

Funktionalisierte Siliciumverbindungen mit ω -Tetramethyl- und ω -Pentamethylcyclopentadienylalkyl-Liganden: Molekulare Bausteine zur Darstellung von Metall-haltigen Polymeren *

P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann und H.G. Stammeler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstr., 33615 Bielefeld (Germany)

(Eingegangen den 13. Juli 1993)

Abstract

Peralkylated cyclopentadiene systems of the type $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$, which possess cyclopentadiene units connected with a functionalized silane fragment by an alkylidene spacer group, are prepared *via* two routes. As an example of the first route, the disiloxane $[\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$ (**2**) has been synthesized from the corresponding iodo compound $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$ (**1**) by reaction with $\text{Me}_5\text{C}_5\text{K}$. The trichlorosilane $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ (**4**), as an example of a compound prepared *via* the second route, has been isolated after hydrosilylation of 1-prop-2-enyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-diene (**3**) with HSiCl_3 . Both synthetic methods are also suitable for the preparation of partly alkylated cyclopentadiene systems of the type $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$. Thus the ω -iodoalkyltriethoxysilanes $\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($n = 1, 2, 3$) react with $\text{Me}_4\text{HC}_5\text{K}$ to give the corresponding ω -(tetramethylcyclopentadienyl)alkyl-triethoxysilanes **5–7**. Compounds **5–7** consist of a mixture of isomers; the ratio between isomers having an allylic or vinylic hydrogen atom at the cyclopentadiene ring depends on the spacer length. Isomeric mixtures of the 4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl-silanes of the type $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{Me})_m\text{Cl}_{3-m}$ ($m = 1, 2, 3$) (**8–10**) with an allylic hydrogen atom at the cyclopentadiene ring have been prepared by hydrosilylation of 1-but-3-enyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene. The silane fragment in the alkylated cyclopentadiene systems **2** and **4–10** can be modified further. As examples hydrolysis, alcoholysis, reductive coupling, heterogenisation and polycondensation reactions are described. Following these procedures the corresponding silanol **12** and disiloxane **13** have been prepared as well as the alkoxysilanes **14–17**, the disilane **18** and the functionalized silicagels **19** and **20**. Compounds **2**, **4–10** and **12–20** serve as a "pool" for the preparation of transition metal complexes. The dicarbonyl cobalt compound **21** has been synthesized by reaction of **8** with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Reaction of **16** with K and FeCl_2 gives the corresponding ferrocene derivative **22**. The η^4 -bound Pt(II)- and Pd(II)-complexes **23–27** have been prepared by reaction of the functionalized Si–O-compounds **2**, **13**, and **19–20** with $[\text{PtCl}_2(\text{Ethylen})_2]$ and $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, respectively.

Zusammenfassung

Peralkylierte Cyclopentadien-Systeme des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$, die über eine Alkyliden-Spacergruppe mit einer funktionalisierten Silan-Einheit verknüpft sind, sind auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert worden. Als Beispiel für den ersten Weg wird die Synthese des Disiloxans $[\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$ (**2**) beschrieben, welches ausgehend von der Iodverbindung $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$ (**1**) durch Umsetzung mit $\text{Me}_5\text{C}_5\text{K}$ dargestellt werden kann. Das Trichlorsilan $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ (**4**), als Synthesebeispiel für den zweiten Weg, ist über Hydrosilylierung von 1-Prop-2-enyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien (**3**) zugänglich. Beide Synthesewege sind auch zur Darstellung der teilweise alkylierten Cyclopentadiensysteme des Typs $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ geeignet. So führen die Umsetzungen der ω -Iodalkyl-triethoxysilane $\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($n = 1, 2, 3$) mit $\text{Me}_4\text{HC}_5\text{K}$ zu den entsprechenden ω -(Tetramethylcyclopentadienyl)alkyl-triethoxysilanen **5–7**. Verbindungen **5–7** liegen als Isomerengemische vor; das Verhältnis zwischen den Isomeren, die ein allylständiges oder ein vinylständiges Wasserstoffatom am Cyclopentadienring aufweisen, ist abhängig von der Spacerlänge. Isomerengemische der 4-(Tetramethylcyclopentadienyl)butyl-silane des Typs $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{Me})_m\text{Cl}_{3-m}$ ($m = 1, 2, 3$) (**8–10**) mit ausschließlich allylständigem Wasserstoffatom am Cyclopentadienring können durch Hydrosilylierung von 1-But-3-enyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien dargestellt werden. Die am Siliciumatom funktionalisierten Verbindungen **2** und **4–10** können weiter derivatisiert werden. An ausgewählten Beispielen wird die Hydrolyse, die Alkohololyse, die reduktive Kupplung, die Heterogenisierung und die Polykondensationsreaktion näher untersucht. So erhält man das Silanol **12** und das Disiloxan **13**, die Alkoxysilane **14–17**, das Disilan **18** und die funktionalisierten Kieselgele **19–20**.

Correspondence to: Professor Dr. P. Jutzi.

* Herrn Professor Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

Verbindungen **2**, **4–10** und **12–20** dienen als "Pool" zur Darstellung von Übergangsmetall-Derivaten. Beispielsweise wird die Dicarbonyl-Cobalt-Verbindung **21** durch Umsetzung von **8** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gebildet. Reaktion von **16** mit K und FeCl_2 liefert das Ferrocen-Derivat **22**. Die η^4 -gebundenen Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe **23–27** können durch Umsetzung der funktionalisierten Si-O-Verbindungen **2**, **13**, und **19–20** mit $[\text{PtCl}_2(\text{Ethylen})]_2$ oder $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ erhalten werden.

Key words: Silicon; Iron; Cobalt; Palladium; Platinum; Cyclopentadienyl

1. Einleitung

Siliciumverbindungen des Typs $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ mit einer nukleofugen Abgangsgruppe Y am Siliciumatom und einem zusätzlichen reaktiven Zentrum X, welches über eine Alkylden-Spacereinheit $(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$) mit dem Silanfragment verbunden ist, stellen interessante difunktionelle Moleküle dar. Das Silanfragment $\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ ($\text{Y} = \text{Hal}, \text{OR}, \text{NR}_2$) ermöglicht den Einstieg in die Silicon-, die Silicat- oder die Polysilan-Chemie. Die zweite Funktionalität X ($\text{X} = \text{Hal}, \text{CN}, \text{PR}_2, \text{NR}_2, \dots$) erlaubt interessante Derivatisierungen.

Das 3-Chlorpropyl-trimethoxysilan $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ ist ein Vertreter aus dieser Substanzklasse ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{OMe}$). Derivate dieses Silans werden industriell eingesetzt, vor allem um Verbundmaterialien herzustellen, welche organische Polymere mit anorganischen Oberflächen verknüpfen [1].

Siliciumverbindungen, die über die Funktionalität X Metall-substituiert sind, sind bereits bekannt; ihr Einsatzgebiet läßt sich unter dem Stichwort "trägerfixierte Organometallverbindungen" zusammenfassen. Hierunter fallen Anwendungen wie die Immobilisierung von Homogenkatalysatoren auf Kieselgel- oder Polysiloxan-Basis [2], das Maßschneidern von SiO_2 -Derivaten für die Redox-Katalyse [3] sowie die Erzeugung von Nanostrukturen durch Sol-Gel-Prozesse [4]. Darüberhinaus sind diese molekularen Bausteine interessante Ausgangsstoffe zur Synthese von Modellsubstanzen für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Oberflächenchemie [5]: Durch Umsetzung mit Silicon-Dendrimeren [6] sind funktionalisierte Oligo- bzw. Polysiloxane mit definierter Molmasse und Struktur erhältlich; Derivatisierung von Oligosilsesquioxanen [7] führt zu funktionalisierten SiO_2 -Derivaten, mit denen sich die Oberflächenmorphologien von SiO_2 -Trägermaterialien auf molekularer Ebene modellieren lassen.

Wir interessieren uns besonders für Cyclopentadien-funktionalisierte Siliciumverbindungen, da die Dien-Einheit des Cyclopentadien-Fragmentes oder nach Deprotonierung die Cyclopentadienyl-Einheit die Anbindung von Übergangsmetall-Komplexen äußerst vielfältiger Art ermöglicht.

3-Cyclopentadienylpropyl-trimethoxysilan ist handelsüblich; es kann in einer Zwei-Stufenreaktion aus 3-Chlorpropyl-trimethoxysilan hergestellt werden [8,9]. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten einiger Über-

gangsmetall-Komplexe von 3-Cyclopentadienylpropyl-trimethoxysilan sind bereits an einigen Beispielen untersucht worden [9,10]. Ganz allgemein besitzen ω -Cyclopentadienylalkylsilane einige unerwünschte Eigenschaften. Das Cyclopentadien-Fragment ist extrem thermolabil und auch säureempfindlich. Des weiteren sind entsprechende Übergangsmetall-Komplexe manchmal nicht sonderlich stabil; beispielsweise sind η^4 - C_5H_6 -Komplexe des zweiwertigen Platins unbekannt, während entsprechende Verbindungen des permethylierten Cyclopentadiensystems $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ (Cp^*H) in der Literatur beschrieben sind [11]. Mehrfach-methylierte Cyclopentadien-Systeme, welche über einen Spacer an ein funktionalisiertes Silan-Fragment gebunden sind, sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Wir beschreiben im folgenden Synthesen und Derivatisierungen von vier- bzw. fünffach methylierten ω -Cyclopentadienylalkyl-silanen.

