

**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,  $\beta = 113.64(5)^\circ$ ,  $V = 2982$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer ( $MoK_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -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  $\eta^2$ -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).

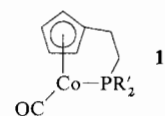
[14] W. Galm, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.

[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**, 95, 729 bzw. **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<sup>[1]</sup>. Bei Verwendung von  $\eta^5$ - $\eta^1$ -(Phosphinoalkyl)-cyclopentadienylcobalt(I)-Chelatkomplexen wie **1** und **4**

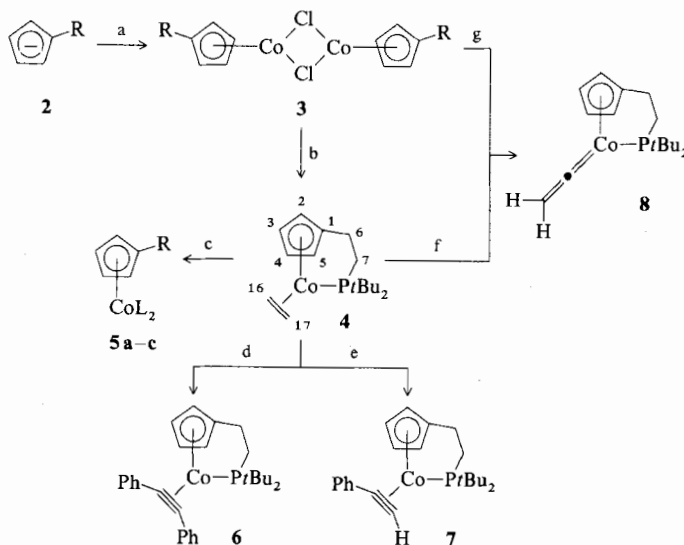


werden derartige Reaktionen durch die Phosphinoalkylgruppen fast vollständig unterbunden<sup>[2]</sup>. Dies ist, wie wir nun fanden, eine gute Voraussetzung dafür, daß sich Alkin-Komplexe mit Cyclopentadienylcobalt(I)-Fragmenten erstmals auch mit Alkinen erhalten lassen, deren Dreifachbindung terminal 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<sup>[3]</sup>. 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.



Schema 1. R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PrBu<sub>2</sub>; a) CoCl<sub>2</sub>, THF, -30 → 20 °C, 20 min, dann 20 °C, 1 h, 74%; b) 1% Na/Hg, Ethen, THF, -55 °C, 1 h, 93%; c) L<sub>2</sub>, THF, 20 °C, 5a: L<sub>2</sub> = Cycloocta-1,5-dien, 4 d, 82%, 5b: L<sub>2</sub> = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, 40 h, 93%, 5c: L<sub>2</sub> = 2,2'-Bipyridyl, 18 h, 88%; d) Diphenylethin, THF, 20 °C, 14 h, 83%; e) Phenylethin, THF, 0 °C, 14 d, 98%; f) Ethin, Pentan, 20 °C, 18 h, 20%; g) 1% Na/Hg, Ethin, THF, -50 °C, 1 h, dann 20 °C, 2 h, 88%.

Da sich die durch Umsetzung der Lithium-(Phosphinoethyl)cyclopentadienide mit [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>[4]</sup> gut erhältlichen Carbonylkomplexe 1 (R' = Ph, *i*Pr, *t*Bu) als nicht sehr reaktiv erwiesen hatten<sup>[2]</sup>, wurde nach der Methode von Kölle et al.<sup>[5]</sup> der entsprechende Ethenkomplex 4 hergestellt. Dazu wurde das Anion 2<sup>[2]</sup> mit Cobalt(II)-chlorid zum paramagnetischen Dimer 3 (74%) umgesetzt. Mit Natriumamalgam und unter Einleiten von Ethen durch eine Lösung von 3 entsteht in 93% Ausbeute 4 (rot-schwarze Kristalle, Fp = 115 °C, spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4 ist temperaturabhängig und läßt auf eine gehinderte Rotation des Ethenliganden um die Metall-Olefin-Achse schließen. Die für 4 anhand der Koaleszenztemperatur abgeschätzte Aktivierungsenergie von 62 kJ mol<sup>-1</sup> liegt in dem Bereich, der auch für die Rotationsbarriere anderer Ethenkomplexe beobachtet wurde<sup>[6]</sup>.

