

## Synthese und Reaktivität von Phenylethynyl-substituierten Phosphenium-Ion-Komplexen $(R)(R')P=MoCp'(CO)_2$ ; Darstellung von Clusterverbindungen, die einen 1-Cobalta-2- Phospha-Heteroallyl Synthesebaustein enthalten \*

Heinrich Lang \*, Michael Leise und Laszlo Zsolnai

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,  
 D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. November 1989)

### Abstract

The synthesis of the phenylethynyl-chlorophosphines  $(R)(Cl)P(C\equiv C-Ph)$  ( $R = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ : IVa;  $R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ : IVb) is described. IV reacts with  $Cp'(CO)_3Mo^-$ , VII, ( $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) to yield bifunctionalized terminal phosphenium-ion complexes of the type  $(R)(Ph-C\equiv C)P=MoCp'(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ : IIa;  $R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ : IIc,  $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ : IID). The compounds II contain a trigonal planar coordinated phosphorus atom, which is part of a phosphorus–molybdenum double bond system.

The reaction of II with dicobaltoctacarbonyl, V, gives the complexes  $\{[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})Co_2(CO)_6](R)P=Mo(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ : VIIIa;  $R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ : VIIIb) and the cluster compounds  $(CO)_3Co-(R)P[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})Mo(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(CO)_2-Co(CO)_2]$  ( $R = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ : IXa;  $R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ : IXb), in which the phenylethynyl ligand, in contrast to II, is  $\pi$ -side-on coordinated to a  $Co_2(CO)_6$  (VIIIa, VIIIb) or to a  $(CO)_2Co-Mo(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(CO)_2$  (IXa, IXb) fragment. The complexes IX contain a 1-cobalta-2-phospha heteroallyl building block.

All new compounds are documented by analytical and spectroscopic (IR, MS,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR) data as well as by an X-ray diffraction study of IXb.

### Zusammenfassung

Die Synthese der Phenylethynylchlorphosphane  $(R)(Cl)P(C\equiv C-Ph)$  ( $R = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ : IVa;  $R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ : IVb) wird beschrieben. Durch Umsetzung von IV mit  $Cp'(CO)_3Mo^-$ , VII, ( $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) gelingt der

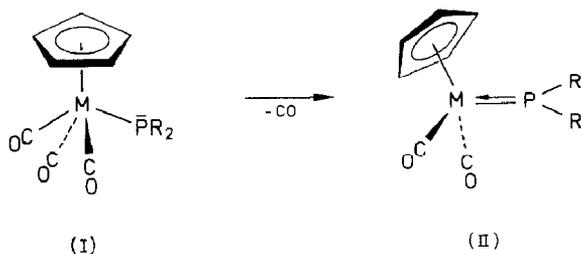
\* Frau Prof. Dr. Dr. H.C. Becke-Goehring zum 75. Geburtstag gewidmet.

Aufbau von bifunktionalisierten terminalen Phosphenium-Ion-Komplexen der Art  $(R)(Ph-C\equiv C)P=MoCp'(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^1Bu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O$ ,  $Cp' = \eta^5\text{-}C_5H_5$ : IIa;  $R = 2,4,6\text{-}^1Bu_3C_6H_2O$ ,  $Cp' = \eta^5\text{-}C_5H_5$ : IIc,  $Cp' = \eta^5\text{-}C_5Me_5$ : IID). Die Verbindungen II enthalten ein trigonal-planar koordiniertes Phosphoratom, das Bestandteil eines Phosphor-Molybdän-Doppelbindungssystems ist.

Die Verbindungen II ergeben durch Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl, V, die Komplexe  $\{[(\eta^2\text{-}C\equiv C\text{-}Ph)Co_2(CO)_6](R)P\}=Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^1Bu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O$ : VIIIa;  $R = 2,4,6\text{-}^1Bu_3C_6H_2O$ : VIIIb) und die Cluster-Verbindungen  $(CO)_3Co-(R)P[(\eta^2\text{-}C\equiv C\text{-}Ph)Mo(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2]-Co(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^1Bu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O$ : IXa;  $R = 2,4,6\text{-}^1Bu_3C_6H_2O$ : IXb), in denen der Phenylethynyl-Ligand, im Vergleich zu II,  $\pi$ -side-on an ein  $Co_2(CO)_6$ - (VIIIa, VIIIb) oder an ein  $(CO)_2Co-Mo(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2$ - (IXa, IXb) Fragment gebunden ist. Die Komplexe IX enthalten einen 1-Cobalta-2-Phospha-Heteroallyl Synthesebaustein.

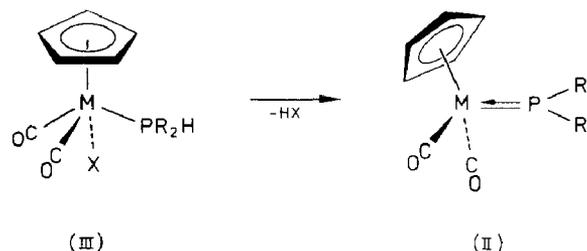
Die Identität der neu dargestellten Verbindungen wird ausser durch analytische und spektroskopische Daten (IR, MS,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR) durch eine Röntgenstrukturanalyse von IXb belegt.

Metall-Anion-Verbindungen  $[CpM(CO)_3]^-$  ( $M = Mo, W$ ) [1] reagieren mit Halogenphosphanen  $R_2P\text{Hal}$  ( $\text{Hal} = Cl, Br$ ) zu Metallophosphanen I [2], die sich bei geeigneten Substituenten R unter Decarbonylierung in Phosphenium-Ion-Komplexe II umwandeln [2].

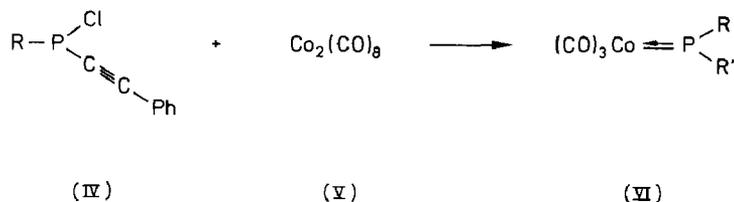


In Verbindungen vom Typ I weist das Phosphoratom eine normale trigonale pyramidale Bindungsform mit freiem Elektronenpaar am Phosphoratom auf. In II dagegen ist das Phosphoratom trigonal planar koordiniert und bildet, wie Malisch und Paine et al. zeigen konnten, eine Metall-Phosphor-Doppelbindung aus [2,3].

Eine andere Darstellungsmöglichkeit für Phosphenium-Ion-Komplexe (Typ II) ist durch 1,2-Eliminierung von HX aus  $Cp(CO)_2M(X)(R_2PH)$  ( $X = Cl, NMe_2$ ;  $M = Mo, W$ ) III [2c,2d,4], oder durch reduktive Enthalogenerung von Alkynyl-Chlor-



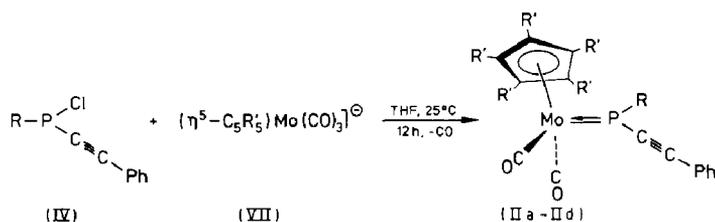
Phosphanen  $(R)(Cl)P(C\equiv C-Ph)$  ( $R = 2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ), IVa, mit Dicobaltoctacarbonyl V gegeben [5,6].