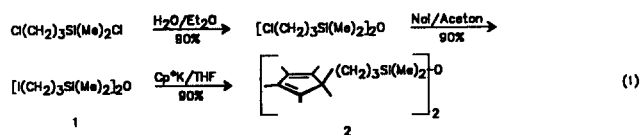
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der Titelverbindungen

Es soll zunächst zwischen zwei Zielsystemen unterschieden werden: (I) permethylierte Cyclopentadien-Verbindungen des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ zur Darstellung von Dien-Komplexen sowie (II) vierfach methylierte Cyclopentadien-Systeme des Typs $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$, welche noch ein allylständiges Wasserstoffatom am Cyclopentadienring aufweisen, zur Darstellung von η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexen.

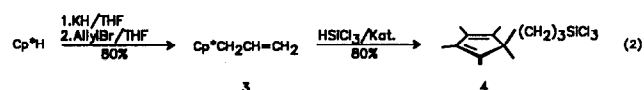
2.1.1. Silane des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$

Permethylierte Cp-Systeme des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, wie am Beispiel der Synthesen von **2** und **4** gezeigt wird. Bei der ersten Variante (A) geht man von funktionalisierten Silanen des Typs $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Cl}_{3-m}$ aus. Das pentamethylcyclopentadienylalkyl-substituierte Disiloxan **2** ist in einer Drei-Stufenreaktion aus $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ zugänglich (Gl. (1)). Der erste Schritt, die Hydrolyse, führt zum Bis(3-chlorpropyl)tetramethyl-disiloxan, welches mittels Finkelstein-Reaktion zur Iodverbindung **1** umhalogeniert



wird. Im dritten Schritt wird **1** mit Cp^*K zu **2** umgesetzt. Verbindung **2** kann als farblose Flüssigkeit in 73% Ausbeute isoliert werden. Der Hydrolyseschritt ist notwendig, da die direkte Umsetzung von $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2\text{Cl}$ mit Cp^*K zu Substitutionsreaktionen am Silan-Fragment führen würde; der zweite Schritt liefert ein Substrat mit einer besseren Abgangsgruppe an der Propyliden-Einheit.

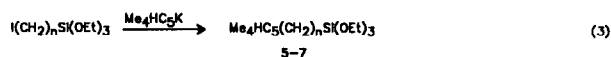
Bei der zweiten Variante (B) geht man von Cp^*H aus (Gl. (2)). Deprotonierung mit KH und anschließende Umsetzung mit Allylbromid liefert das allyl-substituierte Pentamethylcyclopentadien **3** in 80% Ausbeute. Verbindung **3** bietet sich als Substrat zur regioselektiven Hydrosilylierung an. So liefert beispielsweise die Umsetzung von **3** mit HSiCl_3 in 80% Ausbeute das Trichlorsilan **4** als luft- und feuchtigkeitsempfindlichen farblosen Feststoff.



Variante B hat den Vorteil, daß bei Bedarf funktionalisierte Halogensilane dargestellt werden können; Variante A kann nur zur Darstellung funktionalisierter Si-O-Verbindungen verwendet werden. Dafür ist Variante A bezüglich der Alkyliden-Spacerereinheit in größerem Maße variabel (funktionalisierte Silane mit $n = 1$ oder 2 sind problemlos über Variante A zugänglich, nicht aber über Variante B).

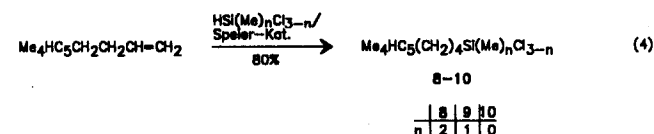
2.1.2. Silane des Typs $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$

Die unter 2.1.1. aufgeführten Substitutionsverfahren sind prinzipiell auch für die Darstellung der Silane des Typs $\text{Me}_4\text{HC}_5(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{Me})_m\text{Y}_{3-m}$ geeignet. So liefern die Umsetzungen von Silanen des Typs $\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($n = 1, 2, 3$) mit $\text{Me}_4\text{HC}_5\text{K}$ (TcPK) problemlos die entsprechenden Substitutionsprodukte **5–7**, welche als farblose Flüssigkeiten in 70–80% Ausbeute isoliert werden können (Gl. (3)). Im Gegensatz zu



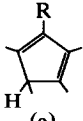
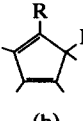
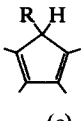
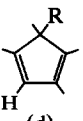
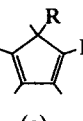
den ω -(Pentamethylcyclopentadienyl)alkyl-silanen liegen die tetramethylcyclopentadienylalkyl-substituierten Silane **5–7** als Isomergemische vor (Tabelle 1). Während bei **5** aufgrund sterischer Einflüsse des Silanfragmentes durch die kurze Spacereinheit nur die erwünschten Isomere des Typs (a)–(c) mit allylständigem Wasserstoffatom am Cp-Ring beobachtet werden, liegen in den Verbindungen **6** und **7** auch oder sogar überwiegend die unerwünschten Isomere des Typs (d) und (e) vor. Diese werden gebildet, da der sterische Einfluß des Silanfragmentes mit wachsender Spacerlänge abnimmt, so daß geminal zu einer Methyl-Gruppe am Cyclopentadienring eine Substitutionsreaktion möglich wird. Bei sterisch anspruchsvollen Fragmenten wird nur eine Reaktion geminal zu einem Wasserstoffatom am Cyclopentadiensystem beobachtet. Die erstgenannte Reaktion führt zu Isomeren mit vinylständigem, die letztere zu Isomeren mit allylständigem Wasserstoffatom am Cyclopentadienring.

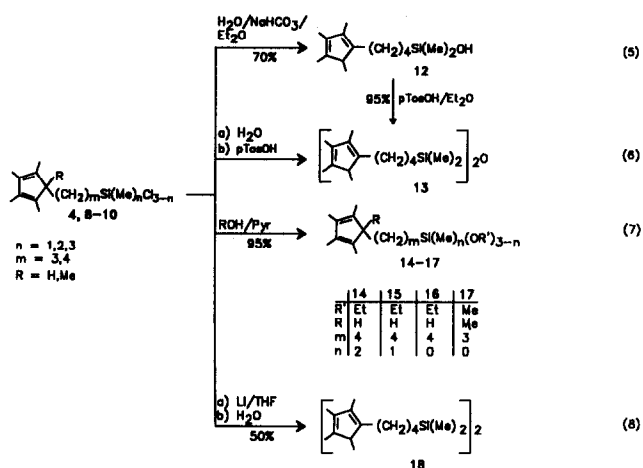
ω -(Tetramethylcyclopentadienyl)alkyl-silane mit allylständigem Wasserstoffatom und mit einer längeren Spacerkette ($n = 4$) lassen sich in sehr guten Ausbeuten aus 1-But-3-enyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien [12] durch Umsetzung mit Hydrosilanen darstellen. Die Hydrosilylierung verläuft regioselektiv und führt nahezu quantitativ zu den entsprechenden 4-(Tetramethylcyclopentadienyl)butyl-silanen **8–10**, welche in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Flüssigkeiten als statistisches Gemisch der drei möglichen Isomere anfallen (Gl. (4)).



Die entsprechenden Umsetzungen mit 1-Prop-2-enyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien **11** führen dagegen nicht zu den gewünschten Hydrosilylierungsprodukten. Verbindung **11** fällt bei der Synthese zusammen mit dem isomeren Cyclopenten-Derivat $(\text{H}_2\text{Me}_4\text{C}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ an [13], von welchem es nach

Tabelle 1
Isomerenverteilung in **5–7** in Abhängigkeit von der Spacerlänge

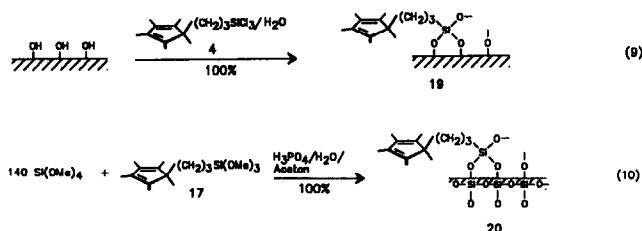
Verb.	R =					
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
5	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$					
6	$(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$					
7	$(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$					
			100%			
				50%		
					50%	
						60%



Überführung in das entsprechende Lithium-Salz abgetrennt werden kann. Anschließende Hydrolyse liefert reines 11 als farblose Flüssigkeit als Gemisch der drei möglichen Isomere in 39% Ausbeute. Eine Hydrosilylierung der Propenyl-Seitenkette von 11 ist aber nicht möglich: Durch die sauren Bedingungen der Hydrosilylierungsreaktion reagiert 11 teilweise zu dem entsprechenden Cyclopenten-Derivat $(\text{H}_2\text{Me}_4\text{C}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ zurück. Dieses kann nicht regioselektiv ein Hydridosilan addieren [14*].

2.2. Derivatisierungen am Silicium-Atom

Die alkylierten ω -Cyclopentadienylalkyl-silane 2 und 4-10 können vor einer Umsetzung zu Übergangsmetall-Komplexen am Silicium-Atom derivatisiert werden. An ausgewählten Beispielen wurde die Hydrolyse [15], die Alkohololyse [16], die reduktive Kupplung [17] sowie die Heterogenisierung an OH-Oberflächen [18] und die Polykondensation im Sol-Gel-Verfahren [19] untersucht. Die Gln. (5)-(10) zeigen die durchgeführten



Umsetzungen (der Übersichtlichkeit halber wird jeweils nur eines der möglichen Isomere angegeben).

