

Synthese und Reaktionsverhalten Chloro-funktionalisierter Alkynyl-Phosphane; stufenweise Darstellung von σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexen mit einer Phosphor-Cobalt- bzw. Phosphor-Molybdän-Doppelbindung

Heinrich Lang *, Michael Leise, Andreas Schmitzer

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen den 7. Juni 1994; in revidierter Form den 28. Juli 1994

Abstract

The reaction of $(R)PCl_2$ ($R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) (**1**) with $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ (**2**) affords in high yield $(R)(\text{Cl})\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**3**). The compounds $(R)(\text{Cl})\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**3**) and $(R)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}(\text{Cl})$ (**4**) react with equimolar amounts of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) to yield the complexes $(R)(\text{Cl})\text{P}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**6**) (reaction of **3** with **5**) or $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}(\text{Cl})$ (**7**) and $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**8**) (reaction of **4** with **5**). The C_2 unit of the alkynyl building blocks in compounds **6–8** is η^2 -coordinated to a $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ fragment, forming a carbon-cobalt tetrahedrane moiety. **7** yields with further $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) by reductive dehalogenation the σ^3, λ^4 -phosphandiyl complex $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**8**). In **8** the bulky organometallic building block $(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ sterically protects the otherwise reactive phosphorus-cobalt double bond. **8** can also be synthesized by the reaction of **7** with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**9**). When $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ (**10**) is used, the compound $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**11**) is formed. However, **6** shows no reaction with **5**, **9** or **10**. All synthesized compounds have been characterized by analytical and spectroscopic data (IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, MS).

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $(R)PCl_2$ ($R = 2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) (**1**) mit $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ (**2**) führt in sehr guter Ausbeute zu $(R)(\text{Cl})\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**3**). Die Verbindungen $(R)(\text{Cl})\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**3**) und $(R)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}(\text{Cl})$ (**4**) reagieren mit äquimolaren Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) zu den Komplexen $(R)(\text{Cl})\text{P}[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}(\text{Cl})(R)$ (**6**) (Umsetzung von **3** mit **5**) bzw. $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}(\text{Cl})$ (**7**) und $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**8**) (Umsetzung von **4** mit **5**). In den Verbindungen **6–8** ist die jeweilige C_2 -Einheit der Alkynyl-Bausteine an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment η^2 -koordiniert und bildet einen Kohlenstoff-Cobalt-Tetraeder-Baustein. **7** reagiert mit weiterem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) unter reduktiver Enthalogenierung zu dem σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplex $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**8**). In **8** wird die Phosphor-Cobalt-Doppelbindung durch die sterisch anspruchsvolle metallorganische Schutzgruppe $(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ kinetisch stabilisiert. **8** kann auch durch Umsetzung von **7** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**9**) hergestellt werden. Mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ (**10**) reagiert **7** zu $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{MoCp}(\text{CO})_2$ (**11**). Setzt man dagegen **6** mit **5**, **9** oder **10** um, findet keine Reaktion statt. Alle Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, MS) charakterisiert.

Keywords: Alkynylphosphanes; Cobalt complexes; P-Co double bond; P-Mo double bond

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Darstellung des ersten σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexes mit einer Phosphor-Cobalt-Doppelbindung, $(2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\eta^2-$

$\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ ($2,4,6\text{-}^1\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} = R$), berichtet [1–3]. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt in guter Ausbeute durch Umsetzung von $(R)(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{P}(\text{Cl})$ mit Dicobaltoctacarbonyl. Für die Entstehung von $(R)[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ sind mehrere Wege denkbar: Zunächst findet die η^2 -Koordination der Phenylethynyl-Einheit an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment unter Bildung einer Kohlenstoff-

* Corresponding author.

