

- [1] In neuester Zeit wächst die Erkenntnis, daß dies für die Oktaedersymmetrie manchmal nicht gilt. $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ ist trigonal-prismatisch aufgebaut: A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Holden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547–4549. Zur Diskussion über die Struktur von CrF_6 : C. J. Marsden, P. P. Wolyne, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1681–1682; E. G. Hope, W. Levason, J. S. Ogden, *ibid.* **1991**, *30*, 4873–4874.
- [2] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [3] D. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**.
- [4] W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4040–4046.
- [5] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 981–982; R. D. Burbank, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1207–1215; *ibid.* **1963**, *16*, 700–701; J. Donohue, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1618–1619.
- [6] a) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1004; b) H. Selig, S. Sarig, S. Abramovitz, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1508–1511; c) K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840; d) A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *ibid.* **1991**, 840–841.
- [7] Dieses Phänomen ist häufig bei dem Tetramethylammonium-Ion beobachtbar und macht auch die Strukturanalysen von $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IOF}_6^-$ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IF}_6^-$ so problematisch, siehe [6d] sowie K. O. Christe, D. Dixon, A.-R. Mahjoub, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, K. Seppelt, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 876–878.
- [8] A. Cluston, R. D. Peacock, J. W. Fraser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1197.
- [9] *trans*-(HO) $_2\text{TeF}_4$, hergestellt nach B. Pötter, D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1095–1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1036–1037, wird in etherischer Lösung mit CH_2N_2 methyliert. Farblose Flüssigkeit, Ausbeute quantitativ, Fp = 32 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = $^{19}\text{F-NMR}$: δ = –62.6, $^{125}\text{Te-NMR}$: δ = –77.5; $J(\text{HF})$ = 1.7, $J(\text{TeH})$ = 148, $J(\text{TeF})$ = 3672 Hz; Raman (fl.): 3031(m), 2965(s), 2908(w), 2854(m), 1461(w), 1379(w), 1299(w), 1216(vw), 117(w), 1002(w), 733(m), 681(w), 620(vs), 577(s), 386(w), 362(w), 313(m), 293(m), 241(w) cm^{-1} . IR (fl.) 3015(m), 2959(s), 2919(w), 2848(w), 1452(s), 1223(w), 996(vs), 901(w), 676(vs), 641(s), 585(w) cm^{-1} .
- [10] J. W. Fraser, R. D. Peacock, P. M. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1248.
- [11] A. Engelbrecht, W. Loreck, W. Nehoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *360*, 88–97; H. Bürger, *ibid.* **1968**, *360*, 97–104.
- [12] K. Seppelt, D. Nöthe, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2727–2730.
- [13] J. W. Fraser, R. D. Peacock, P. U. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1257.
- [14] W. W. Wilson, K. O. Christe, J. Feng, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [15] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806–1821; H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossein, D. von der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 67–85.
- [16] H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **1985**, *170*, 5–6; M. Eitel, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1985**.

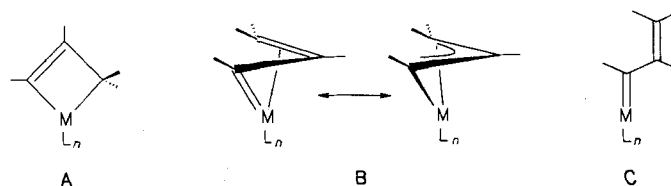
Cyclopentadienylcobaltkomplexe von Cobaltapentalenen: Produkte der Reaktion von (μ -Cyclopentadienyliden)dicobaltkomplexen mit Silylalkinen**

Von Hubert Wadepohl*, Wolfgang Galm, Hans Pritzkow und Andreas Wolf

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

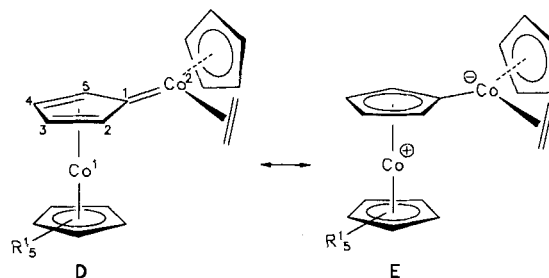
Kupplungsreaktionen von Carbenmetallkomplexen mit Alkinen haben große synthetische Bedeutung^[1]. Als Zwischenstufen dieser mechanistisch noch weitgehend ungeklärten Reaktionen werden abhängig vom isolobalen Charakter

