

**Preliminary communication**

**DER ERSTE MONOPHOSPHACYCLOBUTADIEN-COBALT(I)-KOMPLEX  
 DURCH CODIMERISIERUNG VON t-BUTYLPHOSPHAACETYLEN  
 MIT BIS(TRIMETHYLSILYL)ACETYLEN**

PAUL BINGER \*, ROMAN MILCZAREK, RICHARD MYNOTT,

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

and MANFRED REGITZ

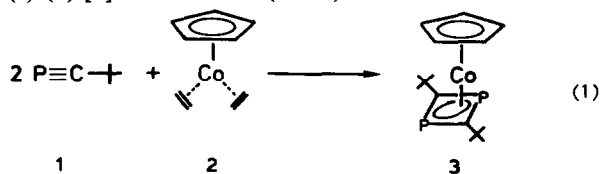
*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1987)

**Summary**

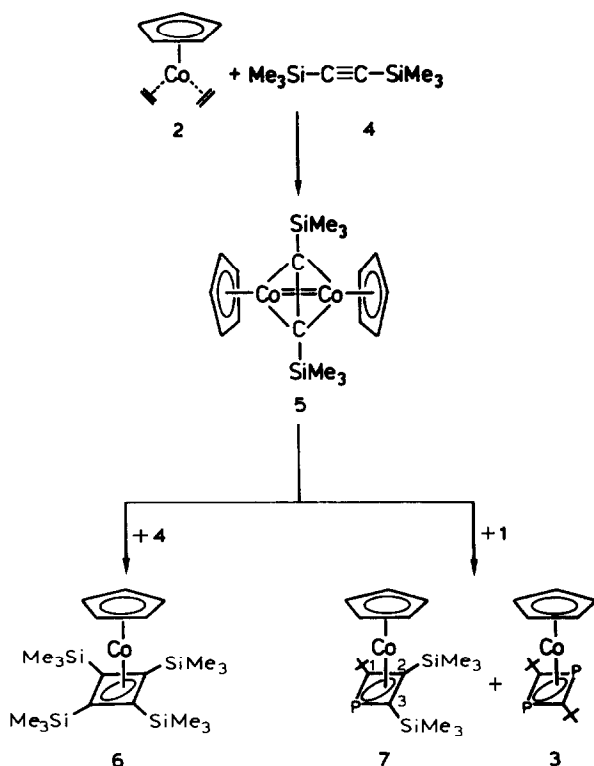
The first ever monophosphacyclobutadienecobalt(I) complex (7) was synthesized by codimerization of t-butylphosphaacetylene (1) with bis(trimethylsilyl)acetylene (4) in the presence of equimolar amounts of  $\eta^5$ -cyclopentadienediethenecobalt (2). 7 was characterized unambiguously by mass,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.

Kürzlich war es uns [1], sowie einer anderen Arbeitsgruppe [2], unabhängig voneinander gelungen,  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -1,3-diphosphacyclobutadien-cobalt (I)-Komplexe, z.B. 3, aus Phosphaalkinen und  $\eta^5$ -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (I) (2) [3] darzustellen (Gl. 1).



Da Dialkylacetylene, wie z.B. 2-Butin, in Gegenwart katalytischer Mengen 2 glatt zu Hexaalkylbenzolen cyclotrimerisieren, wobei der 20-Elektronenkomplex  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-cobalt(I) als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte [4], lag es nahe, in Gegenwart von 2 eine Codimerisierung oder auch eine Cotrimerisierung von Alkinen mit Phosphaalkinen zu versuchen.

Die Reaktion zwischen dem gut zugänglichen und bei Raumtemperatur stabilen t-Butylphosphaacetylen (1) [5] und 2-Butin in Anwesenheit equimolarer Mengen an



SCHEMA 1.

**2** führt nicht zum gewünschten Erfolg; 2-Butin wird glatt cyclotrimerisiert, während **1** mit **2** in sehr guten Ausbeuten **3** ergeben. Dagegen reagiert ein Acetylen mit zwei sperrigen Resten, wie z.B. Bis(trimethylsilyl)acetylen (**4**) wie erhofft. Von **4** ist bekannt, dass es mit **2** den binuclearen Co-Komplex **5** liefert [4,6], aus dem in der Hitze mit weiterem **4** der Cyclobutadien-cobalt-Komplex **6** [7] dargestellt werden kann [8] (Schema 1).

Setzt man **2** mit **1** und **4** bei 110 °C um, so erhält man den gesuchten Monophosphacyclobutadien-cobalt(I)-Komplex **7** in bis zu 31% Ausbeute. Die Reaktion verläuft jedoch nicht einheitlich. Neben **7** entstehen noch in nahezu equimolarer Menge der 1,3-Diphosphacyclobutadien-cobalt(I)-Komplex **3** und je nach der Dauer der Umsetzung wechselnde Mengen an  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -tetra(trimethylsilyl)cyclobutadien-cobalt(I) (**6**). Zwischenprodukt all dieser Reaktionen ist höchstwahrscheinlich der Dicobaltkomplex **5**, erkenntlich an der zwischenzeitlich auftretenden violetten Farbe des Reaktionsgemisches. **5** wird aus **2** und **4** bereits bei 60 °C gebildet [8]. In Abwesenheit von **1** kann man **6** aus **2** bzw. **5** und **4** bei 110 °C in 46% Ausbeute gewinnen.

