{SiC}_4\text{Ph}_2^+$ 231 (39), C_4Ph_2^+ 202 (8), SiC_2Ph^+ 129 (54).

3.9. Synthese von $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]-(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}\}_2\text{O}$ (9) durch Umsetzung von 11 bzw. 12 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6)

270 mg (0.5 mmol) 11 bzw. 820 mg (1.0 mmol) 12 werden in 50 ml n-Pentan/Toluol (1 : 1) gelöst und bei 25°C mit 350 mg (1.0 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (6), gelöst in 50 ml n-Pentan/Toluol (1 : 1), zur Reaktion gebracht. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und die verbleibenden braunen Rückstände an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: $2.5 \times 40 \text{ cm}^2$, n-Pentan, -30°C). Mit n-Pentan/Toluol (3 : 1) kann jeweils eine braune Zone eluiert werden, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum 480 mg (0.44 mmol; 88% bez. auf eingesetztes 6) (Umsetzung von 11 mit 6) bzw. 660 mg (0.6 mmol; 60% bez. auf eingesetztes 6) (Umsetzung von 12 mit 6) der Verbindung 9 als braunes Öl isoliert werden kann.

Die spektroskopischen Daten von Verbindung 9 sind Abschnitt 3.6 zu entnehmen.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) S. Patai und Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, 1989. (b) N. Auner und J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry II, From Molecules to Materials*, VCH-Verlagsgesellschaft, 1996 und dort zit. Lit.
- [2] (a) N. Auner, R. Probst, F. Hahn und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 25 und dort zit. Lit. (b) N. Auner, H.H. Karsch und J. Weis, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (1992) 1361. (c) N. Auner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 38 (1990) 1372. (d) N. Auner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 38 (1990) 1362.
- [3] (a) H. Lang und U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 596 (1991) 7 und dort zit. Lit. (b) H. Lang, U. Lay und M. Weinmann, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 265 und dort zit. Lit.
- [4] (a) R.J.P. Corriu, W.E. Douglas, E. Layher und R. Shankar, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2 (1993) 129. (b) R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, J.M. Planeix und A. Vioux, *Organometallics*, 12 (1993) 454. (c) B. Boury, L. Carpenter, R. Corriu und H. Mutin, *New J. Chem.*, 14 (1990) 535. (d) D. Seyferth und H. Lang, *Organometallics*, 10 (1991) 551. (e) M. Ishikawa, Y. Hasegawa, A. Kunai und T. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) C57. (f) E. Bacque, J.P. Pillot, M. Birot und J. Dunogues, *J. Macromol.*, 21 (1988) 34. (g) S. Yajima, K. Okumara und J. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1976) 324.
- [5] (a) M. Peuckert, T. Vaahs und M. Brück, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 398. (b) D. Seyferth und G.H. Wiseman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) C132. (c) D. Seyferth, G.H. Wiseman und C. Prud'homme, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) C13. (d) D. Seyferth, C. Prud'homme und G.H. Wiseman, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2163. (e) R.R. Wills, R.A. Markle und S.P. Mikhherjie, *Am. Ceram. Bull.*, 62 (1983) 904. (f) B.G. Penn, F.E. Ledbetter III und J.M. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (1982) 3751.
- [6] (a) E. Hengge und M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 167 und dort zit. Lit. (b) D. Seyferth, H. Lang, Chr. A. Sobon, J. Born, H.J. Tracy und N. Bryson, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1 (1992) 59. (c) R.D. Miller und J. Michl, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1359. (d) H.G. Woo und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8043. (e) R. West, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 327.
- [7] (a) U. Lay und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 79. (b) R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *Organometallics*, 9 (1990) 2086. (c) R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *Organometallics*, 8 (1989) 2779. (d) S. Kotani, T. Matsumoto, H. Yamaguchi, K. Shiina und K. Sonogashira, *Chem. Lett.*, (1989) 293. (e) M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879. (f) P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1143. (g) W. Malisch, H.U. Welkel, I. Grob und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.*, 37b (1982) 601. (h) G. Schmid, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 417; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 392. (i) S.K. Gondal, A.G. MacDiarmid, F.E. Saalfeld und M.V. McDowell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 413. (j) B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1910.
- [8] M.D. Curtis, J.J. D'Errico, D.N. Duffy, P.S. Epstein und L.G. Bell, *Organometallics*, 2 (1983) 1808.
- [9] G. Schmid und E. Welz, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 785.
- [10] P. Jutzi und A. Möhrke, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 913; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 893.
- [11] P.D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.*, 21 (1992) 271.
- [12] (a) C. Zybili, H. Handwerker und H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.*, 36 (1994) 229. (b) C. Zybili, *Top. Curr. Chem.*, (1991) 160. (c) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybili und N. Auner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1132. (d) C. Zybili, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 574; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 583. (e) C. Zybili und G. Müller, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 683; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 669.
- [13] (a) T.D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 26 (1993) 22. (b) S.D. Grumbine, R.K. Chadha und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 1518. (c) D.A. Strauss, S.D. Grumbine und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7801. (d) D.A. Strauss, T.D. Tilley, A.L. Rheingold und S.J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5872.
- [14] (a) R.J.P. Corriu, B.P.S. Chauhan und G.F. Lanneau, *Organometallics*, 14 (1995) 1646. (b) B.P.S. Chauhan, R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau und Chr. Priou, *Organometallics*, 14 (1995) 1657. (c) R.J.P. Corriu, B.P.S. Chauhan und G.F. Lanneau, *Organometallics*, 14 (1995) 4014. (d) C. Breliere, F. Carre, R.J.P. Corriu, G. Royo, M.W.C. Man und J. Lapassel, *Organometallics*, 13 (1994) 307. (e) C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Rey und J.C. Young, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1371. (f) R.J.P. Corriu, G. Lanneau und C. Priou, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1153; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1130.
- [15] (a) H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 494 (1995) 65. (b) H. Lang, S. Blau und G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, 492 (1995) 81. (c) H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald und G. Wildermuth, *J. Organomet. Chem.*, 489 (1995) C17.

- [16] (a) H. Lang, U. Lay und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **417** (1991) 377. (b) H. Lang und U. Lay, *J. Organomet. Chem.*, **388** (1990) C1.
- [17] B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, G. Varadi, G. Zsalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, **14** (1995) 809 und dort zit. Lit.
- [18] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **118** (1985) 574 und dort zit. Lit.
- [19] W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2812.
- [20] H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **282** (1985) 23.
- [21] (a) A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 365. (b) M. Elia und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1058.
- [22] B.T. Kilbourn, U.A. Reaburn und D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1906. (b) J. Pickardt, L. Rösch und H. Schuhmann, *J. Organomet. Chem.*, **107** (1976) 241.
- [23] B.M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, 1979.
- [24] H. Lang und U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596** (1991) 17 und dort zit. Lit.
- [25] (a) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, **12** (1974) 323. (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 259 und dort zit. Lit.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59252 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] H. Lang und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 1529.
- [28] (a) A.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, **15** (1970) 2598. (b) P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 261.
- [29] (a) H. Keller, J.C. Daran und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **482** (1994) 63. (b) H. Lang, H. Keller, W. Imhof und S. Martin, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 417.
- [30] (a) H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 131. (b) H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 259.
- [31] (a) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.*, **50** (1973) 247. (b) N.K. Hota, H.A. Patel und A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.*, **32** (1971) C55. (c) A.J. Carty und T.W. Ng, *J. Chem. Soc. D*, (1970) 149.
- [32] P.H. Bird und A.R. Fraser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 681.
- [33] G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Data Refinement*, Universität Göttingen.