

1c: Herstellung aus $[(C_5Me_4Et)Co(Cyclopentadien)]$ [14] und $[CpCo(C_2H_4)_2]$ 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%); $F_p = 124-126^\circ\text{C}$, 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; $[(C_5Me_4)Co(C_6H_5)]$, 141982-19-6; $[(C_5Me_4Et)Co(C_6H_5)]$, 141982-20-9; $[(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2]$, 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. Hämerle, *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**, *96*, 573-594 bzw. **1984**, *23*, 587.
- [4] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104.
- [5] H. Wadeohl, H. Pritzsch, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 132-134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 127.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6) **4a**: $\delta = 0.09$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.35 (s, 9 H, $SiMe_3$), 4.26 (t, 1 H, CH), 4.33 (s, 5 H, $Cp(CoI)$), 4.62 (dd, 1 H, CH), 4.78 (dd, 1 H, CH), 4.85 (s, 5 H, $Cp(CoI)$), 11.00 (s, 1 H, CH); **4b**: $\delta = 0.11$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.38 (s, 9 H, $SiMe_3$), 1.42 (s, 15 H, Me), 3.91 (t, 1 H, CH), 4.18 (d, 1 H, CH), 4.36 (dd, 1 H, CH), 4.93 (s, 5 H, Cp), 10.95 (s, 1 H, CH); **4c**: $\delta = 0.12$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.39 (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.72 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1.43 (d, 6 H, CH_3), 1.47 (d, 6 H, CH_3), 2.05 (q, 2 H, CH_2CH_3), 3.93 (t, 1 H, CH), 4.20 (d, 1 H, CH), 4.94 (s, 5 H, Cp), 10.96 (s, 1 H, CH); **5a**: $\delta = 0.08$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.44 (q, 6 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 1.19 (t, 9 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 4.27 (t, 1 H, CH), 4.36 (s, 5 H, Cp), 4.65 (d, 1 H, CH), 4.77 (d, 1 H, CH), 4.83 (s, 5 H, Cp), 11.01 (s, 1 H, CH); **5a'**: $\delta = 0.35$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.56 (q, 6 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 1.05 (t, 9 H, $Si(CH_2CH_3)_3$), 4.25 (t, 1 H, CH), 4.34 (s, 5 H, Cp), 4.63 (d, 1 H, CH), 4.83 (d, 1 H, CH), 4.86 (s, 5 H, Cp), 11.06 (s, 1 H, CH); **6a**: $\delta = 0.03$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.39 (s, 6 H, $SiMe_2$), 1.11 (s, 9 H, tBu), 4.28 (t, 1 H, CH), 4.37 (s, 5 H, Cp), 4.58 (d, 1 H, CH), 4.76 (d, 1 H, CH), 4.80 (s, 5 H, Cp), 11.11 (s, 1 H, CH); **6a'**: $\delta = 0.12$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.31 (s, 6 H, $SiMe_2$), 0.99 (s, 9 H, tBu), 4.27 (t, 1 H, CH), 4.34 (s, 5 H, Cp), 4.59 (d, 1 H, CH), 4.78 (d, 1 H, CH), 4.81 (s, 5 H, Cp), 11.08 (s, 1 H, CH); **7a**: $\delta = 0.11$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 1.34 (s, 9 H, tBu), 4.26 (t, 1 H, CH), 4.36 (s, 5 H, Cp), 4.49 (d, 1 H, CH), 4.78 (d, 1 H, CH), 4.86 (s, 5 H, Cp), 9.94 (s, 1 H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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 (CH₃), 9.83 (CH₃), 14.41 (CH₃), 18.96 (CH₂), 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 (CCH₃), 36.05 (CCH₃), 68.81 (CH), 76.83 (CH), 79.15 (C7), 81.48 (Cp), 83.05 (CH), 87.13 (Cp), 146.47 (C), 219.15 (C); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -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. J. Mrowca, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1105-1111.
- [10] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 14.336(10)$ Å, $b = 15.493(8)$ Å, $c = 14.658(10)$ Å, $\beta = 113.64(5)^\circ$, $V = 2982$ Å³, $Z = 4$, Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer ($Mo_K\alpha$ -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. Wadeohl, W. Galm, H. Pritzsch, 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 -Alkinkomplex 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).

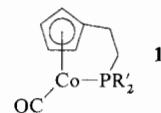
[14] W. Galm, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.