Alle spektroskopischen Daten sind mit der Struktur von 4 vollkommen in Einklang. Das Massenspektrum von 4 unterscheidet sich nur wenig von dem von 1 (R' = *t*Bu), da die Liganden CO bzw. Ethen (beide *m/z* 28) zuerst abgespalten werden, wodurch in beiden Fällen die gleichen Fragment-Ionen entstehen. Die Struktur von 4 im Kristall ist in Abbildung 1<sup>[7]</sup> gezeigt. Das Cobaltatom ist verzerrt trigonal-planar umgeben, betrachtet man die Schwerpunkte der Cp-(D1) und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Liganden (D2) sowie das P-Atom als Koordinationsstellen. Die Diederwinkel C1-C6-C7-P (36°) und C6-C7-P-Co (29°) weisen auf eine Torsion der Ethenbrücke hin, wodurch die Bildung von Tetraederwinkeln an C6 [110.6(2)°] und C7 [110.9(2)°] möglich wird. Mit 2.057(3) Å ist der Abstand vom Cobaltatom zum Kohlenstoffatom C1 vermutlich aufgrund der Chelatbrücke geringfügig kürzer als der Abstand zu den anderen Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylliganden.

4 zeichnet sich durch eine im Vergleich zu 1 (R' = *t*Bu) deutlich gesteigerte Reaktivität aus. Ligandenaustauschreaktionen mit zweizähligen Liganden führen bei 20 °C unter Abspaltung von Ethen in hohen Ausbeuten zu den Chelatkomplexen 5, in denen der Di-*tert*-butylphosphinoethyl-substituent des Cyclopentadienylliganden nicht mehr an das Cobaltatom gebunden ist (<sup>31</sup>P-NMR). 5a war schon früher

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 4, 5b,c, 7 und 8 [a].

4: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 300 K, [D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 1.06 (d, 18 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz), 1.81 (m, 2 H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 19.0 Hz), 1.87 (m, 4 H, 7-H, 16-H oder 17-H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.0 Hz), 2.27 (m, 2 H, 16-H oder 17-H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 9.0 Hz), 3.50 + 5.39 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H, <sup>3</sup>J<sub>2(5),3(4)}</sub> = 4.0 Hz]; (400 MHz, 353 K, [D<sub>8</sub>]Toluol): δ = 1.09 (d, 18 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz), 1.84 (m, 2 H, 6-H), 1.97 (m, 2 H, 7-H), 2.02 (m, 4 H, 16-H, 17-H), 3.46 + 5.38 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H].

5b: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 1.04 (dd, 6 H, 11-H, <sup>3</sup>J<sub>10,11}</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P2,H}</sub> = 5.2 Hz), 1.10 (d, 18 H, 9-H, <sup>3</sup>J<sub>P1,H}</sub> = 10.5 Hz), 1.12 (dd, 6 H, 12-H, <sup>3</sup>J<sub>10,12}</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P2,H}</sub> = 6.8 Hz), 1.26 (d, 4 H, 13-H, <sup>2</sup>J<sub>P2,H}</sub> = 9.5 Hz), 1.57 (m, 2 H, 6-H oder 7-H, <sup>3</sup>J<sub>P1,H}</sub> = 3.8 Hz), 1.94 (dsept, 4 H, 10-H, <sup>2</sup>J<sub>P2,H}</sub> = 8.6 Hz), 2.52 (m, 2 H, 6-H oder 7-H), 4.37 + 4.42 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H].

5c: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 1.01 (d, 18 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 10.4 Hz), 1.72 (m, 2 H, 6-H oder 7-H), 2.70 (m, 2 H, 6-H oder 7-H), 4.50 + 4.59 [AA'BB'-System, 4 H, 2(5)-H, 3(4)-H, <sup>3</sup>J<sub>2(5),3(4)}</sub> = 3.8 Hz], 6.71 (ddd, 2 H, 11-H, <sup>3</sup>J<sub>11,12}</sub> = 6.4 Hz), 7.30 (ddd, 2 H, 12-H, <sup>3</sup>J<sub>12,13}</sub> = 8.6 Hz), 7.46 (ddd, 2 H, 13-H), 10.20 (2 H, 10-H, <sup>3</sup>J<sub>10,11}</sub> = 6.4 Hz).