Wir berichten hier über die Darstellung und Reaktivität von bifunktionalisierten Phosphenium-Ion-Komplexen (Typ II), die eine am Phosphoratom gebundene Phenylethynyl-Gruppe enthalten.

*Darstellung von  $[(R)(Ph-C\equiv C)]P=MoCp'(CO)_2$ , II, ( $R = 2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ;  $Cp' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )*

Phenylethynylchlorphospane, IV, die aus  $\text{RPCl}_2$  ( $R = 2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ) [7] und  $\text{BrMg-C}\equiv\text{C-Ph}$  [8] in THF bei  $-80^\circ\text{C}$  leicht zugänglich sind [5], reagieren mit  $\text{Cp}'(\text{CO})_3\text{Mo}^-$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ), VII, [1] in THF bei  $25^\circ\text{C}$  zu den Phosphenium-Ion-Komplexen  $[(R)(Ph-C\equiv C)]P=MoCp'(CO)_2$  ( $R = 2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; IIa;  $R = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; IIc,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ; II d), die nach Filtration durch Kieselgel mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) in guten Ausbeuten ( $> 70\%$ ) analysenrein anfallen.



Verbdg.	R	R'	Ausbeute <sup>a</sup> (%)	Lit.
IIa	$2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$	H	71	diese Arbeit
IIb	$2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$	Me	82	[9]
IIc	$2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$	H	75	diese Arbeit
II d	$2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$	Me	88	diese Arbeit

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes IV.

Die Verbindungen II sind in n-Pentan mässig, gut dagegen in Toluol oder Methylenechlorid löslich. Sie zeigen die für Phosphenium-Ion-Komplexe und ihre Elementhomologen [2,4,10] charakteristische intensiv-violette Farbe und bilden, wie diese, metallisch glänzende Festkörper, die bei Temperaturen um  $120^\circ\text{C}$  (IIa, IIc) bzw.  $158^\circ\text{C}$  (II d) (exp. Teil) unter Zersetzung schmelzen. In kristalliner Form sind IIa und IIc bei Raumtemperatur unter Inertgas beständig und können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. II d zeigt dagegen eine erhöhte Stabilität gegenüber Luftsauerstoff; diese Eigenschaft ist sicherlich auf den sterisch abschirmenden Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen.

Die Verbindungen II ergeben unter EI-Bedingungen gut interpretierbare Massenspektren (exp. Teil). Charakteristisch ist die Simultanabspaltung von zwei Carbonyl-Gruppen aus dem Molekülion  $M^+$ . Die weitere Fragmentierung erfolgt durch Abspaltung von R und R' aus  $(R)(R')P\text{MoCp}'^+$  (R = 2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, 2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O; R' = C≡C-Ph).

Die IR-Spektren der Komplexe II lassen jeweils deutlich den Anteil der Cp'(CO)<sub>2</sub>Mo-Gruppierung im langwelligen Teil erkennen (exp. Teil). Das Bandenmuster sowie die Schwingungsfrequenzen entsprechen bekannten Cp(CO)<sub>2</sub>MoPR<sub>2</sub>-Komplexen [2,4]. Die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung des Phenylethynyl-Restes findet man bei 2147 (IIa), 2151 (IIc) bzw. 2145 (IId) cm<sup>-1</sup> (exp. Teil), die relativ zu IV ( $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : 2159 cm<sup>-1</sup>; exp. Teil) um 12 Wellenzahlen langwellig verschoben ist und auf eine Bindungsaufweitung im Alkynyl hinweist.

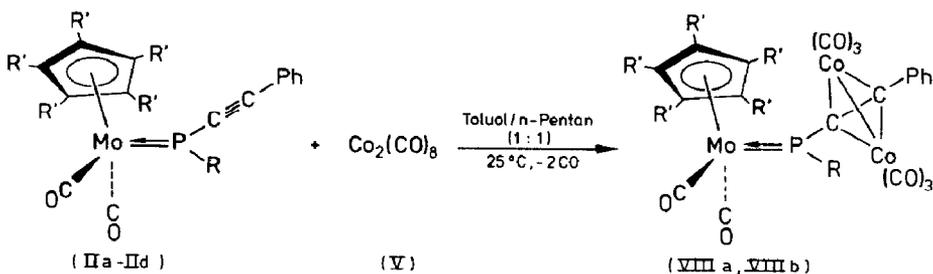
Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen II zeigen eindeutig die 2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O-, 2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O-, Cp'- und Ph-Resonanzen mit den geforderten Intensitätsverhältnissen (exp. Teil), wobei die Cyclopentadienylprotonen ausnahmslos eine schwache Phosphorkopplung (IIa: 1.1; IIc: 0.4; IId: 1.8 Hz) aufweisen.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale von IIa–IId sind gegenüber den entsprechenden <sup>31</sup>P-Resonanzen der freien Liganden (R)(Cl)P(C≡C-Ph) (R = 2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O: IVa; R = 2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O: IVb) tieffeldverschoben (exp. Teil) und werden bei  $\delta = 224$  (IIa, c) bzw. 206 (IId) gefunden, einem Bereich, der typisch für Phosphor-Metall-Mehrfachbindungen ist [2,4].

Die Alkynylkohlenstoff-Atome werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei ca.  $\delta = 95$  und 105 beobachtet (exp. Teil). Die Carbonylkohlenstoff-Atome der Cp'(CO)<sub>2</sub>Mo-Einheit treten bei ca.  $\delta = 235$  in Resonanz und zeigen eine <sup>2</sup>J(PC)-Kopplung von 23 Hz (exp. Teil). Die restlichen Fragmente werden in dem für sie typischen Bereich mit den dazugehörigen charakteristischen J(CH)-Kopplungen gefunden (exp. Teil).

#### Reaktion von $[(R)(R')]P=MoCp'(CO)_2$ , II, mit $Co_2(CO)_8$ , V

Behandelt man bei 25 °C eine Toluol/n-Pentan-Lösung von IIa bzw. IIc tropfenweise mit einer äquimolaren Menge an  $Co_2(CO)_8$ , V, gelöst in n-Pentan/Toluol (1/1), so werden unter CO-Eliminierung und Farbwechsel von violett nach olivbraun die Komplexe VIIIa und VIIIb nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol analysenrein erhalten.



Verbdg.	R	R'	Ausbeute <sup>a</sup>
VIIIa	2,6- <sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> -4-MeC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	H	88
VIIIb	2,4,6- <sup>1</sup> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	H	92

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes IIa, IIc.

Die Verbindungen VIII zeigen gegenüber den Verbindungen IIa, IIc eine erhöhte Stabilität und zersetzen sich unter Luftsauerstoff nicht merklich. Ein Grund hierfür ist sicherlich der sterische Anspruch der  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Tetrahedran-Einheit.

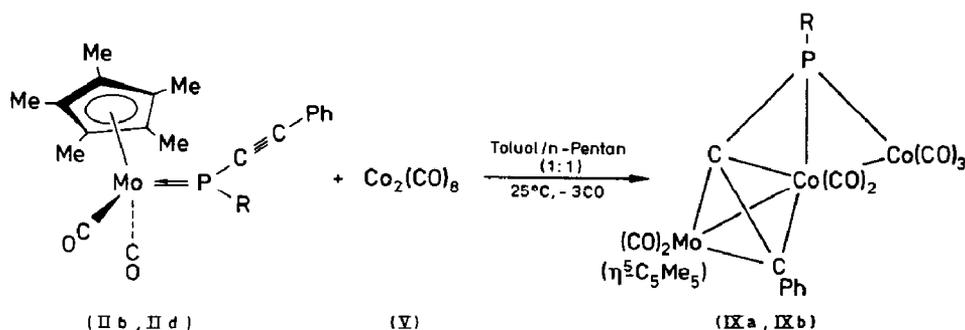
VIII löst sich sehr gut in Toluol oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit oliv-brauner Farbe. Kristallines VIII zeigt starken Oberflächenglanz und beginnt sich bei  $113^\circ\text{C}$  (VIIIa) bzw.  $162^\circ\text{C}$  (VIIIb) im Schmelzpunktröhrchen zu zersetzen.

