

Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexe mit

Phosphor-Seitenarm:

Ungewöhnliche Reaktionen und Komplexe

DISSERTATION

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Alf Kakoschke

geboren am 17.01.1968 in Lemgo/Lippe

2000

Referent: Prof. Dr. Butenschön

Korreferent: Prof. Dr. Meyer

Tag der Promotion: 27.06.2000

Abstract:

Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexe mit Phosphor-Seitenarm: Ungewöhnliche Reaktionen und Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß das 2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethylcyclopentadienylcobalt-Fragment (Cp#Co) sehr gut in der Lage ist, aufgrund des chelatisierenden Seitenarmes, gespannte Kleinringsysteme wie 7-Cyclopropyliden[2.0.2.1]heptan oder 7,7'-Bi-dispiro[2.0.2.1]heptyliden, ohne Ringöffnung am Metall zu komplexieren. Ebenso konnte das gespannte Cyclopropen-Derivat 3,3-Dimethyl-1,2-cyclopropancarbonsäuredimethylester an das Cobaltatom koordiniert werden. Eine Umlagerung zu einem Vinyliden-Komplex wurde nicht beobachtet. Auch gelang in guter Ausbeute die Komplexierung von 3,3-Dimethoxycyclopropen. Bei Umsetzung des dargestellten Cobalt-Komplexes mit der milden Lewis-Säure Zinktriflat wurde erstmalig eine Umlagerung des komplexierten 3,3-Dimethoxycyclopropens in das Methylacrylat gefunden werden. Eine Röntgenstrukturanalyse dieses Methylacrylat-Cobaltkomplexes belegt die Konstitution zweifelsfrei. Ebenso gelang mit der Komplexierung des Di-*tert*-butylbutindioats die Darstellung eines neuen Alkin-Komplexes.

Durch Umsetzung des $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert}\text{-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}(\eta^2\text{-ethen})\text{cobalt(I)}$ mit verschiedenen Isocyaniden (*tert*-Butyl- und Cyclohexylisocyanid) konnten die entsprechenden Cobalt-Isocyanid-Komplexe dargestellt werden. Bei der Reaktion mit dem aromatischen Benzylisocyanid wurde unter Bindungsbruch der C-N-Bindung eine Umlagerung zu einem Co(III)-Cyano-Chelatkomplex beobachtet.

Der gut zugängliche Cluster $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})]-\{\eta^5:\eta^1-2[\text{di-}i\text{tert}\text{-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})$ wurden mit Übergangsmetallkomplexen wie $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{COD})$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ umgesetzt. Dabei konnten deutliche Hinweise darauf gefunden werden, daß der Cluster in Lage ist, andere Übergangsmetallfragmente zu binden. Somit kann er als ungewöhnlicher Tetrapod-Ligand dienen. Durch Peroxygenierung des Clusters entsteht ein tetrachelatisierender $(\text{P}=\text{O})_4$ -Ligand, der mit Erbium(III)triflat zur Reaktion gebracht wurde. Dabei setzte ein bisher nicht vollkommen geklärt Redoxprozeß einen Monophosphido-Cluster frei.

Durch Umsetzung des $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert}\text{-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}(\eta^2\text{-ethen})\text{cobalt(I)}$ mit 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-2-dehydro-yliden (einem Carben des Arduengo-Typs) wurde ein neuer Cobalt-Carbenkomplex synthetisiert und auch strukturell untersucht.

Eine Oxidation von $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert}\text{-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}(\eta^2\text{-ethen})\text{cobalt(I)}$ mit Nucleophilen wie Trimethylsilylazid, -isocyanat, und -isothiocyanat lieferte in durchweg guten Ausbeuten paramagnetische Co(II)-Chelatkomplexe. Das Vorliegen monomerer Komplexe wurde durch zwei Röntgenstrukturanalysen zweifelsfrei belegt. Die Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid liefert unter Disproportionierung durch eine oxidative Addition einen luftstabilen Co(III)-Komplex.

Cobalt-Chelatkomplexe • Phosphor • Cluster

Abstract:

Cyclopentadienylcobalt-Chelatcomplexes with Pendant Phosphor: exceptional reactions and complexes

In this thesis was shown, that the 2(di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethylcyclopentadienylcobalt-fragment (Cp#Co) was due to its chelating pendant phosphorous an effective precursor for complexation of strained small ring systems. In case 7-cyclopropyliden[2.0.2.1]heptane and 7,7'-bi-dispiro[2.0.2.1]heptylidene the complexation to the cobalt occurred without any ring opening. Further strained cyclopropenes like 3,3-dimethyl-1,2-cyclopropenedimethylester were coordinated to the metal. A rearrangement to the corresponding vinyliden complexes was not observed. Also the complexation of 3,3-dimethoxypropene did also work in good yield. When this complexes was treated with the mild lewis acid zinc triflate, a rearrangement to the methylacrylate complex takes place. The constitution of this complex was confirmed doubtless by a x-ray structure analysis.

The reaction of $\{\eta^5:\eta^1[2-(di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl\}(\eta^2-ethene)cobalt(I)$ with different isocyanides (*tert*-butyl- and cyclohexylisocyanide) leads to the corresponding cobalt-isocyanid-chelatcomplexes. The result of the reaction with the aromatic benzyliisocyanide is a rearrangement Co(III) product.

The readily accessible cluster $[\mu^3:\eta^1-(2,2-dimethylpropanidine)-(\mu^3-phosphido)]-\{\eta^5:\eta^1-2[di-tert-butylphosphanyl-P]cyclopentadienyl\}tricobalta(Co-Co-Co)(I)$ was treated with different transition metal complexes like $(Bu_3P)_2Ni(COD)$ and $[Rh(CO)_2Cl]_2$. The isolated complexes gave distinct hints that the cluster could work as a unusual tetrapod ligand.

In the reaction of $\{\eta^5:\eta^1[2-(di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl\}(\eta^2-ethene)cobalt(I)$ with the stable *Arduengo*-carbene 1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-2-dehydro-yliden leads to a complex without losing the ethene ligand. It was characterised by a x-ray structure analysis.

The oxidation of $\{\eta^5:\eta^1[2-(di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl\}(\eta^2-ethene)cobalt(I)$ with nucleophiles like trimethylsilylazid, -isocyanate and -isothiocyanate produces in all cases paramagnetic Co(II) chelating complexes. The monomeric character of this kind of compounds was shown doubtless by two x-ray structure analysis. The reaction with trimethylsilylcyanide forms an airstable Co(III) chelate complex.

cobalt chelate complexes • phosphorous • cluster

Freundschaft ist das Geschenk der Götter
und die kostbarste Gabe für den Menschen.
(Benjamin Disraeli, 1804-1881)

Litterarum radices amares esse,
fructus iucundiores.
(Cato, 234-149 v. Chr.)

Für meine lieben Eltern, Astrid

&

Dagmar

Die experimentellen Ergebnisse zu dieser Arbeit wurden in der Zeit vom November 1996 bis Dezember 1999 am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich für die Überlassung des perspektivenreichen Themas, die stets freundliche Unterstützung, sowie die vielfältigen Anregungen und fruchtbaren Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen Herrn Dipl.-Chem. Matthias („Ich sing’ euch was!!!“), Dr. Markus („Max Pelé“) Strotmann, Herrn M. Sc. Krishna Gopal („Ick wills nick! Du bist nick allein!“) Dongol, Herrn Dipl.-Chem. Robert-Michael („Mach’ zwei draus!“) Pfeifer, Dr. Christian („Don Ballon“) Clausen, Dr. Holger („Pomolgi“) Ziehe, Dr. Dirk („Gold“) Leinweber, Dr. Uwe („Prösterchen“) Behrendt, Herrn Dr. Jan („Janni“) Foerstner, Frau Dr. Beate („Ate“) Voigt, Herrn Dipl.-Chem. Marc („Kaffee ginge,...“) Bartels, Herrn Dipl.-Chem. Markus („Schwatti“) Schwarz, Frau Dipl.-Mathem. Anke („Setz’ den Hesse auf zwei!“) Kehm, Herrn Dipl.-Chem. Ingo („Mini-Windy“) Weidner und Herrn Dr. Nissan („Football is coming home!“) Ashkenazi möchte ich für die vielen, interessanten Diskussionen, für die stete Hilfsbereitschaft und das herzliche Arbeitsklima danken.

Den Mitarbeitern der Spektroskopischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme der IR-, NMR- und MS-Spektren, insbesondere Frau D. Körtje, Frau M. Rettstedt und Herrn R. Nöthel für die schnelle Messung oxidationsempfindlicher Substanzen.

Ein besonderer Dank geht an Herrn D. Herre für die kompetente Hilfe bei allen technischen Problemen.

Herrn Dr. R. Wartchow danke ich für die schnelle Anfertigung aller Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schnebel bin ich sehr dankbar für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Eckhard Dobbert (Universität Bielefeld), Herrn Dr. Hanns Misiak (Loctite Werke Dublin, Irland) und Herrn Dr. Markus Reiher (Universität Erlangen).

Bedanken möchte ich mich ferner bei Herrn Prof. Dr. A. de Meijere (Universität Göttingen), Prof. Dr. G. Deacon (Monash University, Australien) und Priv.-Doz. Dr. S. Hashmi (Universität Frankfurt am Main) für die Chemikalienspenden.

Nicht vergessen möchte ich hier allen Mitgliedern der Arbeitskreise Duddeck, Hoffmann, Winterfeldt, Doye und Kalesse für ihre Unterstützung zu danken.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Struktur von 30 im Kristall.	17
Abb. 2:	Ligandensystem von 30 im Kristall.	18
Abb. 3:	Struktur von 44 im Kristall.	27
Abb. 4:	Struktur von 52 im Kristall.	32
Abb. 5:	Ligandensystem von 52 . Blick entlang der Achse C17 - C24.	32
Abb. 6:	Struktur von 97 im Kristall.	62
Abb. 7:	Struktur von 104 im Kristall.	68
Abb. 8:	¹³ C-Signalmuster des Carben- und Ethenliganden von 115	77
Abb. 9:	Struktur von 115 im Kristall.	78
Abb. 10:	Struktur von 129 im Kristall.	88
Abb. 11:	Struktur von 131 im Kristall.	90
Abb. 12:	Struktur von 133 im Kristall.	93
Abb. 13:	Struktur von 136 im Kristall.	101
Abb. 14:	Ansicht der zentralen Li-Li-Einheit von 136 .	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 30 im Kristall.	18
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 30 im Kristall.	19
Tabelle 3: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 30 im Kristall.	19
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 44 im Kristall.	27
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 44 im Kristall.	28
Tabelle 6: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 44 im Kristall.	28
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 52 im Kristall.	33
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 52 im Kristall.	33
Tabelle 9: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 52 im Kristall.	33
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 97 im Kristall.	64
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 97 im Kristall.	64
Tabelle 12: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 97 im Kristall.	64
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 104 im Kristall.	68
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 104 im Kristall.	69
Tabelle 15: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 104 im Kristall.	69
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 115 im Kristall.	78
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 115 im Kristall.	78
Tabelle 18: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 115 im Kristall.	79
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 129 im Kristall.	88
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 129 im Kristall.	88
Tabelle 21: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 129 im Kristall.	89
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 131 im Kristall.	91
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 131 im Kristall.	91
Tabelle 24: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 131 im Kristall.	91
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände [\AA] von 133 im Kristall.	95
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 133 im Kristall.	95
Tabelle 27: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 133 im Kristall.	95
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von 136 im Kristall.	102
Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von 136 im Kristall.	102
Tabelle 30: Ausgewählte Torsionswinkel [$^\circ$] von 136 im Kristall.	102

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hauptteil	12
2.1	Bekannte Komplexe gespannter Cyclopropan- und Cyclopropen- derivate	12
2.2	Ausgangsverbindungen	14
2.3	Darstellung neuer Komplexe mit Cyclopropan-Derivaten	15
2.3.1	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -7-cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan)cobalt(I) (30)	15
2.3.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -7,7'-bi(dispiro[2.0.2.1]heptyliden)cobalt(I) (32)	20
2.4	Darstellung neuer Cyclopropen-Derivate	21
2.4.1	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -3,3-dimethyl-1,2-cyclopropendicarbonsäuredimethylester)cobalt(I) (39)	23
2.4.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -dimethoxycyclopropen)cobalt(I) (43)	25
2.4.3	Umlagerung von 3,3-Dimethoxycyclopropen am Metall: { $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -methylpropenoat)cobalt(I) (44)	25
2.4.4	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}[3,4-diphenylcobaltacyclobut-3-en-2-on]cobalt(I) (52)	31
2.5	Bekannte Alkin-Komplexe	38
2.5.1	Darstellung neuer Komplexe disubstituierter Alkine	38
2.5.2	Versuche zur Derivatisierung von 64	39
2.6	Neue Diphosphet-Komplexe durch Umsetzung mit Chromcarbonyl-Komplexen	46
2.6.1	{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]- <i>P</i> -pentacarbonylchrom(0)]cyclopentadienyl}-[η^4 -(di- <i>tert</i> -butyldiphosphacyclobutadien)]cobalt(I) (82)	48
2.6.2	{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-[η^4 -(di- <i>tert</i> -	

	butyldiphosphacyclobutadien)][<i>P,P'</i> -tetracarbonylchrom(0)]cobalt(I) (84)	50
2.6.3	Umsetzung von (80) mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen	51
2.7	Bekannte Cluster	53
2.7.1	Darstellung heterobimetallischer Cluster	56
2.7.2	{ $\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butyl-phosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt(<i>Co-Co-Co</i>)(I)-[<i>P-1,P-2</i> -bis(tributylphosphan)]nickel(0) (94)	57
2.7.3	{ $\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butyl-phosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt(<i>Co-Co-Co</i>)(I)-[<i>P,P'</i> -rhodiumcarbonyl- μ^3 - <i>P,P'</i> -rhodiumchlorid) (95)	59
2.7.4	{ $\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -oxophosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butyl-phosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt- (<i>Co-Co-Co</i>)(I) (97)	60
2.8	Metallisocyanid-Komplexe	65
2.8.1	Darstellung von Cp#Co-Komplexen mit Isocyanid-Liganden	67
2.9	<i>N</i>-Heterocyclische Carbene	72
2.9.1	{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-dehydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden)-(η^2 -ethen)cobalt(I) (115)	75
2.9.2	Untersuchung zur Katalyseaktivität und Derivatisierung von 115	81
2.10	Co(II)- und Co(III)-Komplexe	84
2.10.1	(Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}cobalt(II) (129)	85
2.10.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)cobalt(II) (131)	89
2.10.3	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(isothiocyanato)cobalt(II) (132)	92
2.10.4	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(dicyano)cobalt(III) (133)	93
3	Zusammenfassung	104

