

Preliminary communication

Zur Umsetzung von Chlor-Methyl-Phenylethynyl-Silan mit Octacarbonyldicobalt; Reaktivitätsstudien an $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6](\text{Me})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$

Heinrich Lang ^{*} und Uwe Lay

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Februar 1990)

Abstract

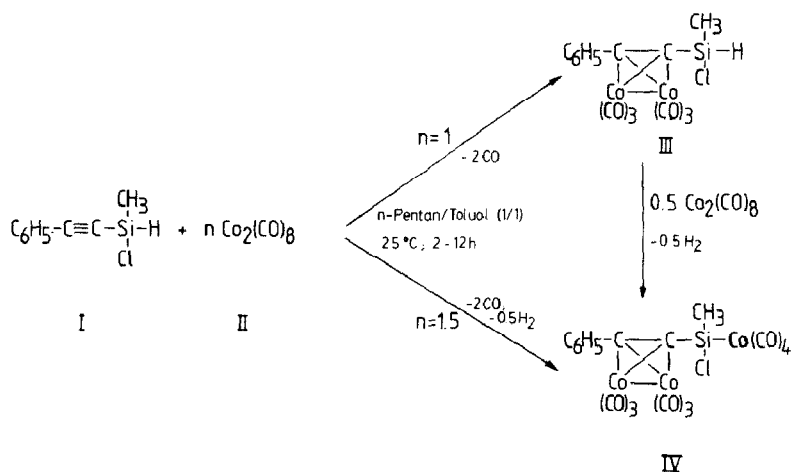
$(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (I) reacts selectively with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (II) to yield the η^2 -side-on coordinated compound $(\text{Me})(\text{H})(\text{Cl})\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (III). Treatment of III with 0.5 mol of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ yields the complex $(\text{Me})(\text{Cl})\text{Si}[\text{Co}(\text{CO})_4][(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (IV). The addition of ROH ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) to III or IV gives $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{Si}(\text{OR})_2$ (V). Reaction of III with $\text{BrMg}/\text{NaC}\equiv\text{CPh}$ yields $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (VII), which reacts with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to give $(\text{Me})(\text{H})\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (VIII).

Vor kurzem haben wir über die Umsetzung von Phenylethynyl-substituierten Chlorphosphanen $(\text{R})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}(\text{Cl})$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$) mit Octacarbonyldicobalt bzw. Cyclopentadienyl(tricarbonyl)molybdaten, unter Bildung von bifunktionalisierten, neutralen Phosphenium-Ion-Komplexen der Form $(\text{R})(\text{R}')\text{P}=\text{ML}_n$ ($\text{R} = \text{s.o.}$; $\text{R}' = \text{PhC}\equiv\text{C}$, $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$; $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_3$ [1], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ [2]) berichtet.

Wir beschreiben hier die Reaktion von Chlor-Methyl-Phenylethynyl-Silan, $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$, mit Octacarbonyldicobalt.

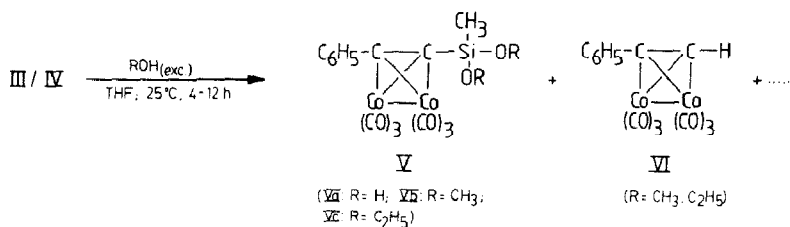
$(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (I) [3] reagiert mit äquimolaren Mengen Octacarbonyldicobalt (II) in einem Lösungsmittelgemisch Toluol/n-Pentan (1/1) bei 25°C selektiv zu $(\text{Me})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ (III).