des jeweiligen Metallfragments Metallacyclobutene **A** oder η^3 -Vinylcarbenkomplexe **B** postuliert^[2]. Bei der Dötz-Reaktion^[3], d. h. der Reaktion bestimmter Fischer-Carbene mit Alkinen, wird **B** oder ein daraus gebildeter η^1 -Vinylcarbenkomplex **C** durch einen CO-Liganden zum Vinylketenkom-



plex carbonyliert, welcher dann, abhängig von den Edukten und der Reaktionsführung, zu einem von zahlreichen möglichen Produkttypen weiterreagieren kann. Carbenkomplexe des Schrock-Typs reagieren mit Alkinen – unter Einschlebung der Alkine in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung – nur bis zur Stufe **C**^[4].

Die μ -Cyclopentadienylidenedicobaltkomplexe **1** lassen sich durch die Grenzstrukturen **D** (Carbenkomplex) und **E** (Zwitterion) beschreiben^[5]. Mit Alkinen reagieren sie nicht unter Insertion des Alkins in die $\text{Co}_2\text{-C1}$ -Bindung.



- 1a, $\text{R}^1 = \text{H}$
1b, $\text{R}^1 = \text{Me}$
1c, $\text{R}^1 = \text{Me}_4\text{Et}$

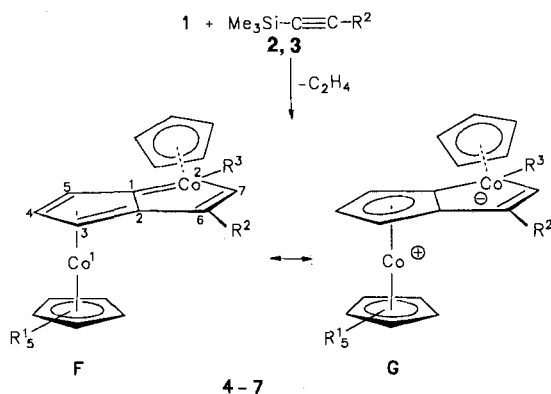
Türkisgrünes **1a** zersetzt sich in Gegenwart von But-2-in, Hex-3-in, Bis(*tert*-butyl)acetylen, Tolan oder Bis(benzo-1,2-dioxaborolyl)acetylen bei Temperaturen oberhalb von 50 °C nach kurzer Zeit zu dunklen undefinierbaren Produkten. Dagegen setzt sich Bis(trimethylsilyl)acetylen **2a** mit den Komplexen **1** bei 45 °C in einer sehr ungewöhnlichen Reaktion glatt zu den Zweikernkomplexen **4** mit einem Cobaltabicyclus als Liganden um. Mit Bis(triethylsilyl)acetylen reagiert **1a** unter analogen Bedingungen nicht; oberhalb von 60 °C erfolgt Zersetzung. Die unsymmetrisch substituierten Bis(silyl)alkine **2b, c** ergeben mit **1a** nicht trennbare Gemische der Stereoisomere **5a** und **5a'** bzw. **6a** und **6a'**. In beiden Fällen entstehen auch kleinere Mengen des Komplexes **4a** mit zwei Trimethylsilylgruppen am Cobaltabicyclus. Aus **1a** und **3** erhält man regioselektiv nur das Produkt **7a** mit der Trimethylsilylgruppe am Cobaltatom.

Die Konstitution der neuen blauvioletten Zweikernkomplexe **4–7** läßt sich aus den NMR-Spektren^[6] ableiten. Besonders charakteristisch sind die stark tieffeldverschobenen Singulett-Resonanzsignale (δ = 9.9–11.1) des Metall-Enyl-Wasserstoffatoms 7-H sowie in den $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren die verbreiterten Tieffeldsignale ($\delta \approx 30$ –40) der cobaltständigen Silylgruppen. $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für die an das Cobaltatom gebundenen quartären Kohlenstoffatome C1 sind in keinem Fall beobachtbar. Auch in den Edukten **1** sind die „Carben“-Kohlenstoffatome nicht detektierbar^[5, 7].

