

Synthese und Reaktionsverhalten von $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$. Die Festkörperstruktur von Pentacarbonyl- $[\mu\text{-}(1,2,3,4\text{-}\eta:1,4\text{-}\eta)\text{-}1,4\text{-diphenyl-}1,3\text{-butadien-}1,4\text{-diyl}]$ dicobalt

H. Lang ^{a,*}, G. Rheinwald ^a, U. Lay ^a, L. Zsolnai ^b, G. Huttner ^b

^a Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

^b Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, ImNeuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany¹

Eingegangen am 29 Mai 2001; akzeptiert am 29 Mai 2001

Abstract

The reaction of $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a**, R = "Pr; **1b**, R = "Bu; **1c**, R = SiMe₃; **1d**, R = Ph) with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**2**) in a 1:1 molar ratio produces the hexacarbonyldicobalt complexes $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**3a**, R = "Pr; **3b**, R = "Bu; **3c**, R = SiMe₃; **3d**, R = Ph) in moderate yields. Apart from these complexes, pentametallcobalt clusters of the general composition $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$ (**4a**, R = "Pr; **4b**, R = "Bu; **4c**, R = SiMe₃; **4d**, R = Ph) are formed. Treatment of **1d** with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) yields the butadi-1,3-yne complex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (**6**). A possible reaction mechanism for the formation of complexes **4** and **6** is described. The reaction of **4d** with $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**7**) leads to a cluster degradation and the formation of $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ (**8**). In contrast, on addition of $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ (**9**) to **4d** the dicarbonyl(η^4 -tricarbonylcobaltacyclopentadiene) cobalt complex $[\eta^5\text{-}(\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Co}(\text{CO})_2$ (**10**) is obtained along with $(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**11**). Complex **10** was characterized by single crystal X-ray crystallography. Homobimetallic **10** features a 5-membered $\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}-\text{Co}(\text{CO})_3$ ring, which is η^5 -coordinated to a $\text{Co}(\text{CO})_2$ fragment. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a**, R = "Pr; **1b**, R = "Bu; **1c**, R = SiMe₃; **1d**, R = Ph) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**2**) im molaren Verhältnis von 1:1 führt zur Bildung der Hexacarbonyldicobalt-Komplexe $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**3a**, R = "Pr; **3b**, R = "Bu; **3c**, R = SiMe₃; **3d**, R = Ph) in befriedigenden Ausbeuten. Als weitere Produkte werden pentametallische Cobaltcluster der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$ (**4a**, R = "Pr; **4b**, R = "Bu; **4c**, R = SiMe₃; **4d**, R = Ph) gebildet. Die Umsetzung von **1d** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) ergibt den Butadi-1,3-in-Komplex $[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (**6**). Eine denkbare Möglichkeit zur Bildung von **4** und **6** wird vorgestellt. Die Reaktion von **4d** mit $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**7**) führt unter Clusterabbau zu $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ (**8**). Im Gegensatz dazu ergibt die Umsetzung von **4d** mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ (**9**) den zweikernigen Dicarbonyl[η^4 -tricarbonylcobaltacyclopentadien)cobalt-Komplex $[\eta^5\text{-}(\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh})\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Co}(\text{CO})_2$ (**10**) neben $(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**11**). Komplex **10** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Homobimetalliches **10** weist einen fünfgliedrigen $\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}-\text{Co}(\text{CO})_3$ -Ring auf, der an ein $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragment η^5 -koordiniert. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

Schlüsselwörter: Cobalt carbonyl; Alkyne; Halides; Butadi-1,3-yne; Cluster; Cobalttetrahedrane; X-ray structure

1. Einleitung

Die Reaktion von Metallcarbonylen mit Alkinen ist seit den grundlegenden Arbeiten von Hübel und Mitarbeitern Gegenstand intensiver Untersuchungen [1]. Eingehend untersucht wurden in diesem Zusammen-

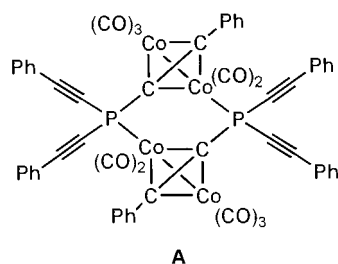
* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

¹ Korrespondenzadresse für die Röntgenstrukturanalyse.

hang u. a. das Reaktionsverhalten von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegenüber organischen, $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{R}'$, $\text{R} \neq \text{R}'$; $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$, einfach gebundener organischer Rest), bzw. metallorganischen Alkinen, $\text{RC}\equiv\text{CML}_n$ oder $\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CML}_n$ ($\text{ML}_n = 17$ -Valenzelektronen-Komplexfragment). Unter Freisetzung von Kohlenmonoxid wird die Entstehung von $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CML}_n)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ genauso wie von $(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CML}_n)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ beobachtet [2,3].

Gleichfalls ist das Reaktionsverhalten von Hauptgruppenelementalkynylen mit Elementen der 4ten bis 6ten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wohl verstanden. So erhält man bei der Umsetzung von $\text{R}'_{2-n}\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_n$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $n = 1, 2$) [4], $\text{R}'_{3-n}\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_n$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \dots$; $n = 1, 2, 3$) [5] sowie $\text{R}'_{4-n}\text{E}(\text{C}\equiv\text{CR})_n$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \dots$; $n = 1, 2, 3, 4$) [2,6] mit unterschiedlichen Mengen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die entsprechenden η^2 -koordinierten Komplexe, oder, wie es für die alkinylfunktionalisierten Phosphane oder Arsane auch typisch ist, dimere Strukturen der allgemeinen Art **A**, in welchen z.B. ein sechsgliedriges $\text{Co}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -oder $\text{Co}_2\text{C}_2\text{As}_2$ -Ringsystem vorliegt [5].



Molekül A

Einerseits spielen Dicobalttetrahedrane vor dem Hintergrund der Erzeugung mehrmetallischer Systeme, in denen die Metallzentren durch π -konjugierte, organische Liganden verbrückt sind, eine bedeutende Rolle [7], denn solche Systeme erlauben eine intramolekulare, intermetallische Kommunikation entlang des organischen π -Systems [8], während auf der anderen Seite die Reaktivität der Dicobalttetrahedrane hinsichtlich ihres Synthesepotentials zur Darstellung von z.B. Cyclopent-2-enonen oder Cyclopenta-2,4-dienonen im Blickfeld aktueller Arbeiten steht [9,10]. Ebenfalls Gegenstand neuerer Untersuchungen ist die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzol-Derivaten in Gegenwart von Cobaltcarbonylkatalysatoren [10]. Dabei konnten z.B. von Spicer und Mitarbeitern verschiedene metallorganische Zwischenstufen aus der Insertion von Alkinen in Cobalt-Kohlenstoff- σ -Bindungen isoliert und strukturell charakterisiert werden [10].