4	Experimenteller Teil	112
4.1	Allgemeines	112
4.2	Versuchsvorschriften	114
4.2.1	„Eintopf-Variante“ zur Darstellung von $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\text{chloro})cobalt(I)$ (27)	114
4.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die reduktive Komplexierung ausgehend von 27 (AAV I)	114
4.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift II für die Komplexierung durch Ligandenverdrängung ausgehend von 28 (AAV II)	115
4.3	Darstellung neuer Komplexe mit Cyclopropan-Derivaten	115
4.3.1	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-}7\text{-cyclopropylidendispiro}[2.0.2.1]\text{heptan})cobalt(I)$ (30)	115
4.3.2	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-}7,7'\text{-bi}(\text{dispiro}[2.0.2.1]\text{heptyliden})cobalt(I)$ (32)	117
4.3.3	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-}3,3\text{-dimethylcyclopropen-}1,2\text{-dicarbonsäuredimethylester})cobalt(I)$ (39)	118
4.3.4	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-dimethoxycyclopropen})cobalt(I)$ (43)	119
4.3.5	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-methylpropenoat})cobalt(I)$ (44)	120
4.3.6	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[3,4\text{-diphenylcobaltacyclobut-}3\text{-en-}2\text{-on}]cobalt(I)$ (52)	122
4.3.7	Versuche zur Reduktion von 52 :	123
	1) Umsetzung von 52 mit Lithiumtetrahydridoaluminat	123
	2) Umsetzung von 52 mit Lithiumacetat	123
4.4	Darstellung neuer Komplexe disubstituierter Alkine	123
4.4.1	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-di-}i\text{tert-butylbutindioat})cobalt(I)$ (64)	123
4.4.2	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\text{trimethylsilyl-}1\text{-ethenyliden})cobalt(I)$ (70)	124
4.4.3	$\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\eta^2\text{-bis}(1,4\text{-tri-$	

	methysilyl-1,3-butadiin)cobalt(I) (74)	125
4.4.4	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(2-phenylpropyliden)cobalt(I) (78)	126
4.5	Neue Diphosphet-Komplexe durch Umsetzung mit Chromcarbonyl-Komplexen	127
4.5.1	{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl- <i>P</i> -pentacarbonylchrom(0)]-cyclopentadienyl}[η^4 -(di- <i>tert</i> -butyldiphosphacyclobutadien)]cobalt(I) (82)	127
4.5.2	{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(η^4 -(di- <i>tert</i> -butyldiphosphacyclobutadien))[<i>P</i> -1, <i>P</i> -2-tetracarbonylchrom(0)]cobalt(I) (84)	128
4.6	Darstellung heterobimetallischer Cluster	130
4.6.1	[$\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt (<i>Co-Co-Co</i>)(I) [<i>P</i> -1, <i>P</i> -2-bis(tributylphosphan)]nickel(0) (94)	130
4.6.2	[$\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt (<i>Co-Co-Co</i>)(I)[<i>P</i> , <i>P'</i> -rhodiumcarbonyl- μ^3 - <i>P</i> , <i>P'</i> -rhodiumchlorid] (95)	131
4.6.3	[$\mu^3:\eta^1$ -(2,2-Dimethylpropanidin)-(μ^3 -phosphido)-tris{ $\eta^5:\eta^1$ -[2-(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-tricobalt (<i>Co-Co-Co</i>)(I) (97)	133
4.7	Darstellung verschiedener Cp#Co-Komplexe mit Isocyanid-Liganden	134
4.7.1	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(<i>tert</i> -butylisocyanid)cobalt(I) (104)	134
4.7.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(cyclohexylisocyanid)cobalt(I) (105)	136
4.7.3	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}[benzyl-(cyano)]cobalt(III) (107)	137
4.8	<i>N</i>-Heterocyclische Carbene	138
4.8.1	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-dehydro-1 <i>H</i> -imidazol-2-yliden)(η^2 -ethen)cobalt(I) (115)	138
4.8.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(1,3-diisopropyl-2-dehydro-1 <i>H</i> -2-yliden)(η^2 -ethen)cobalt(I) (121)	140
4.9	Cobalt(II)-Komplexe	141

4.9.1	(Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl} cobalt(II) (129)	141
4.9.2	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)- cobalt(II) (131)	142
4.9.3	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(isothio- cyanato)cobalt(II) (132)	143
4.10	Cobalt(III)-Komplexe	144
4.10.1	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}(dicyano)- cobalt(III) (133)	144
4.10.2	Nachweis von Hexamethyldisilan in der Reaktionslösung	145
4.10.3	{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di- <i>tert</i> -butylphosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}[(dicyano)- (<i>N,N'</i> -tetracarbonylchrom(0))]cobalt(III) (135)	146
4.10.4	Bis{ η^5 [2-(Di- <i>tert</i> -butyloxophosphanyl- <i>P</i>)ethyl]cyclopentadienyl}-bis[di- isopropyloxophosphanyl](cyano)lithiumcobaltat(III) (136)	147
5	Literaturangaben	149

1 Einleitung

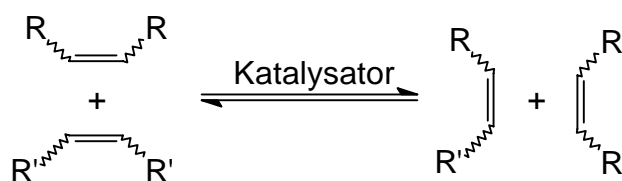
Die Darstellung der ersten metallorganischen Verbindung gelang 1760 Cadet mit der nach ihm benannten *Cadet'schen Flüssigkeit*. Sie enthält Kakodyloxid $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$, eine äußerst unangenehm riechende, selbstentzündliche Verbindung.^[1]

Seitdem hat sich dieser Zweig der Chemie in unterschiedlichste Richtungen entwickelt. Zum einen wurden mit Hilfe von Übergangsmetallen neue Reaktionssequenzen möglich, wie es DÖTZ et al. in ihren Synthesen zu Naphtolderivaten^[2] mit den von FISCHER et al. eingeführten Chromcarbenkomplexen beschreiben.^[3] BÖNNEMANN et al. nutzten funktionalisierte Cyclopentadienylcobaltkomplexe als Katalysator in der Cyclootrimerisierung mit Alkinen und Nitrilen zu Pyridinderivaten,^[4] während SCHWARTZ et al. C-C-Verknüpfungsreaktionen durch einen Bis(cyclopentadienyl)zirconiumkomplex demonstrierten^[5] oder HECK et al. die palladiumkatalysierte Arylierung vorstellten.^[6] Zum anderen wurden neue, bis dahin ungeahnte Strukturtypen entdeckt, wie das durch PAUSON und MILLER 1951 synthetisierte Ferrocen^[7] mit seiner Sandwichstruktur oder das Diphosphen von YOSHIFUJI et al., in dem erstmals zwischen Elementen der zweiten Langperiode eine lokalisierte Doppelbindung nachgewiesen werden konnte.^[8]

Auch fanden viele Übergangsmetallkomplexe ihren Weg in die industrielle Nutzung. Das 1953 eingeführte Katalysatorsystem basierend auf Titan(IV)chlorid und Aluminiumtriorganyle zur Niederdruckpolymerisation des Ethens von ZIEGLER et al. sei hier angeführt.^[9]

Auf der Basis solcher und ähnlicher Entdeckungen wird auch heute mit großem Engagement auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie geforscht.

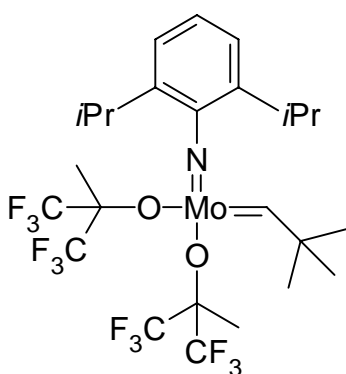
Gerade übergangsmetallkatalysierte C-C-Verknüpfungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen der organischen Chemie. In diesem Zusammenhang hat in jüngster Zeit die Entwicklung der Olefin-Metathese starkes Interesse geweckt. Bei diesem Prozeß reagieren zwei Olefine unter Mitwirkung eines Katalysators zu zwei neuen Olefinen.^[10]



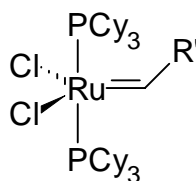
Die Reaktion findet in großtechnischen Prozessen (Shell-Higher-Olefin-Process)^[11] Anwendung und hat als Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP)^[12] Bedeutung in der Polymerchemie erlangt.

In jüngster Zeit hat die Olefin-Metathese auch in der organischen Synthese erhöhte Aufmerksamkeit hervorgerufen, und zwar in Form der Ringschluß-Olefin-Metathese (Ring Closing Metathesis, RCM). Dabei wird ein offenkettiges Edukt, welches Doppelbindungen enthält, unter Metathesebedingungen zu einem neuen cyclischen Produkt umgesetzt. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Abspaltung eines weiteren gasförmigen Produktes wie Ethen oder Propen aus dem Gleichgewicht.^[13]

Aus der Vielzahl der verwendeten Metathese-Katalysatoren haben sich der von SCHROCK et al. eingeführte Molybdän-Carbenkomplex **1**^[14], die von GRUBBS et al. entwickelten Ruthenium-Carbenkomplexe **2**^[15] und der von HERMANN et. al mit einem stabilen Carben substituierte Rutheniumkomplex **3**^[16] als nützlich herausgestellt.

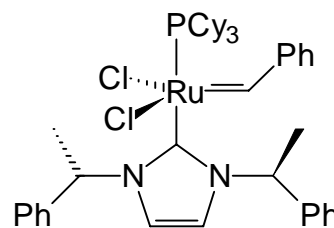


1



2a: R' = CH=CPh₂

2b: R' = Ph

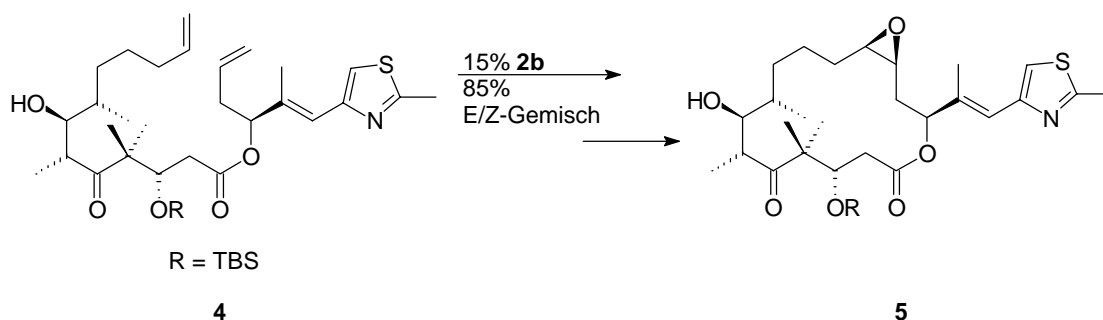


3

Eine vereinfachte, mechanistische Vorstellung der Ringschluß-Olefin-Metathese geht zunächst von der Reaktion des Eduktes mit dem Katalysator unter Bildung eines

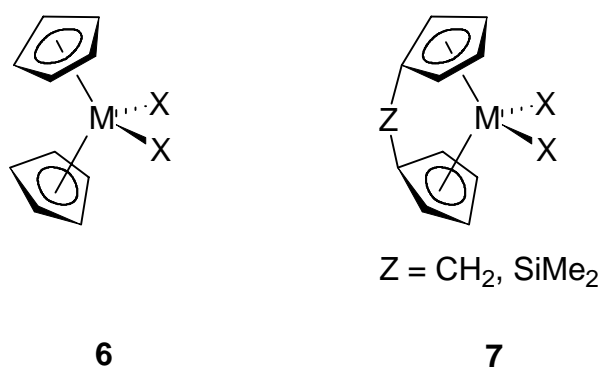
Metallacyclobutans aus. Eine anschließende [2+2]-Cycloreversion führt zu einem Carbenkomplex und dem Nebenprodukt Ethen. Die darauffolgende intramolekulare [2+2]-Cycloaddition erzeugt erneut einen Metallacyclus, aus dem sich unter Freisetzung des Produkts der Katalysezyclus schließt.^[13]

Vor allem die Ruthenium-Carbenkomplexe **2** werden auf Grund ihrer guten Zugänglichkeit und Stabilität häufig eingesetzt. Mit ihnen lassen sich sowohl Cycloalkene als auch N- oder O-Heterocyclen in hohen Ausbeuten darstellen. Immer häufiger wird die RCM auch als Schlüsselschritt in anspruchsvollen Naturstoffsynthesen eingesetzt. NICOLAOU et al. synthetisierten auf diese Weise das Epothilon A **5**, ein 16gliedriges Makrolacton, das aus den Myxobakterien *Sorangium cellulosum* isoliert wurde.^[17]

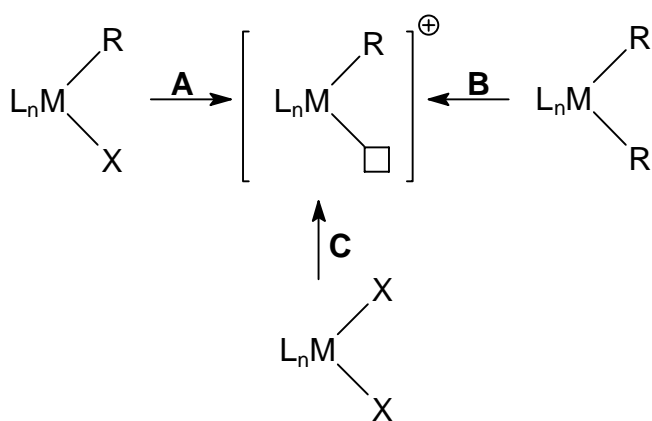


Aber nicht nur die Synthese von Metathesekatalysatoren, auch der Aufbau neuer Übergangsmetallkatalysatoren bzw. -katalysatorsysteme nimmt ein breites Feld der Forschung ein. Hierbei spielt das Cyclopentadienylfragment C_5H_5 (Cp) eine wichtige Rolle in der Koordinationschemie. Die exponierte Stellung dieses Liganden wird durch die Vielzahl von Cp-Komplexen mit allen Übergangsmetallen deutlich.^[18] Die besonderen Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen lassen sich durch die Bindungsverhältnisse erklären. Die vorgefundene Wechselwirkung des cyclischen Kohlenwasserstoffmoleküls mit einem Übergangsmetallzentrum beruht auf dem Synergismus von σ - und π -Donor-Bindung sowie in abgeschwächter Weise von δ -Acceptor-Wechselwirkung („Rückbindung“).^[19] Dies führt in den meisten Fällen zu einer ausgesprochen starken Bindung des Cp-Liganden an das Metallzentrum. Da zudem noch die fünf Wasserstoffatome am Cyclopentadienylliganden in weiten Grenzen substituiert werden können, eröffnet sich ein beträchtliches synthetisches Potential.

