

# Synthese und Koordinationsverhalten von Selenoalkynylen $R-Se-C\equiv C-R'$

Heinrich Lang\*, Holger Keller, Wolfgang Imhof und Sabine Martin

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 4. August 1989

**Key Words:** Cobalt(selenoalkyne) complexes / Selenoalkynes

## Synthesis and Coordination Ability of Selenoalkynes $R-Se-C\equiv C-R'$

Several synthetic methods for the preparation of selenoalkynes  $R-Se-C\equiv C-R'$  (**1**) are discussed. **1** reacts with octacarbonyl dicobalt to yield the  $\eta^2$ - $\pi$ -side-on coordinated alkyne complexes  $R-Se[(\eta^2-C\equiv C-R')Co_2(CO)_6]$  (**8**) which contain a sterically hindered carbon-cobalt tetrahedrane cluster unit.

The identity of compounds **1** and **8** is documented by analytical and spectroscopic (IR, MS,  $^1H$ -,  $^{77}Se$ -, and  $^{13}C$ -NMR) data as well as by X-ray analysis of  $C_6H_5-Se[(\eta^2-C\equiv C-C_6H_5)Co_2(CO)_6]$  (**8a**).

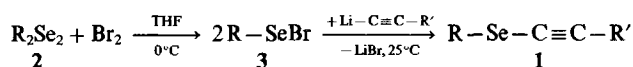
Alkynyl-Element-Verbindungen  $R-X-C\equiv C-R'$  der Gruppe 16 ( $X = Se, Te$ ;  $R, R' = \text{org. Rest}$ ) haben in den letzten Jahren großes Interesse als potentielle Ausgangsverbindungen in der organischen Synthese erlangt<sup>1-6</sup>. So können ausgehend von  $R-Se-C\equiv C-R'$  u. a. stereoselektiv (*E*)- oder (*Z*)-konfigurierte Selenovinyl-Verbindungen erhalten werden<sup>2</sup>; mit Metallorganen  $R'Li$  entsteht  $R'-C\equiv C-R''$  neben  $RSeLi$ <sup>2c</sup>. Eine weitere interessante Variante ist in der Oxidation von Selenoalkynen zu symmetrisch 1,4-disubstituierten Butadienen  $R'-C\equiv C-C\equiv C-R'$  gegeben<sup>2a</sup>.

Nachdem bislang nur wenige Synthesen zur Darstellung von Selenoalkynylen bekannt sind<sup>2-6</sup> und über deren Koordinationsverhalten mit Metallcarbonyl-Komplexen unseres Wissens noch nichts berichtet worden ist, beschreiben wir hier verschiedene Darstellungsmöglichkeiten der Verbindungen  $R-Se-C\equiv C-R'$  und deren Umsetzung mit Metallcarbonylen.

### Darstellung von $R-Se-C\equiv C-R'$ (**1**)

Eine Übersicht über die verschiedenen Synthesemöglichkeiten von Selenoalkynylen  $R-Se-C\equiv C-R'$  (**1**) wird in Schema 1 gegeben, wobei die Synthesewege (1) und (2) literaturbekannt sind<sup>2-6</sup>.

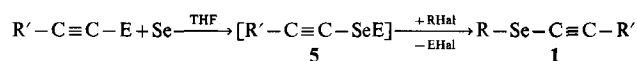
Die Darstellung von Selenoalkynylen gelingt nach Methode (1)<sup>2-6</sup> in einfacher Reaktion durch Umsetzung der Verbindungen  $R-Se-Br$ <sup>7</sup> (**3**) mit  $Li-C\equiv C-R'$  in THF bei 25°C in guten Ausbeuten<sup>2-6</sup>.



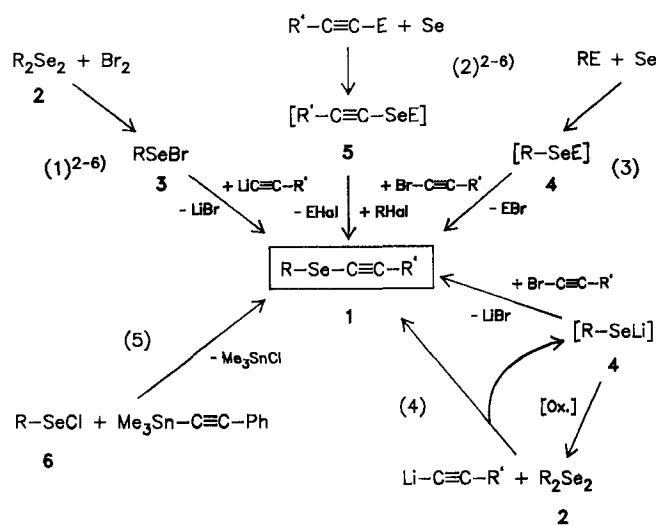
Dieser Syntheseweg wurde von uns verbessert und auf eine allgemeinere Basis gestellt: Die Reaktion von **3** mit  $Li-C\equiv C-R'$  bzw.  $BrMg-C\equiv C-R'$  [ $R' = C_6H_5, Si(CH_3)_3$ ] ergibt **1** in Ausbeuten bis 92% (Exp. Teil). Der limitierende Faktor dieser Reaktionssequenz ist jedoch die Darstellung von **2**, die nur in Ausbeuten zwischen 50–70% gelingt<sup>8</sup>.

Die Anwendung der Reaktionssequenz (1) auf Dianisyl-diselenid gelang bisher nicht, da bei der oxidativen Spaltung mit  $Br_2$  ein Gemisch aus kernbromierten Dianisylseleniden und Anisylselenobromiden entsteht. Die Abtrennung von

analytisch reinem  $(4-CH_3OC_6H_4)SeBr$  erweist sich als präparativ schwierig (Exp. Teil).



Schema 1



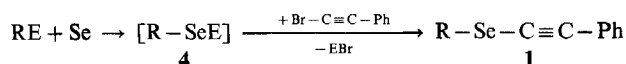
$E = Li, MgBr$   
 $R, R' = \text{org. Rest}$

Verbindung	R	R'	Darstellungsmethode <sup>a)</sup>	Lit.
<b>1a</b>	$n-C_3H_7$	$C_6H_5$	(2), (3)	2-6)
<b>1b</b>	$n-C_4H_9$	$C_6H_5$	(2), (3)	2-6)
<b>1c</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	(1), (3), (4), (5)	2-6)
<b>1d</b>	$C_6H_5$	$Si(CH_3)_3$	(1), (4)	diese Arbeit
<b>1e</b>	$2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$	$C_6H_5$	(1), (3), (4)	diese Arbeit
<b>1f</b>	$2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$	$Si(CH_3)_3$	(1), (4)	diese Arbeit
<b>1g</b>	$4-CH_3OC_6H_4$	$C_6H_5$	(3), (4)	diese Arbeit
<b>1h</b>	$4-CH_3OC_6H_4$	$Si(CH_3)_3$	(3), (4)	diese Arbeit

<sup>a)</sup> Siehe Schema 1.