Dass eine  $\eta^2$ -side-on Koordination des Phenylethynyl-Liganden an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment, unter Ausbildung einer Cobalt-Kohlenstoff-Tetrahedran-Cluster-Einheit  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6$  stattgefunden hat, wird durch die fehlende  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum von VIII belegt (exp. Teil). Gleichfalls werden im IR-Spektrum die für  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente typischen  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster [11] im kurzwelligen Bereich, d.h. oberhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; die CO-Streckschwingungen der  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Einheit werden dagegen mit zwei starken Banden bei  $1949$  und  $1885\text{ cm}^{-1}$  gefunden (exp. Teil).

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt für VIIIa und VIIIb ein Singulett bei  $\delta = 297$  (exp. Teil), das relativ zu IIa, IIc um  $73\text{ ppm}$  zu tieferem Feld verschoben ist und auf die  $\eta^2$ -side-on Koordination des Phenylethynyl-Liganden an ein  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment hindeutet. Analoge Ergebnisse wurden bei der sukzessiven side-on Koordination von  $\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C}$ -Einheit in  $\text{R}_n\text{P}(\text{C}\equiv\text{C-R}')_{3-n}$  Verbindungen ( $n = 0, 1, 2$ ) an  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente erhalten [5,12].

Im EI-Massenspektrum von VIIIa beobachtet man neben dem Molekülion  $M^+$  die durch sukzessive Abspaltung aller 8 CO-Gruppen gebildeten Fragmentensignale  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ); für VIIIb wird dagegen  $M^+ - 4\text{CO}$  als Peak mit der höchsten Masse gefunden (exp. Teil).

Lässt man dagegen äquimolare Mengen von IIb bzw. IId und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , V, in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/n-Pentan (1/1) bei  $25^\circ\text{C}$  aufeinander einwirken, so können nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel die Cluster IXa und IXb als rotbraune kristalline Produkte isoliert werden.



Verbdg.	R	Ausbeute <sup>a</sup>
IXa	2,6- <sup>1</sup> Bu <sub>2</sub> -4-MeC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	91
IXb	2,4,6- <sup>1</sup> Bu <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	92

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes IIb, d.

Dass kein zu VIII analog gebautes  $\lambda^4$ -Phosphandiyl-Derivat  $(\text{R})(\text{R}')\text{P}=\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{R}' = (\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ) entsteht, kann eindeutig aus den spektroskopisch ermittelten Daten von

IX abgeleitet werden. So werden zwar im IR-Spektrum zwei mittelstarke CO-Streckschwingungs-Banden bei 1949/1885 (IXa) bzw. 1955/1889 (IXb)  $\text{cm}^{-1}$  für das  $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ -Fragment beobachtet, im kürzerwelligen Bereich wird jedoch kein für  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheiten typisches Banden-Muster gefunden (exp. Teil).

Im Vergleich zu VIII sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Verbindungen IX zu tieferem Feld verschoben und treten bei  $\delta = 367$  (IXa) bzw. 381 (IXb), in einem Bereich, der typisch für  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -verbrückte Cobalt-Phosphor-Cluster ist [13], in Resonanz.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von IX (exp. Teil) zeigen für die  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ - und Ph-Liganden dieselben Charakteristika wie sie bereits früher für die Verbindungen II und VIII diskutiert worden sind (s.o. und exp. Teil). Für den phosphorständigen Rest R (R = 2,6- $^1\text{Bu}_2$ -4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, 2,4,6- $^1\text{Bu}_3$ C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O) werden jedoch für die ortho-ständigen t-Butylgruppen jeweils zwei Signale im Verhältnis 1/1, die auf chemisch verschiedene Umgebungen hindeuten, aufgefunden.

Analoge Beobachtungen werden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen IX gemacht (exp. Teil). Die anderen Liganden weisen keine Besonderheiten auf und entsprechen der in den Verbindungen II bzw. VIII getroffenen Zuordnung (exp. Teil).

Nachdem die analytischen und spektroskopischen Daten keinen eindeutigen Strukturvorschlag für IX zuließen, wurde der Bau der Komplexe IX durch eine Röntgenstrukturanalyse von IXb bestimmt (Tabelle 1; Fig. 1; [14\*]).

IX unterscheidet sich von den Verbindungen VIII dadurch, dass in IX das  $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ -Fragment nicht mehr wie in VIII Teil eines Phosphor-Molybdän-Doppelbindungssystems ist, sondern nunmehr als Baustein im Tetraederan,  $\{[\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph}]\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-Co}(\text{CO})_2\}$ , (Fig. 1) eingebunden ist.

IX lässt sich als eine aus den beiden Molekülbausteinen  $\text{Co}(1)(\text{CO})_2/\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2/\text{C}(1)\text{-Ph}$  und  $\text{Co}(2)(\text{CO})_3/\text{P}(2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})/\text{C}(2)$  aufgebaute Clusterverbindung beschreiben. Die Zentren Co(2), P und C(2) bilden ein Heteroallyl-System, das gegenüber  $\text{Co}(1)(\text{CO})_2/\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2/\text{C}(1)\text{Ph}$  als Drei-Elektronen-Donorligand wirkt (Fig. 2).

Diese Vorstellung wird durch folgende Befunde gestützt:

- Die Abweichung der vier Atome Co(2), P, O(1) und C(2) von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel nur 1.15 pm; die Winkelsumme am Phosphoratom beträgt  $360.0^\circ$  (Tab. 1).
- Die Co(2)-P- und P-C(2)-Bindungen sind im Vergleich zu normalen Einfachbindungen verkürzt und deuten auf partiellen Mehrfachbindungscharakter hin. Der Co(2)-P-Abstand liegt mit 206.4 pm (Tab. 1) zwischen den Werten, die für den kürzlich dargestellten  $\lambda^4$ -Phosphandiyl-Komplex  $(\text{R})(\text{R}')\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$  (R = 2,6- $^1\text{Bu}_2$ -4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O; R' =  $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ) (Co-P: 201 pm) [5] ermittelt wurden und den "Phosphiniden"-Komplexen  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Co}]_2\text{P-R}$  (211 pm) und  $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{P-R}$  (Co-Co) (204.7 pm) (R = 2,4,6- $^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) [15]. In  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -phosphido-verbrückten Cobaltcluster-Verbindungen werden dagegen P-Co-Längen zwischen 212–220 pm [16] gefunden. Der P-C(2)-Bindungsabstand ist mit 171.6 pm (Tab. 1) bedeutend kürzer als eine normale P-C-Einfachbindung und liegt im Bereich der Bindungsabstände von clustergebundenen Phosphaalkenen [13,17].