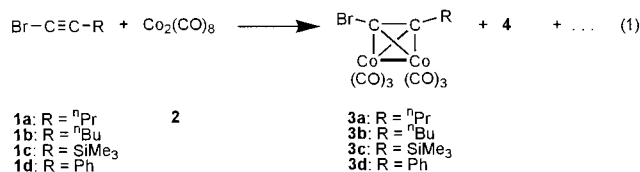
In all diesen Untersuchungen wurde über Reaktionen von halogensubstituierten Alkinen mit Metallcarbonylverbindungen jedoch nur spärlich berichtet [11].

Wir beschreiben hier das Reaktionsverhalten der Bromalkyne $\text{RC}\equiv\text{CBr}$ ($\text{R} =$ einbindiger organischer Rest) gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. Die Umsetzung der erhaltenen Cobalt-Komplexe und -Cluster gegenüber unterschiedlichen Lewis-Basen, wie Phosphiten und Alkinen wird vorgestellt.

2. Resultate und Diskussion

2.1. Darstellung, Charakterisierung und Reaktionsverhalten der Alkynyl-Cobalt-Komplexe $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ und -Cluster $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$

Die Reaktion äquimolarer Mengen von $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a**, $\text{R} = n\text{Pr}$; **1b**, $\text{R} = n\text{Bu}$; **1c**, $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **1d**, $\text{R} = \text{Ph}$) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Petroether/Toluol im Verhältnis von 1:1 liefert bei 25 °C nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel die zweikernigen Alkin-Cobaltcarbonyle $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**3a–3d**) sowie die fünfkernigen Alkynyl-Cobaltcarbonyl-Cluster $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$ (**4a**, $\text{R} = n\text{Pr}$; **4b**, $\text{R} = n\text{Bu}$; **4c**, $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **4d**, $\text{R} = \text{Ph}$) (Reaktion 1). Die Ausbeuten an **3** und **4** sind dabei von den Resten R der eingesetzten Alkine $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a–1d**) abhängig (Abschnitt 3).



Neben **3** und **4** läßt sich zudem CoBr_2 aus den jeweiligen Reaktionsmischungen zweifelsfrei nachweisen, welches durch die reduktive Eliminierung von $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ mittels $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entstanden ist. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Verbindungen, CoBr_2 wird die Entstehung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, gebildet durch die formale Dimerisierung von in-situ erzeugtem $\text{Co}_2(\text{CO})_6$, beobachtet. Die Ausbeuten an letztgenanntem homoleptischen Cobaltcluster hängen stark von den Reaktionsbedingungen wie z.B. der Reaktionszeit und den stöchiometrischen Verhältnissen der eingesetzten Edukte **1** und **2** ab.

Die Hexacarbonyldicobalt-Alkin-Komplexe **3a–3d** stellen dunkelrote zähflüssige Öle dar, die sich sehr gut in *n*-Pentan als Lösungsmittel mit intensiv roter Farbe lösen.

Kennzeichnend für die Komplexe **3a–3d** sind deren IR-Spektren im Bereich von 1500 bis 2200 cm^{-1} mit dem Auftreten einer $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung schwacher Intensität bei ca. 1590 cm^{-1} sowie dreier sehr starker Banden für die ν_{CO} -Schwingungen der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmente zwischen 2100–2200 cm^{-1} [12].

Durch die η^2 -Koordination der terminalen $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ -Bausteine an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment erscheinen die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden im Vergleich zu den unkomplexierten Bromalkinen langwellig verschoben; sie belegen die zu erwartende Bindungsschwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung beim Übergang von $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ nach $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ [2–12]. Das Auftreten von insgesamt drei ν_{CO} -Absorptionsbanden steht im Einklang mit den Ergebnissen, die für $(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CML}_n)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ sowie $(\eta^2\text{-L}_n\text{MC}\equiv\text{CML}_n)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{R}'$, $\text{R} \neq \text{R}' =$ einbindiger organischer Rest; $\text{ML}_n = 17$ -Valenzelektronenkomplex-Fragment) gefunden wurden [2,3,10,12]. Ähnliche Beobachtungen wurden für $\text{R}'_{4-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}, \dots; n = 1, 2, 3, 4$), $\text{R}'_{3-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \dots; n = 1, 2, 3$) sowie $\text{R}'_{2-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; n = 1, 2$) etc. gemacht [4–6,12].

Spezifisch für die $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplexe **3a–3d** ist das Auftreten der für die vorhandenen organischen Reste R im $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ -Fragment und der metallorganischen Bausteine $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ charakteristischen Resonanzsignale in den ^1H - und den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

So findet man in den ^1H -Aufnahmen dieser Komplexe die typischen Resonanzsignale für die Reste R in den erwarteten chemischen Verschiebungsfenstern mit den dazu gehörenden Kopplungsmustern und Kopplungskonstanten. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ sind diese Signale nicht wesentlich verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden für die oben genannten $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ bzw. $\text{R}'_{4-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$, $\text{R}'_{3-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$ sowie $\text{R}'_{2-n}\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_n$ Alkine gemacht [2–10].

Ebenso wie die IR-Spektren sind in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Aufnahmen von **3a–3d** die jeweiligen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen als interne Sonden für die erfolgreiche η^2 -Koordination an die metallorganischen Fragmente $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ anzusehen. Die entsprechenden Resonanzsignale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bausteine werden im Bereich von 72 bis 97 ppm beobachtet. Darüber hinaus findet man neben den Signalen für die Reste R in dem für diese Bausteine üblichen chemischen Verschiebungsfenstern ein breites

Resonanzsignal für die CO -Liganden der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheiten bei ca. 198 ppm, d. h. bei einem Wert der typisch für Cobaltcarbonyl-Fragmente ist [2–10].

In den Massenspektren von **3a–3d** kann man jeweils den Moleküllionenpeak M^+ ($\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CR})\text{Co}_2(\text{CO})_6^+$ beobachten. Die sukzessive Abspaltung der sechs CO -Gruppen stellt das wichtigste Fragmentierungsmuster $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1, 2, \dots, 6$) dar. Als Basispeak in allen Komplexen ist $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ charakteristisch.

Im Gegensatz zu den dunkelroten Ölen **3a–3d** fallen die Cluster **4a–4d** nach entsprechender Aufarbeitung (Abschnitt 3) als dunkelgrüne Festkörper an, die sich in n -Pentan mäßig, besser in Toluol oder Diethylether lösen. Anzumerken ist, daß sich **4a–4d**, im Vergleich zu **3a–3d**, in Methylenchlorid als Lösungsmittel jedoch zu nicht näher identifizierten Produkten zersetzen.