Nachfolgende Umsetzung von III mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergibt, unter oxidativer Addition, in ca. 90%iger Ausbeute IV und entspricht damit Reaktionen, wie der homolytischen Spaltung von molekularem Wasserstoff [4] oder der Spaltung von Silanen [5,6] durch Octacarbonyldicobalt unter Ausbildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ [4–6]. IV kann auch durch direkte Umsetzung von I mit 1.5 Äquivalenten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhalten werden.

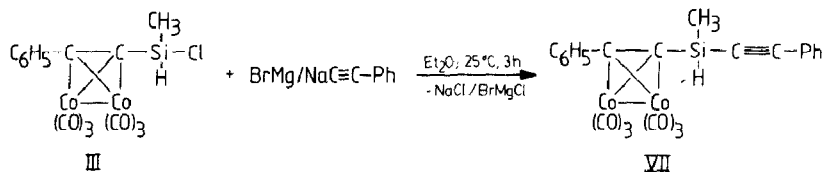


Lässt man auf IV einen Überschuss an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ einwirken, so wird keine weitere Reaktion des Chlorsilans beobachtet.

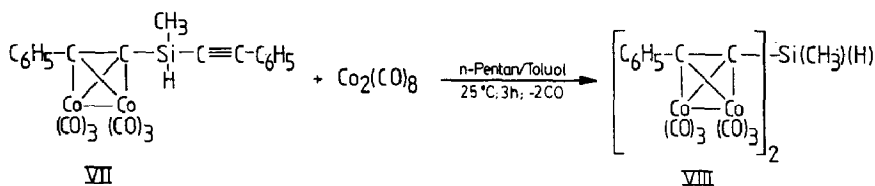
Mit ROH (R = H, Me, Et) reagiert III bzw. IV dagegen in hohen Ausbeuten zu $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{Si}(\text{Me})(\text{OR})_2$ (V); als Nebenprodukt kann $(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (VI) isoliert werden. Da Si-H-Bindungen in Silanen nur in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren bzw. in basischem Medium gespalten werden [7], ist es weiteren Arbeiten vorbehalten, diesen Reaktivitätsunterschied gegenüber nichtkoordinierten Silanen zu untersuchen. Denkbar ist, dass durch η^2 -side-on Koordination des Phenylethynyl-Bausteins an " $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ " die Si-H-Funktion reaktiver wird, oder, dass durch Zersetzung der metallkoordinierten Alkynyl-Verbindungen (III, IV) während der Reaktion, Carbonylcobalt-Komplexe entstehen (z.B. VI), die als Katalysatoren wirken können [8].



Die Reaktion von III mit einem Äquivalent $\text{BrMg}/\text{NaC}\equiv\text{CPh}$ in Et_2O ergibt in 85%iger Ausbeute VII, in dem neben einer Si-H eine $\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ Einheit vorliegt.



Durch Umsetzung von VII mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wird selektiv $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2\text{Si}(\text{H})(\text{Me})$ (VIII) gebildet.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Exemplarisch ist für die Produkte III–VIII die Synthese der Verbindung IV beschrieben: 1.50 g (4.39 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden bei 25°C in 50 ml n-Pentan/Toluol (1/1) vorgelegt und tropfenweise mit 0.53 g (2.92 mmol) $(\text{Me})(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})$ [3] gelöst in 50 ml n-Pentan/Toluol (1/1) versetzt. Nach 4 h Rühren, werden im Hochvakuum die Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wird in CH_2Cl_2 /n-Pentan aufgenommen, an Kieselgel adsorbiert und chromatographiert (Säulendimension: 20×2.5 cm; Kieselgel; -20°C ; n-Pentan). Mit dem Mischungsverhältnis n-Pentan/ CH_2Cl_2 15/1–10/1 wird eine rot-braune Zone eluiert, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig n-Pentan IV in Form tiefschwarzer, metallisch glänzender Kuben isoliert werden kann.