Hydrolyse von 8 unter neutralen Bedingungen führt zur Bildung des thermostabilen Silanols 12, welches nach Destillation in 70% Ausbeute als farblose

Flüssigkeit erhalten wird. Dieses Silanol, wie auch 8 direkt, kann unter sauren Bedingungen glatt zum entsprechenden Disiloxan 13 kondensiert werden, welches praktisch quantitativ als hellgelbes Öl isoliert werden kann (Gl. (5)-(6)).

Alkohololyse von 4 bzw. 8-10 in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Pyridin führt nahezu quantitativ zu den entsprechenden Alkoxysilanen 14-17, welche nach Destillation als farblose Flüssigkeiten isoliert werden können (Gl. (7)).

Reduktion von 8 mit Li-Sand in THF führt überwiegend zur Bildung des entsprechenden Disilans 18. Verbindung 18 kann nach chromatographischer Reinigung als farbloses Öl in 50% Ausbeute isoliert werden (Gl. (8)).

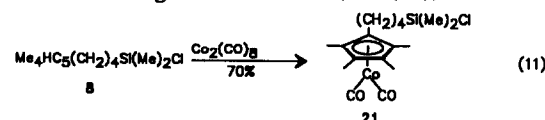
Durch Rühren einer Suspension aus 4, Hexan, H_2O und aktiviertem Kieselgel wird 4 auf einer Kieselgel-Oberfläche verankert. Die Reaktion verläuft quantitativ, da ein anschließendes mehrstündiges Extrahieren mit CH_2Cl_2 zu keiner Auswaschung führt. Das so funktionalisierte Kieselgel 19 liegt als hellrotes Pulver vor und weist einen Cp^* -Gehalt von 0.16 mmol pro Gramm Kieselgel auf (berechnet aus den Einwaagen) (Gl. (9)).

Die Copolykondensation von 17 mit $\text{Si}(\text{OMe})_4$ im Verhältnis 1:140 in Aceton unter Zusatz von H_3PO_4 führt nach Aufarbeitung zu einem Kieselgel-artigen violetten Pulver 20. Da neben dem unlöslichen 20 keine löslichen Nebenprodukte isoliert werden können, kann auch hier der Cp^* -Gehalt aus den Einwaagen berechnet werden: 20 weist einen Cp^* -Gehalt von 0.11 mmol pro Gramm Kieselgel auf (Gl. (10)).

2.3. Übergangsmetall-Komplexe

Die Verbindungen 2, 4-10 und 12-20 dienen als "Pool" zur Darstellung von Übergangsmetall-Derivaten. Für derartige Umsetzungen kann daher immer ein Ligandensystem mit den "passenden" Eigenschaften verwendet werden. Dies soll an einigen Beispielen gezeigt werden.

Das Dicarboxyl-Cobalt-Derivat 21 kann durch Umsetzung von 8 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 70% Ausbeute in Form brauner, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle dargestellt werden (Gl. (11)). Der Komplex 21



weist IR-Absorptionen von 1950 cm^{-1} und 2010 cm^{-1} für die ν_{CO} -Schwingungen auf; diese stimmen mit denen im $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ praktisch überein [20]. Eine Röntgenstrukturanalyse von 21 zeigt, daß die Bindungsverhältnisse im $\text{Me}_4\text{C}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragment weitgehend analog denen im $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ [20] sind.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

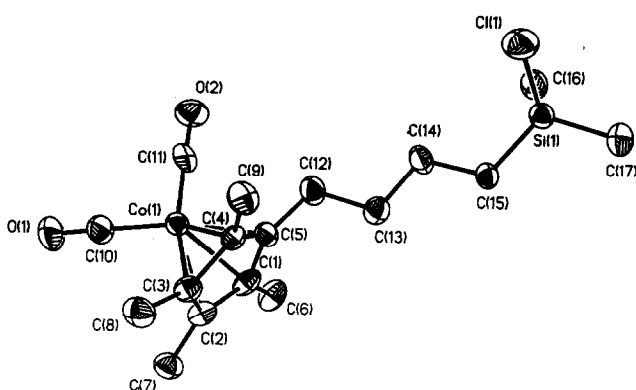
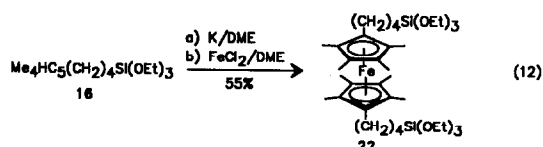


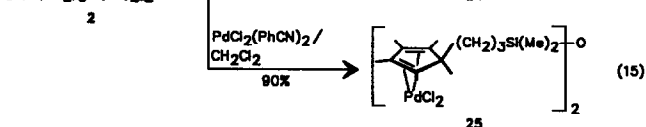
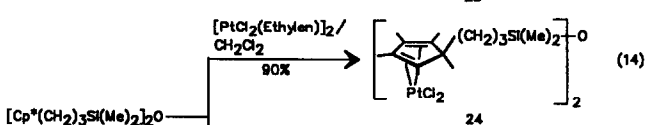
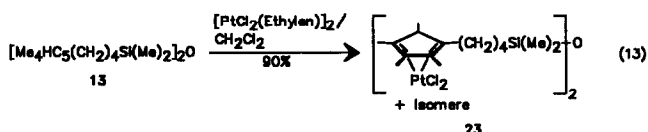
Abb. 1. Struktur von **21** [21*]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Co1–C1 2.095(7), Co1–C2 2.090(7), Co1–C3 2.085(7), Co1–C4 2.103(9) Co1–C5 2.049(10), Co1–C11 1.696(9), Co1–C10 1.742(11), C11–Co1–C10 95.2(4), C2–Co1–C3 40.7(3), C1–Co1–C4 68.2(3).

Darüberhinaus erkennt man sehr schön, wie die $(\text{CH}_2)_4$ -Spacereinheit das Metallzentrum $[\text{Me}_4\text{C}_5\text{Co}(\text{CO})_2]$ von dem Silanfragment (Me_2SiCl) trennt (Abb. 1).

Die Reaktion von **16** mit Kalium in DME führt zur Bildung des Kalium-Salzes von **16**, welches mit FeCl_2 zum Ferrocen-Derivat **22** abreagiert. Der Komplex **22** kann nach chromatographischer Abtrennung von nicht umgesetztem Edukt als oranges Öl in 55%. Ausbeute (bzgl. des umgesetzten Liganden) erhalten werden (Gl. (12)).

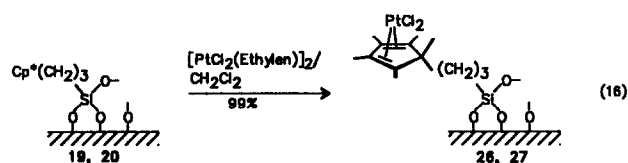


Die Umsetzungen von **2** und **13** mit $[\text{PtCl}_2(\text{Ethylen})]_2$ führen zur Bildung der entsprechenden η^4 - PtCl_2 -Komplexe **23** und **24**. Die Verbindungen **23** und **24** können mittels Fällung aus einer CH_2Cl_2 -Lösung durch Zugabe von Et_2O nahezu quantitativ als gelbe Feststoffe erhalten werden. Analog hierzu liefert die Reaktion von **2** mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ den entsprechenden η^4 - PdCl_2 -Komplex **25** als orangen Feststoff. (Gln. (13)–(15)).



Das η^4 -gebundene MCl_2 -Fragment kann prinzipiell *endo*- oder *exo*-ständig zur allylständigen Methylgruppe vorliegen. Beim η^4 -Pt-Komplex $\text{Cl}_2\text{PtCp}^*\text{CH}_2\text{CH}_3$ [11] wird aufgrund eines starken Tieffeld-Shifts der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz der allylständigen Methylgruppe am Cyclopentadienring im Vergleich zum freien Liganden $\text{Cp}^*\text{CH}_2\text{CH}_3$ angenommen, daß es sich ausschließlich um das Isomer mit *endo*-ständiger Methylgruppe und *exo*-ständiger Ethylgruppe handelt. Für Verbindungen **24** und **25** kann analog das Vorliegen einer *endo*-ständigen Methylgruppe vermutet werden, da die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz der allylständigen Methylgruppe mit $\delta = 1.70$ bzw. $\delta = 1.96$ gegenüber $\delta = 0.82$ im Edukt **2** stark tieffeldverschoben ist. Die-thermodynamisch ungünstigeren Isomere mit *exo*-ständiger Methylgruppe und *endo*-ständigem Alkylsiloxan-Rest werden nicht beobachtet.

Umsetzungen der funktionalisierten Kieselgele **19** und **20** mit $[\text{PtCl}_2(\text{Ethylen})]_2$ in CH_2Cl_2 führen glatt zur Bildung der Pt-funktionalisierten Kieselgele **26** und **27**. Das PtCl_2 -Fragment läßt sich durch mehrstündiges Extrahieren mit CH_2Cl_2 nicht entfernen. Ein Blindversuch, bei dem versucht wird, das PtCl_2 -Fragment auf nicht funktionalisiertem Kieselgel zu verankern (durch Rühren einer Suspension aus $[\text{PtCl}_2(\text{Ethylen})]_2$, CH_2Cl_2 und aktiviertem Kieselgel), führt zu keiner Umsetzung. Man kann daher annehmen, daß das PtCl_2 -Fragment analog den molekularen Verbindungen η^4 an das Cp^* -Fragment gebunden ist. Die so funktionalisierten Kieselgele weisen einen Pt-Gehalt von 0.12 mmol (**26**) bzw. von 0.07 mmol (**27**) pro Gramm Kieselgel auf (berechnet aus den Einwaagen) (Gl. (16)).