7: IR (KBr): ν̄ = 1748 cm<sup>-1</sup> (s, C≡C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 1.03 (d, 9 H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 11.8 Hz), 1.33 (d, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 11.8 Hz), 2.06 (m, 2 H, 6-H), 2.29 (m, 2 H, 7-H), 3.72 (s, 1 H, 2-H oder 5-H), 3.76 (s, 2-H oder 5-H), 4.98 (s, 1 H, CCH), 5.31 (s, 1 H, 3-H oder 4-H), 5.99 (s, 1 H, 3-H oder 4-H), 7.08 (t, 1 H, *para*-H), 7.23 (t, 2 H, *meta*-H), 7.38 (d, 2 H, *ortho*-H); <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 25.9 (dt, C-6), 29.5 (dq, C-9 oder C-11), 30.1 (dq, C-9 oder C-11), 35.4 (d, C-8 oder C-10), 35.5 (d, C-8 oder C-10), 38.0 (dt, C-7), 77.3 (dd, C-2 oder C-5), 77.9 (dd, C-12), 78.1 (dd, C-3 oder C-4), 80.6 (dd, C-3 oder C-4), 84.0 (dd, C-2 oder C-5), 87.4 (d, C-1), 111.5 (d, C-1), 125.6 (dd, C-17), 128.2 (dd, C-16), 131.5 (dd, C-15), 134.0 (d, C-14); <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 97.3; MS (70 eV) *m/z* (%) 398 (31) [M<sup>+</sup>], 296 (100), 240 (46), 184 (50), 59 (11).

8: IR ([D<sub>8</sub>]THF): ν̄ = 1606 cm<sup>-1</sup> (m, Vinyliden-C=C); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 1.33 (d, 18 H, CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,H}</sub> = 12.6 Hz), 2.08 (m, 2 H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 19.3 Hz), 2.09 (d, 2 H, 10-H, <sup>3</sup>J<sub>P,H}</sub> = 9.6 Hz), 2.80 (m, 2 H, 7-H, <sup>2</sup>J<sub>P,H}</sub> = 7.8 Hz), 4.49 [m, 2 H, 2(5)-H oder 3(4)-H, <sup>3</sup>J<sub>2(5),3(4)}</sub> = 3.8 Hz], 5.03 [m, 2 H, 2(5)-H oder 3(4)-H]; <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 25.8 (dt, C-6), 30.1 (dq, C-9), 36.6 (d, C-8), 41.0 (dt, C-7), 80.0 [d, C-2(5)], 81.6 [d, C-3(4)], 106.2 (dt, C-11), 112.3 (d, C-1), 303.7 (d, C-10); <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 111.7; MS (70 eV): *m/z* (%) 322 (14) [M<sup>+</sup>], 296 (51), 254 (13), 240 (47), 184 (100), 137 (44), 59 (33), 57 (16).

[a] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR, IR, MS sowie durch HRMS oder korrekte Elementaranalysen vollständig charakterisiert.

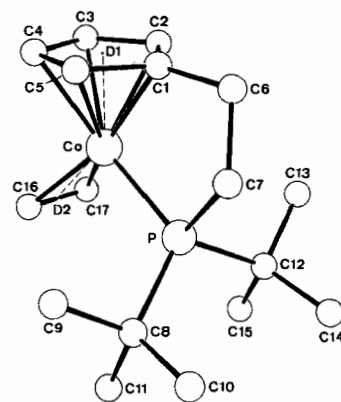


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co-D1 1.700(3), Co-D2 1.882(3), Co-P 2.200 (1), Co-C1 2.057(3), Co-C2 2.082(3), Co-C3 2.073(3), Co-C4 2.095(3), Co-C5 2.093(3), Co-C16 2.008(3), Co-C17 2.007(3), P-C7 1.856(3), C1-C6 1.496(4), C6-C7 1.524(4), C16-C17 1.396(5); C17-Co-C16 40.7(1), P-Co-D2 104.6(1), P-Co-D1 121.1(1), D2-Co-D1 134.3(1), C7-P-Co 102.3(1), C6-C1-C5 125.4(3), C7-C6-C1 110.6(2), C6-C7-P 110.9(2) [7].

durch Bestrahlen von 1 (R' = *t*Bu) in Cycloocta-1,5-dien als Lösungsmittel in 42% Ausbeute erhalten worden<sup>[2]</sup>.