Ausbeute: 1.58 g (85% bez. auf eingesetztes I). Gef.: C, 35.65; H, 1.45; $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{ClCo}_3\text{O}_{10}\text{Si}$ (636.61) ber.: C, 35.85; H, 1.27%. Schmp.: 92°C . IR (n-Pentan; CaF_2 -Küvetten): $\nu(\text{CO})$: 2103 w, 2090 m, 2059 vs, 2045 m, 2033 s, 2021 m, 2003 m cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): 1.32(s, 3H, SiMe), 7.2–7.4(m, 3H, C_6H_5), 7.6–7.7(m, 2H, C_6H_5) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 14.2(s, 1C, SiMe), 80.6(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 106.6(s, 1C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 128.1(s, 1C, $^p\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$), 128.6(s, 2C, $^{o/m}\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$), 129.8(s, 2C, $^{o/m}\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$), 137.2(s, 1C, $^i\text{C}/\text{C}_6\text{H}_5$), 196.6(br. s, 4C, $\text{CO}/\text{Co}(\text{CO})_4$), 199.2(br. s, 6C, $\text{CO}/\text{Co}_2(\text{CO})_6$) ppm. EI-MS (m/e (rel. Int.)): M^+ 636(1), $M^+ - \text{CO}$ 608(20), $M^+ - 2\text{CO}$ 580(17), $M^+ - 3\text{CO}$ 552(40), $M^+ - 4\text{CO}$ 524(45), $M^+ - 5\text{CO}$ 496(48), $M^+ - 6\text{CO}$ 468(50), $M^+ - 7\text{CO}$ 440(100), $M^+ - 8\text{CO}$ 412(53), $M^+ - 9\text{CO}$ 384(62), $M^+ - 10\text{CO}$ 356(88), $M^+ - 10\text{CO} - \text{Cl}$ 321(20), $M^+ - 10\text{CO} - \text{Co}$ 297(45), $\text{Co}_2\text{C}_2\text{Ph}^+$ 219(8), $\text{PhC}_2\text{SiMeCl}^+$ 179(15), $\text{PhC}_2\text{SiMe}^+$ 144(5), PhC_2Si^+ 129(15).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl. Chem. S. Pitter und Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der MS-Spektren, den Damen K. Rumpf, E. Weiss und Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Der Fa. BASF danken wir für eine grosszügige Spende an Octacarbonyldicobalt und Phenylacetylen.

Literatur

- 1 H. Lang und O. Orama, J. Organomet. Chem., 371 (1989) C48.
- 2 (a) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 386 (1990) 349; (b) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *ibid.*, JOM20752, im Druck.
- 3 U. Lay und H. Lang, unveröffentlicht.
- 4 (a) R.L. Pruett, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 1; (b) B.R. James, *ibid.*, 17 (1979) 319; (c) M. Orchin, L. Kirch und I. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5450.

- 5 (a) J.L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 407; (b) C.S. Cundy, B.M. Kingston und M.F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 253; (c) B.J. Aylett und J.M. Campbell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1910; (d) S.K. Gondal und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 413; (e) A.J. Chalk und J.F. Harrod, *Adv. Organomet. Chem.*, 6 (1968) 119; (f) W.T. Robinson und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1208; (g) Y.L. Baag und A.G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 159; (h) A.J. Chalk und J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1640; (i) J.F. Harrod und A.J. Chalk, *ibid.*, 87 (1965) 1133; (j) A.J. Chalk und J.F. Harrod, *ibid.*, 87 (1965) 1133.
- 6 S. Kotani, T. Matsumoto, H. Yamaguchi, K. Shiina und K. Sonogashira, *Chem. Lett.*, (1989) 293 und dort zit. Lit.
- 7 z.B. R.J.P. Corriu, C. Guerin und J.J. Moreau, *Topics Stereochem.*, 15 (1984) 43.
- 8 R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau und H. Praet, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C39 und dort zit. Lit.