Über Anwendungen dieser und anderer Metall-funktionalisierter Silane sowie ihrer Derivate werden wir an anderer Stelle berichten.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Schmelzpunkte: Büchi 510. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 300 (59.6 MHz), ext. TMS. Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission); es sind nur die charakteristischen Fragmente angegeben. IR-Spektren: Perkin-

Elmer-598-IR-Spektrometer. CHN-Analysen: Perkin-Elmer-240-Elementaranalysator des Mikroanalytischen Labors der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld. Cl-Bestimmung nach Schöniger. Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Bis(3-chlorpropyl)tetramethyldisiloxan [22], Isomerengemisch aus $\text{Me}_4\text{HC}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und $(\text{Me}_4\text{H}_2\text{C}_5)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ [13], Bis(dichlor-ethylen-platin) [23], Bis(benzonitril)palladiumdichlorid [24]. Alle anderen verwendeten Chemikalien waren entweder kommerziell erhältlich oder standen im Arbeitskreis zur Verfügung.

3.1. Bis(3-iodpropyl)tetramethyldisiloxan (1)

33.0 g (220 mmol) NaI werden in 200 ml Aceton gelöst. Nach Zutropfen von 28.7 g (100 mmol) Bis(3-chlorpropyl)tetramethyldisiloxan wird 48 h unter Ausschluß von Licht unter Rückfluß erhitzt. Das Aceton wird *i. Vak.* entfernt und der Rückstand mit 200 ml Et_2O extrahiert. Nach Entfernen des Diethylethers *i. Vak.* wird der Rückstand destilliert. Man erhält 42.3 g **1** (90%) als gelbe Flüssigkeit; Sdp._{0.01} 92–94°C. ¹H-NMR (CDCl_3): δ 0.04 (s, 3H, CH_3Si); 0.59 (m, 2H, CH_2Si); 1.80 (m, 2H, CH_2); 3.16 (t, ³ $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_2I). ¹³C-NMR (CDCl_3): δ 0.3 (CH_3Si); 11.1 (CH_2I); 20.1 (CH_2Si); 28.1 (CH_2). ²⁹Si-NMR (CDCl_3): δ 6.9.

Anal. Gef.: C, 25.70; H, 5.11; $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{OSi}_2$ (470.3) ber.: C, 25.54; H, 5.14%.

3.2. Bis[3-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)propyl]tetramethyldisiloxan (2)

Zu 6.10 g (35.0 mmol) Cp^*K (hergestellt aus Cp^*H und KH in THF) in 150 ml THF werden 7.50 g (15.9 mmol) **1** getropft. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt und der Rückstand mit 200 ml Hexan extrahiert. Einengen und Kristallisation bei –80°C liefert 6.97 g **2** (90%) in Form farbloser Kristalle; Schmp. 59°C.

¹H-NMR (CDCl_3): δ –0.11 (s, 6H, CH_3Si); 0.29 (m, 2H, CH_2Si); 0.55 (m, 2H, CH_2); 0.82 (s, 3H, allyl. CH_3 v. Cp^*); 1.36 (m, 2H, CH_2Cp^*); 1.63, 1.72 (2s, 12H, vinyl. CH_3 v. Cp^*). ¹³C-NMR (CDCl_3): δ 0.3 (CH_3Si); 9.7, 10.9 (vinyl. CH_3 v. Cp^*); 17.3 (CH_2Si); 18.9 (CH_2); 22.2 (allyl. CH_3 v. Cp^*); 39.4 (CH_2Cp^*); 56.0 (C–); 133.4, 140.1 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl_3): δ 6.9. MS [m/e (rel.Int. %)]: M^+ 486 (45); $\text{M}^+ - \text{Cp}^*\text{H}$ 350 (17); $\text{M}^+ - \text{Cp}^*(\text{CH}_2)_3$ 309 (29); $\text{Cp}^*(\text{CH}_2)^+$ 149 (65); Cp^*H^+ 136 (100); $\text{HSi}(\text{Me})_2\text{OSi}(\text{Me})_2^+$ 133 (72).

Anal. Gef.: C, 74.01; H, 11.29. $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{OSi}_2$ (486.9) ber.: C, 74.00; H, 11.18%.

3.3. 1-(Prop-2-enyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien (3)

Zu 12.2 g (70.0 mmol) Cp^*K (hergestellt aus Cp^*H und KH in THF) in 250 ml THF werden 9.32 g (77.0

mmol) Allylbromid getropft. Man rührt 2 d bei RT und entfernt das THF im Wasserstrahlvakuum. Nach Extraktion des Rückstandes mit Hexan wird das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält 9.87 g **3** (80%) als hellgelbe Flüssigkeit; Sdp.₁₀ 65°C. ¹H-NMR (CDCl_3): δ 0.89, 1.70, 1.76 (3s, 15H, CH_3 v. Cp^*); 2.16 (m, 2H, CH_2); 4.71 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$); 4.82–5.02 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$). ¹³C-NMR (CDCl_3): δ 9.7, 10.9, 21.4 (CH_3 v. Cp^*); 39.3 (CH_2); 55.5 (C–); 114.4 ($\text{CH}=\text{}$); 133.9, 139.8 (C=); 135.4 ($\text{CH}_2=\text{}$). MS [m/e (rel.Int. %)]: M^+ 176 (66); $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 161 (30); Cp^{*+} 135 (100).

Anal. Gef.: C, 88.46; H, 11.22. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ (176.3) ber.: C, 88.57; H, 11.43%.

3.4. 3-(1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)propyl-trichlorsilan (4)

9.00 g (51.0 mmol) **3**, 8.12 g (60.0 mmol) Trichlorsilan und 0.05 ml einer 0.1 N-Lösung von H_2PtCl_6 in 2-Propanol werden 48 h auf 55°C erwärmt. Nach Entfernung des überschüssigen Silans *i. Vak.* wird der Rückstand aus Hexan kristallisiert. Man erhält **4** als farblosen, stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. Ausbeute: 12.7 g (80%); Schmp.: 60°C. ¹H-NMR (CDCl_3): δ 0.85, 1.65, 1.75 (3s, 15H, CH_3 v. Cp^*); 0.87 (m, 2H, CH_2Si); 1.25 (m, 2H, CH_2); 1.48 (m, 2H, CH_2Cp^*). ¹³C-NMR (CDCl_3): δ 9.7, 10.9, 22.1 (CH_3 v. Cp^*); 16.8, 24.7, 37.3 (CH_2); 55.8 (C–); 134.2, 139.5 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl_3): δ 12.9. MS [m/e (rel.Int. %)]: M^+ 310 (65); Cp^*CH_2^+ 149 (100); Cp^*H^+ 136 (60).

Anal. Gef.: C, 50.34; H, 6.79; Cl, 33.8. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{Si}$ (311.8) ber.: C, 50.08; H, 6.79; Cl, 34.12%.

3.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift: ω -(Tetramethylcyclopentadienyl)alkyl-triethoxysilane (5–7)

Zu einer Lösung von 0.10 mol Alkoxy(iodalkyl)silan in 200 ml THF werden bei 20°C 400 ml einer 0.25 molaren Lösung von $\text{Me}_4\text{HC}_5\text{K}$ in THF getropft und 48 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in Petrolether aufgenommen. Nach Filtration wird die organische Phase mit einem Phosphatpuffer pH 7.0 (0.10 mol $\text{KH}_2\text{PO}_4/0.10$ mol Na_2HPO_4 in 500 ml H_2O) neutralisiert. Man extrahiert die wäßrige Phase mit Et_2O und trocknet die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 . Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvakuum abkondensiert und der Rückstand *i. Vak.* fraktioniert destilliert. Man erhält **5–7** als farblose bis gelbe Flüssigkeiten in 70–80%. Ausbeute.

3.5.1. [(Tetramethylcyclopentadienyl)methyl]triethoxysilan (5)

Sdp._{0.05} 65–68°C. ¹H-NMR (CDCl_3): δ 0.96, 0.97 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, allyl. CH_3 v. Cp^*); 1.17 (m, 9H, CH_3);

1.64–1.93 (m, 11H, TcpcH₂, vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.41–2.68 (m, 1H, H); 3.76 (m, 6H, CH₂O). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 10.4, 10.6 (TcpcH₂); 11.1, 11.3, 11.6, 11.9, 14.0, 14.2 (CH₃ v. Tcpc); 18.1 (CH₃); 50.8, 51.3 (CH–); 58.4 (CH₂); 133.0, 133.1, 134.1, 136.0, 136.6, 137.2, 137.6 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ –50.7, –50.4. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 298 (29); M⁺–EtOH 280 (2) (EtO)₃Si⁺ 163 (100); TcpcCH₂⁺ 135 (85).
Anal. Gef.: C, 64.45; H, 10.23. C₁₆H₃₀O₃Si (298.5) ber.: C, 64.38; H, 10.13%.