[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.

Inhibition 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 Cyclopentadienylgruppen 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 $\eta^5\cdot\eta^1$ -[(Phosphinoalkyl)-cyclopentadienyl]cobalt(I)-Chelatkomplexen wie **1** und **4**

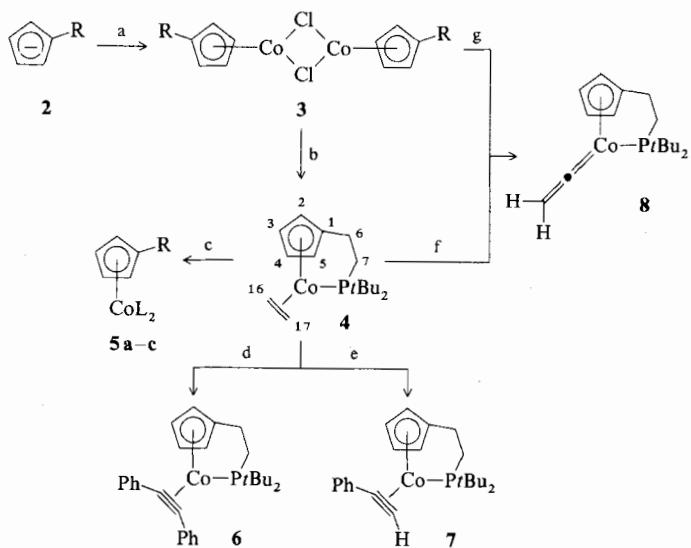


werden derartige Reaktionen durch die Phosphinoalkylgruppen fast vollständig unterbunden^[2]. Dies ist, wie wir nun fanden, eine gute Voraussetzung dafür, daß sich Alkinkomplexe mit Cyclopentadienylcobalt(I)-Fragmenten erstmals auch mit Alkinen erhalten lassen, deren Dreifachbindung terminal angeordnet ist. Darüber hinaus wird mit der Bildung der bisher nicht bekannten Cyclopentadienylvinyliden-cobalt(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.



Schema 1. R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$; a) CoCl_2 , THF, $-30 \rightarrow 20^\circ\text{C}$, 20 min, dann 20°C , 1 h, 74%; b) 1% Na/Hg, Ethen, THF, -55°C , 1 h, 93%; c) L_2 , THF, 20°C , 5a: L_2 = Cycloocta-1,5-dien, 4 d, 82%, 5b: L_2 = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, 40 h, 93%, 5c: L_2 = 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 $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^[4] gut erhältlichen Carbonylkomplexe **1** ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{iPr}, \text{tBu}$) als nicht sehr reaktiv erwiesen hatten^[2], wurde nach der Methode von Kölle et al.^[5] der entsprechende Ethenkomplex **4** hergestellt. Dazu wurde das Anion **2**^[2] 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, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$, spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). Das $^1\text{H-NMR}$ -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^{-1} liegt in dem Bereich, der auch für die Rotationsbarriere anderer Ethenkomplexe beobachtet wurde^[6].

Alle spektroskopischen Daten sind mit der Struktur von **4** vollkommen in Einklang. Das Massenspektrum von **4** unterscheidet sich nur wenig von dem von **1** ($\text{R}' = \text{tBu}$), 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^[7] gezeigt. Das Cobaltatom ist verzerrt trigonal-planar umgeben, betrachtet man die Schwerpunkte der Cp-(D1) und C_2H_4 -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 Ethylenbrücke 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** ($\text{R}' = \text{tBu}$) deutlich gesteigerte Reaktivität aus. Ligandenaustauschreaktionen mit zweizähnigen 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 ($^{31}\text{P-NMR}$). **5a** war schon früher