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von IXb<sup>a</sup>

<i>Abstände</i>			
P–Co(1)	227.7(6)	Co(1)–C(2)	208(2)
P–Co(2)	206.4(6)	Co(1)–Mo	275.5(3)
P–O(1)	161(1)	O(1)–C(36)	142(2)
P–C(2)	171.6(2)	C(1)–C(2)	135.2(3)
Co(1)–Co(2)	271.1(4)	Mo–C(1)	213(2)
Co(1)–C(1)	201(2)	Mo–C(2)	214(2)
Mo–C <sub>Co</sub> (C13, C14)	203(2), 193(3)		
Co(1)–C <sub>Co</sub> (C11, C12)	180(3), 179(3)		
Co(2)–C <sub>Co</sub> (C25–C27)	177(3), 174(3), 179(6)		
Mo–C <sub>Cp*</sub> (C15–C19)	227(2), 235(2), 230(2), 236(2), 241(2)		
C–C <sub>Ph</sub> (C3–C8)	144(4), 134(5), 137(5), 145(4), 142(3), 138(3)		
C–C <sub>Ph</sub> (C31–C36)	idealisiert: 139.5(0)		
C(31)–C(37) 163.3(1); C(35)–C(45) 158(3); C(33)–C(41) 157(2)			
C–C <sub>Cp*</sub> (C15–C19)	idealisiert: 142.0(0)		
C–C <sub>Bu</sub> (C37–C40)	156(3), 153(3), 154(3)		
C–C <sub>Bu</sub> (C41–C44)	150(3), 157(3), 154(3)		
C–C <sub>Bu</sub> (C45–C48)	150(4), 158(4), 149(4)		
<i>Winkel</i>			
P–Co(1)–C(1)	77.3(6)	Mo–Co(1)–C(1)	50.0(6)
P–Co(1)–C(2)	46.1(5)	Mo–Co(1)–C(2)	50.3(5)
P–Co(1)–Co(2)	47.9(1)	Mo–Co(1)–P(1)	92.5(2)
P–Co(1)–C(11)	105.2(7)	Mo–Co(1)–Co(2)	136.6(1)
P–Co(1)–C(12)	137.0(8)	Mo–C(1)–Co(1)	83.5(7)
P–Co(2)–Co(1)	54.9(2)	Mo–C(1)–C(2)	72(1)
P–Co(2)–C(25)	106.4(9)	Mo–C(1)–C(8)	139(1)
P–Co(2)–C(26)	114.7(8)	Mo–C(2)–Co(1)	81.4(6)
P–Co(2)–C(27)	126(2)	Mo–C(2)–P	142(1)
P–C(2)–C(1)	122(2)	Mo–C(2)–C(1)	71(1)
P–C(2)–Co(1)	73.0(7)	Co(2)–P–O(1)	132.0(5)
P–O(1)–C(36)	122.6(9)	Co(2)–P–C(2)	121.9(7)
Co(1)–Co(2)–C(25)	157.6(9)	Co(2)–Co(1)–C(1)	97.1(6)
Co(1)–Co(2)–C(26)	95.5(8)	Co(2)–Co(1)–C(2)	86.3(5)
Co(1)–Co(2)–C(27)	83(2)	Co(2)–Co(1)–C(11)	104.0(8)
Co(1)–P–Co(2)	77.1(2)	Co(2)–Co(1)–C(12)	93.0(8)
Co(1)–P–O(1)	131.3(5)	C(1)–Mo–C(2)	36.9(7)
Co(1)–P–C(2)	60.9(6)	C(1)–Mo–C(13)	121.3(9)
Co(1)–C(1)–C(2)	74(1)	C(1)–Mo–C(14)	94(1)
Co(1)–C(1)–C(8)	129(1)	C(1)–Co(1)–C(2)	38.5(7)
Co(1)–C(2)–C(1)	68(1)	C(1)–Co(2)–C(11)	153(1)
Co(1)–Mo–C(1)	46.4(5)	C(1)–Co(2)–C(12)	94(1)
Co(1)–Mo–C(13)	81.0(7)	C(2)–Co(1)–C(12)	131.5(9)
Co(1)–Mo–C(14)	70.9(8)	C(2)–C(1)–C(8)	135(2)
C(2)–Mo–C(13)	91.6(8)	C(2)–P–O(1)	106.1(8)
C(2)–Mo–C(14)	118.0(9)		
C(2)–Co(1)–C(11)	126.4(9)		

<sup>a</sup> In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle. <sup>b</sup> Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

(c) Die Bindungen Co(1)–Co(2), Co(1)–P und Co(1)–C(2) sind dagegen aufgeweitet, wobei die Abstände Co(2)–Co(1) mit 271.1 pm (Tab. 1) und Co(1)–P mit 227.7 pm (Tab. 1) extrem lang sind; übliche Werte für Co–Co-Bindungslängen

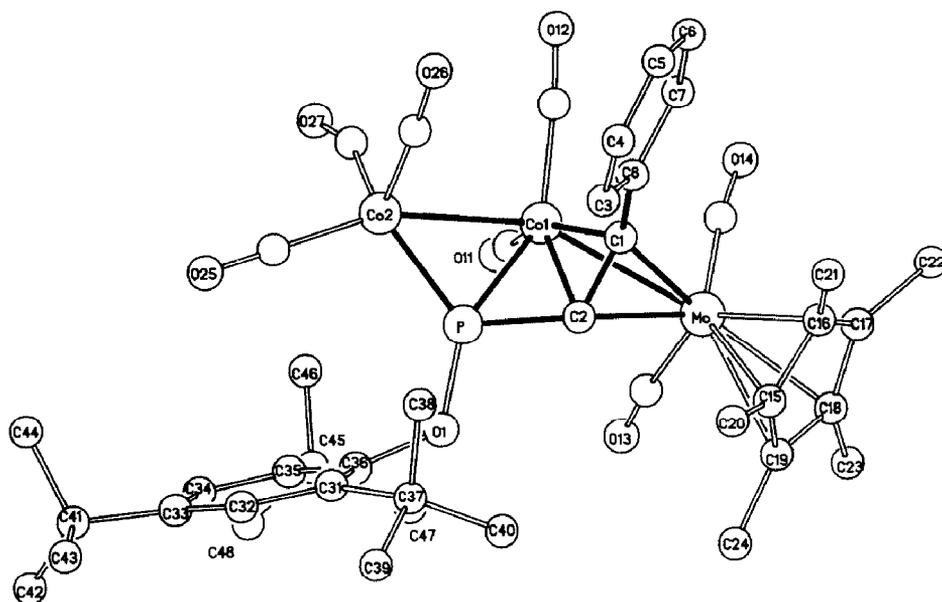


Fig. 1. Molekülstruktur von IXb im Kristall.

liegen im Bereich von 240–260 pm [16,18], für Co–P-Abstände werden Werte zwischen 212–220 pm (s.o. und Lit [16]) gefunden. Der interne Vergleich der Co(1)–C(1)- (201 pm, Tab. 1) und Co(1)–C(2)-Bindungsabstände (208 pm, Tab. 1) unterstützt diese Beobachtung (s.o.).

Die anderen experimentell ermittelten Abstände in IXb entsprechen üblichen Werten.

Für die Bildung von IX aus IIb, IIc und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Reaktion von IIa mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  neben VIIIa der Cluster IXc als Nebenprodukt isoliert werden kann (exp. Teil), könnte man erwarten, dass die Komplexe IX über Zwischenstufen vom Typ VIII zugänglich sind. CO-Eliminierung aus den "Intermediaten" VIII könnte im ersten Schritt einen PCoMo-Dreiring ergeben, der dann durch Austausch der isolobalen Fragmente  $(\text{CO})_3\text{Co}$  und  $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$  zum thermodynamisch stabileren Produkt IX umlagert. Dieser Mechanismus orientiert sich an dem Konzept von Vahrenkamp et al., nach dem der Austausch isolobaler Fragmente in Clusterverbindungen ein präparativ wertvolles Syntheseprinzip darstellt [19].