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Wadepohl [+], Dr. W. Galm, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. A. Wolf
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

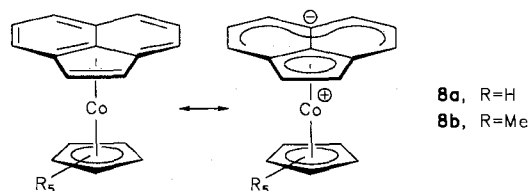
[+] Derzeitige Anschrift:
University of Oxford, Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 247 der Universität Heidelberg und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

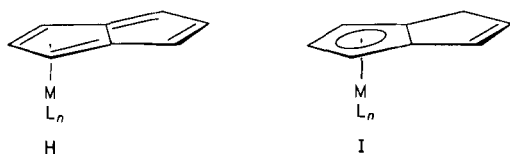


Schema 1. **2a**, $R^2 = \text{SiMe}_3$; **2b**, $R^2 = \text{SiEt}_3$; **2c**, $R^2 = \text{SiMe}_2\text{tBu}$; **3**, $R^2 = \text{tBu}$; **4a**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{SiMe}_3$; **4b**, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = \text{SiMe}_3$; **4c**, $R^1 = \text{Me}_4\text{Et}$, $R^2 = R^3 = \text{SiMe}_3$; **5a**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{SiEt}_3$, $R^3 = \text{SiMe}_3$; **5a'**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$, $R^3 = \text{SiEt}_3$; **6a**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{SiMe}_2\text{tBu}$, $R^3 = \text{SiMe}_3$; **6a'**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{SiMe}_3$, $R^3 = \text{SiMe}_2\text{tBu}$; **7a**, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{tBu}$, $R^3 = \text{SiMe}_3$.

Die Komplexe **4–7** können sowohl durch Grenzstrukturen wie **F** mit η^4 -Anbindung des metallabicyclischen Ring-systems an eine CpCo -Gruppe ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) als auch durch zwitterionische Formulierungen wie **G** beschrieben werden. In letzterer sollte der Bicyclus an die $[\text{CpCo}]^+$ -Gruppe η^5 -koordiniert sein. Eine Ladungstrennung wie in **G** scheint dann energetisch günstig zu sein, wenn dabei Teilstrukturen möglich sind, die dem Cobaltocenium-Kation ähneln. Dies wird z.B. an den Edukten **1** (Grenzstrukturen **D** ↔ **E**) und den Einkernkomplexen $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\text{Acenaphthyl})]$ **8** ($R = \text{H}, \text{Me}$)^[8] deutlich, die beide mit be-



trächtlichen zwitterionischen Anteilen zu formulieren sind. Die isolabalen Reihen $\text{CpCoR} \leftrightarrow \text{d}^7\text{-ML}_4 \leftrightarrow \text{CH}$ und $[\text{CpCoR}]^- \leftrightarrow \text{d}^8\text{-ML}_4 \leftrightarrow \text{CH}_2$ setzen **4–7** mit π -Komplexen des Pentalens einerseits (**H**) bzw. des Dihydropentalenyls (**I**) andererseits in Beziehung. Derzeit sind unseres Wissens allerdings nur letztere bekannt; sie haben η^5 -Dihydropentalenylliganden^[9].



Aufschluß über die Bindungsverhältnisse liefert die Röntgenstrukturanalyse von **4c**^[10]. Der carbacyclische Fünfring des Cobaltapentalen-Liganden ist über alle fünf Kohlenstoffatome an das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragment gebunden (Abb. 1). Die Bindung von Co1 zu C1 , das etwas (0.07 \AA) außerhalb der Ebene C2-C3-C4-C5 liegt, ist mit $2.206(6) \text{ \AA}$ länger als die Bindungen von Co1 zu den C-Atomen C2-C5 . Dies deutet auf einen Übergang zur η^4 -Koordination, wie man ihn auch für den Cyclopentadienyliden-Liganden in den Zweikernkomplexen des Typs **1** findet ($d(\text{Co1-C1}) = 2.186(6) \text{ (1a}^{[11]})$, $2.204(5) \text{ \AA (1b}^{[11]})$, $d(\text{Co1-C2 bis C4}) =$