Sowohl Übergangsmetall-Sandwich- als auch -Halbsandwichkomplexe sind in der Lage, durch Dissoziation eines Liganden eine freie Koordinationsstelle zu generieren. Bei Sandwichkomplexen kann dies durch eine gebogene Geometrie (*bent*) **6** oder durch einen verbrückenden Henkel (*ansa*) **7** erleichtert werden. Wegen ihrer Anwendbarkeit als Polymerisationskatalysatoren standen hier insbesondere Metallocene der 4. Gruppe im Mittelpunkt des Interesses.^[20]



Generell herrscht Einigkeit darüber, daß die bei der Olefinpolymerisation katalytisch aktive Spezies ein koordinativ ungesättigter kationischer Alkylkomplex $[\text{L}_n\text{MR}]^+$ ist, der durch Liganden L stabilisiert wird (Schema 1). Verbindungen dieser Art lassen sich nach mehreren Methoden (Routen A-C) darstellen.

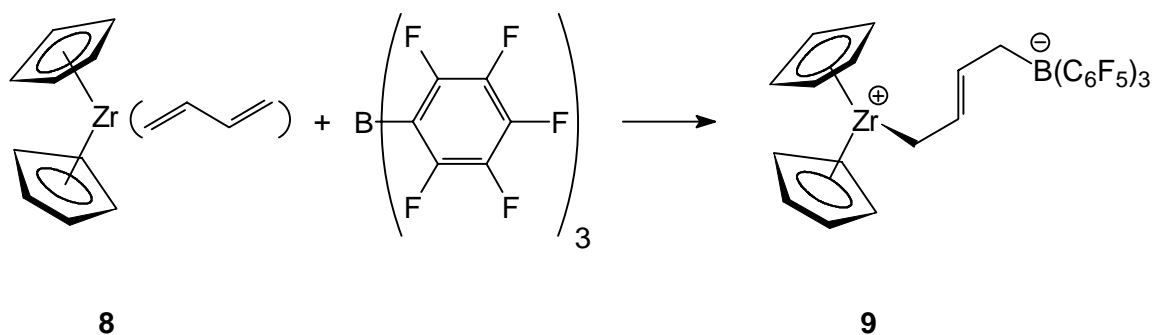


Schema 1: Routen zur katalytisch aktiven Spezies $[\text{L}_n\text{MR}]^+$.

steht für eine koordinativ ungesättigte freie Koordinationsstelle.

Die Route **A** beinhaltet die Abspaltung eines anionischen Liganden (z.B. eines Halogenids) und dessen Substitution durch ein „nichtkoordinierendes“ Anion durch eine Salzeliminierung. Im Regelfall werden für die späteren Übergangsmetalle $\text{Na}[\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]$ ^[21] oder Silbersalze wie AgBF_4 oder Silbertriflat eingesetzt. Bei der Bildung des kationischen Alkylkomplexes auf Route **B** erfolgt die Abspaltung eines Alkylanions. Hierfür eingesetzte Reagenzien sind $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Im Falle des Perfluorphenyl-substituierten Borans wird der Alkyl ligand nur teilweise abgespalten, was zu einer „kationartigen“ katalytischen Spezies führt.^[22] Route **C** ist ein kombinierter Alkylierungs- und Abspaltungsprozeß, der dadurch erreicht wird, daß ein Dihalogenid-Prokatalysator zuerst mit einem Alkylierungsmittel und dann mit einem alkylabstrahierenden Reagenz [z.B. einer Trialkylaluminiumverbindung und darauf mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] umgesetzt wird.^[23]

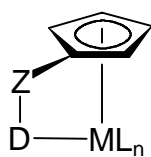
Neben diesen klassischen Aktivierungsmethoden wurde von ERKER et al. eine alternative Vorgehensweise zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies eingeführt.^[24] Die Umsetzung eines $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{butadien})]$ -Komplexes **8** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führt zum Metallocen-Borat-Betainsystem **9**, das bei der Olefinpolymerisation hochaktiv ist. In diesem System werden die kationischen und anionischen Teile im gleichen Molekül, dem „zwitterionischen Metallocen“ kombiniert.



Neben den aufgezeigten Wegen zur Generierung einer aktiven Spezies gibt es auch die Möglichkeit, Metallocenderivate durch Zusatz nicht unerheblicher Mengen von Methylalumoxan (MAO) zu aktivieren.^[20]

Durch die Substitution des Cyclopentadienylliganden mit einer donorfunktionalisierten Seitenkette vollzieht sich ein fundamentaler Wandel in den Koordinationseigenschaften des

Liganden, insbesondere wenn der Donor selbst an das Metallzentrum koordinieren kann. Man bezeichnet dies als „intramolekulare Koordination“ auch als **10**, wie sie in **10** dargestellt ist. Dabei repräsentiert **Z** einen Seitenarm beliebiger Länge, der sowohl aus einer normalen als auch mit einem Heteroatom substituierten Alkylkette bestehen kann und **D** einen elektronisch neutralen σ -Donor.^[25] Man nennt derartig aufgebaute Metallkomplexe auch *Chelat-Komplexe*.



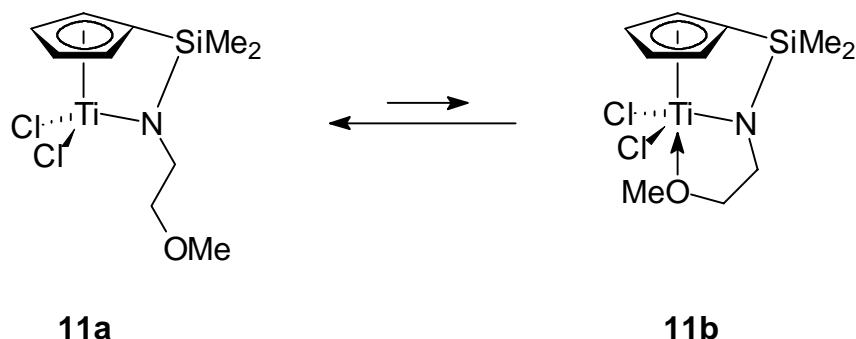
10

Die Breite der Variation der Donorfunktion in solchen Cyclopentadienylsystemen ist bemerkenswert. Es werden sowohl alkenyl- als auch alkinylsubstituierte Komplexe beschrieben.^[26] Ebenso konnten Heteroatome wie Stickstoff,^[27] Phosphor,^[28] Sauerstoff,^[29] Schwefel^[30] und Arsen^[31] als terminale Donorzentren in die Seitenkette eingebracht werden und unterstreichen somit die Variabilität des Modells.

Durch die Substitution mit einem Cp- und zwei Phosphin-Donorfunktionen an einem Neopentangerüst gelangt man zu den Tripod-Liganden, die HUTTNER et al. benutzten, um an Eisenkomplexen die Wechselbeziehungen zwischen Struktur und Reaktivität zu untersuchen.^[32] Eine andere Möglichkeit der Variation stellt die Substitution der Seitenkette durch chirale Verbindungen wie Menthon oder Fenchon dar. VAN DER ZEIJDEN et al. konnten so chirale Titanocene und Zirconocene synthetisieren.^[33] Ebenso kann der Cyclopentadienylligand einen chiralen Substituenten tragen, wie z. B. Neomenthyl, und zusätzlich das Metallzentrum mit verschiedenen Liganden versehen sein. Auf diese Weise erhält man eine Kombination aus metallzentrierter und vom Cp-Liganden erzeugten Chiralität. FALLER et al. waren in der Lage mit einem derartig aufgebauten chiralen Molybdänkomplex in hohen Enantioselektivitäten Homoallylalkohole darzustellen.^[34]

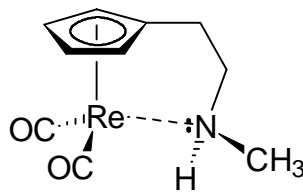
Weiterhin ist es möglich, polydentate heterofunktionelle Liganden an das Übergangsmetallatom zu koordinieren. In einem solchen Ligandensystem kann eine Komponente sehr fest an das Metallzentrum gebunden sein, während die Bindung des

anderen Teilliganden deutlich schwächer ist, so daß unter Dissoziation eine freie Koordinationsstelle generiert werden kann.



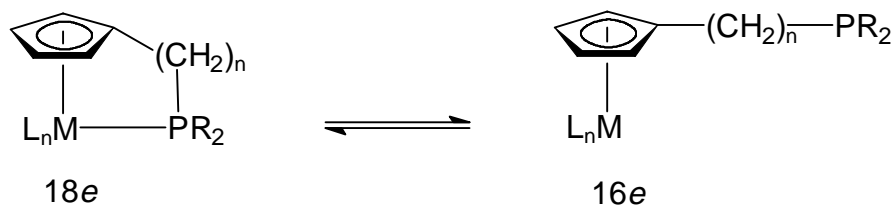
Ein Beispiel hierfür ist der Ti(IV)-Komplex **11**, der von OKUDA et al. als Polymerisationskatalysator genutzt wurde.^[35] Hier sind sowohl die Chloroliganden als auch das Cyclopentadienylfragment als partiell negativ geladene π -Liganden auf Grund ihrer ionischen Wechselwirkung vergleichsweise fest mit dem Metall verbunden. Ebenso trifft dies auf das Stickstoffatom zu, wogegen das Sauerstoffatom der Methoxygruppe nur noch schwach koordinieren kann, so daß das Gleichgewicht weit auf der offenkettigen Seite des Komplexes **11a** liegt.

Als ein weiteres Beispiel sei der Re(I)-Komplex **12** von WANG et al. genannt.^[36] Auf Grund der Substitution mit einem sekundären Amin und nicht, wie sonst üblich, mit einem tertiären, ergibt sich eine interessante regioselektive Folgechemie. Durch Deprotonierung des Amins und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen wie Benzylbromid oder 3-Brompropen wird ausschließliche *N*-Alkylierung beobachtet. Werden jedoch die Eigenschaften des Elektrophils durch Einbringen einer Carbonyl- oder Nitrilfunktion in α -Stellung zum elektrophilen Kohlenstoffatom geändert, wie bei Bromacetonitril oder Bromessigsäuremethylester, beobachtet man als einzige Reaktion bei der Umsetzung mit dem generierten Anion die Alkylierung des Übergangsmetallzentrums. Diese Regioselektivität wird durch die Aminofunktion des Seitenarms gesteuert, da sie die Elektronendichte des Rheniumatoms erhöht und somit elektrophile Reaktionen ermöglicht.



12

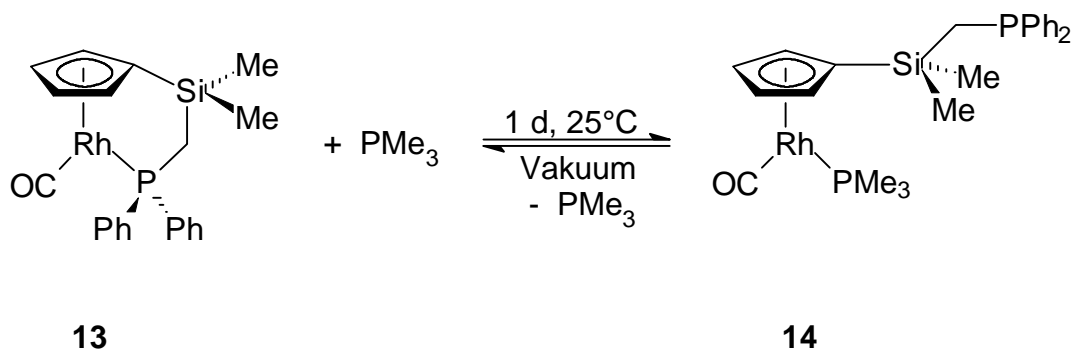
Aber nicht nur *N*-funktionalisierte Cp-Systeme sind gut untersuchte Liganden, auch die schwereren Homologen der Pnictogene Phosphor und Arsen finden Verwendung als Donoren in der Seitenkette. Gerade durch die Funktionalisierung mit Phosphanen sollte die Generierung einer freien Koordinationsstelle erleichtert werden, da die Dissoziationsenergie des Cyclopentadienylliganden mit ca. 500 kJ/mol deutlich größer ist als die koordinative Bindung eines Phosphans, deren Dissoziationsenergie nur ca. 100 kJ/mol beträgt.^[36] Somit sollte in einer Gleichgewichtsreaktion durch eine selektive Dekomplexierung der Seitenkette aus einem 18*e*-Komplex eine reaktive 16*e*-Spezies erzeugt werden können (Schema 2).^[38]



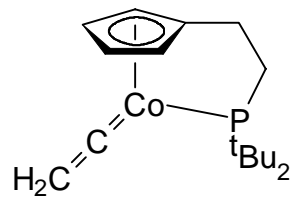
Schema 2: Erzeugung einer freien Koordinationsstelle am (Phosphanyalkyl)cyclopentadienylsystem

Bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen spielen koordinativ ungesättigte Komplexfragmente eine entscheidende Rolle, wie z.B. das CpCo-Fragment. ALBRIGHT et al. belegten dies in ihrer theoretischen Studie zur Acetylen-Trimerisierung.^[39] Auch wird das Fragment synthetisch genutzt, wie es VOLLHARDT et al. zum Aufbau polycyclischer Verbindungen^[40] oder GLEITER et al. zur Synthese von Cyclobutadienophanen demonstrieren.^[41]

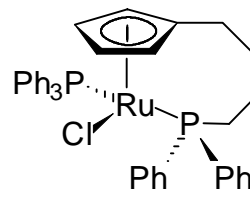
Besonders bei den relativ „weichen“ späten Übergangsmetallen, die mit einem harten σ -Donor als Chelat substituiert sind, findet die selektive Dekomplexierung statt.^[42] Ein Beispiel ist der von JONES et al. vorgestellte Rhodium-Komplex **13**.^[43] Unter milden Bedingungen wird ein weiterer Ligand an das Metallzentrum addiert, und es resultiert **14**. Durch Verminderung des angelegten Drucks ist dieser Prozeß vollkommen umkehrbar.