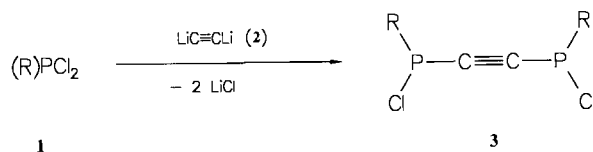
Cobalt-Tetrahedran-Einheit statt; anschließende reduktive Enthalogenerung von $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ führt dann zu dem σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplex $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$. In umgekehrter Weise kann zunächst unter reduktiver Enthalogenerung von $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ die Verbindung $(R)(PhC\equiv C)P=Co(CO)_3$ gebildet werden, die dann mit weiterem $Co_2(CO)_8$ den Komplex $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ ergibt.

Wir berichten hier über detaillierte Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Umsetzung von $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(Cl)(R)$ und $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ mit $Co_2(CO)_8$, $Na[Co(CO)_4]$ und $Na[MoCp(CO)_3]$.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der Alkinyl-Phosphane

Die Darstellung von $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(Cl)(R)$ (**3**) ($R = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) gelingt, entsprechend der Synthese von $(2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(PhC\equiv C)P(Cl)$ (**4**) [4,5], durch Umsetzung von $LiC\equiv CLi$ (**2**) mit zwei Äquivalenten $(R)P(Cl)_2$ (**1**) in Diethylether bei -70°C .

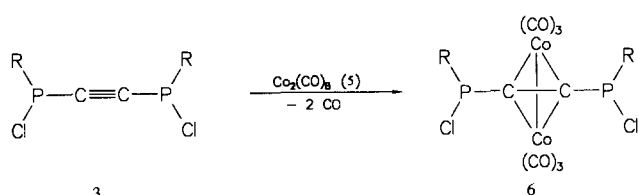


$R = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$

3 ist in *n*-Pentan mäßig, in Toluol oder Dichlormethan dagegen gut löslich. Die Reinigung von **3** gelingt durch Filtration des Rohproduktes mit *n*-Pentan als Lösungsmittel durch Kieselgur und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei -30°C .

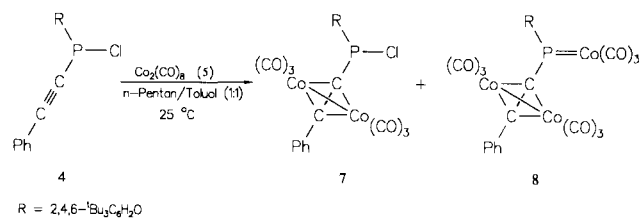
2.2. Umsetzung der alkinylsubstituierten Phosphane **3** und **4** mit Übergangsmetall-Carbonyl-Verbindungen

Behandelt man eine *n*-Pentan/Toluol-Lösung (1:1) von $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(Cl)(R)$ (**3**) mit äquimolaren Mengen $Co_2(CO)_8$ (**5**) in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C , erhält man unter CO-Entwicklung und Farbwechsel von orange nach braun $(R)(Cl)P[(\eta^2-C\equiv C)Co_2(CO)_6]P(Cl)(R)$ (**6**) in 87% Ausbeute.



$R = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$

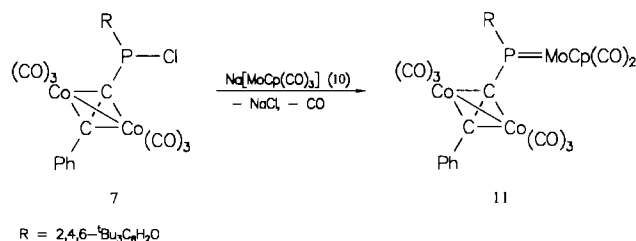
Versuche, diese Reaktion auf das Reaktionspaar $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ (**4**)/ $Co_2(CO)_8$ (**5**) zu übertragen, führten nur teilweise zum Erfolg: Neben $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**) können der σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplex $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**) und unumgesetztes **4** isoliert werden. Zwar gelingt die Anreicherung von **7** durch Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgur und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol-Lösungen bei -30°C , spektroskopisch und analysenreines **7** konnte aber nicht erhalten werden (Experimenteller Teil).