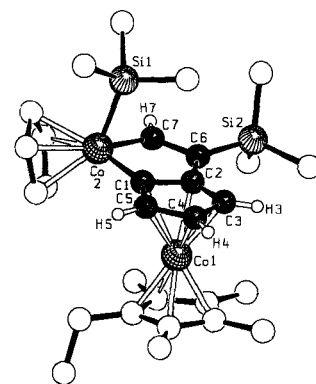


Abb. 1. Molekülstruktur von **4c**. Wasserstoffatome der Cp-, CH_3 - und C_2H_5 -Gruppen sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] mit Standardabweichungen in Klammern: $\text{Co1-C1 } 2.206(6)$, $\text{Co1-C2 } 2.106(6)$, $\text{Co1-C3 } 2.007(7)$, $\text{Co1-C4 } 1.981(7)$, $\text{Co1-C5 } 2.049(6)$, $\text{Co2-Si1 } 2.281(2)$, $\text{Co2-C1 } 1.883(6)$, $\text{Co2-C7 } 1.877(7)$, $\text{C1-C2 } 1.462(8)$, $\text{C1-C5 } 1.433(8)$, $\text{C2-C3 } 1.410(9)$, $\text{C2-C6 } 1.459(8)$, $\text{C3-C4 } 1.428(10)$, $\text{C4-C5 } 1.410(10)$, $\text{C6-C7 } 1.379(9)$, $\text{C5-C1-C2 } 105.0(5)$, $\text{C2-C1-Co2 } 114.7(4)$, $\text{C1-C2-C3 } 109.1(5)$, $\text{C1-C2-C6 } 113.6(5)$, $\text{C2-C3-C4 } 107.9(6)$, $\text{C3-C4-C5 } 107.9(6)$, $\text{C1-C5-C4 } 109.9(6)$, $\text{C1-Co2-C7 } 81.9(3)$, $\text{Co2-C7-C6 } 122.0(5)$, $\text{C2-C6-C7 } 107.7(5)$, $\text{C5-C1-Co2 } 140.2(5)$.

$1.98\text{--}2.04$ bzw. $1.99\text{--}2.06 \text{ \AA}$. Es fällt auf, daß im planaren CoC_4 -Fünfring beide von Co2 ausgehenden endocyclischen Co-C -Bindungen sehr kurz und nahezu gleich lang sind (1.88 \AA). Dieser Wert ist mit den Bindungslängen Co2-C1 in **1** vergleichbar (**1a**: $1.866(6) \text{ \AA}^{[11]}$, **1b**: $1.872(5) \text{ \AA}^{[11]}$). Die Länge von formalen $\text{Co-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen, z.B. in den Cobaltacyclopentadienen (Cobaltolen) $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{PPh}_3)\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4)]$ ($R = \text{H}, \text{COOMe}$)^[12], liegen dagegen zwischen 1.93 und 1.95 \AA . Die Bindung C6-C7 ist kürzer als die übrigen C-C -Bindungen im Cobaltpentalen. In Summe deuten die Strukturdaten darauf hin, daß für eine qualitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Dicobaltkomplexen **4–7** mehrere Grenzstrukturen wie **F** und **G** zu berücksichtigen sind.

Im Vergleich zu den extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Edukten **1** sind **4–7** viel weniger reaktiv. Sie sind nur mäßig luftempfindlich, lassen sich an Kieselgel chromatographieren und sind im Ölpumpenvakuum bei ca. 100°C unzersetzt destillier- oder sublimierbar. Mit CO reagieren sie auch unter Druck (30 bar , Raumtemperatur) nicht. Die hohe Stabilität des Cobaltabicyclus zeigt sich auch darin, daß eine Hydrogenierung der formalen Doppelbindung C6-C7 am Pd/C -Kontakt nicht möglich ist (1 bar H_2 , Raumtemperatur).

Über den Bildungsmechanismus von **4–7** kann derzeit nur spekuliert werden. Wir halten die oxidative Addition des Silylalkins an das elektronenreiche Co2 in **1** als einen der ersten Reaktionsschritte für wahrscheinlich^[13]. Die so gebildete σ -Alkynylgruppe könnte den Cyclopentadienyliden-Liganden an C2 angreifen, von dem dann eine $[1,3]$ -Hydridverschiebung in die enylische Position (C7) möglich wäre.