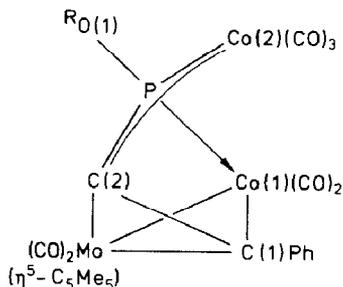


Fig. 2. Vereinfachte Darstellung von IXb.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas ( $N_2$ ) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (n-Pentan:  $CaH_2$ ; Toluol: Na; THF: Na/Benzophenon;  $CH_2Cl_2$ :  $P_2O_5$ ) durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Baker Chemicals, Korngrösse 0.05–0.2 mm) wurde im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter  $N_2$  aufbewahrt.

IR-Spektren: (Perkin Elmer, Modell 983 G;  $CaF_2$ -Küvetten): vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

$^1H$ -,  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Bruker AC 200;  $^1H$ -NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel:  $CDCl_3$  7.24 ppm rel. TMS.  $^{31}P$ - $\{^1H\}$ -NMR: 80.015 MHz, in  $CDCl_3$  bei 298 K, Standard:  $P(OMe)_3$  mit  $\delta(P(OMe)_3)$  139 ppm, rel. 85%  $H_3PO_4$ .  $^{13}C$ -NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel:  $CDCl_3$  77.0 ppm. Für alle NMR-Spektren sind die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld). Es gelten folgende Abkürzungen: S = Singulett, D = Dublett, Q = Quartett, M = Multipllett.

Massenspektren: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte stellen unkorrigierte Werte dar und wurden auf einem Schmelzpunktsblock der Fa. Gallenkamp bestimmt.  $Co_2(CO)_8$  und  $Mo(CO)_6$  wurde von Ventron-Alpha,  $PCl_3$  von Merck und die entsprechenden ROH-Verbindung von Fluka bezogen.

### (A) Darstellung von $RPCl_2$ ( $R = 2,6\text{-}^iBu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O$ ; $2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$ )

$RPCl_2$  ( $R = 2,6\text{-}^iBu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O$ ;  $2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O$ ) wurden anlehnend an die Vorschrift von Nifant'ev et al. [7] mit folgenden Details synthetisiert:

500 ml (5.7 mmol)  $PCl_3$  werden in 800 ml Toluol vorgelegt und bei  $0^\circ C$  mit in 200 ml Toluol gelöstem 2,4-Di-t-butyl-4-methyl-phenol (220.36 g, 1.0 mol) bzw. 2,4,6-Tri-t-butyl-phenol (262.44 g, 1.0 mol) und 280 ml (2.0 mol)  $NEt_3$  tropfenweise versetzt. Nach beendeter Reaktionszeit rührt man 24 h bei  $25^\circ C$  und filtriert dann durch Kieselgur von in Toluol unlöslichen Bestandteilen ab; es wird mehrmals mit n-Pentan nachgewaschen. Das gelbgefärbte Eluat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit wobei  $(2,6\text{-}^iBu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O)PCl_2$  als zähflüssiges Öl und  $(2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O)PCl_2$  als gelbliche Festsubstanz anfällt.

$(2,6\text{-}^iBu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O)PCl_2$  wird destillativ aufgearbeitet und geht bei  $120\text{--}125^\circ C/0.1$  Torr als farbloses, zähflüssiges Öl über, das beim Aufbewahren im Kühlschrank erstarrt. Ausbeute: 250 g (78% bez auf eingesetztes 2,4-Di-t-butyl-4-methyl-phenol).

$(2,4,6\text{-}^iBu_3C_6H_2O)PCl_2$  wird in n-Pentan aufgenommen und bei  $-20^\circ C$  umkristallisiert. Es werden farblose Nadeln vom Festpunkt  $84^\circ$  erhalten. Ausbeute: 265 g (73% bez. auf eingesetztes 2,4,6-Tri-t-butyl-phenol).

### Analytische und spektroskopische Daten

$(2,6\text{-}^iBu_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_2O)PCl_2$  [7]. Gef.: C, 56.29; H, 7.40.  $C_{15}H_{23}Cl_2OP$  (321.23) ber.: C, 56.09; H, 7.40%. Schmp.:  $46^\circ C$ ; Siedep.:  $120\text{--}125^\circ C$  (0.1 Torr).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1.35(S, 18H), 2.20(S, 3H), 6.8(S, 2H).  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 200.0 (S, 1P).

(2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)PCl<sub>2</sub>. Gef.: C, 59.70; H, 8.12. C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>OP (363.31) ber.: C, 59.51; H, 8.05%. Schmp.: 84°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.34(S, 9H); 1.52(S, 18H); 7.35(S, 2H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 199.8(S, 1P). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 31.5(S, 3C); 32.7(S, 6C); 34.7(S, 1C); 35.9(S, 2C); 124.2(S, 2C); 141.7(S, 2C); 146.0(S, 1C); 146.6(S, 1C). MS (*m/e* (rel. Int.); *m/e*-Werte bez. auf <sup>35</sup>Cl): M<sup>+</sup> 362(80), M<sup>+</sup> - Me 347(90), M<sup>+</sup> - Cl 327(14), <sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 262(38), <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 205(95), <sup>1</sup>Bu<sup>+</sup> 57(100).

(B) Darstellung von RP(Cl)(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (R = 2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O: IVa; R = 2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O: IVb)

Zu 10 g (31.1 mmol) (2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)PCl<sub>2</sub> [7] bzw. 11.3 g (31.1 mmol) (2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)PCl<sub>2</sub> in 100 ml n-Pentan werden bei -85°C tropfenweise 6.4 g (31.2 mmol) BrMgC≡CPh [8], gelöst in 60 ml THF, zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades lässt man bei 20°C 1 h rühren und entfernt anschliessend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Aus dem wachsartigen, schwach gelb gefärbten Rückstand wird IV mit insgesamt 300 ml n-Pentan extrahiert. Die gesammelten n-Pentan Phasen werden über Kieselgur (Fritte: 2.5 × 5 cm) filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. IV wird in Form eines viskosen, farblosen Produktes erhalten und ist spektroskopisch rein. Analytisch reines IVa kann durch Hochvakuumdestillation (165–170°C, 6 · 10<sup>-1</sup> mbar) erhalten werden\*. Ausbeuten: IVa: 11.00 g (91% bez. auf (2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)PCl<sub>2</sub>); IVb: 12.50 g (94% bez. auf (2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)PCl<sub>2</sub>).

#### Spektroskopische und analytische Daten

(2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)P(Cl)(C≡C-Ph), IVa. Gef.: C, 70.88; H, 7.40. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>ClOP (386.91) ber.: C, 71.40; H, 7.30%. Siedep.: 165–170°C (6 · 10<sup>-1</sup> mbar). IR (ν(C≡C), n-Pentan): 2159 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.56(S, 18H); 2.33(S, 3H); 7.14(S, 2H); 7.35–7.55(M, 5H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 139.4(S, 1P). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 21.2(S, 1C); 32.6(S, 6C); 35.6(S, 2C); 88.9(S, 1C); 110.2 (D, 1C, J(PC) 5.8 Hz); 120.8, 127.6, 128.5, 129.4, 130.2, 132.9, 142.7, 149.0 (je S, (12C)).