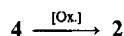
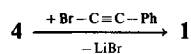
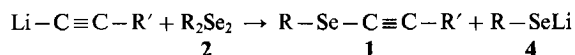
Methode (2) (Schema 1) läßt sich allgemein zur Darstellung von Alkylselenoalkynylen anwenden<sup>2-6)</sup> (Schema 1) und wurde von uns zur Synthese von Phenyl- und Trimethylsilylacetylid-Derivaten von **1** ausgebaut: So reagiert das entsprechende Phenyl- oder Trimethylsilylacetylid  $R'-C\equiv C-Li/MgBr$  in THF mit elementarem Selen zu  $R'-C\equiv C-SeLi/MgBr$  (**5**), das sich mit Alkylhalogeniden  $R-Hal$  ( $R = n-C_3H_7, n-C_4H_9$ ;  $Hal = Cl, Br$ ) zu **1** in Ausbeuten um 95% umsetzen läßt (Exp. Teil).

Eine weitere Synthesemöglichkeit für **1** stellt die Sequenz (3) (Schema 1) dar, nach der sich eine breite Palette von Selenoalkynyl-Derivaten darstellen läßt.



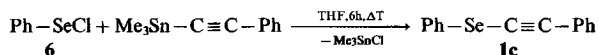
Metallorganyle  $RE$  [ $R = n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5, 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2, 4-CH_3OC_6H_4$ ;  $E = Li, MgBr$ ] ergeben mit elementarem Selen bei 0°C in THF die Selenide **4**, die sich mit  $Br-C\equiv C-Ph$  in glatter Reaktion zu den Verbindungen **1** umsetzen (Exp. Teil).

Methode (4) (Schema 1) stellt, wie Reaktionsweg (3), eine allgemein anwendbare Möglichkeit zur Darstellung von Selenoalkynylen dar: Die Spaltung von  $R_2Se_2$  (**2**) mit Lithiumalkynylen führt zu  $R-Se-C\equiv C-R'$  (**1**) und  $RSeLi$  (**4**).



Nach Abtrennen von **1** kann  $RSeLi$  (**4**) entweder durch Oxidation wieder in **2** umgewandelt werden, oder durch Umsetzung mit 1-Bromalkynylen direkt in **1** übergeführt werden. Letztere Variante bringt den Vorteil einer „Eintopf-Reaktion“ mit sich. Die Ausbeuten hierbei sind sehr gut (Exp. Teil).

Die Reaktion von Trimethylstannyphenylacetylen mit  $C_6H_5SeCl$  (**6**) in siedendem THF [Schema 1; Weg (5)] ergibt unter  $Me_3SnCl$ -Eliminierung in nahezu quantitativer Ausbeute  $C_6H_5-Se-C\equiv C-C_6H_5$  und stellt zugleich einen einfachen Zugang zu den Alkynyl-Verbindungen **1** dar.



Die Reinigung der Selenoalkynyle **1** kann entweder durch Kugelrohr-Destillation oder durch Filtration durch Kieselgel vorgenommen werden. Die Verbindungen **1** stellen gelbe Festsubstanzen (**1e, g**) bzw. gelb-orangefarbene Öle (**1a-d, f, h**) dar, die in unpolaren Solventien wie *n*-Pentan mäßig, in  $CH_2Cl_2$  oder THF dagegen sehr gut löslich sind.

Die IR-Spektren (Tab. 1) der Verbindungen **1** weisen im  $\nu_{C\equiv C}$ -Bereich jeweils eine starke Bande auf: Die Phenylethynyl-substituierten Selenoalkynyle **1a-c, e, g** zeigen ihre Absorptionen bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_{C\equiv C}$ -Banden der Trimethylsilylethynylseleno-Derivate **1d, f, h** werden dagegen bei ca.  $2085\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Tab. 1).

Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren (Tab. 1) der Verbindungen **1** zeigen eindeutig die *R*- und *R'*-Resonanzen und weisen keine Besonderheiten auf (Tab. 1). Die Resonanzsignale der

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen  $R-Se-C\equiv C-R'$  (**1**)

