

Darstellung von Siliziumhomologen der "Methylidyn-Cluster"

Preparation of Silicon Homologues of the "Methylidyneclusters"

HANS J. HAUSTEIN und KARL E. SCHWARZHANS
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Universität Innsbruck

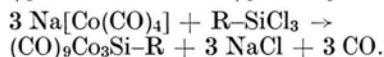
(Z. Naturforsch. **31b**, 1719 [1976];
eingegangen am 13. September 1976)

Cobalt Carbonyl Complexes, Cluster Complexes

Silicon homologues of the methylidyne-clusters have been prepared. The configuration of these complexes has been derived by IR and mass spectrometric measurements.

Nachdem die Darstellung des ersten Siliziumhomologen der bekannten „Methylidyn-Cluster“ gelang¹, schien die Darstellung monoalkylierter „Silylidyn-Cluster“ von besonderem Interesse. KETTLE *et al.* berichteten zwar bereits über die Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ², ihre Ergebnisse konnten jedoch von GRAHAM *et al.* nicht bestätigt werden³. Alle bisher unternommenen Anstrengungen zur Synthese von alkylierten „Silylidyn-Clustern“ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Y}$ (Y = Alkyl-) führten lediglich zu Methylidyn-trikobalt-Clustern des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{O}-\text{SiR}_3$, in denen das Silizium über Sauerstoff an den μ_3 -Kohlenstoff gebunden ist⁴⁻⁶.

Natrium-kobalttetracarboxylat wurde mit Methyl- bzw. Vinyltrichlorsilan unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus 60% *n*-Pentan und 40% Diäthyläther umgesetzt.



Es entstand ein schwarzer, feinkristalliner Feststoff, der sich in organischen Lösungsmitteln löst und sowohl temperatur- als auch sauerstoffempfindlich ist.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. KARL E. SCHWARZHANS, Institut für Anorganische und Analytische Chemie Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck.

Im IR-Spektrum treten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich folgende Banden auf: 2104 w, 2059 ss, 2054 m, 2038 ss, 2028 m-s, 1999 w (R = CH₃), bzw. 2101 w, 2060 sh, 2054 ss, 2037 s, 2028 m, 1997 w (R = HC=CH₂). Im Massenspektrum ist ausgehend von den Molekülpeaks bei 472 ME (R = CH₃) bzw. 484 ME (R = HC=CH₂) ein sukzessiver Abbau der Carbonyl-Gruppen zu beobachten; außerdem liegt jeweils das $\text{Co}_3(\text{CO})_9^+$ -Fragment mit Abbauprodukten vor. Bei intensiveren Peaks läßt sich die Isotopenverteilung des Siliziums gut beobachten.

Die im $\nu(\text{CO})$ -Bereich relativ bandenarmen IR-Spektren weisen auf hohe Symmetrie dieser Verbindungen hin. IR- und massenspektroskopische Daten lassen auf eine Struktur schließen, die der des Methylidyn-Clusters entspricht.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 180, die Massenspektren mit einem Varian-MATCH 7 aufgenommen, die Analysendaten mit einem Heraeus EA 415 mit konduktometrischer Bestimmung ermittelt.

1,5 g Methyltrichlorsilan (9,4 mmol) bzw. 1,5 g Vinyltrichlorsilan (9,3 mmol) werden mit 7 g $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (36 mmol) unter N₂-Atmosphäre in einem Gemisch aus 120 ml absolutem, N₂-gesättigtem *n*-Pentan und 80 ml absolutem, N₂-gesättigtem Diäthyläther einen Tag gerührt. Bereits nach wenigen Minuten tritt eine intensiv schwarze Farbe auf, die sich zusehends vertieft. Nach etwa einem Tag kommt die CO-Entwicklung zum Stillstand. Man zieht das Lösungsmittel am Vakuum ab, nimmt den Rückstand in etwa 150 ml *n*-Pentan auf und filtriert durch eine G4-Fritte. Die Lösung wird am Vakuum eingengt und anschließend auf -30 °C abgekühlt. Der Niederschlag wird abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Man kristallisiert mehrmals aus *n*-Pentan um.

Analysen

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}_3$

Ber. C 25,44 H 0,64 Mol.-Gew. 472,01,
Gef. C 25,31 H 0,43 Mol.-Gew. 472 (MS).

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$

Ber. C 27,29 H 0,63 Mol.-Gew. 484,02,
Gef. C 27,61 H 0,90 Mol.-Gew. 484 (MS).

¹ G. SCHMID, V. BÄTZEL und G. ETZRODT, J. Organomet. Chem. **112**, 345 [1976].

² S. A. KETTLE und I. A. KHAN, Proc. Chem. Soc. **1962**, 82.

³ R. BALL, M. J. BENNET, E. H. BROOKS, W. A. G. GRAHAM, J. HOYANO und S. M. ILLINGWORTH, Chem. Commun. **1970**, 592.

⁴ S. A. FIELDHOUSE, A. J. CLELAND, B. H. FREELAND, C. D. MANN und R. J. O'BRIEN, J. Chem. Soc. (A) **1971**, 2536.

⁵ W. M. INGLE, G. PRETI, A. G. MAC DIARMID, Chem. Commun. **1973**, 497.

⁶ B. K. NICHOLSON, B. H. ROBINSON und J. SIMPSON, J. Organomet. Chem. **66**, C 3 [1974].