Einkristalle von **4a–4d** können zwar durch die Kristallisation von gesättigten Diethylether/ n -Pentan-Lösungen bei -30°C erhalten werden, bedingt durch den nadelförmigen Habitus dieser konnten jedoch keine aussagekräftigen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Die für **4a–4d** vorgeschlagenen Strukturen leiten sich deshalb von den analytischen und spektroskopischen Daten ab (Abb. 1).

Die IR-Spektren der Cluster **4a–4d** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen 2200 und 1700 cm^{-1} sieben (**4d**) bis elf (**4a**) Banden, von denen sich eine aussagekräftige Absorptionsbande bei ca. 1870 cm^{-1} befindet, welche das Vorhandensein μ -verbrückender CO -Liganden im Clustergerüst $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$ belegt [13].

In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4a–4d** findet man typische Signale für die organischen Reste R mit Kopplungsmustern wie sie für diese Art von Bausteinen typisch sind (s. o., Komplexe **3a–3d**) [14].

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen weisen zudem ein breites Resonanzsignal für die im Clustergerüst vorhandenen CO -Gruppen bei ca. 204 ppm auf, welches im Vergleich zu **3a–3d** um ca. 6 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Eine Auflösung dieses Signals durch Temperaturniedrigung gelang indes nicht. Ebenfalls konnte kein Resonanzsignal, welches für μ -verbrückende CO -Liganden typisch ist (IR-Spektren) beobachtet werden. Dies weist auf dynamische Prozesse zwischen terminalen und μ -verbrückenden CO -Gruppen auf der NMR-Zeitskala hin.

Die Signale der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome der Alkynyleinheiten werden zwischen 130 und 180 ppm gefunden. Die starke Tieffeldverschiebung dieser Signale im Vergleich zu den zweikernigen Dicobalttetrahedranen **3a–3d** bzw. zu den Ausgangsverbindungen **1a–1d** läßt den Schluß zu, daß die alkinylischen Kohlenstoffatome an mehrere Cobaltzentren gebunden sind.

Die Tatsache, daß Carty und Mitarbeiter einen zu Strukturvorschlag A (Abb. 1) analogen fünfkernigen Ruthenium-Cluster isolieren und strukturell charakter-

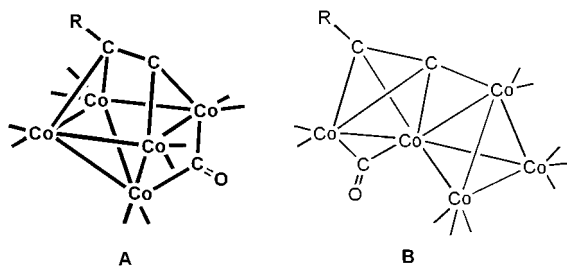
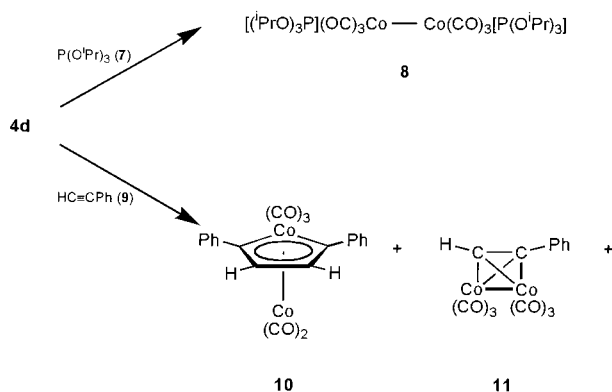


Abb. 1. Strukturvorschläge für die pentametallicen Cobalt-Alkynyl-Cluster **4a–4d**.



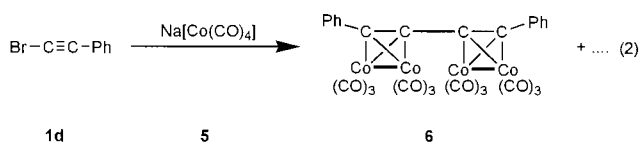
Schema 1. Reaktionsverhalten von **4d** gegenüber **7** und **9**. Synthese der Komplexe **8**, **10** und **11**.

isieren konnten [15], läßt Vorschlag **A** als sehr plausibel erscheinen. Der Vorschlag zur Struktur **B** (Abb. 1) stützt sich auf dem für Cobalt-Cluster zugrundeliegenden Tetrahedrangrundgerüst, welches für solche Systeme typisch ist [7,16].

Die EI-Massenspektren und die C,H-Elementaranalysen der Cluster **4a–4d** sprechen für die vorgeschlagene Formel $\text{Co}_5(\text{CO})_{12}(\text{C}\equiv\text{CR})$. In den Massenspektren läßt sich die sukzessive Abspaltung aller 12 CO-Gruppen ausgehend vom Molekülionenpeak M^+ , $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1, 2, \dots, 12$) erkennen. Als Basispeak wird für **4a** $m/z = 44$ (C_4H_8^+), für **4b** $m/z = 571$ ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$), für **4c** $m/z = 616$ ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$) und für **4d** $m/z = 564$ ($\text{M}^+ - 6\text{CO}$) gefunden.

2.2. Umsetzung von $\text{BrC}\equiv\text{CPh}$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

Bringt man $\text{BrC}\equiv\text{CPh}$ (**1d**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) in Tetrahydrofuran bei 25 °C zur Reaktion, so erhält man, nicht wie erwartet $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4$, sondern das Butadi-1,3-in $[(\eta^2-\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2$ (**6**) als einziges isolierbares Produkt (Rkt. 2). Dieser metallorganische Komplex konnte erstmals von Lewis und Mitarbeitern dargestellt und charakterisiert werden [17].



Für die Entstehung von **6** sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Einerseits ist wahrscheinlich, daß unter NaCl-Metathese zunächst $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4$ gebildet wird, dieses jedoch in einem Folgeschritt unter Eliminierung von Kohlenmonoxid und Umlagerung den Komplex **6** ergibt. Auf der anderen Seite sind aber auch Redoxreaktionen denkbar, die zunächst zum Butadi-1,3-in $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ führen. Diese Spezies reagieren dann unter Freisetzung von CO zu **6** [17]. Anzumerken ist, daß bei der Reaktion von

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{BrC}\equiv\text{CPh}$ die Entstehung von **6** nicht beobachtet wird (vide supra).