IR, $^{77}Se$ -, $^1H$ -NMR	$^{13}C$ -NMR
<b>1a</b> $^1H$ -NMR: $\delta =$ 1.13 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 1.93 (tq, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 2.90 (t, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 7.1 - 7.6 (m, 5H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2157 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 160.6$ (s)	14.2 (q, 1C, $J_{CH} = 126$ Hz), 23.7 (t, 1C, $J_{CH} = 128$ Hz), 31.9 (t, 1C, $J_{CH} = 146$ Hz), 71.1 (s, 1C), 99.5 (s, 1C), 124.0 (s, 1C), 128.2 (d, 1C, $J_{CH} = 162$ Hz), 128.5 (d, 2C, $J_{CH} = 162$ Hz), 131.6 (d, 2C, $J_{CH} = 163$ Hz)
<b>1b</b> $^1H$ -NMR: $\delta =$ 1.00 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 1.52 (tq, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 1.90 (tt, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 2.92 (t, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz), 7.2 - 7.6 (m, 5H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2156 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 163.3$ (s)	13.6 (q, 1C, $J_{CH} = 125$ Hz), 22.6 (t, 1C, $J_{CH} = 122$ Hz), 29.4 (t, 1C, $J_{CH} = 145$ Hz), 32.4 (t, 1C, $J_{CH} = 125$ Hz), 70.8 (s, 1C), 99.5 (s, 1C), 123.8 (s, 1C), 128.1 (d, 1C, $J_{CH} = 162$ Hz), 128.3 (d, 2C, $J_{CH} = 162$ Hz), 131.6 (d, 2C, $J_{CH} = 164$ Hz)
<b>1c</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 7.3 - 7.7$ (m, 10H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2163 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 276.7$ (s)	69.8 (s, 1C), 103.7 (s, 1C), 123.7, 127.9, 129.3, 130.4, 132.2 (je s, [12C]) <sup>b</sup> )
<b>1d</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 0.23$ (s, 9H), 7.2 - 7.6 (m, 5H) <sup>c</sup> ) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2090 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 290.4$ (s)	-0.1 (q, 3C, $J_{CH} = 121$ Hz), 85.1 (s, 1C), 112.1 (s, 1C), 127.8 (d, 1C, $J_{CH} = 158$ Hz), 129.2 (d, 2C, $J_{CH} = 163$ Hz), 130.4 (d, 2C, $J_{CH} = 166$ Hz) <sup>c</sup> )
<b>1e</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 2.24$ (s, 3H), 2.59 (s, 6H), 6.98 (s, 2H), 7.2 - 7.4 (m, 5H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2158 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 165.3$ (s)	24.1 (q, 1C, $J_{CH} = 125$ Hz), 29.7 (q, 2C, $J_{CH} = 126$ Hz), 71.9 (s, 1C), 97.8 (s, 1C), 124.1, 126.2, 139.9, 142.5 (je s, [12C]) <sup>d</sup> )
<b>1f</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 0.19$ (s, 9H), 2.31 (s, 3H), 2.61 (s, 6H), 6.97 (s, 2H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2086 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 181.0$ (s)	0.03 (q, 3C, $J_{CH} = 120$ Hz), 21.0 (q, 1C, $J_{CH} = 125$ Hz), 24.1 (q, 2C, $J_{CH} = 126$ Hz), 86.3 (s, 1C), 105.4 (s, 1C), 125.5, 129.0, 139.1, 142.1, (je s, [6C]) <sup>d</sup> )
<b>1g</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 3.82$ (s, 3H), 6.9 - 7.6 (m, 9H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2158 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 264.7$	55.4 (q, 1C, $J_{CH} = 144$ Hz), 70.7 (s, 1C), 101.7 (s, 1C), 115.5, 118.4, 123.4, 128.5, 131.8, 132.0, 134.7, 159.6 (je s, [12C]) <sup>d</sup> )
<b>1h</b> $^1H$ -NMR: $\delta = 0.25$ (s, 9H), 3.8 (s, 3H), 6.8 - 7.0 (m, 2H), 7.4 - 7.6 (m, 2H) IR <sup>a</sup> ) $\nu(C\equiv C)$ : 2088 $^{77}Se$ -NMR: $\delta = 278.6$ (s)	0.07 (q, 3C, $J_{CH} = 120$ Hz), 55.4 (q, 1C, $J_{CH} = 143$ Hz), 85.7 (s, 1C), 110.0 (s, 1C), 122.2, 159.2 (je s, 2C), 115.4 (d, 2C, $J_{CH} = 160$ Hz), 131.6 (d, 2C, $J_{CH} = 155$ Hz)

a) In  $CH_2Cl_2$ . — b)  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist  $^1H$ -entkoppelt angegeben. — c) In  $[D_6]Aceton$ . — d) Phenyl-Bereich im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist  $^1H$ -entkoppelt angegeben.

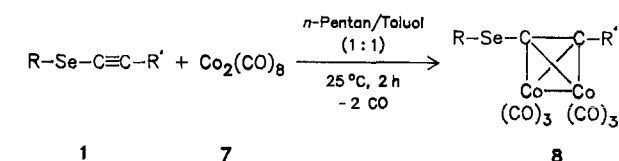
Acetylen-Kohlenstoff-Atome werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 70\text{--}112$  gefunden, in einem Bereich der typisch für Hauptgruppenelement-substituierte Alkynyl-Verbindungen ist<sup>9)</sup>.

In den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren geben sich die Selenoalkynyle **1** mit Resonanzen bei  $\delta = 160\text{--}290$  zu erkennen (Tab. 1).

Im EI-Massenspektrum (Exp. Teil) findet man für alle Verbindungen R–Se–C≡C–R' (**1**) Signale für das Molekülion; weitere charakteristische Bruchstücke sind  $\text{RC}_2\text{R}'^+$ ,  $\text{R}'\text{C}_2^+$ ,  $\text{R}^+$  und  $\text{R}'^+$  neben  $\text{SeC}_2\text{R}'^+$  und  $\text{RSe}^+$  (Exp. Teil).

### Synthese von R–Se[( $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ] (**8**)

Verbindungen vom Typ R–Se[( $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ] (**8**) entstehen in ca. 85–95prozent. Ausbeute bei der Reaktion von R–Se–C≡C–R' (**1**) mit Octacarbonyldicobalt (**7**) in einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C.



Verbindung	R	R'	Ausbeute in (%) <sup>a)</sup>
<b>8a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	92
<b>8b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	87
<b>8c</b>	$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	95
<b>8d</b>	$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	89
<b>8e</b>	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	92

<sup>a)</sup> Bezogen auf eingesetztes **1**.

Die Komplexe **8** sind die einzigen Reaktionsprodukte, die mit Fließmitteln wie *n*-Pentan oder Methylenchlorid an Kieselgel-Säulen eluiert werden können. **8a**, **c**, **d**, und **e** können aus den intensiv rotbraunen Lösungen als metallisch glänzende tiefrot-braune Festkörper auskristallisiert werden. **8b** ist bei Raumtemperatur flüssig.

Die IR-Spektren zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen charakteristische Muster (Tab. 2)<sup>10,11)</sup>. Die  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Schwingung ist durch  $\eta^2$ -side-on-Koordination an „ $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ “ nach  $1600\text{ cm}^{-1}$  verschoben und deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC-Bindung im Alkynyl-Rest hin.

Die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzsignale findet man bei  $\delta = 500$  (Tab. 2). Im Vergleich mit den Edukten **1** sind sie tieffeldverschoben und weisen auf  $\eta^2$ -side-on-kordiniertes R–Se–C≡C–R' hin (Tab. 1, 2).

Die Substituenten der Acetylen-Bausteine sind  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei zu identifizieren (Tab. 2). Die Alkynyl-Kohlenstoff-Atome treten bei  $\delta = 85\text{--}106$  in Resonanz (Tab. 2); die Carbonyl-Gruppen der  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit werden bei  $\delta = 200$  als breite Singulets beobachtet (Tab. 2).