Nicht nur die Donorfunktionalität des Chelates, auch die Länge des Seitenarms ist von großer Bedeutung. Sie hängt in entscheidender Weise von der Wahl des Metallzentrums ab. Bei den frühen Übergangsmetallen der 4. Gruppe ist eine Silylgruppe als Spacer in der Seitenkette ausreichend, um eine intramolekulare Komplexierung zu ermöglichen, wie z. B. in **11a**. Dies ist auf den Atomradius des Titans (145 pm)^[44] und der größeren Bindungslänge einer C-Si-Bindung (188 pm) im Vergleich einer C-C-Bindung (155 pm) zurückzuführen.^[45] Eine normale CH₂-Einheit hingegen reicht dafür nicht aus. Es erfolgt eine intermolekulare Komplexierung unter Bildung von Dimeren.^[46] Bei den späten Übergangsmetallen wie Cobalt (Atomradius 125 pm)^[44] oder Ruthenium (Atomradius 133 pm)^[44] hat sich bei phosphanfunktionalisierten Chelaten die Verwendung von Ethylen-, Propylen- und Butylenbrücken bewährt. Beispiele hierfür sind der Vinylidenkomplex **15** des Cobalts von KETTENBACH, FOERSTNER und BUTENSCHÖN^[47,38] und der Ruthenium-Chelatkomplex **16** von TROST et al.^[48]

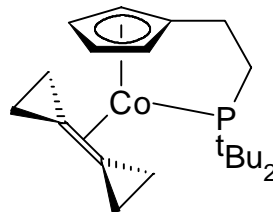


15



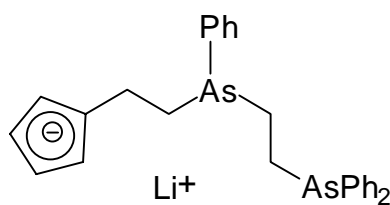
16

Dabei stellt **15** den ersten isolierten einkernigen Cyclopentadienyl-Co(I)-Vinylidenkomplex dar.^[49] Der funktionalisierte Seitenarm stabilisiert nicht nur das Molekül, sondern unterdrückt auch die Oligomerisierung. Das (Di-*tert*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt-System hat sich bei der Komplexierung gespannter Cyclopropan-Derivate wie in **17** bewährt, da hier keine Öffnung eines der gespannten Cyclopropanringe beobachtet wird.^[50]

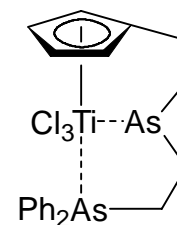
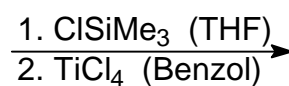


17

Verglichen mit den Phosphor-funktionalisierten Seitenketten sind nur wenige Arsaalkylcyclopentadienyl-Metallkomplexe bekannt. KAUFFMANN et al. publizierten den durch zwei Arsanfragmente chelatisierten Titankomplex **19**.^[31]



18



19

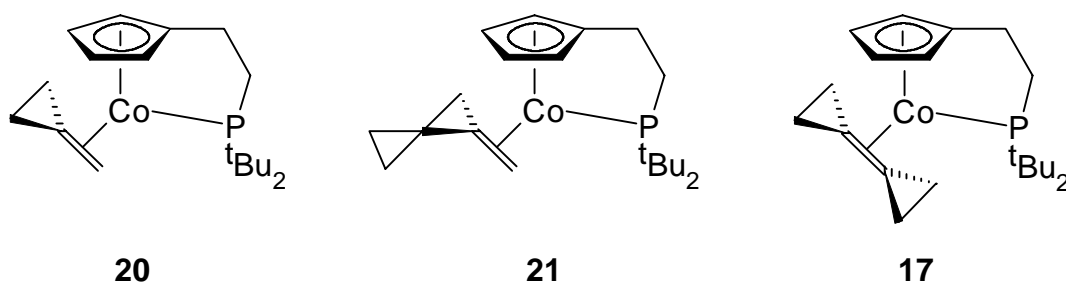
Arsenliganden haben in der Übergangsmetallchemie den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu Phosphanen keine Oxidationsempfindlichkeit aufweisen.

Auf der Basis der Arbeiten von KETTENBACH^[47] und FOERSTNER^[38] soll hier die Chemie des (Di-*tert*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt-Systems weiter vertieft werden. Besonderes Interesse beanspruchen hierbei die Komplexierung gespannter Cyclopropan-Derivate und deren mögliche Umlagerung als Folge der Verringerung der Ringspannung. Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich aus der bemerkenswerten Reaktion mit *tert*-Butylphosphaalkin zu einem Tricobaltphosphidocluster. Von besonderem Interesse ist hier, inwieweit der Cluster, der einen Phosphidoliganden und die dekomplexierten Phosphanseitenarme trägt, seinerseits als Komplexligand fungieren kann. Desweiteren soll die Umsetzung mit silylierten Verbindungen in Hinblick auf die bekannte Silylwanderung zu Vinylidenkomplexen untersucht werden. Um das Spektrum der bekannten Reaktionen zu erweitern, wird das Reaktionsverhalten des (Phosphanylalkyl)cyclopentadienylcobalt-Fragmentes gegenüber Pseudohalogeniden untersucht.

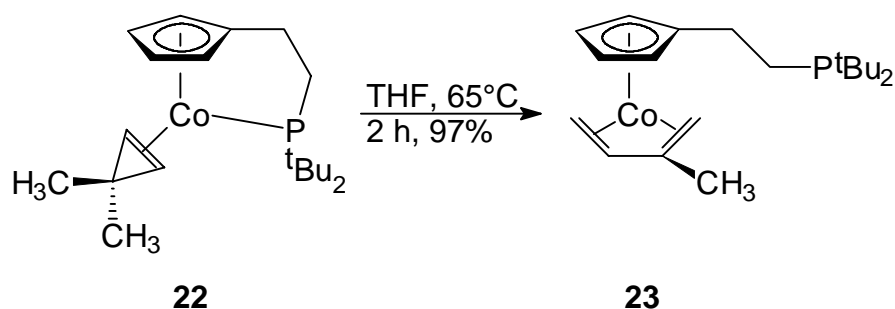
2 Hauptteil

2.1 Bekannte Komplexe gespannter Cyclopropan- und Cyclopropen-Derivate

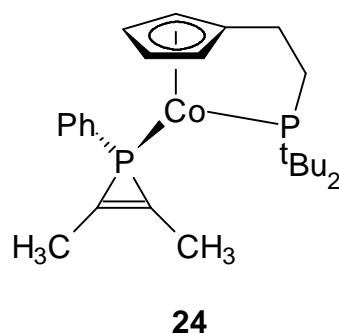
Wie FOERSTNER^[25, 38, 50] und KETTENBACH^[25, 28b, 47] zeigen konnten, eignet sich das (Di-*tert*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt-System in hervorragender Weise zur Komplexierung gespannter Cyclopropan- und Cyclopropen-Derivate. Eine ganze Reihe solcher Komplexe konnten synthetisiert und ihre Folgechemie untersucht werden. Exemplarisch sollen hier die Verbindungen **17**, **20** und **21** genannt werden.



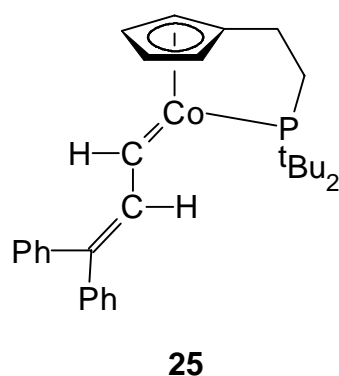
Die Komplexierung der gespannten Cyclopropan-Derivate erfolgt über die C-C-Doppelbindung. Bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropan gelingt zunächst die Komplexierung in 71%iger Ausbeute zu **22**, bei 65°C lagert die Verbindung unter C-H-Aktivierung zum Isoprenkomplex **23** um. Da es sich beim Isopren um einen zweizähligen $4e^-$ -Liganden handelt, dekomplexiert der Phosphorarm, wie es bei den (Di-*tert*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt-Komplexen des Norbornadiens und COD beobachtet wird.^[25]



Ebenso konnten auch heterocyclische gespannte Verbindungen wie 2,3-Dimethyl-*P*-1-phenylphosphiren an das Cobaltfragment gebunden werden. Wie **24** zeigt, erfolgt die Koordination hierbei über das freie Elektronenpaar des Phosphors und nicht über die Doppelbindung.^[38]



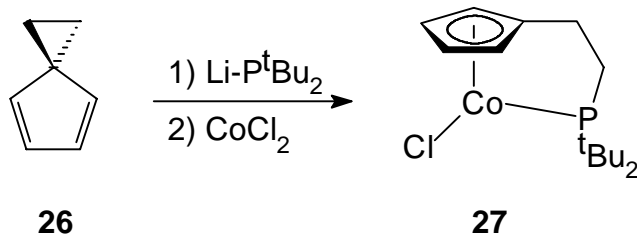
Interessanterweise wurde bei der Umsetzung mit 3,3-Diphenylcyclopropen nicht das komplexierte Ringsystem erhalten, sondern stattdessen wurde durch eine Umlagerung der Diphenylvinylcarben-Komplex **25** generiert, wie es bei anderen Reaktionen von Cyclopropenen mit Übergangsmetallen auch beobachtet wird. Als Intermediat wird ein Cobaltacyclobuten-Komplex diskutiert.^[51]



2.2 Ausgangsverbindungen

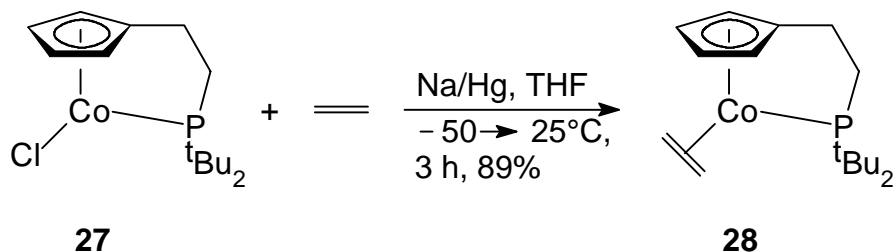
Als Ausgangsverbindung für die weiteren Umsetzungen hat sich der paramagnetische Chloro-Komplex **27** des zweiwertigen Cobalt bewährt. Er ist präparativ durch die Umsetzung des Lithium-di(*tert*-butylphosphid) mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**26**) und anschließender Reaktion des generierten Anions mit Cobalt(II)chlorid gut zugänglich.

Gerade das mit den sperrigen *tert*-Butylgruppen substituierte Phosphan und eine Ethyleneinheit als Seitenkette ergeben die höchste Ausbeute und besitzen die größte Kristallisationsneigung der bisher untersuchten Systeme. Die Frage einer dimeren Struktur konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie zugunsten des monomeren Komplexes **27** eindeutig beantwortet werden.^[38]



Die Komplexierung von Alkenen oder Alkinen in THF in Gegenwart von Natriumamalgam gelingt in guten Ausbeuten. Die Verwendung von Na/Hg als Reduktionsmittel ist zudem vorteilhaft, da kristallines NaCl entsteht, dessen Bildung eine zusätzliche Triebkraft der Reaktion darstellt.

Bei Umsetzungen von Verbindungen, die mit Na/Hg Nebenreaktionen eingehen können, wird anstelle von **27** der Ethenkomplex **28**, der aus **27** in einer Ausbeute von 89% dargestellt werden kann, eingesetzt. Die Reaktionen mit **28** verlaufen meist bei Raumtemperatur unter Verdrängung des Ethenliganden.



2.3 Darstellung neuer Komplexe mit Cyclopropan-Derivaten

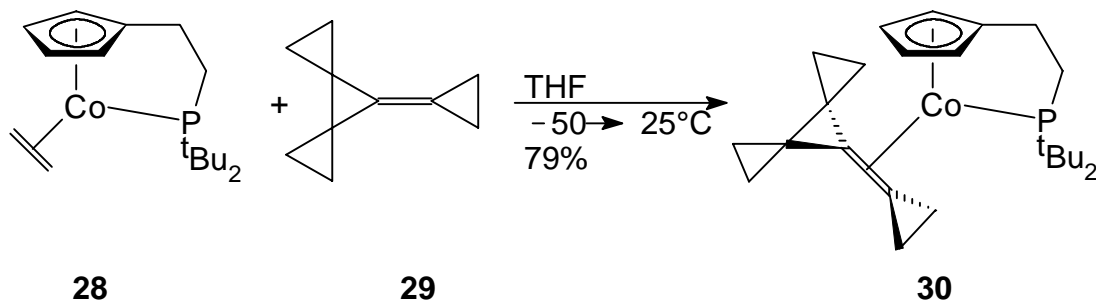
Die metallorganische Chemie von Cyclopropan-Derivaten wird von Ringöffnungsreaktionen beherrscht.^[52] Trotzdem konnten bei metallinduzierten Substitutionen an Vinylcyclopropan-Derivaten und Cycloadditionen mit Methylencyclopropan Produkte unter Erhalt des gespannten Ringes synthetisiert werden.^[53]

Durch die energetisch hoch gelegenen HOMOs sollten gespannte Alkenyl-Cyclopropan-Derivate als gute π -Donoren in der Lage sein, Elektronendichte aus der C-C-Doppelbindung in die freien Orbitale von Übergangsmetallen zu übertragen. Ebenso besitzen gespannte Alkene die Fähigkeit zur starken Rückbindung und werden deshalb gerne an Übergangsmetalle gebunden, wobei eine teilweise Umhybridisierung der komplexierten Kohlenstoffatome von $sp^2 \rightarrow sp^3$ eintritt. Diese Möglichkeit wird ausgenutzt, um sonst instabile Alkene und Alkine durch Komplexierung zu stabilisieren.^[54]

Als spektroskopische Sonde unserer Komplexe haben sich sowohl die beiden *tert*-Butylgruppen des Seitenarms als auch die Cyclopentadienylprotonen herausgestellt. Liegen symmetrische Komplexe vor, erzeugen die *tert*-Butylsubstituenten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Dublett, die Cp-Protonen ein AA'BB'-System. Somit kann je nach Gestalt des Spektrums eine qualitative Aussage über die Symmetrie des Komplexes getroffen werden.

2.3.1 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-7-cyclopropylidendispiro}[2.0.2.1]\text{heptan})\text{cobalt(I)}$ (**30**)

Um die Grenzen der sterischen Belastbarkeit auszuloten, wurde der sterische Anspruch des Cyclopropan-Derivates durch weitere spiro-annellierte Cyclopropanierung erhöht und somit die Spannung des Moleküls beträchtlich gesteigert. 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan^[55] (**29**) wurde mit **28** in THF zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung liefert **30** in einer Ausbeute von 79% als roten Feststoff.