Komplex **6** zeigt im IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwischen 2200 und 1700 cm^{-1} insgesamt fünf Banden. Das Auftreten dieses Bandenmusters entspricht der für diesen Typ erwarteten Bandenzahl [17]. Die $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Bande in **6** wird, wie erwartet, langwellig bei ca. 1600 cm^{-1} gefunden und entspricht auch hier der Bindungsbeschreibung eines η^2 -koordinierenden Alkins.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt für die Phenylgruppen ein Multiplett zwischen 7.3–7.6 ppm, und in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Aufnahmen von **6** findet man neben den Signalen für die Alkynyl-Kohlenstoffatome, welche bei 93.1 und 99.4 ppm in Resonanz treten, und den Signalen für die Phenylgruppen zwischen 127 und 140 ppm, ein Resonanzsignal für die CO-Liganden bei 198.8 ppm [13,14,17].

Die Entstehung der zweikernigen Komplexe **3a–3d** und der fünfkernigen Cluster **4a–4d** verläuft vermutlich auf unterschiedlichen Reaktionswegen. Versuche, die Cluster **4** durch Umsetzung von **3** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/Toluol im Verhältnis von 1:1 bei 25 °C oder höherer Temperatur zugänglich zu machen führten nicht zum Ziel. Auf Grund dieser Tatsache postulieren wir, daß als einleitender Schritt eine reduktive Enthaloxygenierung von $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1**) durch hinzugesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**2**) als Konkurrenzreaktion zur Umsetzung von **1** mit **2** unter Bildung von **3** abläuft. Die dadurch intermediär gebildete Verbindung reagiert dann mit weiterem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter η^2 -Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment sowie nachfolgender Aggregation unter Freisetzung von weiterem CO zu **4**. Bemühungen, diese aufgestellte Arbeitshypothese zu festigen gelang indes nicht, da die Umsetzung von **1** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ nicht $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ergibt (vide supra).

2.3. Umsetzung der Cluster **4** mit Phosphiten und Alkinen

Da der Strukturvorschlag für den räumlichen Bau der Cluster **4a–4d** durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht untermauert werden konnte, wurde versucht durch gezielte Derivatisierung Spezies zu erhalten, die besser kristallisieren als die Cluster **4a–4d** selbst. Als erster Ansatz dazu wurde - stellvertretend für **4a–4d** - der Cluster **4d** mit Phosphiten zur Reaktion gebracht, da bekanntlich in der Clusterchemie der Austausch von CO gegenüber Phosphiten kein Novum ist und zu bedeutend besser kristallisierenden Systemen führt [18]. Bringt man jedoch **4d** mit $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (**7**) in Toluol bei 70 °C zur Reaktion, so wird der fünfkernige Cluster **4d** zu der zweikernigen Spezies $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2$ (**8**) abgebaut (Schema 1). Komplexe dieser Art wurden z.B. von Duffy und Mitarbeitern zur Untersuchung der elektron-

ischen Eigenschaften von Dicobalttetrahedranen eingesetzt [8].

$P(O^iPr)_3$ stellt eine starke Lewis-Base dar, die den Abbau von $Co_5(CO)_{12}(C\equiv CPh)$ (**4d**) zu dem homometallischen Co_2 -Komplex **8** begünstigt. Die Verwendung einer schwächeren Lewis-Base bzw. einer besseren π -Säure sollte dies verhindern.

Versetzt man eine Toluol-Lösung, die **4d** enthält, bei 25 °C mit einem Überschuß an $PhC\equiv CH$ (**9**), so lassen sich als Produkte die Komplexe $[\eta^5-(PhC=CH-CH=CPh)Co(CO)_3]Co(CO)_2$ (**10**) und $(\eta^2-HC\equiv CPh)Co_2(CO)_6$ (**11**) nach entsprechender Aufarbeitung isolieren (Schema 1, Abschnitt 3).

Der Komplex **10** kann als Zwischenprodukt der cyclisierenden Trimerisierung von Alkinen mit Übergangsmetallkatalysatoren aufgefasst werden. Hübel untersuchte diese Reaktion bereits 1961 für verschiedene Metallcarbonyle [1]; auch auf Brintzinger gehen umfangreiche Arbeiten zur Aufklärung dieser Reaktion zurück [19]. In neueren Arbeiten befassen sich insbesondere Knox und Spicer mit dieser Thematik [10].

Die IR-Spektren der Verbindungen **10** und **11** zeigen im $\nu(CO)$ -Bereich von 2100 bis 1700 cm^{-1} vier (**10**)

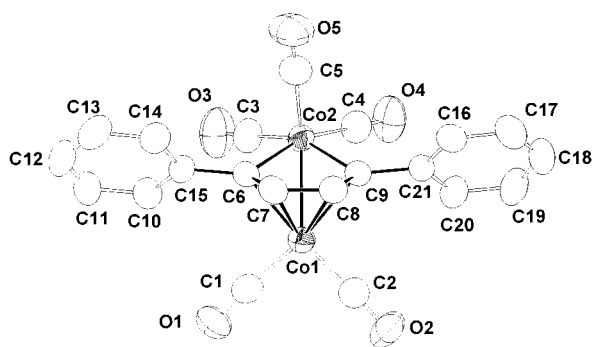


Abb. 2. ZORTEP Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) von Komplex **10** mit molekularer Geometrie und Atom-Nummerierungsschema.

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) für **10**^a

Bindungsabstände			
Co(1)–Co(2)	2.506(1)	Co(1)–C(6)	2.028(5)
Co(1)–C(7)	2.108(5)	Co(1)–C(8)	2.096(5)
Co(1)–C(9)	2.038(5)	Co(2)–C(6)	1.989(5)
Co(2)–C(9)	1.975(5)	C(6)–C(7)	1.423(7)
C(7)–C(8)	1.389(7)	C(8)–C(9)	1.414(7)
C(6)–C(15)	1.484(7)	C(9)–C(21)	1.474(6)
Co(1)–C(1)	1.754(6)	Co(1)–C(2)	1.739(6)
Co(2)–C(3)	1.810(6)	Co(2)–C(4)	1.808(6)
Co(2)–C(5)	1.794(7)		
Bindungswinkel			
C(7)–C(6)–Co(2)	112.7(3)	C(9)–Co(2)–C(6)	81.29(19)
C(8)–C(9)–Co(2)	112.8(3)	C(8)–C(7)–C(6)	114.1(4)
C(7)–C(8)–C(9)	115.6(4)		

^a Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tabelle 2
Kristall- und Meßdaten von **10**