3.5.2. [2-(Tetramethylcyclopentadienyl)ethyl]triethoxysilan (6)

Sdp_{0.06} 74–77°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.86–1.02 (m, 3H, allyl. CH₃ v. Tcpc); 1.19 (m, 2H, CH₂); 1.20 (m, 9H, CH₃); 1.42 (m, 2H, TcpcH₂); 1.50–1.70 (m, 9H, vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.15 (m, 1H (50%), allyl. H); 3.75 (m, 6H, CH₂O); 5.62–5.78 (m, 1H (50%), vinyl. H v. Tcpc). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 2.3, 3.3, 4.4, 4.6 (CH₂); 9.4, 10.4, 10.9, 11.5, 12.1, 12.9, 14.6, 20.9, 21.5 (CH₃ v. Tcpc); 18.2 (CH₃); 27.6, 28.7, 31.7, 34.5 (TcpcH₂); 51.0, 57.0 (CH–); 55.3, 57.6 (C–); 58.1 (CH₂O); 129.6, 135.1 (CH=); 132.3, 133.3, 134.4, 136.1, 137.8, 139.8, 144.5, 148.8 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ –43.6, –43.2. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 312 (14); M⁺–EtOH 297 (5); (EtO)₃Si⁺ 163 (100); TcpcCH₂⁺ 135 (85).
Anal. Gef.: C, 65.21; H, 10.19. C₁₇H₃₂O₃Si (312.5) ber.: C, 65.33; H, 10.32%.

3.5.3. [3-(Tetramethylcyclopentadienyl)propyl]triethoxysilan (7)

Sdp_{0.02} 89°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.49, (m, 2H, CH₂Si); 0.60–0.81 (m, 2H, CH₂); 0.84–0.97 (m, 3H, allyl. CH₃ v. Tcpc); 1.15 (m, 9H, CH₃); 1.41 (m, 2H, TcpcH₂); 1.59–1.79 (m, 9H, vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.25 (m, 1H (40%), allyl. H); 3.73 (m, 6H, CH₂O); 5.70 (m, 1H (60%), vinyl. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.5, 11.5, 12.3, 12.5, 13.8, 14.0, 21.1, 22.1 (CH₃ v. Tcpc); 10.1, 10.5 (CH₂Si); 16.8, 18.0 (CH₂); 18.1 (CH₃); 27.6, 28.7, 38.6, 39.9 (TcpcH₂); 49.3, 51.4 (CH–); 54.5, 56.8 (C–); 58.1 (CH₂O); 128.9, 135.8 (CH=); 131.5, 132.6, 133.9, 135.2, 138.0, 140.6, 144.1, 148.1 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ –44.4, –44.3. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 326 (9); M⁺–EtOH 252 (3); (EtO)₃Si⁺ 163 (100); TcpcCH₂⁺ 135 (47).
Anal. Gef.: C, 66.20; H, 10.40. C₁₈H₃₄O₃Si (326.6) ber.: C, 66.21; H, 10.50%.

3.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Chlor-methyl-[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]-silane (8–10)

17.6 g (100 mmol) 1-But-3-enyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien, 120 mmol Silan (Cl_{3–n}(Me)_nSiH) und 0.1 ml einer 0.1 N-Lösung von H₂PtCl₆ in 2-Propanol werden 24 h auf 50–60°C erwärmt. Nach Zugabe von

Magnesiumspänen wird das überschüssige Silan *i. Vak.* entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält die Hydrosilylierungsprodukte **8–10** in 90%. Ausbeute (jeweils Gemische aus drei Isomeren).

3.6.1. Chlor-dimethyl-[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]silan (8)

Sdp_{0.04} 80°C. ¹H-NMR (C₆D₆) δ 0.18, 0.20, 0.21 (3s, 6H, CH₃Si); 0.52–0.71 (m, 2H, CH₂Si); 0.99, 1.01 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 5.8 Hz, allyl. CH₃ v. Tcpc); 1.20–1.45 (m, 4H, CH₂), 1.60, 2.20 (2m, 2H, CH₂Tcpc); 1.71–1.83 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.30–2.65 (m, 1H, CH). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 1.6 (CH₃Si); 11.2, 11.3, 11.4, 11.8, 11.9, 12.0, 14.4, 14.5 (CH₃ v. Tcpc); 19.0, 19.1, 23.3, 23.8, 25.8, 26.2, 27.1, 27.6, 33.5, 34.2 (CH₂); 49.7, 51.8, 56.4 (CH); 133.8, 134.3, 134.7, 135.2, 135.7, 137.8, 138.1, 138.2, 138.9, 142.2 (C=). ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ 31.2. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 270 (15); TcpcCH₂CH₂⁺ 149 (10); TcpcCH₂⁺ 135 (100).
Anal. Gef.: C, 66.66; H, 9.73; Cl, 13.8. C₁₅H₂₇ClSi (270.9) ber.: C, 66.50; H, 10.05; Cl, 13.09%.

3.6.2. Dichlor-methyl-[4-tetramethylcyclopentadienyl]butyl]silan (9)

Sdp_{0.06} 89°C. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.71, 0.74, 0.75 (3s, 3H, CH₃Si); 0.85–1.10 (m, 2H, CH₂Si); 0.97, 0.98 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 7.7 Hz, allyl. CH₃ v. Tcpc); 1.31–1.54 (m, 4H, CH₂); 1.65, 2.20 (2m, 2H, CH₂Tcpc); 1.70–1.80 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.27–2.62 (m, 1H, CH–). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 5.2 (CH₃Si); 11.0, 11.2, 11.6, 11.7, 11.8, 14.1, 14.2 (CH₃ v. Tcpc); 21.6, 21.7, 22.4, 22.5, 22.9, 25.3, 25.8, 26.2, 27.2, 32.5, 33.3 (CH₂); 49.4, 51.5, 55.9 (CH–); 133.4, 134.0, 134.6, 135.1, 135.6, 138.1, 138.4, 138.5, 141.9 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ 32.9. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 290 (36); TcpcCH₂CH₂⁺ 149 (22); TcpcCH₂⁺ 135 (100).
Anal. Gef.: C, 58.87; H, 8.08; Cl, 24.0. C₁₄H₂₄Cl₂Si (291.3) ber.: C, 57.77; H, 8.30; Cl, 24.34%.

3.6.3. [4-(Tetramethylcyclopentadienyl)butyl]-trichlor-silan (10)

Sdp_{0.03} 84°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.72–0.95 (m, 2H, CH₂Si); 0.96, 0.98 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 7.6 Hz, allyl. CH₃ v. Tcpc); 1.16–1.50 (m, 4H, CH₂); 1.70, 2.10 (2m, 2H, CH₂Tcpc); 1.65–1.80 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcpc); 2.15–2.55 (m, 1H, CH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 11.2, 11.3, 11.8, 11.9, 12.0, 14.3, 14.4 (CH₃ v. Tcpc); 22.3, 22.4, 22.9, 23.3, 24.1, 25.4, 25.9, 27.2, 30.9, 32.0, 32.7 (CH₂); 49.6, 51.8, 56.1 (CH–); 133.6, 134.3, 135.0, 135.1, 135.9, 138.0, 138.3, 138.4, 138.5, 141.5 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 13.3. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 310 (8); TcpcCH₂CH₂⁺ 149 (9); TcpcCH₂⁺ 135 (100).

Anal. Gef.: C, 50.51; H, 6.94; Cl, 34.2. $C_{13}H_{21}Cl_3Si$ (311.8) ber.: C, 50.09; H, 6.79; Cl, 34.12%.

3.7. 1-(Prop-2-enyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (11)

24.5 g (153 mmol) eines Isomerengemisches aus $Me_4HC_5CH_2CH=CH_2$ und $Me_4H_2C_5=CH-CH=CH_2$ werden in 450 ml Et_2O gelöst und tropfenweise mit 96.5 ml einer 1.59 M-Lösung (155 mmol) n-BuLi in Hexan versetzt. Nach Rühren über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 50 ml Et_2O gewaschen und anschließend durch Zugabe von 200 ml eines Petrolether/ H_2O -Gemisches (5:1) hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. Vak.* wird der Rückstand destilliert. Man erhält 9.64 g (39%) **11** als farblose Flüssigkeit (Gemisch aus drei Isomeren); Sdp.₄ 51°C. 1H -NMR (C_6D_6): δ 0.96, 0.98 (2d, 3H (80%), $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, allyl. CH_3 v. Tcp); 1.70–1.80 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH_3 v. Tcp); 2.32–3.12 (m, 3H, CH_2 -, CH -); 4.82–5.90 (m, 3H, $CH=CH_2$). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 11.2, 11.7, 12.0, 14.1, 14.4 (CH_3); 30.3, 31.4, 32.5 (CH_2 -); 50.2, 51.9, 55.9 (CH -); 114.3, 114.5, 115.3 (CH_2 =); 135.6, 137.1, 138.1 (CH =); 134.1, 134.3, 135.1, 135.9, 136.0, 136.3, 138.6, 139.4 (C =). MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M^+ 162 (100); $M^+ - CH_3$ 147 (70); Tcp^+ 121 (75).

Anal. Gef.: C, 87.53; H, 10.47. $C_{12}H_{18}$ (162.3) ber.: C, 88.19; H, 11.18%.

3.8. Dimethyl-[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]silanol (12) und Bis[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]tetramethyldisiloxan (13)

5.00 g (18.5 mmol) **8** werden in 50 ml Et_2O gelöst und langsam zu einer Mischung aus 6.60 g (79.0 mmol) $NaHCO_3$, 5.00 g (280 mmol) H_2O und 50 ml Et_2O getropft. Man rührt 2 h bei 20°C. Die organische Phase wird abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. Man erhält 3.27 g **12** (70%) als farblose Flüssigkeit (Gemisch dreier Isomere); Sdp._{0.01} 83°C.