Im EI-Massenspektrum (Tab. 3) findet man für die Komplexe **8** Signale für das Molekül-Ion sowie die durch sukzessive CO-Abspaltung entstehenden Fragment-Ionen  $[\text{M}^+ - n\text{CO}]$  ( $n = 1, 2, \dots, 6$ ). Das verbleibende Fragment  $(\text{RSeC}_2\text{R}')\text{Co}_2^+$  zerfällt unter Abspaltung von Co und Se zu  $\text{RSeC}_2\text{R}'^+$  und  $\text{RC}_2\text{R}'^+$ . Als weitere Bruchstücke können  $\text{R}^+$  bzw.  $\text{R}'^+$  auftreten (Tab. 3).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen R–Se[( $\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ] (**8**)

	IR, $^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
<b>8a</b>	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.2\text{--}7.9$ (m, 10H) IR <sup>a)</sup> $\nu(\text{CO})$ : 2089m, 2056vs 2031s, 2027s, 1985vw	91.9 (s, 1C), 96.0 (s, 1C), 129.9, 136.9, 138.7 (je s, [12C]), 199.5 (s, 6C) <sup>b)</sup>
<b>8b</b>	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 0.37$ (s, 9H) 7.1–7.8 (m, 5H) IR <sup>a)</sup> $\nu(\text{CO})$ : 2087s, 2052vs 2029vs, 2021vs, 1980vw	0.3 (q, 3C, $J_{\text{CH}} = 120$ Hz), 85.8 (s, 1C), 105.5 (s, 1C), 130.5 (s, 1C), 130.0 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz), 130.2 (d, $J_{\text{CH}} = 163$ Hz), 137.7 (d, $J_{\text{CH}} = 165$ Hz) [5C], 199.6 (s, 6C)
<b>8c</b>	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 2.28$ (s, 3H), 2.63 (s, 6H), 7.06 (s, 2H), 7.3–7.7 (m, 5H) IR <sup>a)</sup> $\nu(\text{CO})$ : 2088s, 2054vs 2031vs, 2025vs, 1984vw	20.8 (s, 1C), 24.0 (s, 2C), 89.2 (s, 1C), 96.4 (s, 1C), 128.3, 128.9, 129.5, 131.9, 138.7, 140.7, 144.3 (je s, 12C) 199.8 (s, 6C) <sup>b)</sup>
<b>8d</b>	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 0.34$ (s, 9H), 2.30 (s, 3H), 2.60 (s, 6H), 7.00 (s, 2H) IR <sup>a)</sup> $\nu(\text{CO})$ : 2086s, 2050vs, 2028vs, 2019vs, 2010sh, 1976vw	0.3 (q, 3C, $J_{\text{CH}} = 120$ Hz), 21.0 (q, 1C, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz), 24.0 (q, 2C, $J_{\text{CH}} = 128$ Hz), 85.1 (s, 1C), 102.0 (s, 1C), 120.5, 140.0, 143.7 (je s, 4C), 128.8 (d, 2C, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz), 199.6 (s, 6C)
<b>8e</b>	$^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 3.84$ (s, 3C), 6.9–7.7 (m, 9H) IR <sup>a)</sup> $\nu(\text{CO})$ : 2088s, 2054vs 2028vs, 2008sh, 1983vw	55.5 (s, 1C), 81.0 (s, 1C), 95.1 (s, 1C), 115.2, 121.0, 128.1, 129.1, 138.1, 161.1 (je s, 12C), 198.6 (s, 6C) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> In *n*-Pentan. – <sup>b)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist  $^1\text{H}$ -entkoppelt angegeben. –  $^{77}\text{Se}$ -NMR: **8a**:  $\delta = 497$  (s); **8b**:  $\delta = 501$  (s); **8c**:  $\delta = 502$  (s).

Der Bau der Komplexe **8** wurde am Beispiel von **8a** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt<sup>12)</sup>.

Der Selenoalkynyl-Synthesebaustein ist side-on über die  $\text{C}_2$ -Einheit an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment unter Ausbildung einer Kohlenstoff–Cobalt-Tetraeder-Clustereinheit,  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}-\text{Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ , gebunden (Abb. 1). Eine Gegenüberstellung von freien Alkynyl-Gruppen und der in **8**  $\eta^2$ - $\pi$ -gebundenen Alkynyl-Einheit zeigt eine Bindungsaufweitung von ca.  $120\text{ pm}^{9,11)}$  auf  $133.8\text{ pm}$  im side-on-gebundenen Alkynyl-Rest (Tab. 4). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere  $\pi$ -gebundene Alkynyl-Liganden gefunden wurden<sup>9a,11,13)</sup>. Die Se–C(7)-, Se–C(14)-Abstände (Tab. 4) liegen im Bereich von normalen Se–C-Bindungslängen<sup>14)</sup>. Der Co(1)–Co(2)-Abstand entspricht mit

Tab. 3. Massenspektren der Verbindungen **8** ( $m/z$ -Werte bezogen auf  $^{80}\text{Se}$ )

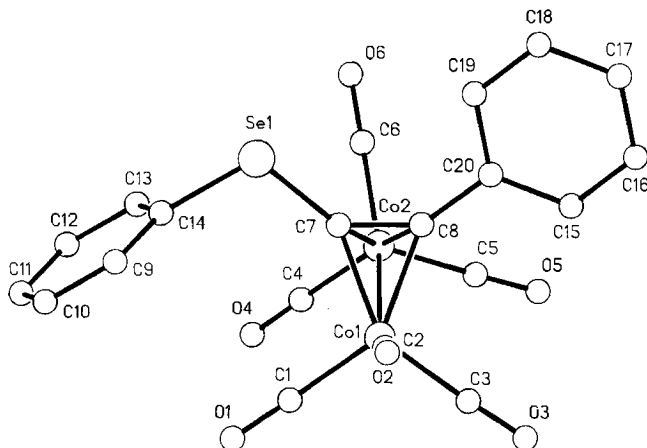
Ion	8a		8c <sup>a)</sup>		8d <sup>b)</sup>		8e	
	$m/z$	(%)	$m/z$	(%)	$m/z$	(%)	$m/z$	(%)
$[\text{M}^+]$	544	(4)	586	(2)	582	(10)	574	(20)
$[\text{M}^+ - \text{CO}]$	516	(26)	558	(12)	554	(5)	546	(45)
$[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$	488	(18)	530	(1)	526	(1)	518	(87)
$[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$	460	(13)	502	(8)	498	(6)	490	(92)
$[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$	432	(25)	474	(16)	470	(15)	462	(75)
$[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$	404	(26)	446	(14)	442	(18)	434	(63)
$[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$	376	(100)	418	(100)	414	(100)	406	(100)
$[\text{RC}_2\text{R}^{1+}]$	178	(99)	220	(74)	216	(27)	-	-

<sup>a)</sup> 205(61)  $[\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^+]$ , 119(37)  $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2^+]$ . — <sup>b)</sup> 201(66)  $[\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_2\text{SiMe}_3^+]$ .