Der Komplex $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**) wird auch bei der Umsetzung von $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**) mit 0.75 Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ (**5**) in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C erhalten.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **8** ist in der Umsetzung von **7** mit $Na[Co(CO)_4]$ (**9**) in THF bei 0°C gegeben; die Ausbeute beträgt 94% (Experimenteller Teil).

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie das Reaktionspaar $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**)/ $Na[Co(CO)_4]$ (**9**), zeigt **7** mit $Na[MoCp(CO)_3]$ (**10**): In THF bei 25°C führt die Umsetzung von **7** mit gleichen Teilen $Na[MoCp(CO)_3]$ (**10**) unter NaCl-Abscheidung und nachfolgender Decarbonylierung zu $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=MoCp(CO)_2$ (**11**). Die oliv-grüne Verbindung **11** wird nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei -30°C in Form metallisch glänzender Kristalle erhalten; die Ausbeute beträgt 75%.



Der σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplex **11** ist in besserer Ausbeute durch die sequentielle Umsetzung von $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ (**4**) mit $Na[MoCp(CO)_3]$ (**10**) und nachfolgender Reaktion mit $Co_2(CO)_8$ (**5**) zugänglich [4].

Die Verbindungen **6–8** und **11** können mit *n*-Pentan und Toluol als Fließmittel an Kieselgursäulen (**6–8**)

bzw. Kieselgelsäulen (**11**) eluiert und aus den intensiv rot-braunen (**6**, **7**) bzw. oliv-grünen (**8**, **11**) Lösungen als Festkörper kristallisiert werden. Im Festkörper zersetzen sie sich unter Luftzutritt nicht merklich.

Die beiden Verbindungen **8** und **11** stellen weitere Beispiele von σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexen der Art $(R)(R')P=ML_n$ (R, R' = einbindiger organischer Rest; ML_n = 15-Elektronen-Komplex-Baustein) dar [6–9], in denen das Phosphoratom eine trigonal planare Umgebung aufweist und Bestandteil eines Phosphor–Cobalt- (**8**) bzw. Phosphor–Molybdän-Doppelbindungssystems (**11**) ist.

Die IR-Spektren der Verbindungen **6–8** und **11** zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für $Co_2(CO)_6$ -Gruppen typische Muster mit insgesamt drei starken Absorptionsbanden im Bereich von 2000–2100 cm^{-1} [10,11] (Experimenteller Teil). Die $\nu(C\equiv C)$ -Schwingung in **4** bei 2159 cm^{-1} [4] ist in $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**), $(R)[\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**) bzw. $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=MoCp(CO)_2$ (**11**) durch die η^2 -Koordination der C_2 -Einheit an einen $Co_2(CO)_6$ -Baustein nach 1550 cm^{-1} langwellig verschoben und belegt eine Abnahme der Bindungsordnung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung im Phenylethynyl-Rest beim Wechsel von **4** nach **7**, **8** bzw. **11** [10,11]. Für die beiden Carbonyl-Liganden der $MoCp(CO)_2$ -Einheit in **11** werden zwei CO-Streckschwingungen bei 1949 cm^{-1} und 1885 cm^{-1} gefunden [4].

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **3**, **4**, **6–8** und **11** erweisen sich zur raschen Identifizierung als besonders wertvoll: So beobachtet man für die Sequenzen **3** (131.3 ppm) \rightarrow **6** (185.2 ppm), **4** (139.0 ppm [4]) \rightarrow **7** (188.3 ppm) \rightarrow **8** (339.8 ppm [1,3]) bzw. **4** (139.0 ppm [4]) \rightarrow **11** (297.0 ppm [4]) einen charakteristischen Shift der ^{31}P -Resonanzsignale nach tieferem Feld, induziert durch die η^2 -Koordination der Phenylethynyl-Liganden an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment (**3** \rightarrow **6**, **4** \rightarrow **7**) oder durch einen Hybridisierungswechsel der Phosphoratome von sp^3 nach sp^2 (**7** \rightarrow **8**, **11**) (Experimenteller Teil) [4].