Die Konstitution von **30** wird durch die spektroskopischen Daten der Verbindung belegt. Das Massenspektrum zeigt bei $m/z = 428$ den Molekülionenpeak sowie die sukzessive Fragmentierung von 6 CH_2 -Einheiten des Cyclopropan-Derivats. Die mittelstarke Bande bei $\tilde{\nu} = 1136 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum (KBr) deutet auf die Komplexierung der Doppelbindung hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) belegt die Komplexierung des Liganden, da zwei unterschiedliche *tert*-Butylgruppen als Dubletts bei $\delta = 1.00$ mit einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Phosphorkopplung von 12.0 Hz und bei $\delta = 1.06$ ($^3J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz) vorgefunden werden. Die Cyclopropylidenprotonen treten als verbreitertes Dublett bei $\delta = 1.23$ mit einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Kupplung von 8.2 Hz in Resonanz. Die verbleibenden Protonen des Dispiroheptange-rüsts zeigen mehrere Multipletts im Bereich von $\delta = 0.41$ bis 0.92. Auch werden für die Cyclopentadienylprotonen vier verschiedene Signale zwischen $\delta = 3.56$ und 4.71 beobachtet. Somit liegt beim Cp kein AA'BB'-System vor (s. **2.3**). Die beiden komplexierten Kohlenstoffatome der Doppelbindung geben im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) jeweils Anlaß zu einem verbreiterten Dublett bei $\delta = 22.9$ bzw. 27.4 mit einer P,C-Kopplung von ca. 11 Hz. Die quartären C-Atome spalten jeweils mit ca. 20 Hz bei $\delta = 38.9$ bzw. 39.2 zu einem Dublett auf. Die Signale für die wasserstofftragenden Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome erscheinen jeweils als Dubletts in einem Bereich von $\delta = 78.5$ bis 87.5. Ein breites Singulett bei $\delta = 94.5$ im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) ist charakteristisch für einen komplexierten Phosphanseitenarm.

Durch Lösen weniger Milligramm von **30** in Pentan unter Einwirkung von Ultraschall und nachfolgende Kristallisation bei $-28 \text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich innerhalb von drei Wochen Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}{ η^2 -7-cyclopropylidendispiro-[2.0.2.1]heptan)cobalt(I) (**30**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle.

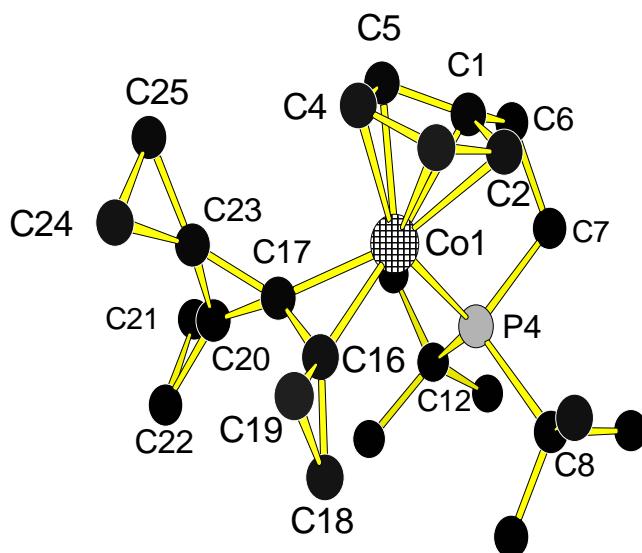


Abb. 1: Struktur von **30** im Kristall.

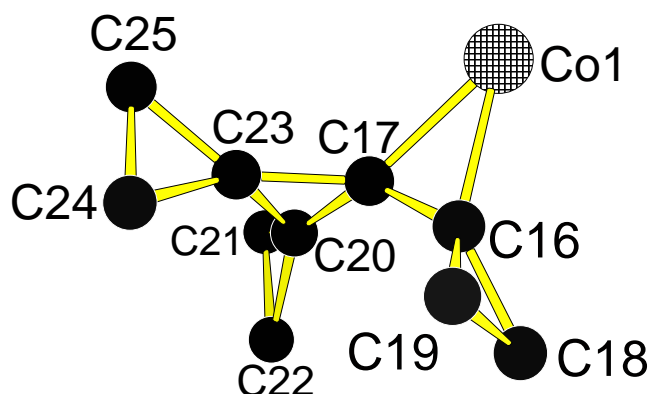


Abb. 2: Ligandensystem von **30** im Kristall. (Cyclopentadienylphosphanyl)ethyl-Fragment aus Gründen der Übersicht weggelassen.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **30** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Co - P	2.235(7)	C16 - C17	1.420(2)	C16 - C18	1.498(7)
Co - C16	1.960(6)	C16 - C19	1.499(5)	C18 - C19	1.529(1)
Co - C17	1.992(9)	C23 - C24	1.484(6)	C17 - C23	1.496(1)
Co - C1	2.066(9)	C23 - C25	1.483(9)	C17 - C20	1.485(1)
Co - C2	2.118(6)	C20 - C23	1.449(6)	C20 - C22	1.503(9)
Co - C3	2.121(2)	C20 - C21	1.484(1)	C24 - C25	1.550(4)
Co - C4	2.070(2)	Co - C5	2.082(6)	C21 - C22	1.514(4)

Tabelle 2: Ausgewählte Winkel [°] von **30** im Kristall.

Winkel in °			
Co - C16 - C17	70.1(7)	C17 - C20 - C23	60.6(4)
Co - C17 - C16	67.7(4)	C20 - C23 - C17	59.9(0)

C16 - C19 - C18	59.3(1)	C18 - C16 - C19	63.1(2)
C20 - C22 - C21	58.9(0)	C20 - C23 - C25	132.0(9)
C22 - C21 - C20	60.2(0)	C23 - C17 - C20	59.4(5)
C24 - C23 - C25	61.2(1)	C23 - C24 - C25	57.8(6)
C16 - Co - P	105.4(0)	C23 - C25 - C24	59.9(4)
C17 - Co - P	109.2(3)		

Tabelle 3: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **30** im Kristall.

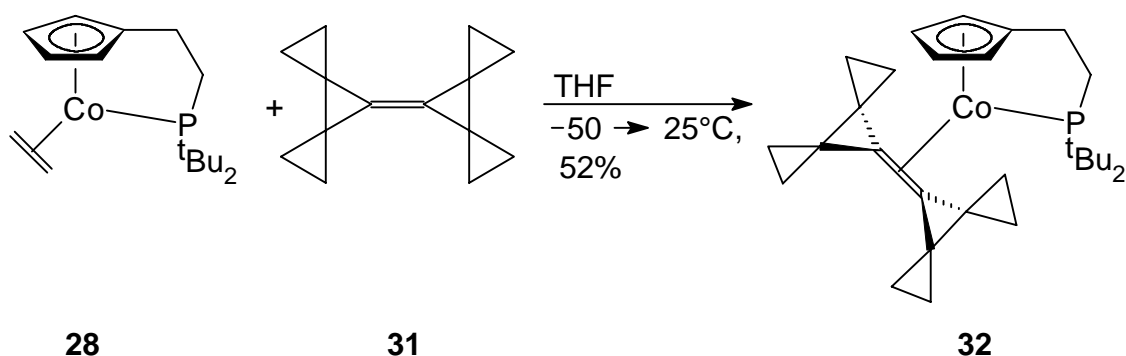
Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	40.0(6)	C25 - C23 - C17 - Co	22.5(3)
C22 - C20 - C17 - Co	0.6(9)		

Wie Abbildung 1 zeigt, liegt in **30** die Struktur eines Cobaltacyclopropans vor. Die Bindungslängen vom Cobaltatom zu den zentralen Kohlenstoffatomen C16 und C17 sind mit Co-C16 1.960(6) Å und Co-C17 1.992(9) Å nur etwas kürzer als im Ethenkomplex **28**, in dem ein Abstand von 2.008(3) Å^[49] ermittelt wurde, aber gut vergleichbar mit dem Bicyclopropylidenkomplex **17**, in dem der Ligand einen Abstand von durchschnittlich 1.960 Å einnimmt.^[50] Die beiden Cyclopropaneinheiten (C16-C18-C19 und C17-C20-C23) werden mit ca. 42° aus der Ebene herausgedrückt. Dieser Wert stimmt gut mit dem in **17** gemessenen Winkel von 40° überein.^[50] Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die starke Rückbindung des Liganden zum Metall, die auch durch die verlängerte olefinische Bindung zwischen C16-C17 mit 1.420(2) Å dokumentiert wird. Damit ist die Doppelbindung nochmals gegenüber **17** (1.401 Å) aufgeweitet. Die C-C-Einfachbindungen in den Cyclopropaneinheiten weisen signifikante Unterschiede auf. Während der Abstand C18-C19 mit 1.529(1) Å ermittelt wird und damit nur etwas kürzer als der im unkomplexierten Bicyclopropyliden gemessene von 1.544 Å^[55] ist, wird für C20-C23 ein Abstand von 1.449(6) Å gemessen. Die beiden distalen Einfachbindungen der Cyclopropylideneinheit variieren in ihren Abständen etwas, so wird für C21-C22 ein Wert von 1.514(4) Å gefunden, während C24-C25 mit 1.550(4) Å bestimmt wird. Der Bindungswinkel zwischen dem Phosphoratom, dem Cobaltatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen beträgt bei

30 durchschnittlich 107° und liegt damit im Bereich von **17** mit etwa 105° . Die Innenbindungswinkel in den distalen Cyclopropaneinheiten liegen alle um 60° .

2.3.2 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}-$ $\{\eta^2\text{-}7,7'\text{-bi}(\text{dispiro}[2.0.2.1]\text{heptyliden})\}cobalt(\text{I})$ (**32**)

Um den sterischen Anspruch des gespannten Alkens weiter zu steigern, wurde das 1991 beschriebene 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptyliden)^[56] (**31**) mit **28** umgesetzt. Auf Grund des voluminösen Liganden verlängert sich die Reaktionszeit im Verhältnis zur Synthese von **30** auf 24 h und damit um mehr als das Doppelte. Der Komplex **32** fällt in einer Ausbeute von 52% als braunroter, luftempfindlicher Feststoff an.



Die spektroskopischen Daten belegen die Konstitution von **32**. Das IR-Spektrum (KBr) wird von den starken CH_3/CH_2 -Deformationsschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3067, 2986$ und 1475 cm^{-1} dominiert. Die komplexierte Doppelbindung absorbiert bei $\tilde{\nu} = 1130 \text{ cm}^{-1}$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) spiegelt das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes wieder, da die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms nur ein Dublett bei $\delta = 1.03$ ($^3J_{\text{P,H}} = 12.4 \text{ Hz}$) und auch die Cp-Protonen nur zwei Multipletts bei $\delta = 4.22$ bzw. 5.20 ergeben. Die Methylenprotonen des Liganden erzeugen zwei Signale, ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 0.69$ und ein Multiplett bei $\delta = 1.25$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) geben sich die komplexierten C-Atome der Doppelbindung als Dublett bei $\delta = 24.8$ mit einer $^3J_{\text{P,C}}$ -Phosphorkopplung von 8.6 Hz zu erkennen. Gegenüber **17** ($\delta = 23.8$)^[50] erfahren sie nur eine geringe Verschiebung ins tiefere Feld. Die Methylenkohlenstoffatome geben Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 7.2$ ($^3J_{\text{P,C}} = 4.2 \text{ Hz}$), wie ebenso die quartären C-Atome bei $\delta = 11.8$

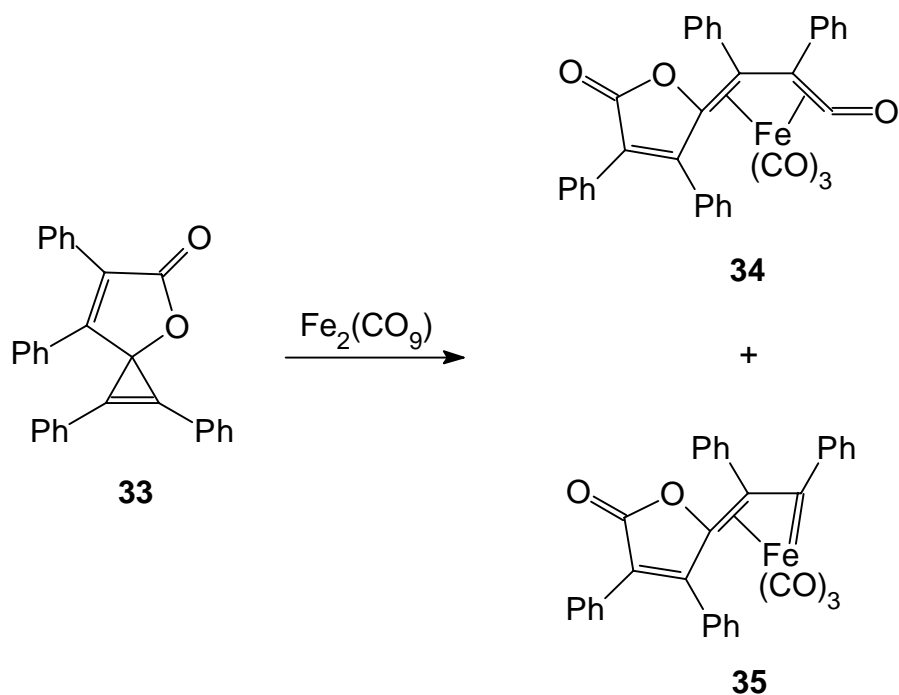
mit einer P,C-Kopplung von 7.7 Hz. Ein Singulett bei $\delta = 93.8$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) belegt die Komplexierung der Seitenkette.

Zur Ausbeuteoptimierung wurde das perspirocyclopropanierte Bicyclopropylen **31** unter reduktiven Bedingungen mit **28** umgesetzt. Die Reaktion verlief nun erheblich schneller (3 h), die Ausbeute war mit 54% jedoch nur wenig höher als in der zuerst durchgeführten Reaktion. Berücksichtigt man aber Aufwand und Ausbeute bei der Darstellung von **28**, so ist die reduktive Route eindeutig vorzuziehen.