Molekülformel	$C_{21}H_{12}Co_2O_5$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	462.17
Lauegruppe	Monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/c$
a (Å)	10.563(3)
b (Å)	10.462(2)
c (Å)	17.400(4)
β (°)	95.09(2)
V (Å ³)	1915.2(7)
Z	4
Berechnete Dichte ($g\ cm^{-3}$)	1.603
Strahlung/Wellenlänge (Å)	$Mo-K_{\alpha}/0.71073$
Linearer Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.761
Messtemperatur	301(2) K
Diffraktometer	Siemens R3m/V
Scanmodus	ω scans
Gemessene/unabhängige Reflexe	2510/2357
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1931
R_{int}	0.0545
Theta Winkelbereich (°)	2.27–22.04
Indexbereich	$-2 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
$F(000)$	928
R_1^a, wR_2^a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0390/0.1018
R_1^a, wR_2^a (alle Daten)	0.0499/0.1088
Verwendete Reflexe/Parameter	2357/253
Goodness-of-fit F^2	1.036
Max/min Restelektronendichte ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.347/–0.283

^a $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|]$; $wR_2 = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\sum(wF_o^4)]^{1/2}$; $\text{calc } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0660P)^2 + 1.3875P]$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$; $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)^{1/2}$; n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

bzw. drei (**11**) starke Absorptionsbanden, welche für diese Art von Systemen typisch sind [2–12].

Wenig aussagekräftig dagegen sind die ¹H-NMR-Spektren von **10** und **11**, da für **10** z.B. nur ein Multiplett zwischen 7.3–7.5 ppm für die Wasserstoffatome der Phenylreste und für die Protonen der Ringkohlenstoffatome bei 6.2 ppm ein Singulett gefunden wird. Für **11** wird neben dem Multiplett für die Phenylbausteine zusätzlich ein Signal bei 6 ppm beobachtet, welches dem alkinylischen Wasserstoffatom der η^2 -koordinierenden $HC\equiv CPh$ -Einheit zugeordnet werden kann.

In den EI-Massenspektren der Komplexe **10** und **11** findet man den Molekülionenpeak M^+ (**10**: $m/z = 462$, **11**: $m/z = 388$) und die sukzessive Abspaltung aller Carbonylgruppen, $M^+ - nCO$ (**10**: $n = 1, 2, \dots, 5$; **11**: $n = 1, 2, \dots, 6$). Als Basispeak wird für **10** $M^+ - CO$ und für **11** $PhC_2HCo_2^+$ beobachtet.

2.4. Festkörperstruktur von **10**

Von **10** konnten Einkristalle durch Abkühlen einer gesättigten n -Pentan-Lösung auf -30 °C erhalten werden. Die Festkörperstruktur von **10** ist in Abb. 2 wiedergegeben. Ausgewählte interatomare Abstände

und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 aufgeführt; die Kristall- und Meßdaten sind Tabelle 2 (Abschnitt 3) zu entnehmen.

Der Dicobaltkomplex **10** kristallisiert mit den Elementarzellendimensionen $a = 10.563(3)$, $b = 10.462(2)$, $c = 17.400(4)$ Å, $\beta = 95.09(2)^\circ$ und $V = 1915.2(7)$ Å³ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Zentralstück der Struktur von **10** stellt das planare Cobaltacyclopentadien-Fragment (mittlere Abweichung einer durch die Atome Co2 und C6–C9 gelegten besten Ebene 0.0962 Å) dar, welches an einen $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Baustein η^5 -koordiniert und dadurch eine pentagonale Pyramide aufbaut (Abb. 1). Vergleicht man den fünfgliedrigen Metallring mit den kürzlich von Knox und Spicer dargestellten isostrukturellen Spezies, die sich nur in ihren Substituenten am C_4 -Segment unterscheiden, so lassen sich keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Abstände und Bindungswinkel erkennen (Abb. 1, Tabelle 1) [10]. Die Bindungslängen Co2–C6 (1.989(5) Å) und Co2–C9 (1.975(5) Å) entsprechen den bekannten Werten. Für die interatomaren Abstände im $\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}$ -Fragment gilt, dass C7–C8 mit 1.389(7) Å gegenüber C6–C7 [1.423(7) Å] und C8–C9 [1.414(7) Å] verkürzt ist. Dieser Abstand liegt aber wie die anderen C–C-Bindungslängen im Bereich von η^2 -koordinierenden C=C-Doppelbindungen und bestätigt, dass ein delokalisiertes C_4 -System vorliegt [10]. Die Co–C-Abstände mit 2.028(5) (Co1–C6) und 2.108(5) Å (Co1–C7) bekräftigen dies ebenso, da sie im Vergleich mit Cobalt-Kohlenstoff- σ -Bindungen etwas verkürzt sind [(η^5 -1,2,3- $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_3$)(PMe_3) CoMe_2 : 1.996, 1.998 Å [20]; (η^4 -(*p*-Tolylfulvalen)₂(PMe_3)₂ CoMe : 2.016 Å [21]].

Komplex **10** läßt sich als ein Analogon von z.B. (η^5 - C_5H_5) $\text{Co}(\text{CO})_2$ auffassen, indem der η^5 -gebundene Cyclopentadienylrest formal durch den entsprechenden fünfgliedrigen $\text{PhC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}-\text{Co}(\text{CO})_3$ -Baustein ausgetauscht ist. Das Co2-Atom der fünfringkonstituierenden $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit liegt 0.427(8) Å ausserhalb der durch die Atome C6–C9 aufgespannten Ebene (mittlere Abweichung der durch diese Atome gelegten besten Ebene 0.003 Å). Dies führt im Resultat zu einer briefumschlagförmigen Konformation im Festkörper in der die beiden durch die Atome C6–C9 und C6–C9–Co2 gebildeten Ebenen einen Winkel von $16.5(2)^\circ$ aufspannen (Abb. 1).

Der Co1–Co2 Abstand liegt mit 2.506(1) Å im Bereich von typischen Co–Co-Bindungen [2–11,16,22]. Das Cobaltatom des $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragments, das den CoC_4 -Fünfring überbrückt, kommt 1.569 (3) Å unterhalb des CoC_4 -Fünfringes zu liegen.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserent-

fernung: Molekularsieb 4 Å, Fa. Roth; O_2 -Entfernung: CuO-Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N_2) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, Diethylether: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH_2). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer FTIR Spektralphotometer 1000 an KBr-Preßlingen, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen CaF_2 -Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance AC 200 Spektrometer aufgenommen: ^1H -NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 , $\delta = 7.27$, rel. SiMe_4 ($\delta = 0.00$ ppm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.890 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 , $\delta = 77.0$. EI- und FD-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg). Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Galenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

3.1. Allgemeines

Die Bromalkine $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a–1d**) wurden nach literaturbekanntem Verfahren durch die Umsetzung von $\text{LiC}\equiv\text{CR}$ mit Br_2 dargestellt [23]. Alle anderen eingesetzten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. Darstellung der Komplexe **3a–3d** und **4a–4d**

5.0 mmol $\text{BrC}\equiv\text{CR}$ (**1a**, R = *n*Pr, 0.73 g; **1b**, R = *n*Bu, 0.81 g; **1c**, R = SiMe_3 , 0.98 g; **1d**, R = Ph, 0.91 g) werden in 50 ml *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 bei 25°C vorgelegt. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung von 2.0 g (5.8 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**2**), gelöst in 100 ml *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1. Man rührt 4 h bei 25°C und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in 5 ml Methylenchlorid gelöst und auf Kieselgel aufgetragen. Nachfolgende Chromatographie an Kieselgel (Säulendimension: 2.5×20 cm, *n*-Pentan, -20°C) ergibt folgende Zonen: Mit *n*-Pentan wird eine rote Zone eluiert, die die Komplexe **3a–3d** enthält; mit *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 2:1 erhält man eine grüne Zone, aus der die Cluster **4a–4d** nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum isoliert werden können.