Tab. 4. Abstände [pm] und Winkel  $[\text{^\circ}]$  der Verbindung **8a**<sup>a)</sup>

Abstände			
Co(1) - Co(2)	246.4(2)	Se(1) - C(14)	189.6(4)
Co(1) - C(7)	195.3(5)	C(7) - C(8)	133.8(7)
Co(1) - C(8)	196.0(5)	C(8) - C(20)	147.2(6)
Co(2) - C(7)	196.2(6)	C(9) - C(14)	139.5(1)
Co(2) - C(8)	196.9(6)	C(15) - C(20)	139.5(1)
Se(1) - C(7)	187.8(5)		
Co(1) - C <sub>Co</sub> (1, 2, 3) 181.1(6); 178.7(8); 182.6(6)			
Co(2) - C <sub>Co</sub> (4, 5, 6) 179.9(6); 180.9(7); 179.1(7)			
Winkel			
Co(1) - Co(2) - C(7)	50.8(2)	Co(1) - C(7) - C(8)	70.3(3)
Co(1) - Co(2) - C(8)	51.0(2)	Co(1) - C(8) - C(7)	69.7(3)
Co(2) - Co(1) - C(7)	51.2(2)	Co(1) - C(7) - Se(1)	137.9(3)
Co(2) - Co(1) - C(8)	51.3(2)	Co(1) - C(8) - C(20)	137.9(4)
Co(2) - C(8) - Co(1)	77.7(2)	C(8) - Co(2) - C(7)	39.8(2)
Co(2) - C(8) - C(7)	69.8(3)	C(8) - Co(1) - C(7)	40.0(2)
Co(2) - C(7) - Co(1)	78.0(2)	C(7) - C(8) - C(20)	139.6(5)
Co(2) - C(7) - C(8)	70.4(4)	C(8) - C(7) - Se(1)	134.9(4)
Co(2) - C(8) - C(20)	133.4(4)	C(7) - Se(1) - C(14)	99.8(2)
Co(2) - C(7) - Se(1)	136.5(3)		

<sup>a)</sup> In Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Abb. 1. Molekülstruktur von **8a** im Kristall

246.2 pm Werten, wie sie für Cobalt-Kohlenstoff-Tetraedrane ( $\eta^2\text{-R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ) $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  gefunden werden<sup>11,13</sup>. Die Co-C<sub>Co</sub>-Bindungslängen liegen zwischen 178.7 und 182.6 pm und sind charakteristisch für derartige Verbindungstypen<sup>11,13</sup>.

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **8a** ( $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U_{eq}$
SE1	.49105(7)	.40278(6)	.85992(5)	.06327
CO1	.8060(1)	.27763(8)	.64065(6)	.06341
CO2	.9149(1)	.37326(8)	.77285(6)	.06215
C1	.7612(9)	.4320(7)	.5592(5)	.07978
O1	.7318(8)	.5310(5)	.5098(4)	.11881
C2	.6692(9)	.1780(7)	.6142(5)	.07785
O2	.5805(7)	.1149(6)	.5994(5)	.12299
C3	.9942(9)	.1818(7)	.5665(5)	.07969
O3	1.1098(7)	.1186(6)	.5243(4)	.12818
C4	.9296(8)	.5402(7)	.7080(5)	.07677
O4	.9389(7)	.6451(5)	.6652(4)	.11297
C5	1.1186(9)	.2792(7)	.7459(5)	.08141
O5	1.2421(6)	.2131(6)	.7305(5)	.12426
C6	.8819(8)	.4178(6)	.9087(5)	.06771
O6	.8525(6)	.4433(5)	.9963(4)	.09253
C7	.6993(7)	.3333(5)	.7847(4)	.05510
C8	.8028(7)	.2148(5)	.7887(4)	.05575
C9	.3566(5)	.6060(4)	.7206(3)	.07964
C10	.3311(5)	.7359(4)	.6697(3)	.09566
C11	.4073(5)	.8400(4)	.6898(3)	.09683
C12	.5091(5)	.8141(4)	.7608(3)	.10068
C13	.5345(5)	.6842(4)	.8117(3)	.07937
C14	.4583(5)	.5801(4)	.7916(3)	.05684
C15	.9327(5)	-.0308(4)	.8145(3)	.10024
C16	.9431(5)	-.1539(4)	.8760(3)	.10714
C17	.8368(5)	-.1631(4)	.9740(3)	.09213
C18	.7201(5)	-.0493(4)	1.0105(3)	.13704
C19	.7096(5)	-.0738(4)	.9491(3)	.11654
C20	.8159(5)	-.0830(4)	.8510(3)	.05913

Wir danken Herrn Prof. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Damen K. Rumpf, V. Schuhmann, E. Weiß sowie Herrn E. Müller sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas durchgeführt. — Zur Chromatographie wurde Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm; Fa. Baker Chemicals) verwendet. — IR (CaF<sub>2</sub>-Küvetten): Perkin-Elmer, Modell 983 G. — <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR: Bruker AC 200; <sup>1</sup>H-NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7.24$ ); <sup>13</sup>C-NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 77.0$ ); <sup>31</sup>P-NMR: 80.015 MHz, in CDCl<sub>3</sub> bei 298 K, Standard extern [P(OMe)<sub>3</sub>,  $\delta = 139$ , relativ zu 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]; <sup>77</sup>Se-NMR: 38.207 MHz, in CDCl<sub>3</sub>, Standard extern [Se(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\delta = 0$ ]. — MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. — CH-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. — Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktsblock der Fa. Gallenkamp bestimmt. — Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> wurde von Ventron-Alpha, Se von Riedel-de-Haën, H-C≡C-Ph von Fluka und nBuLi von Janssen bezogen. Die Diselenide R<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> [R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] wurden nach Lit.<sup>8)</sup> dargestellt.