Experimentelles

1b: Eine Lösung von 580 mg (2.33 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cyclopentadien})]$ **14** und 440 mg (2.44 mmol) $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **15** in ca. 40 mL Petrolether wird in ein 250-mL -Reaktionsgefäß eingebracht, leichtes Vakuum angelegt und bei Raumtemperatur gelagert. Das Gefäß wird täglich mit Argon gespült und erneut leicht evakuiert. Nach vier Tagen wird die tiefgrüne Reaktionslösung vom Rohprodukt abdekantiert und aus Toluol bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute 230 mg (25%) dunkelgrünes **1b**. $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$, korrekte C,H-Analyse. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) $\delta = 1.2$ (m, 2 H , C_2H_4), 1.40 (s, 15 H , Cp^*), 3.0 (m, 2 H , C_2H_4), 3.49 (br.s, 2 H , CH), 3.85 („t“, 2 H , CH), 4.67 (s, 5 H , Cp); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, Zuordnung durch J -Modulationstest): $\delta = 9.8$ (C_5Me_5), 31.7 (C_2H_4), 79.4 (CH), 84.0 (Cp), 85.4 (CH), 90.7 (C_5Me_5); MS (EI , 70 eV) m/z 382 (10 , $[\text{M-C}_2\text{H}_4]^+$), 260 (16 , $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_6)]^+$), 259 (100 , $[\text{Cp}^*\text{CoCp}]^+$), 258 (23 , $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4)]^+$), 189 (18 , $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$), 133 (8 , $[\text{Cp}^*\text{-2H}]^+$), 124 (18 , $[\text{CpCo}]^+$), 59 (6 , Co^+).

1c: Herstellung aus $[(C_5Me_4Et)Co(Cyclopentadien)]$ [14] und $[CpCo(C_2H_4)]$ analog **1b** (Ausbeute 55%).

4a: Eine Lösung von 400 mg (1.2 mmol) **1a** und 200 mg (1.2 mmol) **2a** in 20 mL Toluol wird im schwachen Vakuum für 3 h auf 45 °C erhitzt. Nach Einengen auf ca. 5 mL chromatographiert man die Reaktionslösung an Kieselgel (Laufmittel Toluol). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom violetten Eluat bleiben 440 mg (78% Ausbeute) festes **3a**. Korrekte C,H-Analyse; MS (EI, 70 eV) m/z 482 (32, M^+), 409 (8, $[M-SiMe_3]^+$), 285 (42, $[M-SiMe_3-CpCo]^+$), 189 (42, $[Cp_2Co]^+$), 124 (12, $[CpCo]^+$), 73 (30, $[SiMe_3]^+$).

4b: analog **4a** aus **1b** und **2a** (Ausbeute 69%).

4c: Eine Lösung von 650 mg (1.5 mmol) **1c** und 280 mg (1.6 mmol) **2a** in 40 mL Toluol wird im schwachen Vakuum für 5 h auf 60 °C erhitzt. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 5 mL wird zweimal an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Toluol). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom violetten Eluat erhält man 680 mg (80% Ausbeute) reines **3c**, das aus Cyclopentan bei –78 °C umkristallisiert wird; Ausbeute 590 mg (69%); $F_p = 124-126$ °C, korrekte C,H-Analyse; MS (EI, 70 eV) m/z 566 (46, M^+), 493 (14, $[M-SiMe_3]^+$), 442 (13, $[M-CoCp]^+$), 369 (100, $[M-CoCp-SiMe_3]^+$), 273 (19, $[(C_5Me_4Et)CoCp]^+$).

5a, 5a' (Isomerengemisch): analog **4a** aus **1a** und **2b**; Ausbeute 68% (Gemisch aus **5a, 5a'** und wenig **4a**).

6a, 6a' (Isomerengemisch): analog **4a** aus **1a** und **2c**; Ausbeute 82% (Gemisch aus **6a, 6a'** und wenig **4a**).

7a: analog **4a** aus **1a** und **3** (Ausbeute 83%).