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **3**, **6–8** und **11** zeigen eindeutig die Resonanzen, die für die Reste $2,4,6-^1Bu_3C_6H_2O$, Ph und $C\equiv C$ erwartet werden und weisen keine Besonderheiten auf (Experimenteller Teil).

Es konnte gezeigt werden, daß durch Umsetzung von $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(Cl)(R)$ (**3**) bzw. $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ (**4**) mit $Co_2(CO)_8$ (**5**) zunächst unter η^2 -Koordination der $C\equiv C$ - bzw. $PhC\equiv C$ -Bausteine an ein $Co_2(CO)_6$ -Fragment die Verbindungen $(R)(Cl)P[(\eta^2-C\equiv C)Co_2(CO)_6]P(Cl)(R)$ (**6**) bzw. $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**) gebildet werden. Während die Verbindung **6** mit weiterem $Co_2(CO)_8$ (**5**) nicht reagiert, wird bei der Umsetzung von **7** mit **5** unter reduktiver Enthalo-

genierung der σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplex $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**) erhalten.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm; Fa. Baker Chemicals) verwendet. IR (CaF₂-Küvetten): Perkin-Elmer, Modell 983 G. 1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200; 1H -NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$ $\delta = 7.24$); ^{13}C -NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$ $\delta = 77.0$ ppm); ^{31}P -NMR: 80.015 MHz, in $CDCl_3$ bei 298 K, Standard extern $[P(OMe)_3]$, $\delta = 139$, relativ zu 85% H_3PO_4 . MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. C,H-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp bestimmt.

3.1. Darstellung von $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(R)(Cl)$ (**3**)

Bei $-70^\circ C$ werden 14.5 g (40.0 mmol) $(R)PCl_2$ (**1**) [4,5] in 200 ml Ether vorgelegt und langsam mit einer Suspension von $Li\equiv CLi$ /Ether versetzt. Danach läßt man 3 h bei $25^\circ C$ rühren und entfernt alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 100 ml *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten Extrakte durch wenig Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein hellbrauner Feststoff, der durch Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei $-30^\circ C$ gereinigt werden kann. Es werden 9.0 g **3** (66% bez. auf eingesetztes **1**) in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Gef.: C, 66.55; H, 8.72. $C_{38}H_{58}Cl_2O_2P_2$ (679.73) ber.: C, 67.15; H, 8.60%. Schmp.: $118^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.34$ (s, 18H, *p*-¹Bu), 1.50 (s, 36H, *o*-¹Bu), 7.35 (s, 4H, C_6H_2). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 131.3$. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 31.5$ (q, $J_{CH} = 124$ Hz, *p*-¹Bu), 32.7 (q, $J_{CH} = 126$ Hz, *o*-¹Bu), 34.7 (s, *p*-¹Bu), 35.9 (s, *o*-¹Bu), 108.6 (dd, $J_{PC} = 4$ Hz, $J_{PC} = 4$ Hz, $C\equiv C$)¹, 110.1 (dd, $J_{PC} = 4$ Hz, $J_{PC} = 4$ Hz, $C\equiv C$)¹, 124.0 (dd, $J_{PC} = 8$ Hz, $J_{CH} = 153$ Hz, C_6H_2), 141.8 (s, C_6H_2), 146.2 (s, C_6H_2), 148.9 (d, $J_{PC} = 9$ Hz, C_6H_2). EI-MS [*m/z* (rel. Int.): M^+ 678(10), M^+ - Bu 621(8), M^+ - Bu - Cl 586(4), M^+ - Cl - 2Bu 530(20), M^+ - 2Cl - 2Bu 495(15), M^+ - $Bu_3C_6H_2O$ 417(4), M^+ - $Bu_3C_6H_2O$ - Bu 361(10), M^+ - $Bu_3C_6H_2O$ - Cl

¹ Vorliegen von **3** in meso- und diastereomerer Form.