Die zweikernigen Komplexe **3a–3d** erhält man nach Entfernen des *n*-Pentans als rote, ölige Substanzen, während die Cluster **4a–4d** als metallisch glänzende, tiefgrüne Nadeln anfallen.

Ausbeuten ^a **3a**: 920 mg (43%); **4a**: 330 mg (10%)
3b: 850 mg (38%); **4b**: 350 mg (10%)
3c: 760 mg (33%); **4c**: 440 mg (12%)
3d: 800 mg (34%); **4d**: 600 mg (16%)

^a Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes **1a–1d**.

3a: Analyse ber. für C₁₁H₇BrCo₂O₆ (432.94): C, 30.52; H, 1.63; gef.: C 31.54; H, 1.76. IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2097(s), 2077(w), 2060(vs), 2052(m), 2037(vs), 2030(vs), 2020(m), 1988(w). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 1.1 (bs, 3H, CH₃), 1.7 (bs, 2H, CH₂), 2.75 (bs, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 14.3 (q, J_{CH} = 124 Hz, CH₃), 24.2 (t, J_{CH} = 126 Hz, CH₂), 34.9 (t, J_{CH} = 127 Hz, CH₂), 89.6 (s, C≡CⁿPr), 95.2 (s, C≡CⁿPr), 198.2 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 432 (2), M⁺ – CO 404 (7), M⁺ – 2CO 376 (24), M⁺ – 3CO 348 (18), M⁺ – 4CO 320 (23), M⁺ – 5CO 292 (36), M⁺ – 6CO 264 (100), M⁺ – 6CO – C₂H₄ 236 (29), M⁺ – 6CO – Br 185 (25).

3b: Analyse ber. für C₁₂H₉BrCo₂O₆ (446.97): C, 32.25; H, 2.03; gef.: C, 33.13; H, 2.26. IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2097(s), 2077(w), 2060(vs), 2052(s), 2037(vs), 2030(vs), 2019(s), 1988(vw). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 1.0 (bs, 3H, CH₃), 1.53 (m, 2H, CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂), 2.77 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 13.8 (CH₃), 22.8 (CH₂), 32.5 (CH₂), 32.9 (CH₂), 73.2 (C≡CⁿBu), 89.6 (C≡CⁿBu), 198.4 (bs, CO).

3c: Analyse ber. für C₁₁H₉BrCo₂O₆Si (463.04): C, 28.53; H, 1.96; gef.: C, 28.61; H, 2.05. IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2096(s), 2060(vs), 2037(vs), 2031(vs), 2021(w). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 0.35 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 0.0 (SiMe₃), 97.0 (C≡CSiMe₃), 98.0 (C≡CSiMe₃), 199.5 (bs, CO).

3d: Analyse ber. für C₁₄H₅BrCo₂O₆ (466.96): C, 36.01; H, 1.08; gef.: C, 36.45; H, 1.29. IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2098(m), 2064(vs), 2057(s), 2039(vs), 2036(vs). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 7.2–7.6 (m, 5H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 72.6 (C≡CPh), 84.4 (C≡CPh), 128.7 (CH/Ph), 129.1 (CH/Ph), 130.0 (CH/Ph), 136.7 (ⁱC/Ph), 197.8 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 466 (5), M⁺ – CO 438 (9), M⁺ – 2CO 410 (18), M⁺ – 3CO 382 (17), M⁺ – CO – Br 359 (19), M⁺ – 4CO 354 (20), M⁺ – 2CO – Br 331 (10), M⁺ – 5CO 326 (25), M⁺ – 3CO – Br 303 (10), M⁺ – 6Co 298 (100), M⁺ – 4CO – Br 276 (19), M⁺ – 5CO – Br 248 (48), M⁺ – 6CO – Co 239 (6), M⁺ – 6CO – Br 219 (46), M⁺ – 6CO – Co 248 (48).

4a: Analyse ber. für C₁₇H₇Co₅O₁₂ (697.90): C, 29.26; H, 1.01; gef.: C, 28.57; H, 1.36. Smp.: 165 °C (Zers.). IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2092(w), 2077(w), 2059(vs), 2052(s), 2045(vs), 2039(vs), 2028(s), 2019(m), 2010(w), 1997(w), 1868(m). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 1.0 (m, 5H, CH₂/CH₃), 2.7 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 14.1 (CH₃), 31.5 (CH₂), 44.8 (CH₂) 148.9 (C≡C), 178.6 (C≡C), 203.5 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 698

(20), M⁺ – CO 670 (14), M⁺ – 2CO 642 (8), M⁺ – 3CO 614 (14), M⁺ – 4CO 586 (30), M⁺ – 5CO 558 (35), M⁺ – 6CO 530 (23), M⁺ – 7CO 502 (20), M⁺ – 8CO 474 (15), M⁺ – 9CO 446 (18), M⁺ – 10CO 418 (18), M⁺ – 11CO 390 (14), M⁺ – 12CO 362 (9), M⁺ – 12CO – C₂H₆ 332 (11), M⁺ – 12CO – Co 244 (3), CoC⁺ 71 (24), C₃H₈⁺ 44 (100), C₃H₇⁺ 43 (66), C₃H₅⁺ 41 (53).