(2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)P(Cl)(C≡C-Ph), IVb. Gef.: C, 73.14; H, 7.99. C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>ClOP (428.98) ber.: C, 72.80; H, 7.99%. IR (ν(C≡C), n-Pentan): 2159 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.38(S, 9H); 1.62(S, 18H); 7.14(S, 2H); 7.3–7.6(S, 5H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 139.0(S, 1P). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 31.6(S, 3C); 32.8(S, 6C); 33.4(S, 1C); 34.7(S, 2C); 89.6(S, 1C); 110.4(S, 1C); 120.9, 124.0, 128.6, 130.3, 132.1, 142.1, 145.9, 149.1 (je S, (12C)).

(C) Darstellung der Komplexe II

1) Synthese von [(2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)(Ph-C≡C)]P=Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> IIa, und [(2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)(Ph-C≡C)]P=Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> IIc

1.0 g (3.7 mmol) Na[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>] [1] werden in 80 ml THF bei 25°C gelöst und mit 1.4 g (3.7 mmol) (2,6-<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)P(Cl)(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (s.o.) [5] bzw. 1.6 g (3.7 mmol) (2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)P(Cl)(C≡C-Ph) (s.o.) versetzt. Es wird unter langsamer CO-Entwicklung zunächst ein Farbwechsel nach Orange, dann

\* Ausbeuteverluste durch Zersetzung während der Destillation.

nach Rot beobachtet; nach ca. 40 min ist die Reaktionslösung violett. Es wird insgesamt 5 h bei 25 °C gerührt, dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der feste Rückstand wird in n-Pentan und wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum wird der kristalline, violettfarbige Rückstand aus Toluol/n-Pentan bei -30 °C umkristallisiert. IIa und IIc fallen hierbei in Form von dunkelvioletten Kristallen an. Ausbeuten: IIa: 1.50 g (71 %)\*; IIc 1.70 g (75%)\*.

$[(2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O})(\text{Ph-C}\equiv\text{C})]P=\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , IIa. Gef.: C, 63.40; H, 5.90. C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>MoO<sub>3</sub>P (568.51) ber.: C, 63.38; H, 5.85%. Schmp.: 118 °C (Zers.). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : 2147w cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CO})$ : 1949vs, 1877s cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (S, 18H); 2.37 (S, 3H); 5.14 (D, 5H, *J*(PH) 1.1 Hz); 7.12 (S, 2H); 7.3–7.5 (M, 5H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 224 (S, 1P). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 21.4 (Q, 1C, *J*(CH) 128 Hz); 32.9 (Q, 6C, *J*(CH) 127 Hz); 35.8 (S, 2C); 94.6 (S, 1C); 104.1 (S, 1C); 91.8 (D, 5C, *J*(CH) 177 Hz); 120.8, 125.6, 127.5, 128.5, 130.1, 132.6, 142.9, 149.1 (je S, (12 C); der Aromaten-Bereich ist <sup>1</sup>H-entkoppelt angegeben); 253.3, (D, 2C, *J*(PC) 23 Hz). MS (*m/e* (rel. Int.); *m/e*-Werte sind auf <sup>98</sup>Mo bezogen): *M*<sup>+</sup> 570(20), *M*<sup>+</sup> - 2CO 514(11), *M*<sup>+</sup> - 2CO - <sup>1</sup>Bu 457(26), MoP<sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 348(16), CpMoPC<sub>2</sub>MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 323(75), CpMoPC<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup> 295(64), <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 220(8), <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 205(19), P<sup>1</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 178(5), <sup>1</sup>BuMeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 163(13), PhC<sub>2</sub>P<sup>+</sup> 132(4), PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 121(13), MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 106(15), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 91(13), <sup>1</sup>Bu<sup>+</sup> 57(100).

$[(2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{Ph-C}\equiv\text{C})]P=\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , IIc. Gef.: C, 64.43; H, 6.94. C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>MoO<sub>3</sub>P (610.57) ber.: C, 64.92; H, 6.44%. Schmp.: ≥ 205 °C (Zers.). IR (n-Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : 2151w cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CO})$ : 1962vs, 1900vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.39(S, 9H); 1.50(S, 18H); 5.12(D, 5H, *J*(PH) 0.4 Hz); 7.39(S, 2H); 7.2–7.6(M, 5H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 224.3(S, 1P). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 31.7(S, 3C); 33.0(S, 6C); 34.8(S, 1C); 36.2(S, 2C); 91.8(S, 5C); 94.7(S, 1C); 104.0(S, 1C); 121.0, 123.9, 128.5, 130.1, 132.7, 142.3, 146.7 148.6 (je S, (12C)); 235.3(D, 2C, *J*(PC) 23 Hz). MS (*m/e* (rel. Int.); *m/e*-Werte sind auf <sup>98</sup>Mo bezogen): *M*<sup>+</sup> 612(1), *M*<sup>+</sup> - 2CO 556(1), *M*<sup>+</sup> - 2CO - <sup>1</sup>Bu 499(1), *M*<sup>+</sup> - 3<sup>1</sup>Bu - 2CO 385(1), Cp(CO)<sub>2</sub>MoPC<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup> 351(2), CpMoPC<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup> 295(2), <sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> 262(20), <sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub> 247(100), <sup>1</sup>Bu<sup>+</sup> 57(72).

## 2) Synthese von $[(2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{Ph-C}\equiv\text{C})]P=\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$ , IIId

Analog zu C 1) wird 1.0 g (3.1 mmol) Li(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub> [1] mit 1.3 g (3.1 mmol) (2,4,6-<sup>1</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)(Cl)P(C≡C-Ph), IVb, (s.o.) umgesetzt. Nach 5 h Rühren bei 25 °C wird die intensiv rot-violette Reaktionslösung entsprechend zu C1) aufgearbeitet. Filtration über Kieselgel ergibt mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10/1 - 5/1) ein intensiv rot-violettes Eluat, aus dem, nach Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisation bei -30 °C aus wenig n-Pentan/Toluol, IIId in Form rot-violetter Nadeln isoliert werden kann. Ausbeute: 1.86 g (88% bez. auf eingesetztes Li[Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]). Gef.: 67.42; H, 7.19. C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>MoO<sub>3</sub>P (680.73) ber.: C, 67.05; H, 7.26%. Schmp.: 158 °C (Zers.). IR (n-Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ : 2145w cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CO})$ : 1954s, 1888vs cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.34(S, 9H); 1.55(S, 18H); 2.12(D, 15H, *J*(PH) 1.8 Hz); 7.0–7.3(M, 5H); 7.33(S, 2H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 206.0(S, 1P).

\* Bezogen auf eingesetztes Na[Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.6(S, 5C); 31.7(S, 3C); 32.1(S, 6C); 34.8(S, 1C); 35.9(S, 2C); 95.1(S, 1C); 104.1(S, 1C); 105.9(S, 5C); 121.3, 122.9, 128.2, 129.5, 131.9, 141.3, 145.6, 152.0 (je S, (12C)); 238.6(D, 2C,  $J(\text{PC})$  20 Hz). MS ( $m/e$  (rel. Int.);  $m/e$ -Werte sind auf  $^{98}\text{Mo}$  bezogen):  $M^+$  682(12),  $M^+ - 2\text{CO}$  626(4),  $M^+ - 2\text{CO} - ^1\text{Bu}$  569(24),  $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})(^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})^+$  393(100),  $\text{MoP}(^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})^+$  390(64),  $^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+$  262(9),  $^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+ - \text{CH}_3$  247(32).