Zur Darstellung von **13** wird obiger Rückstand mit einer Spatelspitze *p*-TosOH versetzt und bei 20°C und 10^{-3} mbar 2 h gerührt. Man versetzt mit 40 ml Et_2O , 20 ml H_2O , einer Spatelspitze Na_2CO_3 und rührt 1 h. Die organische Phase wird abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 4.28 g **13** (95%) als hellgelbes Öl (Gemisch aus drei Isomeren).

3.8.1. [4-(Tetramethylcyclopentadienyl)butyl]dimethylsilanol (12)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ 0.08, 0.10, 0.11 (3s, 6H, CH_3Si); 0.48–0.62 (m, 2H, CH_2Si); 0.96, 0.98 (2d, 3H (80%),

$^3J_{HH} = 7.6$ Hz, allyl. CH_3 v. Tcp); 1.29–1.48 (m, 4H, CH_2); 1.60, 2.10 (2m, 2H, CH_2 Tcp); 1.70–1.80 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH_3 v. Tcp); 2.22–2.62 (m, 1H, CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ -0.2 (CH_3Si); 11.0, 11.6, 11.8, 14.0, 14.2 (CH_3 v. Tcp); 17.8, 23.2, 23.3, 23.6, 25.6, 27.3, 27.5, 33.5, 34.3 (CH_2); 49.5, 51.5, 56.2 (CH -); 133.7, 134.1, 134.3, 135.4, 135.5, 138.0, 138.2, 142.7 (C =). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$) δ 18.0 MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M^+ 252 (35); $TcpCH_2CH_2^+$ 149 (12); $TcpCH_2^+$ 135 (100); Me_2SiOH^+ 75 (45).

Anal. Gef.: C, 71.42; H, 10.77. $C_{15}H_{28}OSi$ (252.5) ber.: C, 71.36; H, 10.77 %.

3.8.2. Bis[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]tetramethyldisiloxan (13)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ -0.02, 0.00, 0.02 (3s, 6H, CH_3Si); 0.39–0.52 (m, 2H, CH_2Si); 0.96, 0.98 (2d, 3H (80%), $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, allyl. CH_3 v. Tcp); 1.20–1.40 (m, 4H, CH_2); 1.60, 2.15 (2m, 2H, CH_2 Tcp); 1.70–1.80 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH_3 v. Tcp); 2.23–2.62 (m, 1H CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 0.4 (CH_3Si); 11.0, 11.1, 11.6, 11.9, 14.1, 14.3 (CH_3 v. Tcp); 18.3, 18.4, 23.3, 23.4, 23.8, 25.6, 26.0, 27.3, 27.6, 33.6, 34.4 (CH_2); 49.4, 51.4, 56.2 (CH -); 133.7, 134.0, 134.1, 135.3, 135.5, 137.9, 138.1, 138.8, 142.8 (C =). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$) δ 7.4. MS [*m/e* (rel.Int.%)]: M^+ 486 (50); $TcpCH_2CH_2^+$ 149 (15); $TcpCH_2^+$ 135 (100).

Anal. Gef.: C, 73.69; H, 10.50. $C_{30}H_{54}OSi$ (486.9) ber.: C, 74.00; H, 11.18%.

3.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ethoxy-methyl[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]silane (14–16)

100 mmol **8–10** in 150 ml Hexan werden mit einem Äquivalent (bzgl. Cl) Pyridin versetzt. Nach Zutropfen von 1.5 Äquivalenten (bzgl. Cl) EtOH wird 1 h bei 20°C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält die farblosen Ethanolysprodukte **14–16** in 95%. Ausbeute (jeweils Gemische aus drei Isomeren).

3.9.1. Dimethyl-ethoxy[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]silan (14)

Sdp._{0.006} 58°C. 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 0.04, 0.07, 0.08 (3s, 6H, CH_3Si); 0.60 (m, 2H, CH_2Si); 0.97, 0.98 (2d, 3H (80%) + 12H (20%), $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, allyl. CH_3 v. Tcp); 1.14 (m, 3H, CH_3); 1.25–1.40 (m, 4H, CH_2); 1.60, 2.15 (2m, 2H, CH_2 Tcp); 2.25–2.60 (m, 1H, CH); 3.65 (q, 2H, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, CH_2O). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ -2.0 (CH_3Si); 11.0, 11.1, 11.6, 11.8, 14.0, 14.2 (CH_3 v. Tcp); 16.4, 23.3, 23.4, 23.7, 25.6, 27.4, 27.5, 33.6, 34.3 (CH_2); 18.6 (CH_3); 49.5, 51.5, 56.3 (CH -); 58.2 (CH_2O); 133.7, 134.1, 134.2, 135.4, 135.5, 138.0, 138.2, 138.8, 142.7 (C =). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$) δ 17.3.

MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 280 (35); M⁺-EtOH 234 (17); TcpCH₂CH₂⁺ 149 (15); TcpCH₂⁺ 135 (100); Si(Me)₂(OEt) 103 (83).

Anal. Gef.: C, 72.74; H, 11.61. C₁₇H₃₂O₃Si (280.5) ber.: C, 72.79; H, 11.50%.

3.9.2. Diethoxy-methyl[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]silan (15)

Sdp_{0.02} 90°C. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.05, 0.08, 0.09 (3s, 3H, CH₃Si); 0.50–0.65 (m, 2H, CH₂Si); 0.96, 0.97 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 7.6 Hz, allyl. CH₃ v. Tcp); 1.20 (m, 6H, CH₃); 1.30–1.40 (m, 4H, CH₂); 1.60, 2.15 (2m, 2H, CH₂Tcp); 1.75–1.85 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcp); 2.21–2.62 (m, 1H, CH); 3.66 (q, 4H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₂O). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ -4.9 (CH₃Si); 11.0, 11.6, 11.8, 14.0, 14.2 (CH₃ v. Tcp); 13.8, 22.9, 23.3, 25.5, 25.9, 27.0, 27.4, 33.4, 34.2 (CH₂); 18.4 (CH₃); 49.3, 51.4, 56.1 (CH-); 58.0 (CH₂O); 133.7, 134.0, 134.2, 135.3, 135.4, 137.9, 138.1, 138.7, 142.6 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ -4.2. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 310 (38); M⁺-EtOH 264 (17); TcpCH₂CH₂⁺ 149 (12); TcpCH₂⁺ 135 (100); Si(Me)(OEt)₂⁺ 133 (65). Anal. Gef.: C, 69.30; H, 10.44. C₁₈H₃₄O₂Si (310.6) ber.: C, 69.17; H, 11.04%.

3.9.3. [4-(Tetramethylcyclopentadienyl)butyl]triethoxysilan (16)

Sdp_{0.01} 90°C. ¹H-NMR (C₆D₆) δ 0.60–0.78 (m, 2H, CH₂Si); 0.96–0.98 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 7.6 Hz, allyl. CH₃ v. Tcp); 1.10–1.20 (m, 9H, CH₃); 1.45–1.62 (m, 4H, CH₂); 1.70–1.82 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcp); 2.18–2.62 (m, 1H, CH); 3.70–3.84 (m, 6H, CH₂O). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 11.3, 11.8, 12.0, 14.3, 14.4 (CH₃ v. Tcp); 11.0, 11.1, 23.4, 24.0, 24.5, 26.0, 26.4, 27.3, 27.9, 33.7, 34.4 (CH₂); 49.7, 51.8, 56.5 (CH-); 58.4 (CH₂O); 134.0, 134.3, 134.6, 135.4, 137.8, 138.0, 139.2, 142.6 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ -45.4. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 340 (52); M⁺-EtOH 294 (12); Si(OEt)₃⁺ 163 (32); TcpCH₂CH₂⁺ 149 (10); TcpCH₂⁺ 135 (100). Anal. Gef.: C, 67.00; H, 10.21. C₁₉H₃₆O₃Si (340.6) ber.: C, 67.01; H, 10.65%.

3.10. [3-(1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dienyl)propyl]trimethoxysilan (17)

5.62 g (18.0 mmol) **4** in 60 ml Hexan werden mit 4.30 g (54.4 mmol) Pyridin versetzt. Nach Zutropfen von 2.35 g (73.3 mmol) MeOH wird 0.5 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält 5.10 g (95%) **17** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit; Sdp_{0.02} 64°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.48 (m, 2H, CH₂Si); 0.69 (m, 2H, CH₂); 0.82, 1.63, 1.71 (3s, 15H, CH₃ v. Cp^{*}); 1.40 (m, 2H, CH₂Cp^{*}). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.3, 16.6, 38.8 (CH₂); 9.6, 10.9, 22.2 (CH₃ v. Cp^{*}); 55.9 (C-); 133.5, 140.0 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ -41.1. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 298 (40); Cp^{*}CH₂ 149 (100); Cp^{*}H⁺ 136 (85); Si(OMe)₃⁺ 121 (42).

Anal. Gef.: C, 64.42; H, 10.30. C₁₆H₃₀O₃Si (298.5) ber.: C, 64.38; H, 10.13%.

3.11. Bis[4-(tetramethylcyclopentadienyl)butyl]tetramethyldisilan (18)

Zu 0.30 g (43.2 mmol) Li-Sand in 20 ml THF werden 2.71 g (10.0 mmol) **8** getropft. Man rührt 2 d bei RT, versetzt dann mit 10 ml H₂O und extrahiert mit 100 ml Et₂O. Nach Trocknung über MgSO₄ und Entfernung der Lösungsmittel *i.Vak.* verbleiben 2.35 g (99%) **12** als farbloses Öl (Rohprodukt). Eine Reinigung mittels Flashchromatographie (Laufmittel CH₂Cl₂) liefert 1.2 g (50%) reines **18** (Gemisch aus drei Isomeren).