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

4: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.06$ (d, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{p},\text{H}} = 11.4$ Hz), 1.81 (m, 2 H, 6-H, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 19.0$ Hz), 1.87 (m, 4 H, 7-H, 16-H oder 17-H, $^2J_{\text{p},\text{H}} = 7.0$ Hz), 2.27 (m, 2 H, 16-H oder 17-H, $\sum J_{16,17} = 9.0$ Hz), 3.50 + 5.39 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H, $\sum J_{2(5),3(4)} = 4.0$ Hz]; (400 MHz, 353 K, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.09$ (d, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{p},\text{H}} = 11.4$ 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, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H].
5b: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.04$ (dd, 6 H, 11-H, $^3J_{10,11} = 6.8$ Hz, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 5.2$ Hz), 1.10 (d, 18 H, 9-H, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 10.5$ Hz), 1.12 (dd, 6 H, 12-H, $^3J_{10,12} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 6.8$ Hz), 1.26 (d, 4 H, 13-H, $^2J_{\text{p},\text{H}} = 9.5$ Hz), 1.57 (m, 2 H, 6-H oder 7-H, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 3.8$ Hz), 1.94 (scept, 4 H, 10-H, $^4J_{\text{p},\text{H}} = 8.6$ Hz), 2.52 (m, 2 H, 6-H oder 7-H), 4.37 + 4.42 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H].
5c: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.01$ (d, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{p},\text{H}} = 10.4$ Hz), 1.72 (m, 2 H, 6-H oder 7-H), 2.70 (m, 2 H, 2-H oder 5-H), 4.50 + 4.59 [AA'BB'-System, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H, $\sum J_{2(5),3(4)} = 3.8$ Hz], 6.71 (ddd, 2 H, 11-H, $^3J_{11,12} = 6.4$ Hz), 7.30 (ddd, 2 H, 12-H, $^3J_{12,13} = 8.6$ Hz), 7.46 (ddd, 2 H, 13-H), 10.20 (2 H, 10-H, $^3J_{10,11} = 6.4$ Hz).
7: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1748 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.03$ (d, 9 H, CH_3 , $^3J_{\text{p},\text{H}} = 11.8$ Hz), 1.33 (d, CH_3 , $^3J_{\text{p},\text{H}} = 11.8$ 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_3), 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, <i>para</i> -H), 7.23 (t, 2 H, <i>meta</i> -H), 7.38 (d, 2 H, <i>ortho</i> -H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 25.9$ (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); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 97.3$; MS (70 eV) m/z (%) 398 (31) [M^{\oplus}], 296 (100), 240 (46), 184 (50), 59 (11).
8: IR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\tilde{\nu} = 1606 \text{ cm}^{-1}$ (m, Vinyliden-C=C); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.33$ (d, 18 H, CH_3 , $^2J_{\text{p},\text{H}} = 12.6$ Hz, 2.08 (m, 2 H, 6-H, $^3J_{6,7} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 19.3$ Hz), 2.09 (d, 2 H, 10-H, $^3J_{\text{p},\text{H}} = 9.6$ Hz), 2.80 (m, 2 H, 7-H, $^2J_{\text{p},\text{H}} = 7.8$ Hz), 4.49 [m, 2 H, 2(5)-H oder 3(4)-H, $\sum J_{2(5),3(4)} = 3.8$ Hz], 5.03 [m, 2 H, 2(5)-H oder 3(4)-H]; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 25.8$ (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); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 111.7$; MS (70 eV): m/z (%) 322 (14) [M^{\oplus}], 296 (51), 254 (13), 240 (47), 184 (100), 137 (44), 59 (33), 57 (16).

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

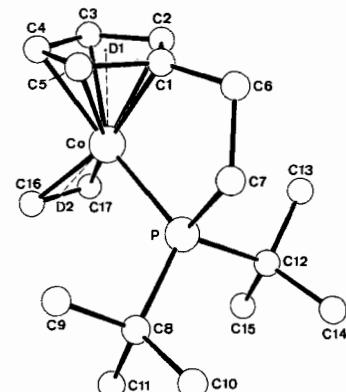


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co-D1 1.700(3), Co-D2 1.882(3), Co-P 2.200 (1), Co-C1 2.057(3), Co-C2 2.082(3), Co-C3 2.073(3), Co-C4 2.095(3), Co-C5 2.093(3), Co-C16 2.008(3), Co-C17 2.007(3), P-C7 1.856(3), C1-C6 1.496(4), C6-C7 1.524(4), C16-C17 1.396(5); 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** ($\text{R}' = \text{tBu}$) in Cycloocta-1,5-dien als Lösungsmittel in 42% Ausbeute erhalten worden^[2].