(D) Darstellung der Komplex-Verbindungen VIIIa und VIIIb

500 mg (0.9 mmol) IIa bzw. 500 mg (0.8 mmol) IIc werden in 50 ml Toluol gelöst und bei  $25^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer äquimolaren  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  n-Pentan/Toluol-Lösung (IIa: 300 mg, 0.9 mmol; IIc: 280 mg (0.8 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 30 ml n-Pentan/Toluol (1/1)) versehen. Es wird CO-Entwicklung und Farbwechsel von violett nach intensiv grün und dann nach oliv-braun beobachtet. Man rührt 2.5 h bei  $25^\circ\text{C}$ , entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und chromatographiert an Kieselgel ( $30 \times 2.5$  cm;  $-20^\circ\text{C}$ ; n-Pentan). Mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10/1 – 5/1) wird VIIIa bzw. VIIIb als oliv-farbene Zone eluiert. Nach Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  fallen die Verbindungen VIIIa und VIIIb in Form metallisch glänzender Nadeln an. Ausbeute: VIIIa: 660 mg (88%) \*; VIIIb: 680 mg (93%) \*.

Anmerkungen: als Nebenprodukt wird bei der Reaktion von IIa mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  die Verbindung IXc gebildet. Sie kann mit Laufmitteln wie n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8/1 – 2/1) als oliv-braune Zone eluiert werden. Analoge Aufarbeitung (s.o.) ergibt 100 mg IXc (7%, bez. auf eingesetztes IIa).

Analytische und spektroskopische Daten

$\{(2,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{O})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}P = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , VIIIa.  
Gef.: C, 50.60; H, 4.02.  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Co}_2\text{MoO}_9\text{P}$  (854.44) ber.: C, 50.61; H, 3.89%. Schmp.  $113^\circ\text{C}$  (Zers.). IR ( $\nu(\text{CO})$ , n-Pentan): 2096m, 2093m, 2064vs, 2043s, 2034vs, 1997w, 1979w, 1949m, 1885m  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.36(S, 18H); 2.38(S, 3H); 4.82(S, 5H); 7.15(S, 2H); 7.3–7.7(M, 5H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 297.3(S, 1P). MS ( $m/e$  (rel. Int.);  $m/e$  Werte beziehen sich auf  $^{98}\text{Mo}$ ):  $M^+$  856(8),  $M^+ - \text{CO}$  828(10),  $M^+ - 2\text{CO}$  800(10),  $M^+ - 3\text{CO}$  772(52),  $M^+ - 4\text{CO}$  744(30),  $M^+ - 5\text{CO}$  716(10),  $M^+ - 6\text{CO}$  688(35),  $M^+ - 7\text{CO}$  660(65),  $M^+ - 8\text{CO}$  632(47),  $M^+ - 8\text{CO} - \text{Co}$  573(35),  $M^+ - 8\text{CO} - 2\text{Co}$  514(20),  $\text{Co}_2\text{P}(^1\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{Ph})^+$  469(10),  $\text{CpMoP}^1\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O}^+$  413(33),  $^1\text{Bu}_2\text{MeC}_6\text{H}_2\text{OH}^+$  220(23),  $^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+$  205(100),  $\text{P}^1\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O}^+$  178(10),  $^1\text{BuMeC}_6\text{H}_2\text{O}^+$  162(7),  $\text{MeC}_6\text{H}_2\text{O}^+$  105(5),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+$  91(5),  $^1\text{Bu}^+$  57(15).

$\{(2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\}P = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ , VIIIb.  
Gef.: C, 52.15; H, 4.43.  $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{Co}_2\text{MoO}_9\text{P}$  (896.52) ber.: C, 52.25; H, 4.39%. Schmp.:  $162^\circ\text{C}$  (Zers.). IR ( $\nu(\text{CO})$ ; n-Pentan): 2100m, 2064vs, 2043m, 2034s, 1949m, 1885m  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.40(S, 9H); 1.42(S, 18H); 4.84(S, 5H); 7.3–7.8(M, 5H); 7.42(S, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 297.0(S, 1P).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 31.7(S, 3C); 33.5(S, 6C); 34.8(S, 1C); 36.5(S, 2C); 91.5(S, 5C); 97.0(S, 1C); 101.8(S, 1C); 124.4, 128.1, 128.5, 130.2, 137.8, 142.8, 146.9, 149.1 (je S, (12C)); 198.4 (br. S, 6C); 200.0(br. S, 2C). MS ( $m/e$  (rel. Int.);  $m/e$ -Werte sind auf  $^{98}\text{Mo}$

\* Bezogen auf eingesetztes IIa bzw. IIc.

bezogen):  $M^+ - 4CO$  786(1),  $M^+ - 6CO$  730(1),  $M^+ - 7CO$  702(1),  $M^+ - 8CO$  674(1),  $MoPCo_2(CO)_3(C_2Ph)^+$  432(1),  $PCo_2(CO)_2(C_2Ph)^+$  306(1),  ${}^tBu_3C_6H_2OH^+$  262(20),  ${}^tBu_3C_6H_2OH^+ - CH_3$  247(100),  ${}^tBu^+$  57(30).

$(CO)_3Co-(2,6-{}^tBu_2-4-MeC_6H_2O)P[(\eta^2-C\equiv C-Ph)Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2-Co(CO)_2]$ , IXc. Gef.: C, 50.32; H, 3.99.  $C_{35}H_{33}Co_2MoO_8P$  (826.44) ber.: C, 50.87; H, 4.02%. IR ( $\nu(CO)$ ; n-Pentan): 2095m, 2065vs, 2043sh, 2034vs, 1994vw, 1979vw, 1949m, 1885m  $cm^{-1}$ .  ${}^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1.35(S, 9H); 1.39(S, 9H); 2.31(S, 3H); 5.56(S, 5H); 7.11(S, 2H); 7.3–7.7(M, 5H).  ${}^{31}P\{{}^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 367.0 (S, 1P).

#### (E) Darstellung der Cluster-Verbindungen IXa und IXb

500 mg (0.78 mmol) IIb bzw. 500 mg (0.73 mmol) IId werden mit äquimolaren Mengen  $Co_2(CO)_8$  (IIb: 270 mg (0.79 mmol)  $Co_2(CO)_8$ ; IId: 255 mg (0.74 mmol)  $Co_2(CO)_8$ ) entsprechend zu D) zur Reaktion gebracht. Nach 2.5 h Rühren bei 25 °C wird analog zu D) aufgearbeitet. Die Verbindungen IX werden durch Chromatographie (Säulendimension: 25 × 2.5 cm; –20 °C; n-Pentan) an Kieselgel (Laufmittel: n-Pentan/Toluol (10/1 – 5/1)) gereinigt. Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol bei –30 °C ergibt IXa bzw. IXb in Form metallisch glänzender Kristalle. Ausbeute: IXa: 635 mg (91%) \*; IXb: 630 mg (92%) \*.