### A) Darstellung der Verbindungen **1** (Schema 1)

1) Methode (1). — a) Darstellung von RSeBr (**3**): Jeweils 5.0 g der Diselenide R<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>8)</sup> (**2a**, **2b**) [R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 16.0 mmol; R = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 12.6 mmol] werden in 20 ml THF aufgenommen, die Mischungen auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit äquimolaren Mengen Br<sub>2</sub> (gelöst in 10 ml Benzol/10 ml n-Pentan) versetzt. Man läßt bei 0°C, dann bei 25°C jeweils 0.5 h rühren und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Die kristallinen, tiefroten Produkte RSeBr (**3**) sind für weitere Umsetzungen rein genug. Die Ausbeuten sind quantitativ.

b) *Darstellung von  $Li-C\equiv C-R'$*  [ $R = C_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_3$ ]: 20 mmol  $H-C\equiv C-R'$  [ $R' = C_6H_5$ : 2.0 g;  $R' = Si(CH_3)_3$ : 2.0 g] werden in 20 ml THF gelöst und bei 0°C mit 20 mmol *n*BuLi (2.5 N in Hexan) tropfenweise versetzt. Nach 10 min Rühren bei 0°C arbeitet man wie unter A1c) beschrieben auf.

c) *Darstellung von  $R-Se-C\equiv C-R'$*  [ $R = C_6H_5$ , 2,4,6-( $CH_3$ )<sub>3</sub> $C_6H_2$ ;  $R' = C_6H_5$ ,  $Si(CH_3)_3$ ] (**1c–f**): Zu der unter A1b) dargestellten  $Li-C\equiv C-R'$ /THF-Lösung läßt man bei 0°C langsam äquimolare Mengen einer RSeBr/THF-Lösung [Darstellung nach A1a), gelöst in 30 ml THF] [ $R = C_6H_5$ : 4.7 g;  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ : 5.6 g] tropfen; es wird ein spontaner Farbwechsel der eintropfenden RSeBr/THF-Lösung von Dunkelrot nach Gelb beobachtet. Danach läßt man bei 0°C 20 min, bei 25°C ca. 30 min rühren und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der resultierende Rückstand wird mit *n*-Pentan/Ether extrahiert, durch Kieselgel filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das kristallin anfallende Produkt **1e** wird bei –20°C aus *n*-Pentan/Ether umkristallisiert. Die als Öle anfallenden Verbindungen **1c, d**, und **f** sind analytisch rein. – Ausbeuten [bezogen auf eingesetztes RSeBr (**3**)]: **1c**: 4.3 g (84%); **1d**: 4.0 g (79%); **1e**: 5.2 g (87%); **1f**: 5.4 g (91%). – Die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 und 6 zusammengefaßt.

2) *Methode (2)*: Zu der unter A1b) dargestellten  $Li-C\equiv C-Ph$ /THF-Lösung werden bei 0°C in kleinen Portionen 1.6 g (20 mmol) graues Selen-Pulver hinzugegeben, wobei eine exotherme Reaktion stattfindet und eine Farbtintensivierung der Reaktionslösung eintritt. Nach 20–30 min. Rühren bei 25°C wird das Alkylhalogenid [ $n-C_3H_7Br$ : 2.6 g (21 mmol);  $n-C_4H_9Cl$ : 1.9 g (21 mmol)] langsam zugetropt und die Reaktionsmischung 1 h zum Rückfluß erhitzt. Analoge Aufarbeitung zu A1c) ergibt die Verbindungen **1a** und **1b** in Form analysenreiner orange-gelber Öle. Ausbeuten (bezogen auf eingesetztes Se): **1a**: 4.2 g (94%); **1b**: 4.3 g (91%). – Die analytischen und spektroskopischen Daten von **1a** und **1b** sind Tab. 1 und 6 zu entnehmen.

3) *Methode (3)*: Wie unter A2) beschrieben, werden vorsichtig bei 0°C 2.5 g (32 mmol) graues Selen zu den entsprechenden *n*BuLi (2.0 g, 32 mmol) bzw. RMgBr-Metallorganyle [ $R = n-C_3H_7$ : 4.7 g, 32 mmol;  $R = n-C_4H_9$ : 5.1 g, 32 mmol;  $R = C_6H_5$ : 5.8 g, 32 mmol;  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ : 7.1 g, 32 mmol;  $R = 4-CH_3OC_6H_4$ : 6.7 g, 32 mmol] in 50 ml Ether gegeben; es wird eine exotherme Reaktion beobachtet. Anschließend erhitzt man noch 1 h zum Rückfluß, bis alles Selen reagiert hat. Nach Abkühlen auf 0°C werden tropfenweise äquimolare Mengen  $Br-C\equiv C-C_6H_5$ <sup>16)</sup> hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wird 1 h zum Sieden erhitzt. Bei 25°C hydrolysiert man mit  $N_2$ -gesättigtem  $H_2O$  und schüttelt die Produkte mit Ether aus. Die vereinigten etherischen Extrakte werden zunächst mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und dann mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Filtration durch Kieselgel fallen die Selenoalkynyle **1a–c, e** und **g** analysenrein an. – Ausbeuten (bezogen auf eingesetztes Se): **1a**: 6.4 g (90%); **1b**: 7.1 g (94%); **1c**: 7.2 (88%); **1e**: 8.6 g (91%); **1g**: 7.7 g (85%). – Die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **1a–c, e** und **g** sind in Tab. 1 und 6 zusammengestellt.

4) *Methode (4)*: Analog zu A1b) werden 2.0 g (20 mmol)  $H-C\equiv C-C_6H_5$  bzw. 2.0 g (20 mmol)  $H-C\equiv C-Si(CH_3)_3$ <sup>15)</sup> in 50 ml THF lithiiert. Bei 0°C werden anschließend portionsweise äquimolare Mengen  $R_2Se_2$ <sup>8)</sup> [ $R = C_6H_5$ : 6.2 g;  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ : 7.9 g;  $R = 4-CH_3OC_6H_4$ : 7.4 g] zugegeben. Man rührt 30 min bei 25°C, erhitzt anschließend 1 h zum Rückfluß und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der resultierende gelb-orangefarbene Rückstand wird in Ether aufgenommen und von unlöslichen Nebenprodukten abdekantiert. Nach Ent-

fernen des Lösungsmittels im Vakuum fallen die Verbindungen **1c–h** analysenrein an. – Ausbeuten (bezogen auf eingesetztes **2**): **1c**: 4.2 g (82%); **1d**: 4.0 g (79%); **1e**: 5.1 g (85%); **1f**: 4.4 g (74%); **1g**: 4.9 g (85%); **1h**: 4.4 g (78%).