Eingegangen am 13. Februar 1992 [Z 5187]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 106250-11-7; **1b**, 141982-09-4; **1c**, 141982-10-7; **2a**, 14630-40-1; **2b**, 23183-97-3; **2c**, 107474-01-1; **3**, 14630-42-3; **4a**, 141982-11-8; **4b**, 141982-12-9; **4c**, 141982-18-5; **5a**, 141982-13-0; **5a'**, 141982-14-1; **6a**, 141982-15-2; **6a'**, 141982-16-3; **7a**, 141982-17-4; $[(C_5Me_3)CoC_3H_6]$, 141982-19-6; $[(C_5Me_4Et)CoC_3H_6]$, 141982-20-9; $[(C_5H_3)Co(C_2H_4)_2]$, 69393-67-5.

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, Kap. 16.
- [2] P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 940–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908, zit. Lit.
- [3] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644; *ibid.* **1984**, 23, 587.
- [4] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98–104.
- [5] H. Wade, H. Pritz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 132–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 127.
- [6] 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6) **4a**: $\delta = 0.09$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.35 (s, 9H, $SiMe_3$), 4.26 (t, 1H, CH), 4.33 (s, 5H, $Cp(CoI)$), 4.62 (dd, 1H, CH), 4.78 (dd, 1H, CH), 4.85 (s, 5H, $Cp(Co2)$), 11.00 (s, 1H, CH); **4b**: $\delta = 0.11$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.38 (s, 9H, $SiMe_3$), 1.42 (s, 15H, Me), 3.91 (t, 1H, CH), 4.18 (d, 1H, CH), 4.36 (dd, 1H, CH), 4.93 (s, 5H, Cp), 10.95 (s, 1H, CH); **4c**: $\delta = 0.12$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.39 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.72 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.43 (d, 6H, CH_3), 1.47 (d, 6H, CH_3), 2.05 (q, 2H, CH_2CH_3), 3.93 (t, 1H, CH), 4.20 (d, 1H, CH), 4.40 (d, 1H, CH), 4.94 (s, 5H, Cp), 10.96 (s, 1H, CH); **5a**: $\delta = 0.08$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.44 (q, 6H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 1.19 (t, 9H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 4.27 (t, 1H, CH), 4.36 (s, 5H, Cp), 4.65 (d, 1H, CH), 4.77 (d, 1H, CH), 4.83 (s, 5H, Cp), 11.01 (s, 1H, CH); **5a'**: $\delta = 0.35$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.56 (q, 6H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 1.05 (t, 9H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 4.25 (t, 1H, CH), 4.34 (s, 5H, Cp), 4.63 (d, 1H, CH), 4.83 (d, 1H, CH), 4.86 (s, 5H, Cp), 11.06 (s, 1H, CH); **6a**: $\delta = 0.03$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.39 (s, 6H, $SiMe_2$), 1.11 (s, 9H, tBu), 4.28 (t, 1H, CH), 4.37 (s, 5H, Cp), 4.58 (d, 1H, CH), 4.76 (d, 1H, CH), 4.80 (s, 5H, Cp), 11.11 (s, 1H, CH); **6a'**: $\delta = 0.12$ (s, 9H, $SiMe_3$), 0.31 (s, 6H, $SiMe_2$), 0.99 (s, 9H, tBu), 4.27 (t, 1H, CH), 4.34 (s, 5H, Cp), 4.59 (d, 1H, CH), 4.78 (d, 1H, CH), 4.81 (s, 5H, Cp), 11.08 (s, 1H, CH); **7a**: $\delta = 0.11$ (s, 9H, $SiMe_3$), 1.34 (s, 9H, tBu), 4.26 (t, 1H, CH), 4.36 (s, 5H, Cp), 4.49 (d, 1H, CH), 4.78 (d, 1H, CH), 4.86 (s, 5H, Cp), 9.94 (s, 1H, CH); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6) **4a**: $\delta = 0.23$ ($SiMe_3$), 6.99 ($SiMe_3$), 81.63 (Cp), 87.15 (Cp), 68.32 (CH), 77.13 (CH), 83.56 (CH), 79.29 (C7), 141.93 (C), 222.25 (C); **4c**: $\delta = 1.85$ ($SiMe_3$), 7.05 ($SiMe_3$), 9.70 (CH_3), 9.83 (CH_3), 14.41 (CH_3), 18.96 (CH_2), 71.65 (CH), 79.95 (CH), 86.14 (Cp), 86.73 (CH), 90.02 (CH), 90.49 (C), 91.51 (C), 96.13 (C), 138.68 (C), 162.10 (C), 219.94 (C); **7a**: $\delta = 7.03$ ($SiMe_3$), 31.15 (CCH_3), 36.05 (CCH_3), 68.81 (CH), 76.83 (CH), 79.15 (C7), 81.48 (Cp), 83.05 (CH), 87.13 (Cp), 146.47 (C), 219.15 (C); ^{29}Si -NMR (40 MHz, C_6D_6 , INEPT) **4a**: $\delta = -15.00$, 30.2 (br); **5a**: $\delta = -7.1$, 30.6 (br); **5a'**: $\delta = -15.1$, 38.5 (br); **7a**: $\delta = 29.5$ (br).
- [7] Dies ist vermutlich auf Relaxationseffekte durch Kopplung mit dem ^{59}Co -Kern zurückzuführen.
- [8] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 165–184.
- [9] a) T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2030–2031; b) T. J. Katz, J. I. Mrowca, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1105–1111.
- [10] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 14.336(10)$, $b = 15.493(8)$, $c = 14.658(10)$ Å, $\beta = 113.64(5)^\circ$, $V = 2982$ Å³, $Z = 4$, Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan,