4b: Analyse ber. für C₁₈H₉Co₅O₁₂ (711.93): C, 30.37; H, 1.27; gef.: C 29.57; H, 1.44. Smp.: 137 °C (Zers.). IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2092(w), 2059(vs), 2051(s), 2044(s), 2039(s), 2028(s), 2019(m), 2009(sh), 1997(s), 1868(m). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 0.9 (m, 5H, CH₂/CH₃), 1.4 (m, 2H, CH₂), 2.7 (m, 2H, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 13.6 (CH₃), 22.7 (CH₂), 40.2 (CH₂), 42.4 (CH₂), 149.5 (C≡C), 171.9 (C≡C), 203.9 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 711 (52), M⁺ – CO 683 (46), M⁺ – 2CO 655 (24), M⁺ – 3CO 627 (36), M⁺ – 4CO 599 (71), M⁺ – 5CO 571 (100), M⁺ – 6CO 543 (77), M⁺ – 7CO 516 (55), M⁺ – 8CO 487 (35), M⁺ – 9CO 460 (53), M⁺ – 10CO 432 (41), M⁺ – 11CO 404 (51), M⁺ – 12 CO 376 (34).

4c: Analyse ber. für C₁₇H₉Co₅O₁₂Si (728.00): C, 28.05; H, 1.25; gef.: C, 27.11; H, 1.19. Smp.: 147 °C (Zers.). IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2093(w), 2059(vs), 2053(vs), 2044(vs), 2027(m), 1864(m). ¹H-NMR (CDCl₃) [δ]: 0.30 (s, 9 H, SiMe₃). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) [δ]: 1.7 (SiMe₃), 133.8 (C≡C), 188.1 (C≡C), 208.6 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 728 (53), M⁺ – CO 700 (37), M⁺ – 2CO 672 (33), M⁺ – 3CO 644 (32), M⁺ – 4CO 616 (93), M⁺ – 5CO 588 (67), M⁺ – 6CO 560 (32), M⁺ – 7CO 532 (30), M⁺ – 8CO 504 (17), M⁺ – 9CO 476 (40), M⁺ – 10CO 448 (33), M⁺ – 11CO 420 (28), M⁺ – 12CO 392 (30).

4d: Analyse ber. für C₂₀H₅Co₅O₁₂ (731.92): C, 32.82; H, 0.69; gef.: C, 32.52; H, 1.07. Smp.: 145 °C (Zers.). IR (*n*-Pentan) [cm⁻¹]: ν(CO) 2081(m), 2061(vs), 2045(s), 2037(s), 2027(m), 2000(w), 1869(m). ¹H-NMR (CDCl₃): 7.1–7.4 (m, 5H, Ph). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 128.4 (CH/Ph), 128.8 (CH/Ph), 129.7 (CH/Ph); 143.4 (ⁱC/Ph), 144.9 (C≡C), 160.8 (C≡C), 203.3 (bs, CO). MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 732 (43), M⁺ – CO 704 (74), M⁺ – 2CO 675 (28), M⁺ – 3CO 648 (20), M⁺ – 4CO 620 (69), M⁺ – 5CO 592 (94), M⁺ – 6CO 564 (100), M⁺ – 7CO 536 (78), M⁺ – 8CO 508 (99).

3.3. Darstellung von **6** [17]

1.2 g (8.25 mmol) Na[Co(CO)₄] (**5**) werden bei 25 °C in 30 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu tropft man innerhalb von 20 min eine Lösung von 0.4 g (2.2 mmol) **1d** in 50 ml Tetrahydrofuran. Nach 4 h Rühren bei 25 °C entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, löst den Rückstand in 5 ml Methylenchlorid und zieht auf Kieselgel auf. Durch Chromatographie (Säulendimension: 2.5 × 20 cm, *n*-

Pentan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) an Kieselgel mit *n*-Pentan lässt sich eine rote Zone eluieren, die $(\eta^2\text{-BrC}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**3d**) enthält. Mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Methylenchlorid im Verhältnis von 15:1 erhält man eine rot-braune Zone, aus der man nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und Kristallisation aus *n*-Pentan/Toluol im Verhältnis von 1:1 bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ den Komplex **6** (230 mg, 0.32 mmol, 14% bez. auf eingesetztes **1d**) isolieren kann.

6: Analyse ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{12}$ (774.11): C, 43.44; H, 1.30; gef.: C, 43.42; H, 1.51. Smp.: $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). IR (*n*-Pentan) [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 2099(m), 2080(s), 2060(vs), 2035(m), 2026(m). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 7.3–7.6 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 93.1 (C \equiv C), 99.4 (C \equiv C), 127.9 (CH/Ph), 128.7 (CH/Ph), 129.3 (CH/Ph), 138.4 (CH/Ph), 198.8 (bs, CO). MS [m/e (rel. Int.): M^+ 774 (2), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 745 (21), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 718 (19), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 690 (17), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 662 (35), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 634 (30), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 606 (33), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 578 (61), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 550 (21), $\text{M}^+ - 9\text{CO}$ 522 (43), $\text{M}^+ - 10\text{CO}$ 494 (28), $\text{M}^+ - 11\text{CO}$ 466 (97), $\text{M}^+ - 12\text{CO}$ 438 (100), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - \text{Co}$ 379 (42), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - 2\text{Co}$ 320 (8), $\text{M}^+ - 12\text{CO} - 3\text{Co}$ 261 (26), Ph_2C_4^+ 202 (7).

3.4. Darstellung von **8**

570 mg (0.78 mmol) **4d** werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 0.16 g (0.78 mmol) $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ versetzt. Man erwärmt auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: $2.5 \times 15\text{ cm}$, *n*-Pentan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Methylenchlorid im Verhältnis von 10:1 erhält man eine orange-braune Zone aus der man nach Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zinnoberrote Kristalle von **8** (500 mg, 0.71 mmol, 91% bez. auf **4d**) erhält.

Analyse ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$ (702.40): C, 41.04; H, 6.03; gef.: C, 41.54; H, 6.14. Smp.: $168\text{ }^{\circ}\text{C}$. IR (*n*-Pentan) [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 2070(m), 1968(s), 1939(m). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.35 (d, $J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 36H, CH_3); 4.70 (h, $J_{\text{HH}} = 6\text{ Hz}$, 6H, CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): 162.9.

3.5. Darstellung von **10**

500 mg (0.68 mmol) **4d** werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 1.0 ml (9.2 mmol, 0.94 g) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ versetzt. Nach 3 h Rühren bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von grün nach braun. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in wenig Methylenchlorid auf Kieselgel aufgebracht. Durch Chromatographie an Kieselgel (Säulendimension: $2.5 \times$

15 cm , *n*-Pentan, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit *n*-Pentan als Laufmittel kann eine rote Zone eluiert werden, die $(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (**11**) enthält. Mit einem Lösungsmittelgemisch *n*-Pentan/Methylenchlorid im Verhältnis von 10:1 kann eine rot-braune Zone eluiert werden. Verbindung **10** wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form rot-brauner, metallisch glänzender Kristalle (140 mg, 0.3 mmol, 50% bez. auf eingesetztes **4d**) erhalten.