–Bu 325(4), $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^+$ 262(4), $\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+$
–Me 247(8), Bu^+ 57(100).

3.2. Darstellung von $(R)(Cl)P[(\eta^2-C\equiv C)Co_2(CO)_6]P(Cl)(R)$ (**6**)

3.0 g (4.4 mmol) $(R)(Cl)P-C\equiv C-P(R)(Cl)$ (**3**) werden in 100 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1) bei 25°C unter Rühren vorgelegt und 1.5 g (4.4 mmol) $Co_2(CO)_8$ (**5**), gelöst in 100 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1), zügig zugetropft. Es wird CO-Entwicklung beobachtet und die Reaktionslösung färbt sich dunkelbraun. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit *n*-Pentan durch Kieselgur (10 × 2.5 cm) filtriert. Kristallisation aus *n*-Pentan bei –30°C ergibt 3.7 g **6** (87% bez. auf eingesetztes **3**) als dunkelbraune Kristalle. Gef.: C, 54.94; H, 6.18. $C_{44}H_{58}Cl_2Co_2O_8P_2$ (965.66) ber.: C, 54.73; H, 6.05%. Schmp.: 129°C (Zers.). IR [$\nu(CO)$, *n*-Pentan]: 2101s, 2071vs, 2047vs (CO) cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6): 1.25 (s, 18H, *p*-¹Bu), 1.61 (s, 36H, *o*-¹Bu), 7.43 (s, 4H, C_6H_2). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 185.2 (s). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6H_6): 31.5 (*p*-¹Bu/Me), 34.0 (*o*-¹Bu/Me), 34.1 (*o*-¹Bu/Me), 34.5 (*p*-¹Bu), 37.0 (*o*-¹Bu), 37.1 (*o*-¹Bu), 96.4 ($C\equiv C$), 98.3 ($C=C$), 125.1 (C_6H_2), 141.9 (C_6H_2), 146.0 (C_6H_2), 148.4 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, C_6H_2), 198.2 (Co–CO). FD–MS: M^+ 964.

3.3. Darstellung von $(R)(Cl)P[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]$ (**7**) und $(R)[\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**)

1.0 g (2.3 mmol) $(R)(PhC\equiv C)P(Cl)$ (**4**) [4] werden in 100 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1) bei 25°C gelöst und mit einer äquimolaren Menge $Co_2(CO)_8$ (**5**), gelöst in 20 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1), versetzt. Es wird CO-Entwicklung beobachtet. Nach 2 h Rühren bei 25°C werden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum entfernt und der braun-olive Rückstand mit *n*-Pentan an Kieselgur chromatographiert (Säulendimension: 2.5 × 40 cm, *n*-Pentan, –25°C). Mit *n*-Pentan wird eine braune Zone eluiert, aus der sich **7** isolieren läßt. Anschließende Kristallisation aus *n*-Pentan bei –30°C ergibt 300 mg **7** (18% bez. auf eingesetztes **4**). **7** wird stets zusammen mit **8** erhalten; eine Reindarstellung von **7** durch mehrmalige Chromatographie bzw. Kristallisation gelingt nicht. Mit *n*-Pentan/Methylenchlorid (10:1) kann eine oliv-grüne Fraktion eluiert werden, die **8** enthält. Ausbeute: 900 mg (47% bez. auf eingesetztes **4**).

7: $C_{32}H_{34}ClCo_2O_7P$ (714.92). IR [$\nu(CO)$, *n*-Pentan]: 2099s, 2071vs, 2042vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.32 (s, 9H, *p*-¹Bu), 1.51 (s, 18H, *o*-¹Bu), 7.44 (s, 4H, C_6H_2). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 188.3 (s). FD–MS: M^+ 714.