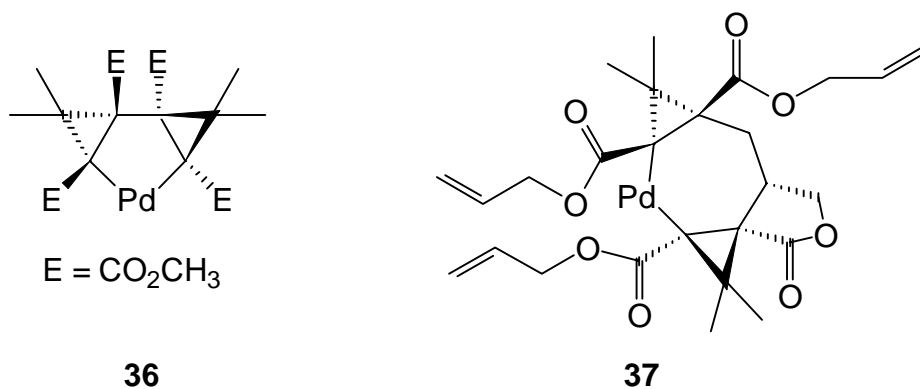
Die beiden dargestellten Komplexe **30** und **32** belegen in eindrucksvoller Weise, daß das Cp#Co-Fragment durch seinen chelatisierenden Phosphanseitenarm besonders geeignet ist, hochgespannte Cyclopropan-Derivate ohne Ringöffnung am Metallzentrum zu stabilisieren. Ob durch thermische Induzierung eine Umlagerung dieser Komplexe zu höhermolekularen, clusterähnlichen Systemen eintritt, ist zur Zeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

2.4 Darstellung neuer Cyclopropen-Komplexe

Die metallorganische Chemie von Cyclopropenen ist durch zwei Merkmale charakterisiert. Zum einen setzen sie sich als gespannte Kleinringverbindungen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu Reaktionsprodukten geringeren Energiegehalts um.^[53] WEISS et al. publizierten die Dieisenonacarbonyl-induzierte Öffnung eines gespannten Cyclopropen-Derivats unter Bildung eines Vinylketen- und eines Vinylcarben-Komplexes **34** und **35**. Die beiden Verbindungen stellen ein reversibles Modellsystem für die metallkatalysierte Carben-Carbonylierung dar, da sie unter sehr milden Bedingungen unter CO-Abgabe bzw. -Aufnahme ineinander überführt werden können.^[57]

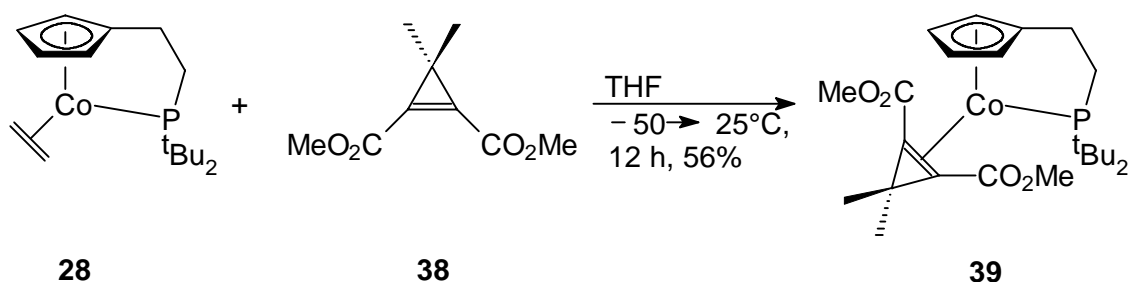


Zum anderen wird eine Herabsetzung der Ringspannung durch Komplexierung erreicht, da eine Änderung der Hybridisierung der komplexierten Kohlenstoffatome erfolgt. Es besteht die Möglichkeit, daß Cyclopropene unter Erhalt der Doppelbindung am Übergangsmetall stabilisiert werden oder daß sie unter Bildung von Vinylcarben-Komplexen geöffnet werden.^[15, 58] Ein interessantes Beispiel lieferten HASHMI et al., die mit Cyclopropen-Derivaten und Palladium(0)-Komplexen chirale Palladacyclen **36** in enantiomerenreiner Form sowie Palladacycloalkane **37** synthetisieren konnten.^[59]



2.4.1 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-(\eta^2\text{-3,3-dimethyl-1,2-cyclopropendicarbonsäuredimethylester})\text{cobalt(I)}$ (**39**)

Auf Grund des Chelateffektes ist das (Cyclopentadienylphosphanylethyl)cobalt-Fragment sehr gut in der Lage, gespannte Systeme zu stabilisieren. Deshalb wurde der Ethen-Komplex **28** mit 3,3-Dimethyl-1,2-cyclopropendicarbonsäuredimethylester (**38**)^[60] in THF umgesetzt.

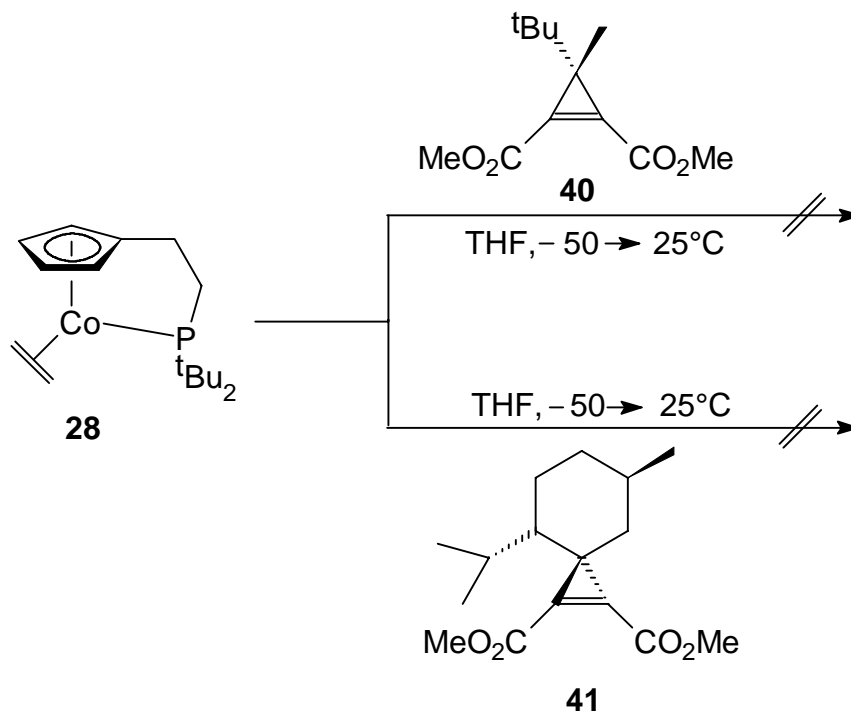


Nach einer Reaktionszeit von 12 h fällt der Komplex **39** in Form eines braunroten Feststoffs in einer Ausbeute von 56% an, dessen spektroskopischen Daten mit **39** in Einklang stehen. Im IR-Spektrum (KBr) tritt die Esterfunktion bei $\tilde{\nu} = 1732 \text{ cm}^{-1}$ in Resonanz, einem typischen Wert für α,β -ungesättigte Carbonsäureester. Neben den starken Banden bei $\tilde{\nu} = 2900, 2780$ und 1472 cm^{-1} für die CH_3/CH_2 -Deformations-Schwingungen, ist die mittelstarke Bande bei $\tilde{\nu} = 1180 \text{ cm}^{-1}$ ein deutliches Indiz für die Komplexierung eines gespannten Alkens. Im Massenspektrum wird das Molekülion M^+ als Peak mit dem höchsten m/z -Wert von 480 detektiert. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) ergeben die *tert*-Butylgruppen der Phosphanylseitenkette ein Doppeldublett mit einer P,H-Kopplung von 10.6 Hz und 1.9 Hz. Die beiden Methylgruppen des Cyclopropens unterscheiden sich geringfügig. Beide geben Anlaß zu je einem Dublett bei $\delta = 1.38$ (³ $J_{\text{P,H}} = 6.0$ Hz) und $\delta = 1.41$ (³ $J_{\text{P,H}} = 6.3$ Hz). Die Methylgruppen der Esterfunktion geben jeweils Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 3.44$ bzw. 3.67, die Cyclopentadienylprotonen erzeugen jeweils ein Multiplett zwischen $\delta = 4.33$ bis 4.81. Somit wird ersichtlich, daß obwohl das Cyclopropen-Derivat als Neutralligand eine C₂-Symmetrie aufweist, ein unsymmetrischer Cobalt-Komplex vorliegt. Es ist davon auszugehen, daß die beiden sterisch anspruchsvollen Esterfunktionen den Liganden am Metall derart verdrillen, daß eine gestörte Symmetrie

resultiert. Aus diesem Grund unterscheiden sich auch die beiden Methylgruppen an 3-Position. Eine CH₃-Gruppe steht unterhalb der aufgespannten Ebene vom Metallzentrum weg, während die andere oberhalb positioniert ist.

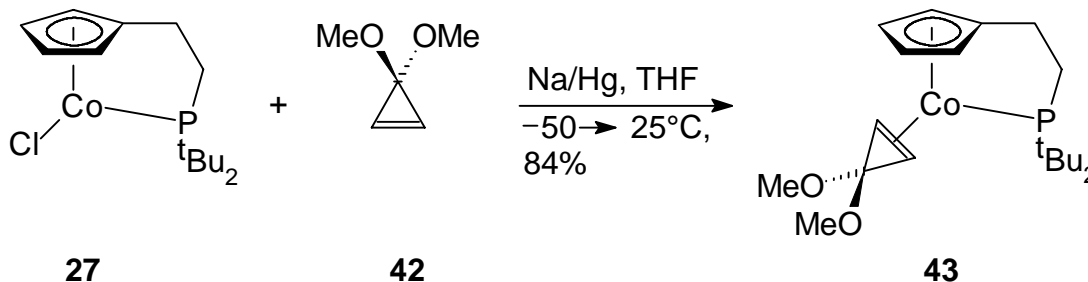
Eine Umlagerung zu einem Vinylcarben-Komplex kann ausgeschlossen werden, da im Infrarotspektrum nur eine extrem schwache Bande um 1600 cm⁻¹ vorhanden ist, lässt aber keinen diagnostischen Hinweis auf die Bildung eines Umlagerungsproduktes zu. Die Bande kann unter Umständen durch die Aufnahmetechnik (KBr-Preßling) entstanden sein, denn hohe Drücke können eine Vinyliden-Umlagerung initiieren.^[38]

In entsprechender Weise wurden die zwei Cyclopropen-Derivate 3-*tert*-Butyl-3-methyl-1,2-cyclopropendicarbonsäuredimethylester (**40**)^[61] und der aus (-)-Menthon erhältliche 4-Isopropyl-7-methyl-spiro[2.5]oct-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**41**)^[62] mit **28** umgesetzt. Leider konnte aufgrund der zu geringen Eduktmengen in beiden Fällen kein definiertes Produkt isoliert werden.



2.4.2 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-$
 $(\eta^2\text{-dimethoxycyclopropen})\text{cobalt(I)}$ (**43**)^[63]

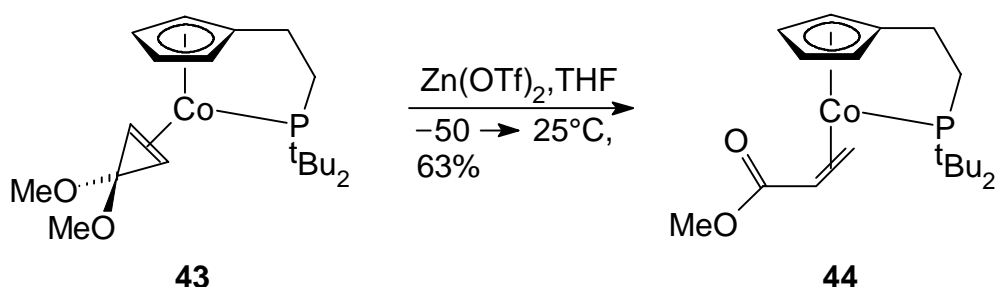
Durch die Substitution der 3-Position des Cyclopropens mit Resten, die einen positiven induktiven Effekt aufweisen, werden die elektronischen Eigenschaften des cyclischen Systems aufgrund der Erhöhung der Elektronendichte geändert. Ringöffnungsreaktionen analog der Vinylcarben-Umlagerung sollten nun erleichtert ablaufen. Als Cyclopropen-Derivat wurde 3,3-Dimethoxycyclopropen (**42**) ausgewählt, welches unter reduktiven Bedingungen mit **27** umgesetzt wurde.



Der mäßig luftstabile Komplex **43** konnte als rot kristalliner Feststoff in 84 % Ausbeute isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) treten die beiden *tert*-Butylgruppen des Seitenarms als Dublett bei $\delta = 1.02$ mit einer ³J_{P,H}-Phosphorkopplung von 11.8 Hz in Resonanz, die Methoxygruppen ergeben jeweils ein Singulett bei $\delta = 3.36$ bzw. 3.46 und die Cyclopentadienylprotonen geben Anlaß zu zwei Multipletts bei $\delta = 4.44$ bzw. 5.25. Die Signale für die komplexierten C-Atome treten als Dublett bei $\delta = 29.9$ bzw. $\delta = 30.7$ mit einer P,C-Kopplung von $J = 3.6$ Hz im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) in Resonanz. Das Signal bei $\delta = 92.5$ im ³¹P-NMR ([D₆]-Benzol) liegt im typischen Bereich für einen komplexierten Phosphanarm.^[63]

2.4.3 **Umlagerung von 3,3-Dimethoxycyclopropen am Metall:**
 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-$
 $(\eta^2\text{-methylpropenoat})\text{cobalt(I)}$ (**44**)

In Analogie zu der von FOERSTNER aufgezeigten Vinylcarben-Umlagerung zu **25**, wurde mit **43** eine Thermolyse bei 65°C über einen Zeitraum von 6 h durchgeführt. STELLFELDT beschreibt hierbei einen Farbwechsel der Lösung von rot nach braungrün und isolierte den Dimethoxyvinylcarbenkomplex.^[63] Leider war dieses Resultat nicht reproduzierbar. Es konnte nach achttägigem Rückflussieren einzig **43** spektroskopisch nachgewiesen werden. Weiterhin wurde untersucht, wie sich **43** unter dem Einfluß milder Lewis-Säuren verhält. Zinktriflat ist als Lewis-Säure in der organischen Chemie etabliert. So konnten COREY et al. in einer Prostaglandinsynthese unter Verwendung von Zn(OTf)₂ Thioacetale an säurelabilen Lactone darstellen.^[64]



Die Umsetzung von **43** mit Zinktriflat wird im polaren Lösungsmittel THF durchgeführt. In einer moderaten Ausbeute von 63% fällt **44** als roter Feststoff an. Im IR-Spektrum (CHCl₃) gibt sich die Esterschwingung bei $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die *tert*-Butylgruppen treten im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) als zwei Dubletts bei $\delta = 0.87$ (³J_{P,H} = 11.3 Hz) und $\delta = 1.11$ mit einer ³J_{P,H}-Phosphorkopplung von $J = 11.5$ Hz in Resonanz. Die Cp-Protonen erzeugen vier Multipletts im Bereich von $\delta = 4.00$ bis 5.31, belegen somit das Vorhandensein eines unsymmetrischen Komplexes. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]-Benzol) geben die beiden komplexierten Alkenkohlenstoffatome jeweils Anlaß zu einem Dublett. Das endständige Methylenkohlenstoffatom wird bei $\delta = 25.1$ mit einer ²J_{P,C}-Phosphorkopplung von $J = 7.7$ Hz und das CH-Kohlenstoffatom bei $\delta = 29.5$ (²J_{P,C} = 1.1 Hz) beobachtet. Das Carbonylkohlenstoffatom wird als Singulett bei $\delta = 180.3$ gefunden. Ein breites Singulett bei $\delta = 93.5$ im ³¹P-NMR-Spektrum belegt die Komplexierung des Phosphanylethyl-Seitenarms.