Während die Umsetzung von 1 (R' = *t*Bu) mit Diphenylethin unter photochemischen Bedingungen in nur 39% zum η<sup>2</sup>-Alkinkomplex 6 führte<sup>[2]</sup>, liefert 4 bei 20 °C unter Abspaltung von Ethen 6 in 83% Ausbeute. 4 reagiert bei 0 °C mit Phenylethin zum η<sup>2</sup>-Alkinkomplex 7 (98%), bei dem es sich

um den ersten Cyclopentadienylcobalt(I)-Komplex eines Alkyls mit terminaler Dreifachbindung handelt. Die Umsetzung des Ethenkomplexes **4** mit Ethin bei 20 °C liefert unerwartet nicht den  $\eta^2$ -Ethenkomplex, sondern **8**, den ersten Vinylidenkomplex einer Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindung<sup>[8]</sup>, in 20% Ausbeute. Das Vorliegen von **8** ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten; insbesondere die chemische Verschiebung des Vinyliden-Kohlenstoffatoms C10 ist mit  $\delta = 303.7$  charakteristisch. In Analogie zur Bildung anderer Vinylidenkomplexe darf angenommen werden, daß der  $\eta^2$ -Ethenkomplex als Intermediat bei der Bildung von **8** auftritt<sup>[8]</sup>.

[(Phosphinoalkyl)cyclopentadienyl]vinylidencobalt(I)-Komplexe wie **8** sind unter anderem als Vorstufen der eher seltenen Carbencobalt-Komplexe interessant, die durch Addition von Nucleophilen zugänglich sein sollten<sup>[8]</sup>. Um dies in präparativ sinnvollem Maßstab zu ermöglichen, sind jedoch höhere Ausbeuten bei der Herstellung der Vinylidenkomplexe nötig. Daher wurde der Syntheseweg verkürzt, indem das Dimer **3** nicht erst in den Ethenkomplex **4** überführt, sondern unmittelbar mit Natriumamalgam und Ethin zu **8** umgesetzt wurde (Ausbeute 88%). Damit steht **8** in Mengen zur Verfügung, die weitere Untersuchungen, insbesondere zur Bildung von Carbencobalt-Komplexen, ermöglichen. Zur Zeit untersuchen wir, ob sich **7** ebenfalls umlagern läßt, um zu prüfen, ob sich die Methode auf die Synthese substituierter Vinylidenkomplexe ausdehnen läßt.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter Argon ausgeführt. – **3**: In ein Schlenk-Gefäß mit Magnetrührern gibt man zu 7.35 g (30.1 mmol) Cobalt(II)-chlorid eine –30 °C kalte Lösung von 1.95 g (15.1 mmol) **2** in 120 mL THF. Die rote Suspension wird 20 min gerührt, dabei von –30 °C auf 20 °C aufgewärmt und 1 h bei 20 °C nachgerührt. Das THF wird im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle kondensiert, der Rückstand mit 2500 mL Diethylether aufgenommen und durch eine P4-Schutzgasfritte filtriert. Die rotviolette Ether-Lösung wird zur Kristallisation auf –78 °C gekühlt. 7.33 g (11.4 mmol, 74%) **3** als schwarzviolette Plättchen. Fp = 192 °C (DSC). – **4**: In einem 1000-mL-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Magnetrührern und zwei Kernoliven mit Hahn wird bei –55 °C Ethin in eine Lösung von 6.80 g (10.2 mmol) **3** in 400 mL THF eingeleitet. Nach 10 min pipettiert man 301.5 g Natriumamalgam (1%, 152 mmol Na) in die gekühlte, rotviolette Lösung. Man rührt 1 h und wärmt die Mischung auf 20 °C. Die schlammbräune Mischung wird durch eine P4-Fritte filtriert, das rote Filtrat auf 20 mL eingengt und auf –78 °C gekühlt. 6.15 g (19 mmol, 93%) **4** als rotschwarze Kristalle. Fp = 115 °C (DSC).

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5183]

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 141847-73-6; **3**, 141847-74-7; **4**, 141847-75-8; **5a**, 131377-63-4; **5b**, 141847-78-1; **5c**, 141847-79-2; **6**, 131377-62-3; **7**, 141847-76-9; **8**, 141847-77-0; CoCl<sub>2</sub>, 7646-79-9; Cycloocta-1,5-dien, 111-78-4; 2,2'-Bipyridyl, 366-18-7; 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, 87532-69-2; Diphenylethin, 501-65-5; Phenylethin, 536-74-3; Ethin, 74-86-2.