Der erstmals dargestellte  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -monophosphacyclobutadien-cobalt(I)-Komplex **7** ist ein bordeauxrotes Öl, das sich besonders von **3** nur schwer trennen lässt. Er wurde durch Elementaranalyse sowie mit Hilfe der Massen- und NMR (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-) spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert. **7** zeigt im

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 3.3 ppm; der  $\eta^4$ -gebundene Phosphacyclobutadienrest gibt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch Signale bei 116.2 (C(1),  $^1J(\text{PC})$  43.5 Hz); 87.3 (C(2),  $^2J(\text{PC})$  1.5 Hz) und 72.6 ppm (C(3),  $^1J(\text{PC})$  49.8 Hz) zu erkennen. Schliesslich wird im Massenspektrum die Molekülmasse  $M^+ = 394$  beobachtet.

Zur Zeit sind Versuche im Gang, die Monophosphacyclobutadieneinheit vom Cobalt abzulösen, um die Eigenschaften des nur kinetisch stabilisierten, antiaromatischen Systems kennenzulernen.

#### Experimenteller Teil

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -[2-*t*-butyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-1-phosphacyclobutadien]-cobalt (7). 1.7 g (9.4 mmol) **2** und 3.4 g (20 mmol) **4** werden in 30 ml Toluol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Bei dieser Temperatur wird zu der tiefvioletten Lösung in 5 h 0.7 g (7 mmol) **1** und 1.7 g (10 mmol) **4** in 10 ml Toluol getropft. Nach weiteren 2 h Rühren wird die braunrote Reaktionsmischung durch Filtration über Florisil von geringen Mengen unlöslicher Anteile befreit, das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende rotbraune Öl auf einer mit Kieselgel 60 gefüllten Säule ( $\theta$  1.5 cm,  $l$  37 cm) mit 350 ml Hexan eluiert. Aus dem ersten, gelben Eluat wird 0.52 g (16%) kristallines **6** isoliert. Das nachfolgende rote Eluat enthält 0.73 g reines **7** als rotes Öl (nach Abdestillieren des Hexans). Nach zwei rotbraunen Zwischenfraktionen, mit 0.52 g **7/3** (Verhältnis 75/25) und 0.40 g **7/3** (Verhältnis 8/92) ( $^{31}\text{P}$ -NMR) wird noch ein letztes Eluat mit 0.23 g reinem **3** erhalten.

Charakterisierung von **7**: MS (70 eV)  $m/z$ : 394 ( $M^+$ ; rel. Int. 66%); 294 (100); 196 (16); 124 (25); 73 (58).  $^{31}\text{P}$ -NMR, (32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): 3.3 (s) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; TMS): 4.92 (s) ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 0.88 (d,  $J(\text{HP})$  1.0 Hz,  $\text{CMe}_3$ ); 0.24 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.13 ppm (d,  $J(\text{HP})$  1.0 Hz;  $\text{SiMe}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS): 116.2 (d,  $J(\text{PC})$  43.5 Hz; C(1)); 87.3 (d,  $J(\text{PC})$  1.5 Hz; C(2)); 72.6 (d,  $J(\text{PC})$  49.8 Hz; C(3)); 1.4 (qd,  $J(\text{CH})$  118 Hz;  $J(\text{PC})$  5.6 Hz);  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.3 (q,  $^1J(\text{CH})$  119 Hz;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.0 (d,  $J(\text{PC})$  6.6 Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.4 (qd,  $^1J(\text{CH})$  125 Hz;  $J(\text{PC})$  5.6 Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 80.1 (d,  $^1J(\text{CH})$  177 Hz;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). Gef. C, 54.60; H, 7.86; Co, 14.76.  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{CoPSi}_2$  (394.5) ber.: C, 54.80; H, 8.18; Co, 14.94%.

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -tetra(trimethylsilyl)cyclobutadien (**6**). Eine Lösung von 0.8 g (3.25 mmol) **2** und 5.5 g (32.5 mmol) **4** wird 16 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von rotbraun über violett nach dunkelbraun. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bei bis  $30^\circ\text{C}/12$  Torr wird der verbleibende braune, pulverförmige Rückstand über eine 30 cm Säule, gefüllt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chromatographiert (Lösungsmittel: Hexan) und das hellgelbe Eluat aufgefangen. Eindampfen liefert einen gelben Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird: 0.7 g (46%) **6** als gelbe Kristalle von Schmp.  $219\text{--}220^\circ\text{C}$  (Lit. [7]  $200\text{--}220^\circ\text{C}$ ). MS (70 eV)  $m/z$ : (rel. Intensität) 464 ( $M^+$ , 12%); 294 (100); 196 (17); 73 (52).  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS): 4.80 (s, 5H); 0.13 (s, 36H) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 82.3 (d,  $J(\text{CSi})$  67.1 Hz); 2.7 (dd,  $J(\text{CH})$  119 Hz;  $J(\text{CSi})$  52.9 Hz); 79.9 ppm (d,  $J(\text{CH})$  175 Hz). Gef.: C, 54.70; H, 8.53; Co, 12.68.  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{CoSi}_4$  (464.2) ber.: C, 54.26; H, 8.89; Co, 12.68%.

**Dank.** Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

**Literatur**

- 1 P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz und W. Rösch, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 644.
- 2 P.B. Hitchcock, M.J. Maah und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 737.
- 3 K. Jonas, E. Defense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 716.
- 4 K. Jonas, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 295.
- 5 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 16.
- 6 B. Eaton, J.M. O'Connor und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 394.
- 7 J.R. Fritch und K.P.C. Vollhardt, *Israel J. Chem.*, 26 (1985) 131.
- 8 K. Cibura, Dissertation Universität Bochum, 1985.