Durch Lösen weniger Milligramm von **44** in einer Pentan/Diethylether-Mischung (1:3) unter Einwirkung von Ultraschall und nachfolgender Kristallisation bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich während zwei Wochen Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

$\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P\text{-ethyl)cyclopentadienyl}\}\text{-}(\eta^2\text{-methylpropenoat})\text{-cobalt(I)}$ (**44**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit 2 Molekülen pro Elementarzelle.

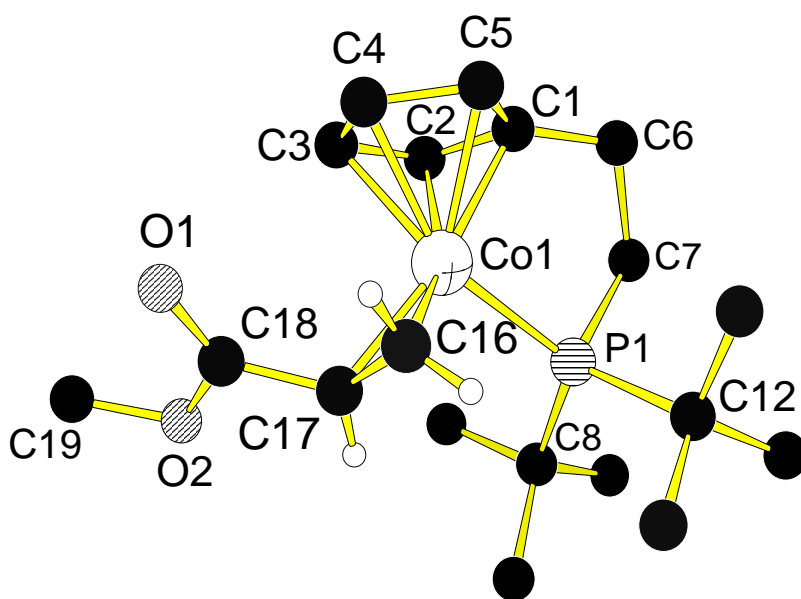


Abb.3: Struktur von **44** im Kristall.

Tab.4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **44** im Kristall:

Bindungslängen in \AA					
Co - C16	1.965(3)	Co - C2	2.063(8)	Co - P	2.217(2)
Co - C17	2.000(4)	Co - C3	2.098(1)	C16 - H28	0.873(8)
C16 - C17	1.392(5)	Co - C4	2.062(6)	C16 - H27	0.915(1)
C17 - C18	1.446(1)	Co - C5	2.099(5)	C17 - H29	0.825(8)
C18 - O1	1.199(9)	Co - C1	2.032(8)		
C18 - O2	1.361(9)	C19 - O2	1.431(4)		

Tabelle 5: Ausgewählte Winkel [°] von **44** im Kristall.

Winkel in°			
Co - C16 - C17	70.8(1)	C16 - C17 - C18	120.5(7)
Co - C17 - C16	68.1(1)	C17 - C18 - O1	128.3(4)
C16 - Co - C17	41.1(1)	C17 - C18 - O2	111.0(5)
C16 - Co - P	103.7(9)	C17 - Co - P	102.3(2)
O2 - C18 - O1	120.5(9)		

Tabelle 6: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **44** im Kristall.

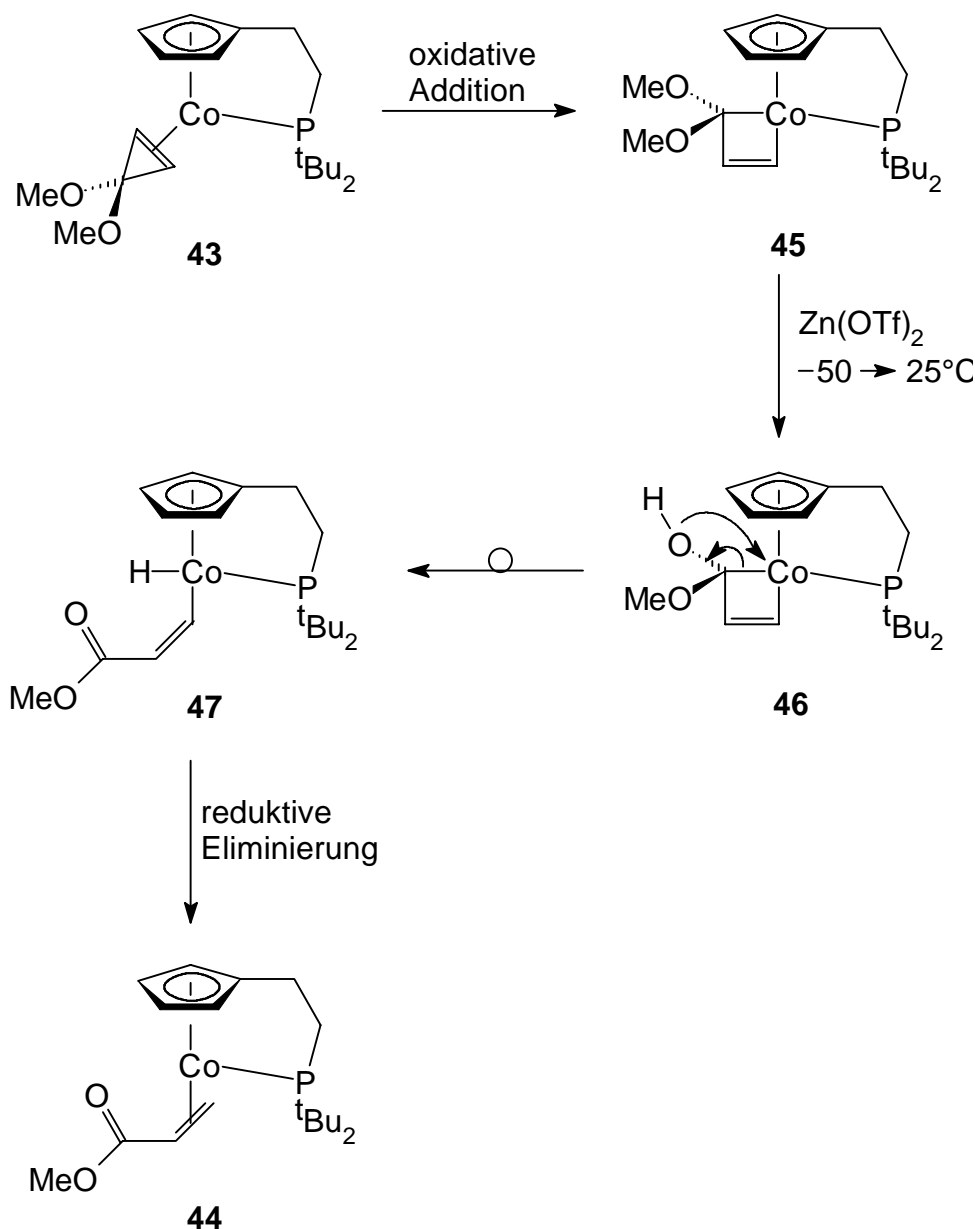
Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	40.1(8)	C16 - C17 - C18 - O2	173.0(6)
C16 - C17 - C18 - O1	8.4(5)	C17 - C18 - O2 - C19	178.7(3)
O1 - C18 - O2 - C19	0.1(1)		

Die ermittelte Struktur bestätigt die aufgrund der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Konstitution von **44**. Der Acrylsäuremethylester ist mit der C-C-Doppelbindung an das Metallfragment komplexiert. Die Längen der beiden Cobalt-Kohlenstoffbindungen differieren ein wenig. So wird zum endständigen Kohlenstoffatom C16 ein Abstand von 1.965(3) Å gefunden, während zum α -Kohlenstoff C17 der Abstand 2.000(4) Å beträgt. Für die komplexierte C-C-Doppelbindung C16-C17 wird ein Abstand von 1.392(5) Å gefunden, ein Wert der sehr gut mit der Bindungslänge von 1.396(4) Å im Ethen-Komplex **28** übereinstimmt. Dafür ist der Co-P-Abstand mit 2.217(2) Å gegenüber **28** (2.200(8) Å) etwas aufgeweitet.^[49] Der Bindungswinkel zwischen dem Phosphoratom, dem Cobaltatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen beträgt bei **44** etwa 103° und liegt sehr dicht an den 103.5° in **28**.

Der gesamte Ligand weist eine all-*cis*-Konformation mit einem Torsionswinkel C16-C17-C18-O1 von 8.4(5)° auf. Die Atome O1, C18, O2 und C19 liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit alle in einer Ebene. Auch ist die Verdrillung von C17-C18-O2-C19 mit

1.3° nur sehr gering. Der Ligand ist waagrecht orientiert im Vergleich zu einem kationischen Molybdän-Acrylatkomplex.^[65]

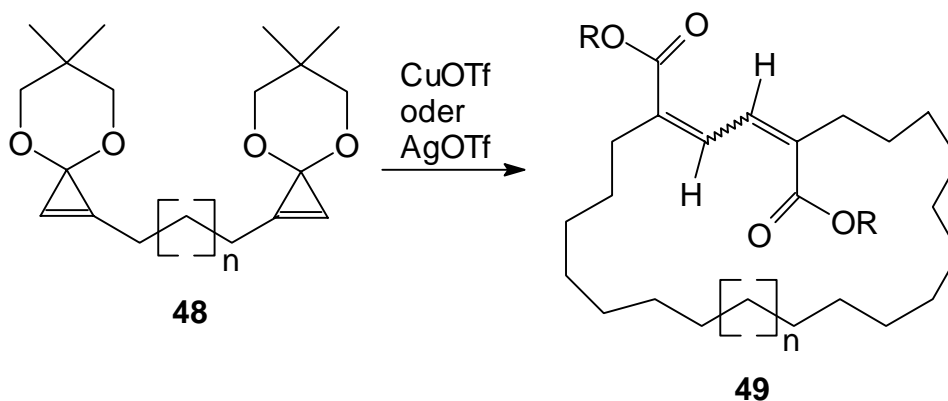
Die Bildung von **44** aus **43** läßt sich über folgenden Mechanismus erklären:



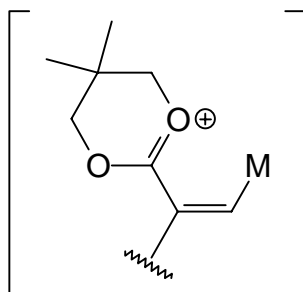
Zur Bildung von **44** muß zunächst unter oxidativer Addition eine Insertion des Cp#Co-Fragments (2-Di[*tert*-butylphosphanyl]ethylcyclopentadienylcobalt) in eine der gespannten Einfachbindungen unter Ausbildung des Metallacyclobuten-Komplexes **45** erfolgen. Ein ähnlicher mechanistischer Schritt wird für die Bildung des Isopren-Komplexes **23** diskutiert^[66] und spielt auch eine wichtige Rolle bei der Generierung des Vinylcarben-

Komplexes **25**. Im nächsten Schritt findet eine partielle Hydrolyse durch die Lewis-Säure Zinktriflat statt, aus dem das Halbacetal **46** resultiert. Es ist davon auszugehen, daß das hierfür notwendige Wasserstoffatom aus dem Zinktriflat stammt. Eine sich anschließende Hydridwanderung in Kombination mit einer Ringöffnung ergibt das Vinylhydrid **47**. Eine abschließende reduktive Eliminierung führt zum Methylacrylat-Komplex **44**.

Eine ähnliche Reaktionsweise wurde vor kurzem von NAKAMURA et al. aufgezeigt. Sie öffneten durch Metalltriflate wie CuOTf oder AgOTf polymethylenverbrückte Cyclopropenonacetale **48** und erhalten auf diese Weise verschiedene Macrocarbocyclen **49**. Als Intermediat wird eine Vinylmetall-Spezies **50** diskutiert.^[67]



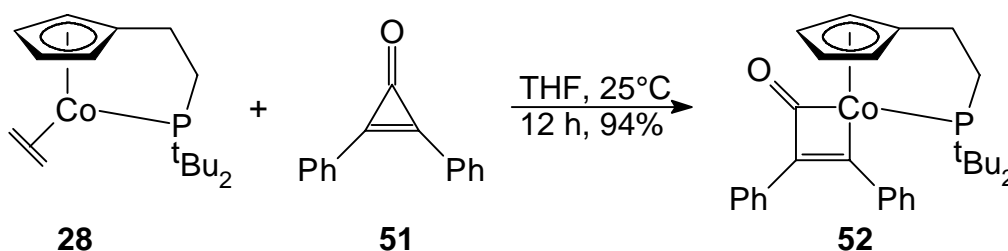
$n = 3 - 12$



50

2.4.4 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ -
[3,4-diphenyl(cobaltacyclobut-3-en-2-on)cobalt(I) (**52**)

Die bekannten Reaktionen, die mit Cyclopropen-Derivaten eintreten (Komplexierung und Umlagerung), wurden durch die Reaktion von Diphenylcyclopropenon (**51**)^[68] mit dem Ethen-Komplex **28** bestätigt. FOERSTNER führte diese Reaktion erstmalig durch und konnte den Cobaltacyclobutenon-Komplex **52** in sehr guter Ausbeute isolieren.^[38, 69]



Durch Lösen weniger Milligramm von **52** in Pentan und Kristallisation bei -28°C lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}[3,4\text{-diphenyl(cobaltacyclobut-3-en-2-on)cobalt(I)}$ (**52**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/c mit einem Molekül pro Elementarzelle. **52** stellt den ersten strukturell untersuchten Cobaltacyclobutenon-Komplex dar.