Aufarbeitung des Rückstandes: a) Der Rückstand wird in EtOH und wenig Wasser aufgenommen und wie in Lit.<sup>8)</sup> beschrieben oxidiert. Dabei werden die entsprechenden Diselenide **2** in ca. 50proz. Ausbeute zurückerhalten.

b) Aufnehmen des Rückstandes in 50 ml THF und Reaktion mit äquimolaren Mengen  $Br-C\equiv C-C_6H_5$ <sup>16)</sup> ergibt nach analoger Aufarbeitung die entsprechenden Verbindungen  $R-Se-C\equiv C-R'$  in Ausbeuten zwischen 50 und 60%. – Anmerkung: Das Elektrophil  $Br-C\equiv C-C_6H_5$ <sup>16)</sup> kann auch direkt nach Zusatz von  $R_2Se_2$  zu  $Li-C\equiv C-C_6H_5$  (s. o.) zugefügt werden. Entsprechende Aufarbeitung (s. o.) ergibt die Verbindungen **1c–h**. – Die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten von **1c–h** sind in Tab. 1 und 6 zusammengestellt.

5) *Methode (5)*: In 50 ml THF werden 1.0 g (5.2 mmol)  $C_6H_5SeCl$ <sup>17)</sup> und 1.4 g (5.3 mmol)  $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-C_6H_5$ <sup>18)</sup> gelöst, und anschließend wird die Mischung 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 25°C wird mit *n*-Pentan/Ether durch Kieselgel (3.0 × 2.5 cm) filtriert, und danach werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. **1c** fällt hierbei als gelb-orangefarbenes Öl an. – Ausbeute (bezogen auf eingesetztes  $C_6H_5SeCl$ ): 1.3 g (97%). – Die weiteren analytischen und spektroskopischen Daten von **1c** sind in Tab. 1 und 6 wiedergegeben.

*Massenspektren der Verbindungen 1* [ $m/z$  (%), bezogen auf <sup>80</sup>Se]:

**1a**: 224(63) [ $M^+$ ], 181(100) [ $M^+ - n-C_3H_7$ ], 102(57) [ $PhC_2H^+$ ], 89(36) [ $PhC^+$ ], 43(15) [ $n-C_3H_7^+$ ].

**1b**: 238(74) [ $M^+$ ], 181(100) [ $M^+ - n-Bu$ ], 102(45) [ $PhC_2H^+$ ], 89(38) [ $PhC^+$ ], 57(17) [ $n-Bu^+$ ].

**1c**: 258(61) [ $M^+$ ], 202(20) [ $Ph_2C_4^+$ ], 178(100) [ $Ph_2C_2^+$ ], 154(13) [ $Ph_2^+$ ].

**1f**: 296(35) [ $M^+$ ], 281(4) [ $M^+ - Me$ ], 266(4) [ $M^+ - 2 Me$ ], 223(19) [ $MesC_2Se^+$ ], 216(6) [ $MesC_2SiMe_3^+$ ], 199(35) [ $MesSe^+$ ], 143(44) [ $MesC_2^+$ ], 119(50) [ $Mes^+$ ], 73(100) [ $SiMe_3^+$ ].

**1g**: 288(14) [ $M^+$ ], 273(2) [ $M^+ - Me$ ], 257(2) [ $M^+ - OMe$ ], 206(29) [ $PhC_2C_6H_4OMe^+$ ], 187(100) [ $MeOC_6H_4Se^+$ ], 181(36) [ $SeC_2Ph^+$ ], 172(43) [ $SeOC_6H_4^+$ ], 101(21) [ $PhC_2^+$ ].

**1h**: 284(44) [ $M^+$ ], 269(8) [ $M^+ - Me$ ], 204(20) [ $MeOC_6H_4-C_2SiMe_3^+$ ], 189(86) [ $OC_6H_4C_2SiMe_3^+$ ], 73(100) [ $SiMe_3^+$ ].

B) *Darstellung der Komplex-Verbindungen  $R-Se(\eta^2-C\equiv C-R')Co_2(CO)_6$*  (**8**). – *Allgemeine Vorschrift*: 0.5 g  $R-Se-C\equiv C-R'$  [ $R = R' = C_6H_5$ : 1.9 mmol;  $R = C_6H_5$ ,  $R' = Si(CH_3)_3$ : 2.0 mmol;  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ ,  $R' = C_6H_5$ : 1.7 mmol;  $R = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$ ,  $R' = Si(CH_3)_3$ : 1.7 mmol;  $R = 4-CH_3OC_6H_4$ ,  $R' = C_6H_5$ : 1.7 mmol] werden bei 25°C in *n*-Pentan/Toluol (1:1, 80 ml) gelöst und tropfenweise mit einer äquimolaren Lösung von  $Co_2(CO)_8$  in *n*-Pentan/Toluol (1:1, 20 ml) versetzt. Es wird  $CO$ -Entwicklung und Dunkelfärbung der Reaktionslösung nach Rotbraun beobachtet. Man läßt 1.5–2.0 h bei 25°C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Anschließende Tieftemperaturchromatographie (–20°C, Kieselgel, *n*-Pentan, Säulendimension: 25 × 1.5 cm) ergibt die Produkte **8**. Die entsprechenden Lösungsmittelverhältnisse sind Tab. 7 zu entnehmen. Die kristallin anfallenden Produkte **8a, c, d** und **e** werden aus wenig *n*-Pentan bei –20°C umkristallisiert; das als Öl anfallende **8b** ist spektroskopisch und analytisch rein und braucht keiner weiteren Reinigung mehr unterzogen zu werden. – Die Ausbeuten sowie spektroskopischen und analytischen Daten der Komplexe **8** sind Tab. 2, 3 und 7 zu entnehmen.

Tab. 6. Analytische Daten der Verbindungen I

Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H
1a	Öl	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Se (223.18)	Ber. 59.20 Gef. 59.69	5.42 5.00
1b	Öl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Se (237.20)	Ber. 60.76 Gef. 61.30	5.95 6.18
1c	Öl	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Se (257.20)	Ber. 65.38 Gef. 65.29	3.92 4.13
1d	Öl	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> SeSi (253.28)	Ber. 52.16 Gef. 52.38	5.57 5.81
1e	80	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Se (299.28)	Ber. 68.23 Gef. 68.18	5.39 5.44
1f	Öl	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> SeSi (295.36)	Ber. 56.93 Gef. 57.21	6.83 6.72
1g	45	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> SeO (287.22)	Ber. 62.77 Gef. 62.56	4.21 4.14
1h	Öl	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> OSeSi (283.31)	Ber. 50.88 Gef. 50.69	5.69 5.96

Tab. 7. Analytische Daten der Verbindungen 8

Fließ- mittel <sup>a)</sup>	Ausb. <sup>b)</sup> g(%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H
8a	8/1	0.97 (92)	60	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se (543.13)	Ber. 44.23 Gef. 44.35	1.86 2.00
8b	16/1- 13/1	0.93 (87)	Öl	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SeSi (539.21)	Ber. 37.87 Gef. 38.15	2.62 2.65
8c	10/1	0.93 (95)	76	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se (585.21)	Ber. 47.21 Gef. 47.48	2.76 2.96
8d	20/1- 15/1	0.87 (89)	87	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub> SeSi (581.29)	Ber. 41.24 Gef. 40.88	3.47 3.40
8e	10/1- 5/1	0.92 (92)	56	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Se (573.15)	Ber. 44.01 Gef. 43.67	2.11 2.50

<sup>a)</sup> n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — <sup>b)</sup> Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes I.