¹H-NMR (CDCl₃): δ -0.01 (m, 6H, CH₃Si); 0.37–0.58 (m, 2H, CH₂Si); 0.97, 0.98 (2d, 3H (80%), ³J_{HH} = 7.7 Hz, allyl. CH₃ v. Tcp); 1.12–1.38 (m, 4H, CH₂CH₂); 1.55, 2.17 (2m, 2H, CH₂-Tcp); 1.78 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcp); 2.21–2.60 (m, 1H, CH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ -3.8 (CH₃Si); 11.1, 11.6, 11.9, 14.1, 14.3 (CH₃ v. Tcp); 15.2, 24.6, 24.8, 25.1, 25.6, 26.0, 27.5, 33.9, 34.7 (CH₂); 49.4, 51.4, 56.2 (CH); 133.7, 134.0, 134.1, 135.3, 137.9, 138.1, 138.8, 142.7 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ -17.8. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 470 (8); M⁺/2 235 (100); TcpCH₂⁺ 135 (50); Me₂SiH⁺ 59 (70).

Anal. Gef.: C, 76.41; H, 11.97. C₃₀H₅₄Si₂ (470.9) ber.: C, 76.51; H, 11.56%.

3.12. Cp^{*}-funktionalisierte Kieselgele (19 und 20)

3.12.1. Immobilisierung auf aktiviertem Kieselgel

4.95 g Kieselgel (100 mesh) werden 3 h auf 350°C erhitzt. Nach Abkühlung auf RT werden 50 ml Hexan und 0.25 g (0.80 mmol) **4** zugesetzt. Man versetzt mit 1.05 ml H₂O und rührt 2 h bei RT. Nach Filtration wird das Kieselgel 5 h mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Hexan- und die CH₂Cl₂-Phase werden vereinigt und zur Trockene eingeeengt. Es verbleibt kein Rückstand. Das funktionalisierte Kieselgel wird 15h bei 10⁻³ mbar und RT getrocknet. Man erhält 5.16 g Cp^{*}-funktionalisiertes Kieselgel **19** mit einem Cp^{*}-Gehalt von ungefähr 0.16 mmol g⁻¹.

3.12.2. Immobilisierung durch Sol-Gel-Reaktion

10 ml 2.5 N H₃PO₄ werden zu einer Lösung aus 11.3 g (74.2 mmol) Si(OMe)₄, 0.15 g (0.50 mmol) **17** und 50 ml Aceton getropft und 3 h bei RT gerührt. Die

Lösung wird über 2 d bei RT eingeengt. Der violette, glasartige Rückstand wird pulverisiert, in 100 ml H₂O suspendiert und 3 h gerührt. Nach Filtration wird das funktionalisierte Kieselgel mit H₂O neutral gewaschen und mit Aceton 5 h extrahiert.

Die Aceton-Phase wird zur Trockene eingeengt. Es verbleibt kein Rückstand. Das Cp*-funktionalisierte Kieselgel wird 15 h bei 10⁻³ mbar und RT getrocknet. Man erhält 4.60 g Cp*-funktionalisiertes Kieselgel **20** mit einem Cp*-Gehalt von ungefähr 0.11 mmol g⁻¹.

3.13. Dicarboxyl{η⁵-1-[4-(chlor-dimethylsilyl)butyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl}-cobalt (**21**)

1.30 g (3.80 mmol) Dicobaltoctacarbonyl, 2.11 g (7.75 mmol) **8**, 0.62 g (7.49 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 25 ml CH₂Cl₂ werden 7 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt zur Trockene ein und versetzt mit 40 ml Hexan. Nach Filtration über Florisil und Einengen der braunen Lösung wird bei -80°C kristallisiert. Man erhält 2.08 g **21** (70%) in Form brauner, extrem luftempfindlicher Kristalle; Schmp. 48°C.

¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.20 (s, 6H, CH₃Si); 0.58 (m, 2H, CH₂Si); 1.31 (m, 4H, CH₂); 1.62, 1.66 (2s, 12H, CH₃ v. C₅Me₄); 2.12 (m, 2H, CH₂C₅Me₄). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 1.6 (CH₃Si); 10.4 (CH₃ v. C₅Me₄); 18.9, 23.4, 25.2, 35.4 (CH₂); 96.3, 97.1, 101.9 (C=); 208.7 (CO). ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ 31.2 MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺ 384 (6); M⁺-CO 356 (21); M⁺-2CO-H₂ 326 (100); M⁺-Co(CO)₂-HCl 234 (88). IR (Hexan): ν(CO), 2010, 1950 cm⁻¹.

Anal. Gef.: C, 51.71; H, 6.70; Cl, 8.5. C₁₇H₂₇ClCoO₂Si (385.85) ber.: C, 52.92; H, 7.05; Cl, 9.15%.

3.14. Bis{1-[4-(triethoxysilyl)butyl]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl} eisen (**22**)

0.60 g (15.3 mmol) K, 4.37 g (12.8 mmol) **16** und 100 ml DME werden 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf RT werden 2.10 g FeCl₂*2THF (7.75 mmol) in 30 ml DME hinzugefügt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird *i. Vak.* entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexan-Phase wird *i. Vak.* zur Trockene eingeengt. Chromatographische Reinigung (Laufmittel CH₂Cl₂) liefert neben nicht umgesetztem **16** (2.00 g) reines **22** als gelbes Öl; Ausbeute 1.41 g (55%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.60 (m, 2H, CH₂Si); 1.21 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃CH₂O); 1.27 (m, 2H, CH₂); 1.40 (m, 2H, CH₂); 1.44-1.55 (m, 12H, CH₃ v. C₅Me₄); 2.01 (m, 2H, CH₂-C₅Me₄); 3.76 (q, 6H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃CH₂O). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.4 (CH₃ v. C₅Me₄); 10.5 (CH₂Si); 18.3 (CH₃CH₂O); 23.1, 25.0, 34.6 (CH₂); 58.3 (CH₃CH₂O); 78.1, 78.7, 83.0 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ -45.4. MS [*m/e* (rel.Int. %)]:

M⁺ 734 (100); M⁺-C₂H₆ 704 (25); Si(OEt)₃⁺ 163 (15). Anal. Gef.: C, 62.20; H, 9.57. C₃₈H₇₀FeO₆Si₂ (735.0) ber.: C, 62.10; H, 9.60%.

3.15. Darstellung von [Cl₂PtC₅Me₄H(CH₂)₄Si(Me)₂]₂O (**23**) und [Cl₂PtC₅Me₅(CH₂)₃Si(Me)₂]₂O (**24**)

Eine Suspension aus 0.41 g (0.70 mmol) [PtCl₂(Eth-lylen)]₂ in 20 ml CH₂Cl₂ wird tropfenweise mit einer Lösung aus 0.33 g (0.70 mmol) **13** bzw. **2** in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man rührt 1 h bei 20°C, filtriert, engt die Lösung auf 10 ml ein und versetzt unter Rühren mit 30 ml Et₂O. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet. Man erhält **23** (Gemisch dreier Isomerer) und **24** als hellgelbe Pulver. Ausbeute: 0.64 g (90%); Schmp.: 85°C (**23**), 210°C (Zers.) (**24**).

3.15.1. [Cl₂PtC₅Me₄H(CH₂)₄Si(Me)₂]₂O (**23**)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.02, 0.04, 0.05 (3s, 6H, CH₃Si); 0.53 (m, 2H, CH₂Si); 0.93 (d, 3H (80%) ³J_{HH} = 6.6 Hz, allyl. CH₃ v. Tcp); 1.32 (m, 2H, CH₂); 1.43, 2.20 (m, 9H (80%) + 12H (20%), vinyl. CH₃ v. Tcp); 1.52, 2.35 (m, 4H, CH₂); 2.50 (m, 1H, H v. Tcp). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 0.4 (CH₃Si); 9.8, 10.0, 12.8, 13.1, 22.1 (CH₃); 26.3, 26.9, 27.1, 28.2, 29.6, 31.9, 33.0 (CH₂); 53.6, 55.2, 57.7 (CH); 103.6, 108.5, 109.8, 112.2 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 7.6. ¹⁹⁵Pt-NMR (CDCl₃): δ -3686. IR (CHCl₃): ν(Pt-Cl endständig), 355 cm⁻¹. Anal. Gef.: C, 35.32; H, 5.36; Cl, 14.0. C₃₀H₅₄Cl₄OPt₂Si₂ (1018.9) ber.: C, 35.36; H, 5.34; Cl, 13.92%.

3.15.2. [Cl₂PtC₅Me₅(CH₂)₃Si(Me)₂]₂O (**24**)

¹H-NMR (CDCl₃): δ -0.01 (s, 6H, CH₃Si); 0.35 (t, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, CH₂Si); 0.71 (m, 2H, CH₂); 1.18 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂Cp*); 1.26 (s, 6H, Cp*); 1.70 (s, 3H, Cp*); 2.19 (s, d, 6H, J_{HPT} = 35 Hz, Cp*). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 0.4 (CH₃Si); 9.5, 11.2, 19.7 (CH₃ v. Cp*); 17.7, 19.9, 43.5 (CH₂); 64.0 (C-); 103.1, 107.9 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 7.6. ¹⁹⁵Pt-NMR (CDCl₃): δ -3681.8. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺-2PtCl₂-H₂ 484 (30); M⁺-2PtCl₂-Cp*H 350 (14); M⁺-2PtCl₂-Cp*(CH₂)₃ 309 (24); Cp*(CH₂)₃⁺ 164 (45); Cp*H⁺ 136 (100); HSi(Me)₂OSi(Me)₂⁺ 133 (97). IR (CHCl₃): ν(Pt-Cl endständig), 355 cm⁻¹.