Während die Umsetzung von **1** ($\text{R}' = \text{tBu}$) mit Diphenylethin unter photochemischen Bedingungen in nur 39% zum η^2 -Alkinkomplex **6** führte^[2], liefert **4** bei 20°C unter Abspaltung von Ethen **6** in 83% Ausbeute. **4** reagiert bei 0°C mit Phenylethin zum η^2 -Alkinkomplex **7** (98%), bei dem es sich

um den ersten Cyclopentadienylcobalt(I)-Komplex eines Alkins mit terminaler Dreifachbindung handelt. Die Umsetzung des Ethenkomplexes **4** mit Ethin bei 20 °C liefert unerwartet nicht den η^2 -Ethinkomplex, sondern **8**, den ersten Vinylidenkomplex einer Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindung^[8], 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 η^2 -Ethinkomplex als Intermediat bei der Bildung von **8** auftritt^[8].

[(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^[8]. 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 Magnetrührkern 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 Ölumpenvakuum in eine Kühl-falle 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. $F_p = 192$ °C (DSC). - **4**: In einem 1000-mL-Dreihalskolben mit Gaseleitungsrohr, Magnetrührkern und zwei Kernoliven mit Hahn wird bei -55 °C Ethen 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 röhrt 1 h und wärmt die Mischung auf 20 °C. Die schlammbraune Mischung wird durch eine P4-Fritte filtriert, das rote Filtrat auf 20 mL eingeeengt und auf -78 °C gekühlt. 6.15 g (19 mmol, 93 %) **4** als rotschwarze Kristalle, $F_p = 115$ °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; $CoCl_2$, 7646-79-9; Cycloocta-1,5-dien, 111-78-4; 2,2'-Bipyridyl, 366-18-7; 1,2-Bis(disopropylphosphino)ethan, 87532-69-2; Diphenylethien, 501-65-5; Phenylethien, 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**, *97*, 264–279 bzw. **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 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethen)(triphenylphosphoran)-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** ($C_{11}H_{30}CoP$, $M_r = 324.3$): Kristallgröße $0.14 \times 0.32 \times 0.39$ mm³, Kristallfarbe dunkelrot, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ [Nr. 14], $Z = 4$, $a = 8.619(1)$, $b = 13.571(1)$, $c =$

14.346(1) Å, $\beta = 93.86(1)$ °, $V = 1674.3$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.29$ g cm⁻³, $\mu = 11.03$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 696$ e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemperatur 20 °C, Meßmethode $\omega-2\theta$, Mo_{Kα}-Strahlung, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max.}} = 0.65$ Å⁻¹, 4134 gemessene Reflexe [$\pm h, +k, +l$], 3813 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.01$), davon 3057 beobachtete Reflexe [$|I| > 2\sigma(I)$], 172 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet ($U_{\text{iso.}} = 0.05$ Å²), $R = 0.040$, $R_w = 0.048$ [$w = 1/\sigma^2(Fo)$], EOF = 1.8, max. Restelektronendichte 0.37 e Å⁻³. 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.

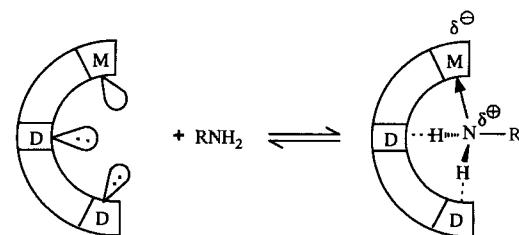
[8] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257, zit. Lit.

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_2 befähigt sind^[1, 2]. So bilden beispielsweise Kronenether nur schwache und unselektive Wechselwirkungen mit Aminen aus^[1]. Die entsprechenden Ammonium-Ionen RNH_3^+ werden zwar von geeigneten Kronenethern stärker gebunden, das Ausmaß der Selektivität ist jedoch auch hier meist gering^[1]. Letzteres überrascht nicht, denn die durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen RNH_3^+ /Kronenether-Komplexe sind strukturell so gebaut, daß die Reste R zu weit vom Gerüst des Wirtmoleküls entfernt sind^[3, 4]. Eine ganz andere Art der Amin-Komplexierung ist die Bildung von Addukten mit Lewis-Säuren^[5], z.B. mit Trialkylboranen, wobei reversibel die Addukte $R_3N \cdot BR_3'$ entstehen^[6]. 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^[2b, 4, 7] und mindestens zwei Donorstellen primäre Amine im Zuge einer Dreipunktwechselwirkung selektiv binden (Schema 1). Geht das Amin RNH_2 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.