Analyse ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{O}_5$ (462.19): C, 54.57; H, 2.62%; gef.: C, 54.84; H, 2.72%. Smp.: $111\text{ }^{\circ}\text{C}$.—IR (*n*-Pentan) [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 2080(m), 2027(vs), 2016(s), 1975(m). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ]: 6.2 (s, 2H, CH), 7.3–7.5 (m, 10H, Ph). MS [m/e (rel. Int.): M^+ 462 (93), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 434 (100), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 406 (22), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 378 (15), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 350 (14), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 322 (10).

3.6. Röntgenstrukturanalyse von **10**

Die Datensammlung erfolgte auf einem Diffraktometer des Typs Siemens R3m/V mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) bei einer Temperatur von 293 K. Die Elementarzelle wurde mit dem Programm XSCANS [24] bestimmt. Zur Datenintegration, Elementarzellenverfeinerung und Raumgruppenbestimmung wurde das Programm SHELXTL-PLUS [24] verwendet. Zur Strukturlösung mittels direkter Methoden und Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 wurde das Programmpaket SHELX97 [25] verwendet. Die Molekülbilder wurden mit Hilfe des Programms ZORTEP [26] erstellt.

Alle Nichtwasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern verfeinert.

4. Supplementary material

Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 169197 unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Thomas

Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] z.B. (a) W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.* 93 (1960) 103; (b) U. Krürke, W. Hübel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2829; (c) W. Hübel, in: I. Wender, P. Pino (Eds.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley, New York, 1968.
- [2] z.B. (a) H. Lang, S. Weinmann, M. Herres, M. Weinmann, O. Walter, B. Nuber, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 524 (1996) 49 und dort zit. Lit.; (b) D. Seyferth, T. Kugita, A. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometallics* 14 (1995) 5632; (c) B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadi, G. Zsalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa, C. Guastin, *Organometallics* 14 (1995) 809.
- [3] z.B. (a) I. Manners, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1713; (b) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219; (c) H. Lang, *Angew. Chem.* 106 (1994) 569; (d) W. Beck, B. Niemer, M. Wiesner, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969; (e) G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* 13 (1992) 111; (f) M.I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197; (g) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* 83 (1983) 203; (h) A.J. Carty, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 113; (i) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89; (j) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79; (k) V.W.W. Yam, K.K.W. Lo, K.M.C. Wong, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 3; (l) O.M. Abu-Salah, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 211; (m) P.J. Low, G.D. Enright, A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 279; (n) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1; (o) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113; (p) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 1; (q) H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 492 (1995) 81; (r) H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald, G. Wildermuth, *J. Organomet. Chem.* 489 (1995) C17.
- [4] z.B. (a) M. Herres, O. Walter, H. Lang, R. Hosch, J. Hahn, J. *Organomet. Chem.* 466 (1994) 237; (b) H. Lang, H. Keller, W. Imhof, S. Martin, *Chem. Ber.* 123 (1990) 417; (c) H. Keller, J.C. Daran, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 482 (1994) 63.
- [5] z.B. (a) H. Lang, M. Leise, M. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 410 (1991) 379; (b) H. Lang, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) 131; (c) H. Lang, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 371 (1989) C48; (d) H. Lang, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B* 45 (1990) 1529; (e) H. Lang, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 124 (1991) 259; (f) A.J. Carty, T.W. Ng, *J. Chem. Soc. (D)* (1970) 149; (g) P.H. Bird, A.R. Fraser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 681; (h) H.A. Patel, A.J. Carty, N.K. Hota, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 247; (i) N.K. Hota, H.A. Patel, A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) C55.
- [6] z.B. (a) H. Lang, U. Lay, M. Weinmann, *J. Organomet. Chem.* 436 (1992) 265 und dort zit. Lit.; (b) U. Lay, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 418 (1991) 79; (c) H. Lang, U. Lay, *J. Organomet. Chem.* 388 (1990) C1; (d) H. Lang, U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 596 (1991) 7; (e) H. Lang, U. Lay, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 417 (1991) 377.
- [7] (a) C. LoSterzo, M.M. Miller, J.K. Stille, *Organometallics* 8 (1989) 2331; (b) E. Louattini, J. Suades, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, G. Germain, *J. Organomet. Chem.* 506 (1996) 121; (c) J.T. Lin, M.F. Yang, C. Tsai, Y.S. Wen, *J. Organomet. Chem.* 564 (1998) 257; (d) N.W. Duffy, B.H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* 573 (1999) 36; (e) E.C. Constable, C.E. Housecroft, B. Krattinger, M. Neuburger, M. Zehnder, *Organometallics* 18 (1999) 2565.
- [8] Für Phosphin-substituierte Dicobalttetrahedrane siehe z.B.: (a) N.W. Duffy, C.J. McAdam, B.H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 19; (b) D. Osella, L. Milone, C. Nervi, M. Ravera, *Europ. J. Inorg. Chem.* (1998) 1473.
- [9] (a) M. Periasany, M.R. Reddy, A. Devasagayari, *Tetrahedron* 50 (1994) 6955; (b) A. Sisak, *J. Organomet. Chem.* 586 (1999) 48.
- [10] (a) R.J. Baxter, G.R. Knox, P.L. Pauson, M.D. Spicer, *Organometallics* 18 (1999) 197; (b) R.J. Baxter, G.R. Knox, P.L. Pauson, M.D. Spicer, *Organometallics* 18 (1999) 215.
- [11] (a) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* 12 (1979) 217; (b) N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, D.N. Kravtsov, V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 285; (c) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova, N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 217.
- [12] z.B.: R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 323.
- [13] F. Calderazzo, in: R.B. King (Ed.), *Carbonyl Complexes of Transition Metals*, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1994.
- [14] C.J. Pouchert, J. Behnke, *Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Data*, Aldrich, 1993.
- [15] K. Kwek, N.J. Taylor, A.J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4636.
- [16] S. Back, R.A. Gossage, M. Lutz, I. del Rio, A.L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 19 (2000) 3296.
- [17] Vgl. dazu: B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, D.A. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 408 (1991) C9.
- [18] (a) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765 und dort zit. Lit.; (b) D.J. Darensbourg, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 113; (c) H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 253; (d) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Organometallics* 1 (1982) 874.
- [19] W.S. Lee, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 93.
- [20] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Jpn.* (1985) 586.
- [21] H.F. Klein, E. Auer, T. Jung, C. Rohr, *Organometallics* 14 (1995) 2725.
- [22] M.A. Bennett, P.B. Donaldson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1995.
- [23] E. Kloster-Jensen, *Tetrahedron* 22 (1966) 965.
- [24] SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1990.
- [25] G.M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [26] L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, Germany, 1994.