Anal. Gef.: C, 35.39; H, 5.27; Cl, 13.9. C₃₀H₅₄Cl₄OPt₂Si₂ (1018.9) ber.: C, 35.36; H, 5.34; Cl, 13.92%.

3.16. Darstellung von [Cl₂PdC₅Me₅(CH₂)₃Si(Me)₂]₂O (**25**)

Eine Suspension aus 0.46 g (1.20 mmol) PdCl₂(Ph-CN)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ wird tropfenweise mit einer Lösung aus 0.30 g (0.60 mmol) **2** in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man rührt 1 h bei 20°C, filtriert, engt die Lösung auf 10 ml ein und versetzt unter Rühren mit 30

ml Et₂O. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet. Man erhält **25** in Form eines orangen Pulvers. Ausbeute: 0.45 g (89%); Schmp.: 180°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): δ -0.03 (s, 6H, CH₃Si); 0.33 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, CH₂Si); 0.55 (m, 2H, CH₂); 1.35 (m, 2H, CH₂Cp*); 1.58, 1.96, 2.24 (3s, 15H, Cp*). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 0.4 (CH₃Si); 10.7, 12.8, 19.2 (CH₃ v. Cp*); 17.5, 19.6, 44.3 (CH₂); 64.3 (C-); 121.6, 125.2 (C=). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ 7.7. MS [*m/e* (rel.Int. %)]: M⁺-2PdCl₂-H₂ 484 (27); M⁺-2PdCl₂-Cp*H 350 (10); M⁺-2PdCl₂-Cp*(CH₂)₃ 309 (20); Cp*(CH₂)⁺ 149 (45); Cp*H⁺ 136 (85); 133 HSi(Me)₂-OSi(Me)₂⁺ 133 (100).

Anal. Gef.: C, 42.75; H, 6.25; Cl, 16.7. C₃₀H₅₄Cl₄OPd₂·Si₂ (841.6) ber.: C, 42.82; H, 6.47; Cl, 16.85%.

3.17. Darstellung der Pt-funktionalisierten Kieselgele **26** und **27**

3.17.1. Aus **19**

5.16 g (0.80 mmol Cp*) **19** werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert, mit 0.18 g (0.31 mmol) [PtCl₂(Ethylen)]₂ versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich vollständig. Nach Filtration wird der Rückstand 8 h mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phase wird zur Trockene eingengt. Es verbleibt kein Rückstand. Das funktionalisierte Kieselgel wird 15 h bei 10⁻³ mbar und RT getrocknet. Man erhält 5.33 g **26** mit einem Pt-Gehalt von ungefähr 0.12 mmol g⁻¹ (ber. aus den Einwaagen).

3.17.2. Aus **20**

4.60 g (0.50 mmol Cp*) **20** werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert, mit 0.12 g (0.20 mmol) [PtCl₂(Ethylen)]₂ versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich im Gegensatz zu 3.17.1. nicht vollständig. Nach Filtration wird der Rückstand 8 h mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phase wird zur Trockene eingengt. Es verbleibt eine geringe Menge eines schwarzen Feststoffes (Pt). Das funktionalisierte Kieselgel wird 15 h bei 10⁻³ mbar und RT getrocknet. Man erhält 4.69 g **27** mit einem Pt-Gehalt von ungefähr 0.07 mmol g⁻¹ (ber. aus den Einwaagen).

Literatur und Bemerkungen

- 1 Für eine Übersicht siehe U. Deschler, P. Panster und P. Kleinschmidt, *Angew. Chem.*, **53** (1986) 237.
- 2 M. Boldt, G. Gubitosa und H. Brintzinger, *Ger. Offen. DE 2727245* (21.12.1978) 1; D.C. Bailey und S.H. Langer, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 109; P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, **10** (1981) 1; D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, **21** (1982) 1; B.J. Brisdon und A.M. Watts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2191; B.L. Booth, G.C. Funne, C. Stacey und P.I.T. Tait, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 143; U. Schubert, *Physik in unserer Zeit*, **18** (1987) 137; I.S. Khatib und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 9; E. Lindner, E. Glaser, H.A. Mayer und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 325; E. Lindner, A. Bader und H.A. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599** (1991) 235, und dort zitierte Literatur.
- 3 A.B. Fischer, J.A. Bruce, D.R. McKay, G.E. Maciel und M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1766; C. Zou und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7578; D. Astruc, *Top. Curr. Chem.*, **160** (1991) 49; D. Astruc, *New. J. Chem.*, **16** (1992) 305.
- 4 B. Breitscheidel, J. Zieder und U. Schubert, *Chem. Mater.*, **3** (1991) 559.
- 5 F.J. Feher, D.A. Newmann und J.F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1741; F.J. Feher und D.A. Newmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 1931; F.T. Edelman, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 600.
- 6 H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya und S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7077; D.A. Tomalia, A.M. Naylor und W.A. Goddard III, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 119; A. Morikawa, M. Kakimoto und Y. Imai, *Macromolecules*, **24** (1991) 3469; H.B. Melkelburger, W. Jaworek und F. Vögtle, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1609.
- 7 M.G. Voronkov und V.I. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.*, **102** (1982) 199; I. Pitsch, D. Hoebbel, H. Jancke und W. Hilber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596** (1991) 63; H. Bürgy, G. Calzaferri, D. Herren und A. Zhdanov, *Chimia*, **45** (1991) 3; G. Calzaferri, D. Herren und R. Imhof, *Helv. Chim. Acta*, **74** (1991) 1278.
- 8 U. Deschler, P. Panster, P. Kleinschmidt, S. Wolff und E.H. Tan, *Ger. Offen. DE 3427922* (30.10.1986) 1.
- 9 B.L. Booth, G.C. Funne, C. Stacey und P.I.T. Tait, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 143.
- 10 M. Moran, I. Cuadrado und J.R. Masaguer, *Organometallics*, **6** (1987) 2341.
- 11 P.V. Balakrishnan und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* (1971) 1715.
- 12 J. Okuda und K.H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) C1; P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann und H.G. Stammler, *Synthesis* (1992) 1096.
- 13 Zur Synthese des Isomerengemisches aus **11** und dem Cyclopenten-Derivat (H₂Me₄C₅)=CH-CH=CH₂ siehe D.M. Bensley, Jr., E.A. Mintz und S.J. Sussangkarn, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 4417.
- 14 Erste Hydrosilylierungsversuche gingen von dem Isomerengemisch aus **11** und dem Cyclopenten-Derivat (H₂Me₄C₅)=CH-CH=CH₂ aus. Für den Fall der regioselektiven Hydrosilylierung an der Seitenkette wäre die Möglichkeit gegeben gewesen, daß nur das ω-(tetramethylcyclopentadienyl)propyl-substituierte Hydrosilylierungsprodukt Me₄HC₅(CH₂)₃Si(Me)₂Cl gebildet worden wäre: Das intermediär zusätzlich entstandene hydrosilylierte Cyclopenten-Derivat H₂Me₄C₅=CH(CH₂)₂Si(Me)₂(Cl) hätte unter den sauren Reaktionsbedingungen zum gewünschten Produkt Me₄HC₅(CH₂)₃Si(Me)₂Cl isomerisieren können. Dies ist für ähnliche Reaktionen literaturbekannt 13.
- 15 S. Pawlenko in O. Bayer (Hrsg.), *Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie*, Bd. 13/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 135 und S. 150.
- 16 S. Pawlenko in O. Bayer (Hrsg.) *Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 194.
- 17 S. Pawlenko in O. Bayer (Hrsg.), *Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie*, Bd. 13/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 300.
- 18 Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov und V.A. Zakharov, *Catalysis by*

- Supported Complexes*, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam, 1981; F.R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1985; I.S. Khatib und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 9.
- 19 L.L. Hench und J.K. West, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33; C.J. Brinker und G. Scherer, *Sol-Gel-Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990; C. Egger und U. Schubert, *Z. Naturforschung, B* 46 (1991) 783.
- 20 L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 277.
- 21 Siemens P2₁-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988. C₁₇H₂₆ClCoO₂Si, triklin, $P\bar{1}$; $a = 8.195(5) \text{ \AA}$, $b = 9.721(5) \text{ \AA}$, $c = 13.626(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.05(4)^\circ$, $\beta = 77.44(5)^\circ$, $\gamma = 73.42(5)^\circ$, $V = 974.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. $T = 177 \text{ K}$; $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$; $3.97 < \omega < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, 4484 unabhängige Reflexe, davon 2808 beobachtete ($F > 6.0\sigma(F)$), 199 verfeinerte Parameter, $R = 0.081$, $R_w = 0.080$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$. Nähere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57419, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 22 J.W. Ryan, G.K. Menzie und J.C. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3601.
- 23 J. Chatt und M.L. Searle, *Inorg. Synth.*, 5 (1950) 210.
- 24 J.R. Doyle, P.F. Slade und H.B. Jonassen, *Inorg. Synth.*, 6 (1960) 216.