## CAS-Registry-Nummern

1a: 123775-83-7 / 1b: 105797-57-7 / 1c: 30665-96-4 / 1d: 123775-84-8 / 1e: 123775-85-9 / 1f: 123775-86-0 / 1g: 63707-10-8 / 1h: 123775-87-1 / 2a: 1666-13-3 / 2b: 71518-92-8 / 2c: 38762-70-8 / 3a: 34837-55-3 / 3b: 75744-89-7 / 6a: 5707-04-0 / 7: 10210-68-1 / 8a: 123775-88-2 / 8b: 123775-89-3 / 8c: 123775-90-6 / 8d: 123775-91-7 / 8e: 123775-92-8 / HC≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 536-74-3 / HC≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 1066-54-2 / LiC≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 4440-01-1 / LiC≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 54655-07-1 / n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br: 106-94-5 / n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl: 109-69-3 / n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr: 927-77-5 / n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr: 693-03-8 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr: 100-58-3 / 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>MgBr: 2633-66-1 / 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>MgBr: 13139-86-1 / BrC≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 932-87-6 / (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnC≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 1199-95-7

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> M. J. Dabdoub, J. V. Comasseto, *Organometallics* **7** (1988) 84. — <sup>1b)</sup> M. J. Dabdoub, V. B. Dabdoub, J. V. Comasseto, N. Petragrani, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 211. — <sup>1c)</sup> N. Petragrani, J. V. Comasseto, *Synthesis* **1986**, 1.

- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> J. V. Comasseto, V. Catani, J. T. B. Ferreira, A. L. Braga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1067. — <sup>2b)</sup> A. L. Braga, J. V. Comasseto, N. Petragrani, *Synthesis* **1984**, 240. — <sup>2c)</sup> J. V. Comasseto, J. T. B. Ferreira, N. Petragrani, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 287. — <sup>2d)</sup> N. Petragrani, R. Rodrigues, J. V. Comasseto, *J. Organomet. Chem.* **114** (1976) 281.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> I. Ganjian, I. Lalezari, *J. Heterocycl. Chem.* **22** (1985) 857. — <sup>3b)</sup> I. Lalezari, *Synthesis* **1984**, 660.
- <sup>4)</sup> S. Saito, S. Hamano, M. Iuaba, T. Moriwake, *Synthetic Commun.* **14** (1984) 1105.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam—London—New York 1971. — <sup>5b)</sup> L. Brandsma, H. J. T. Bos, J. F. Arens in *Acetylenic Ethers and Thioethers*, (H. G. Viehe, Hrsg.), Kap. 11 (Chemistry of Acetylenes), M. Dekker, New York 1969. — <sup>5c)</sup> L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **83** (1964) 307.
- <sup>6)</sup> S. Raucher, M. R. Hansen, M. A. Colter, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4885.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> A. Toshimitsu, H. Owada, K. Terao, S. Uemura, M. Okano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 373. — <sup>7b)</sup> O. Behaghel, H. Seibert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 815.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> I. Kuwajima, M. Shimizu, H. Urabe, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 837. — <sup>8b)</sup> V. I. Cohen, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2510. — <sup>8c)</sup> H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5434. — <sup>8d)</sup> K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2697.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) 131. — <sup>9b)</sup> H. C. E. McFarlane, W. McFarlane in *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Bd. 2 (P. Laszlo, Hrsg.), S. 275, Academic Press, New York 1983. — <sup>9c)</sup> A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 45. — <sup>9d)</sup> A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **37** (1981) 365. — <sup>9e)</sup> B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 353.
- <sup>10)</sup> Z. B. <sup>10a)</sup> A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marco, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 105, und dort zit. Lit. — <sup>10b)</sup> H. A. Patel, A. J. Carty, N. K. Hota, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 247.
- <sup>11)</sup> R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1972) 323.
- <sup>12)</sup> **Röntgenstrukturanalyse:** Einkristalle (Dimension des verwendeten Kristalls: 0.3 × 0.2 × 0.2 mm) wurden durch Abkühlen einer n-Pentan-Lösung von **8a** auf -30°C erhalten. **8a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 871.6(3)$ ,  $b = 986.0(5)$ ,  $c = 1294.0(5)$  pm;  $\alpha = 85.32(3)$ ,  $\beta = 76.66(3)$ ,  $\gamma = 78.98(3)^\circ$ ;  $V = 1061(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.70$  g cm<sup>-3</sup>. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$  2866 Reflexe, [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] gemessen [ $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.3$  cm<sup>-1</sup>; Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.069$  pm;  $\omega$ -Scan mit  $2.1 \leq \omega \leq 29.3$  min<sup>-1</sup> und  $\Delta\omega = 0.7^\circ$ ]. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS<sup>19)</sup>): Direkte Methoden. Die Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C—H 0.95 Å, C—C 1.395 Å) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2866 unabhängigen Reflexen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] zu  $R = 0.05$  und  $R_w = 0.042$  (verfeinerte Parameter: 239). Maximale Restelektronendichte: 0.72 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54018, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> A. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2598. — <sup>13b)</sup> R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 3231. — <sup>13c)</sup> N. K. Hota, H. A. Patel, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) C55. — <sup>13d)</sup> J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 423. — <sup>13e)</sup> P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 261.
- <sup>14)</sup> G. van den Bossche, M. R. Spirlet, O. Dideberg, L. DuPont, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 1979, und dort zit. Lit.
- <sup>15)</sup> C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 427.
- <sup>16)</sup> E. Kloster-Jensen, *Tetrahedron* **22** (1966) 965.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> R. Paetzold, E. Wolfram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353** (1967) 167. — <sup>17b)</sup> H. Rheinboldt, E. Griesbrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **574** (1951) 227.
- <sup>18)</sup> M. LeQuan, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 35.
- <sup>19)</sup> G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.

[248/89]