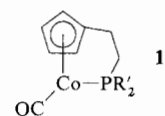
$3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, empirische Absorptionskorrektur), 2875 unabhängige Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$), alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, alle H-Atome des Cobaltapentalens in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, $R = 0.054$; $R_w = 0.054$, $w^{-1} = (\sigma^2(F) + 0.0003 F^2)$ (SHELX-76 [G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56207, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] H. Wade, W. Galm, H. Pritz, A. Wolf, unveröffentlicht.
- [12] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 251–263.
- [13] Die Substitution des Ethylenliganden in **1** kann dissoziativ oder assoziativ erfolgen. Ein η^2 -Alkin-Komplex wäre eine mögliche, aber nicht notwendige Zwischenstufe. Mit $Me_3SnC_2SnMe_3$ als Ligand gibt es Hinweise dafür, daß ein solcher Komplex existiert. Mit diesem Alkin reagiert **1** aber nicht zu einem Komplex des Typs **4** (A. Wolf, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1991).
- [14] W. Galm, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.
- [15] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 520; K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *ibid.* **1983**, 22, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1016.

Inhibierung der [2+2+2]-Cyclisierung durch Chelatbildung: Alkin- und Vinylidenkomplexe mit Cyclopentadienylcobalt(I)**

Von Ralf T. Kettenbach, Carl Krüger und Holger Butenschön*

Die Reaktivität von Cyclopentadienylcobalt(I)-Komplexen sowie zahlreichen am Cyclopentadienylliganden substituierten Derivaten ist in der Vergangenheit – insbesondere in Zusammenhang mit der Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Arenen, wie auch deren [2+2+2]-Cocyclisierung mit einer Vielfalt anderer ungesättigter Substrate – intensiv untersucht worden^[1]. Bei Verwendung von η^5 - η^1 -(Phosphinoalkyl)-cyclopentadienylcobalt(I)-Chelatkomplexen wie **1** und **4**



werden derartige Reaktionen durch die Phosphinoalkylgruppen fast vollständig unterbunden^[2]. Dies ist, wie wir nun fanden, eine gute Voraussetzung dafür, daß sich Alkin-Komplexe mit Cyclopentadienylcobalt(I)-Fragmenten erstmals auch mit Alkinen erhalten lassen, deren Dreifachbindung terminal angeordnet ist. Darüber hinaus wird mit der Bildung der bisher nicht bekannten Cyclopentadienylvinylidencobalt(I)-Komplexe ein bisher bei Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindungen nicht beobachteter Reaktionstyp möglich^[3]. Der Vinylidenkomplex **8** ist in wenigen Schritten in hoher Ausbeute erhältlich (Schema 1).

- [*] Priv.-Doz. Dr. H. Butenschön [+], Dr. R. T. Kettenbach, Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr 1
- [+] Neue Anschrift: Universität-Gesamthochschule Fachbereich 9, Organische Chemie Postfach 100127, W-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. B. dankt dem Verband der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium, R. T. K. der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium. Wir danken dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, für sein förderndes Interesse.