- [1] a) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; b) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556; c) H. Bönnemann, *ibid.* **1985**, *24*, 248–262.
- [2] R. T. Kettenbach, H. Butenschön, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 599–601.
- [3] Vgl. C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics* **1991**, *10*, 3415–3417; C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Vacca, F. Zanobini, *ibid.* **1991**, *10*, 3697–3707.
- [4] M. Tasi, T. Ranga, G. Pályi in *Organometallic Syntheses*, Vol. 4 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, New York, **1988**, S. 262.
- [5] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 131–132; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230–240.
- [6] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 211–239, zit. Lit. Es ist bemerkenswert, daß ( $\eta^2$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -ethen)(triphenylphosphan)cobalt(I) bei NMR-Messungen bis 55 °C keine Rotation des Ethenliganden erkennen ließ; vgl. E. R. Evitt, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7003–7011.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **4** (C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>CoP, *M<sub>r</sub>* = 324.3): Kristallgröße 0.14 × 0.32 × 0.39 mm<sup>3</sup>, Kristallfarbe dunkelrot, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* [Nr. 14], *Z* = 4, *a* = 8.619(1), *b* = 13.571(1), *c* =

14.346(1) Å,  $\beta = 93.86(1)^\circ$ , *V* = 1674.3 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.29 g cm<sup>–3</sup>,  $\mu = 11.03$  cm<sup>–1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, *F*(000) = 696 e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemperatur 20 °C, Meßmethode  $\omega$ -2 $\theta$ , MoK $\alpha$ -Strahlung, [(sin  $\theta$ )/ $\lambda$ ]<sub>max.</sub> = 0.65 Å<sup>–1</sup>, 4134 gemessene Reflexe [ $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ], 3813 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.01), davon 3057 beobachtete Reflexe [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)], 172 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet (*U*<sub>iso</sub> = 0.05 Å<sup>2</sup>), *R* = 0.040, *R<sub>w</sub>* = 0.048 [*w* = 1/ $\sigma^2$ (*F<sub>o</sub>*)], EOF = 1.8, max. Restelektronendichte 0.37 e Å<sup>–3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56206, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

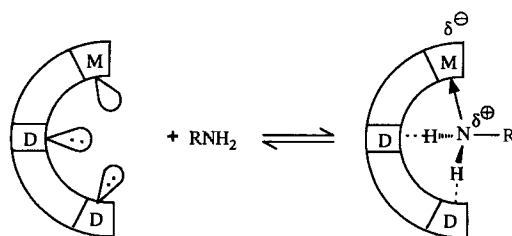
[8] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257, zit. Lit.

## Molekulare Erkennung von primären Aminen durch Dreipunktwechselwirkungen mit borhaltigen Wirtmolekülen\*\*

Von Manfred T. Reetz,\* Christof M. Niemeyer, Marcus Hermes und Richard Goddard

Bislang wurden noch keine Wirtmoleküle synthetisiert, die zur ausgeprägten molekularen Erkennung von primären Aminen RNH<sub>2</sub> befähigt sind<sup>[1, 2]</sup>. So bilden beispielsweise Kronenether nur schwache und unselektive Wechselwirkungen mit Aminen aus<sup>[1]</sup>. Die entsprechenden Ammonium-Ionen RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> werden zwar von geeigneten Kronenethern stärker gebunden, das Ausmaß der Selektivität ist jedoch auch hier meist gering<sup>[1]</sup>. Letzteres überrascht nicht, denn die durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/Kronenether-Komplexe sind strukturell so gebaut, daß die Reste R zu weit vom Gerüst des Wirtmoleküls entfernt sind<sup>[3, 4]</sup>. Eine ganz andere Art der Amin-Komplexierung ist die Bildung von Addukten mit Lewis-Säuren<sup>[5]</sup>, z.B. mit Trialkylboranen, wobei reversibel die Addukte R<sub>3</sub>N · BR<sub>3</sub> entstehen<sup>[6]</sup>. Die Dissoziationskonstanten der Gleichgewichtsreaktionen hängen unter anderem von der Zahl und der Größe der Reste R am Amin ab.

Wir beschreiben hier ein neues Konzept der molekularen Erkennung, wonach Wirtmoleküle mit einem Lewis-sauren Metallzentrum<sup>[2b, 4, 7]</sup> und mindestens zwei Donorstellen primäre Amine im Zuge einer Dreipunktwechselwirkung selektiv binden (Schema 1). Geht das Amin RNH<sub>2</sub> eine reversible dative Bindung zum Metallzentrum ein, so nimmt es zeitgleich den Charakter eines Ammonium-Ions an. Dies dürfte die Bildung von Wasserstoffbrücken zu den in räumlicher Nähe befindlichen Donorstellen ermöglichen und so zu synergistischen Effekten führen.



Schema 1. Molekulare Erkennung von Aminen durch Dreipunktwechselwirkungen.

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. C. M. Niemeyer, M. Hermes, Dr. R. Goddard  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.