$(CO)_3Co-(2,6-{}^tBu_2-4-MeC_6H_2O)P[(\eta^2-C\equiv C-Ph)Mo(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2-Co(CO)_2]$ , IXa. Gef.: C, 53.68; H, 4.94.  $C_{40}H_{43}Co_2MoO_8P$  (896.56) ber.: C, 53.59; H, 4.84%. Schmp.: 192 °C (Zers.). IR ( $\nu(CO)$ ; in n-Pentan): 2055vs, 2017vs, 2003s, 1977vw, 1955m, 1889m  $cm^{-1}$ ; (in  $CH_2Cl_2$ ): 2049vs, 2011vs, 1992br.-vs, 1975sh, 1907m  $cm^{-1}$ .  ${}^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1.50(S, 9H); 1.71(S, 9H); 1.84(S, 15H); 2.33(S, 3H); 7.1–7.4(M, 7H).  ${}^{31}P\{{}^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 381.0 (S, 1P).  ${}^{13}C\{{}^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 10.7(S, 5C); 21.1(S, 1C); 32.6(S, 3C); 33.3(S, 3C); 35.4(S, 1C); 35.8(S, 1C); 79.1(D, 1C,  $J(PC)$  32 Hz); 93.6(D, 1C,  $J(PC)$  9 Hz); 104.5(S, 5C); 126.8, 128.0, 130.0, 131.9, 133.9, 136.8, 141.9, 149.3(je S, (12C)); 205.6(M, 5C); 227.5(S, 1C); 233.2(S, 1C).

$(CO)_3Co-(2,4,6-{}^tBu_3C_6H_2O)P[(\eta^2-C\equiv C-Ph)Mo(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2-Co(CO)_2]$ , IXb. Gef.: C, 55.35; H, 5.61.  $C_{43}H_{49}Co_2MoO_8P$  (938.65) ber.: C, 55.02; H, 5.26%. Schmp.: 145–147 °C (Zers.). IR ( $\nu(CO)$ ; n-Pentan): 2055vs, 2017vs, 2003s, 1976m, 1942w, 1910w  $cm^{-1}$ .  ${}^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1.33(S, 9H); 1.53(S, 9H); 1.75(S, 9H); 1.86(S, 15H); 7.2–7.5(M, 7H).  ${}^{31}P\{{}^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 380.6(S, 1P).  ${}^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 10.6(Q,  $J(CH)$  128 Hz, 5C); 31.4(Q,  $J(CH)$  125 Hz, 3C); 32.7(Q,  $J(CH)$  129 Hz, 3C); 33.4(Q,  $J(CH)$  125 Hz, 3C); 34.6(S, 1C); 35.6(S, 1C); 36.1(S, 1C); 79.1(D,  $J(PC)$  32 Hz, 1C); 93.7(D,  $J(PC)$  9 Hz, 1C); 104.5(S, 5C); 123.6(D,  $J(CH)$  155 Hz, 1C); 124.3(D,  $J(CH)$  155 Hz, 1C); 128.0(D,  $J(CH)$  160 Hz, 2C); 130.0(D,  $J(CH)$  160 Hz, 1C); 132.0(D,  $J(CH)$  160 Hz, 2C); 136.8(S, 1C); 141.2(S, 1C); 142.4(S, 1C); 146.8(S, 1C); 148.8(S, 1C); 203.2(M, 5C); 227.5(S, 1C); 233.1(S, 1C). MS (FD):  $M^+ - CO$  912.

#### Dank

Herrn Prof. G. Huttner und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. J.W. Smith danken wir für zahlreiche Diskussionen, den Damen K. Rumpf und E. Weiss

\* Bezogen auf eingesetztes IIb oder IId.

sowie Herrn E. Müller danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen. Frau S. Martin sind wir für die tatkräftige präparative Mitarbeit, Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter für die Aufnahme der Massenspektren und Frau M. Scholz für die Anfertigung der Zeichnungen dankbar.

## Literatur

- 1 (a) T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104. (b) R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287. (c) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, p. 1969.
- 2 (a) E. Gross, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 738. (b) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A.H. Cowley, A.M. Arif, B. Krebs und M. Dartmann; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1687. (c) W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeusser und A. Meyer, *Phosph. Sulfur*, 26 (1986) 25. (d) W. Malisch, K. Jörg, U. Hofmockel, M. Schmeusser, R. Schemm und W.S. Sheldrick, *ibid.*, 30 (1987) 205. (e) L.D. Hutchins, R.T. Paine und C.F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4521. (f) L.D. Hutchins, R.W. Light und R.T. Paine, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 266. (g) D.A. Dubois, E.N. Duesler und R.T. Paine, *Organometallics*, 2 (1983) 1903. (h) R.T. Paine, L.D. Hutchins, D.A. Dubois und E.N. Duesler, *Phosph. Sulfur*, 18 (1983) 263. (i) L.D. Hutchins, E.N. Duesler und R.T. Paine, *Organometallics*, 3 (1984) 399. (j) L.D. Hutchins H.U. Reisacher, G.L. Wood, E.N. Duesler und R.T. Paine; *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 229; R.T. Paine, W.F. McNamara, J.Fr. Janik und E.N. Duesler, *Phosph. Sulfur*, 30 (1987) 241.
- 3 (a) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 592. (b) L.D. Hutchins, R.T. Paine und C.F. Campana, *ibid.*, 102 (1980) 4521.
- 4 K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 103, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 92.
- 5 H. Lang und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C48.
- 6 H. Lang und M. Leise, unveröffentlicht.
- 7 E.E. Nifant'ev, D.A. Predvoditelev, A.P. Tuseev, M.K. Gracher und M.A. Zolotov, *Zh. Obshch. Khim.*, 50 (1980) 1702.
- 8 (a) V. Jäger in Houben-Weyl (Ed.), *Methoden der Organischen Chemie*, Georg-Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 5/2a, (1977) 380. (b) Ch. S. Kraihanzel und M.L. Losee, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 427.
- 9 H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, JOM 20752.
- 10 (a) M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 418, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 416. (b) K.A. Mahmond, A.J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, *Organometallics*, 3 (1984) 501.
- 11 z.B. (a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 105. (b) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *ibid.*, 50 (1973) 247.
- 12 H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- 13 G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743 und dort zit. Lit.
- 14 Röntgenstrukturanalyse von IXb: Einkristalle (Dimension des vermessenen Kristalls (mm):  $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ ) wurden durch Abkühlen einer Toluol/n-Pentan-Lösung von IXb auf  $-20^\circ\text{C}$  erhalten. IXb kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P_{ccn}$  mit den Gitterkonstanten  $a$  1994.6(7),  $b$  1948.7(6),  $c$  2396.1(7) pm,  $V$   $9313(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 8$ . Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Nicolet (Siemens) wurden bei 293 K im Bereich  $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  3047 Reflexe,  $I \geq 2\sigma(I)$  gemessen ( $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$   $4.4 \text{ cm}^{-1}$ ; Graphitmonochromator,  $\lambda$  71.069 pm;  $\omega$ -scan mit  $2.1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3 \text{ min}^{-1}$  und  $\Delta\omega$   $0.75^\circ$ ). Die Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS [20] führte auf der Basis von 3047 unabhängigen Reflexen ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) zu  $R = 0.083$  und  $R_w = 0.075$ ; verfeinerte Parameter: 416.  
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54173, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 15 (a) A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski, M.A. Pearsall, W. Clegg, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2713. (b) A.M. Arif, A.H. Cowley und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1707. (c) A.M. Arif, A.H. Cowley, N.C. Norman, A.G. Orpen und M. Pakulski, *ibid.*, (1985) 1267.
- 16 z.B. (a) H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, J. Jibril, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 137. (b) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., B*, 33 (1978) 537. (c) R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6904. (d) I.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 423.
- 17 O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924 und dort zit. Lit.
- 18 (a) A.B. Anderson, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2598. (b) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323. (c) P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 261.
- 19 z.B. (a) D. Mani und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3649 und dort zit. Lit. (b) D. Mani und H. Vahrenkamp, *ibid.*, 119 (1986) 3639.
- 20 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.