8: Die analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind Literatur [1,3] zu entnehmen.

3.4. Darstellung von $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=Co(CO)_3$ (**8**)

3.4.1. Durch Umsetzung von **7** mit $Co_2(CO)_8$ (**5**)

0.5 g (0.7 mmol) $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**) werden mit 0.75 Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ (**5**) in Toluol/*n*-Pentan (1:1) bei 25°C zur Reaktion gebracht. Es tritt ein Farbwechsel von rot-braun nach oliv ein. Man läßt 3 h bei 25°C Rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel am Hochvakuum. Filtration durch Kieselgel mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) und nachfolgende Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei –30°C ergibt 460 mg **8** (80% bez. auf eingesetztes **7**) in Form dunkelgrüner Kristalle.

3.4.2. Durch Umsetzung von **7** mit $Na[Co(CO)_4]$ (**9**)

Zu 0.5 g (0.7 mmol) $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P(Cl)$ (**7**) in 100 ml THF werden bei 0°C tropfenweise eine äquimolare Menge $Na[Co(CO)_4]$ in 50 ml THF addiert. Es wird CO-Eliminierung und ein Farbwechsel von rot-braun nach oliv-grün beobachtet. Nach 1 h Rühren bei 25°C wird analog zu 3.4.1. aufgearbeitet. Ausbeute: 540 mg (94% bez. auf eingesetztes **7**).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind Literatur [1,3] zu entnehmen.

3.5. Darstellung von $(R)[(\eta^2-C\equiv CPh)Co_2(CO)_6]P=MoCp(CO)_2$ (**11**)

0.5 g (1.9 mmol) $Na[MoCp(CO)_3]$ (**10**) werden in 100 ml THF bei 25°C gelöst und mit 1.35 g (1.9 mmol) **7** versetzt. Es wird unter CO-Entwicklung ein Farbumschlag von rot-braun nach braun-oliv beobachtet. Nach 5 h Rühren bei 25°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (20 × 2.5 cm; –20°C; *n*-Pentan). Mit *n*-Pentan/Methylenchlorid (4:1) wird eine olivfarbene Zone eluiert, die **11** enthält. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol bei –20°C wird **11** in Form metallisch glänzender Nadeln erhalten. Ausbeute: 1.3 g (76%, bez. auf eingesetztes **7**).

Die analytischen und spektroskopischen Daten von **11** sind in Literatur [4] enthalten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Thomas Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur

- [1] H. Lang und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C48.
- [2] H. Lang und M. Leise, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) C17.
- [3] H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 379.
- [4] (a) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 349; (b) H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 325.
- [5] (a) E. E. Nifantev, D.A. Predvoditelev, A.P. Tuseev, M.K. Grachev und M.A. Zolotov, *Zh. Obshch. Khim.*, 50 (1980) 1702; (b) P.P. Power, R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, K.M. Flynn und M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5699.
- [6] (a) W. Malisch, U.A. Hirth, Th.A. Bright, H. Käb, T.S. Ertel, S. Hückmann und H. Bertagnolli, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1537; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1525, und dort zit. Lit;
- (b) A. Fried, W. Malisch, M. Schmeußer und U. Weis, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.*, 64 (1992) 441.
- [7] L.D. Hutchins, H.U. Reisacher, G.L. Wood, E.N. Duesler und R.T. Paine, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 229, und dort zit. Lit.
- [8] (a) A.M. Arif, A.H. Cowley, Chr.M. Nunn, S. Quashie, N.C. Norman und A.G. Orpen, *Organometallics*, 8 (1989) 1878; (b) A.H. Cowley, D.M. Giolando, Chr.M. Nunn, M. Pakulski, D. Westmoreland und N.C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2127.
- [9] H. Lang, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.*, 77 (1993) 9.
- [10] H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259, und dort zit. Lit.
- [11] (a) H.A. Patel, A.J. Carty und N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 247; (b) R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, 12 (1974) 323.