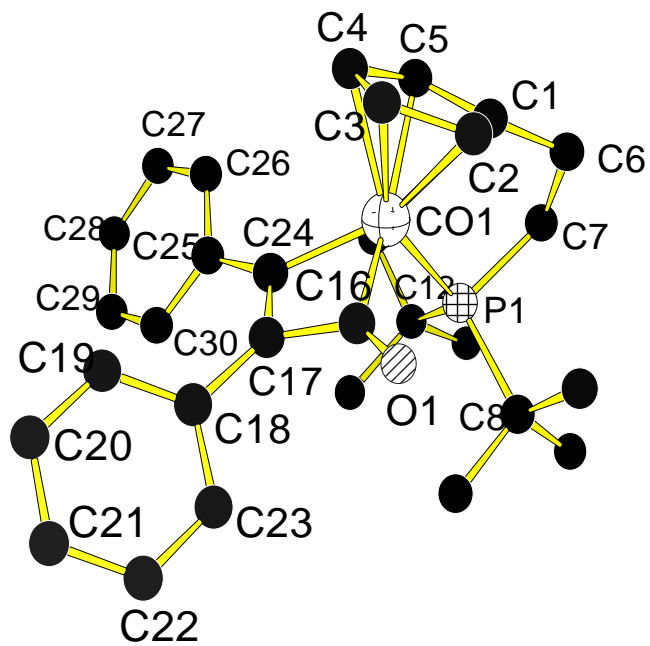


Abb. 4: Struktur von **52** im Kristall.

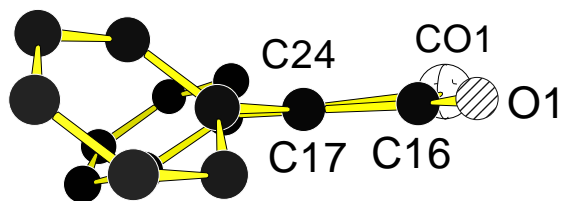


Abb. 5: Ligandensystem von **52**, Blick entlang der Achse C17-C24. (Cyclopentadienylphosphanyl)ethyl-Fragment aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **52** im Kristall

Bindungslängen in Å					
Co - C1	2.112(1)	Co - C5	2.152(8)	C16 - C17	1.458(8)
Co - C2	2.089(1)	Co - P	2.246(5)	C17 - C24	1.363(5)
Co - C3	2.088(6)	Co - C16	1.936(2)	C17 - C18	1.489(8)
Co - C4	2.123(1)	Co - C24	1.965(5)	C16 - O	1.214(5)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **52** im Kristall:

Winkel in °			
Co - C16 - C17	95.2(6)	C18 - C17 - C16	124.7(5)
Co - C16 - O	133.3(8)	C25 - C24 - Co	134.2(2)
O - C16 - C17	131.0(3)	Co - C16 - C17	95.2(6)
C16 - C17 - C24	100.0(3)	C24 - Co - P	102.9(7)
C16 - C17 - C18	124.7(5)	C16 - Co - P	100.8(2)
Co - C24 - C17	97.2(1)	C24 - Co - C16	67.3(4)

Tabelle 9: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **52** im Kristall.

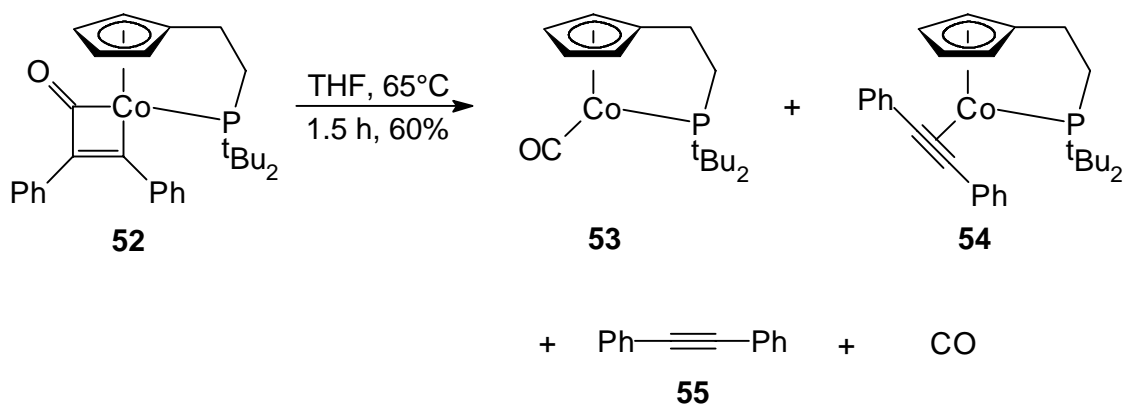
Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	36.8(6)	C18 - C17 - C24 - C25	9.0(1)
Co - C24 - C17 - C16	3.5(6)	C24 - C17 - C16 - O	177.5(6)

Abbildung 4 zeigt die Struktur von **52** im Kristall und belegt das Vorliegen eines Metallacyclobutenon-Komplexes. **52** stellt somit den zweiten strukturell charakterisierten Komplex dieser Art dar. Zum Vergleich der Struktur von **52** bietet sich der von BADDLEY et al. vorgestellte Platinacyclobutenon-Komplex $[(C_6H_5)_3P]_2Pt[OC_3(C_6H_5)_2]$ an, der den einzig anderen röntgenstrukturanalytisch untersuchten Metallacyclobutenon-Komplex darstellt.^[70]

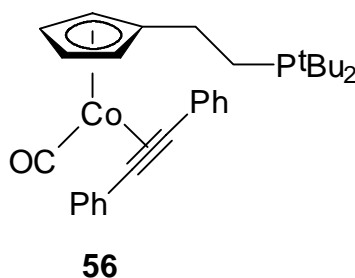
Das Cobaltacyclobutenon-System wird von Co-C16-C17-C24 aufgespannt und ist um $3.5(6)^\circ$ verdrillt, im Platinacyclobutenon beträgt der Torsionswinkel 11° . Die Längen der beiden Co-Kohlenstoffbindungen variieren, für Co-C16 werden $1.936(2) \text{ \AA}$ und für Co-C24 $1.965(5) \text{ \AA}$ ermittelt. Für die C-C-Doppelbindung C17-C24 wird ein Wert von $1.363(5) \text{ \AA}$ gemessen [Pt-Komplex: 1.31 \AA]. In der Carbonylfunktion C16-O wird ein Abstand von $1.214(5) \text{ \AA}$ [Pt-Komplex: 1.21 \AA], die Einfachbindung C16-C17 mit $1.458(8) \text{ \AA}$ [Pt-Komplex: 1.45 \AA] bestimmt. Eine starke Rückbindung des Cobaltatoms in das Cyclobutenonsystem wird in der Aufweitung des Co-P-Abstandes mit $2.246(5) \text{ \AA}$ deutlich. In **28** beträgt dieser zum Vergleich nur 2.000 \AA .^[49] Die Innenwinkel von **52** stimmen gut mit denen im Platinacyclobutenon-Komplex überein. So beträgt der Winkel Co-C16-C17 $95.2(6)^\circ$ [Pt-Komplex: 97°], C16-C17-C24 $100.0(3)^\circ$ [Pt-Komplex: 100°] und C17-C24-Co $97.2(0)^\circ$ [Pt-Komplex: 101°]. Die Innenwinkelsumme addiert sich zu 359.7° . Der Blick entlang der Achse C17-C24, wie ihn Abbildung 5 zeigt, verdeutlicht die „propellerartige“ Stellung der beiden Phenylgruppen, die um $9.0(1)^\circ$ voneinander gedreht sind.

In der DTA/TG-Messung des Komplexes **52** wurde eine Reaktion mit einem Massenverlust von weniger als 1% oberhalb von 116°C beobachtet. FOERSTNER stellte fest, daß es sich dabei um eine Cycloreversion unter Bildung eines Gemisches aus dem bekanntem Carbonyl-Komplex **53** und dem Diphenylethin-Komplex **54** handelt.

Wird eine Thermolyse von **52** in THF bei 65°C durchgeführt, so werden in **53** und **54** und wenig Diphenylethin (**55**) erhalten.



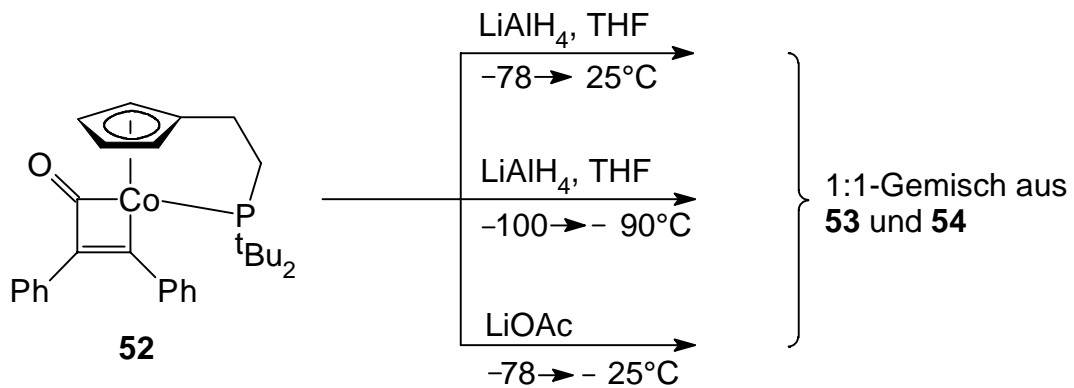
Die Bildung des Diphenylethin-Komplexes **54** ist bemerkenswert, da aus der Arbeit von KETTENBACH bekannt ist, daß der Carbonyl-Komplex **53** keine thermischen Ligandenaustauschreaktion mit Diphenylethin (**55**) eingeht. Die Bildung von **54** muß also ein direktes Resultat der Cycloreversion sein. Als ein mögliches Intermediat ist der Komplex **56** zu diskutieren, eine Spezies mit einem dekomplexierten Seitenarm. **56** könnte als ein direktes Produkt der Cycloreversion entstehen. Die Rekomplexierung des Seitenarms könnte entweder zum Verlust von Kohlenmonoxid oder Diphenylethin (**55**) führen, abhängig vom Grad der Bindungsrotation um die zentrische Cyclopentadienyl-Cobalt-Bindung. Als Resultat der Drehung würde das Phosphoratom in verschiedenen Positionen zum Metall stehen. Somit wäre ein intramolekularer Ligandenaustausch am zentralen Cobaltatom ausgeschlossen.



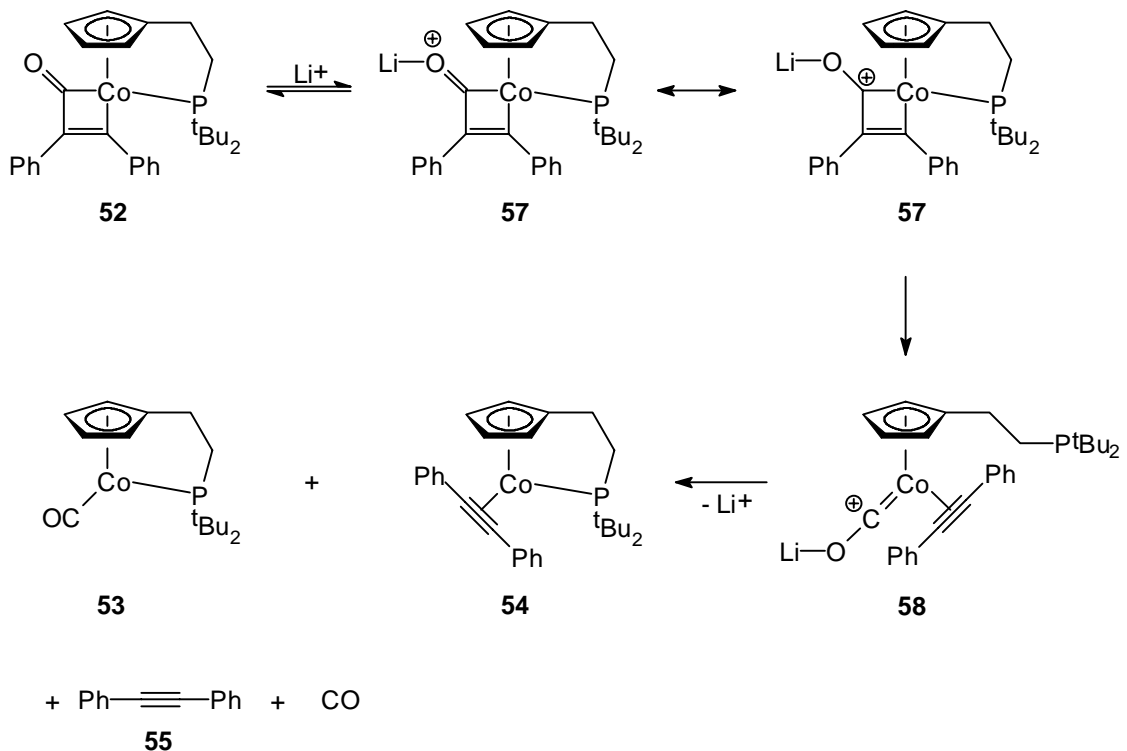
Um das chemische Verhalten des Metallacyclobutenon-Komplexes **52** zu untersuchen, wurde **52** mit Lithiumtetrahydridoaluminat in THF bei -78°C zur Reaktion gebracht. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde mit Ethanol gequencht. Überraschenderweise konnte nicht die Reduktion der Carbonylgruppe festgestellt werden, sondern es wurde nach Aufarbeitung ein 1:1-Gemisch aus **53** und **54** erhalten. Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde in einem weiteren Versuch **52** mit LiAlH_4 im Temperaturintervall von -100 bis -90°C umgesetzt. Wiederum erhielt man das Gemisch aus **53** und **54** in einer Ausbeute von 34%.

Diese Resultate werfen die Frage auf, ob das Lithium-Kation statt des Tetrahydridoaluminat-Anions reagiert und somit LiAlH_4 als Lewis-Säure fungiert.

Zur Überprüfung dieser These wurde **52** mit festem Lithiumacetat bei -78°C zur Reaktion gebracht und nach drei Stunden bei -25°C mit Ethanol gequencht. Erneut konnten nur **53** und **54** in einer Ausbeute von 42% als einzige Produkte isoliert werden.

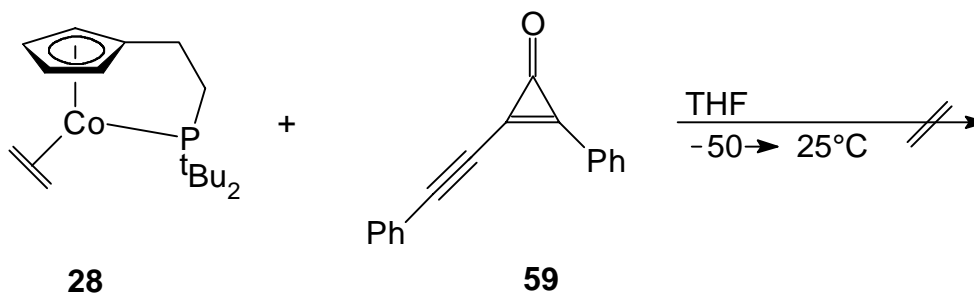


Ein Mechanismus, der dieses Ergebnis erklärt, geht von einem Lithiumkation als Lewis-Säure aus. Dieses greift zunächst das Carbonylsauerstoffatom an und generiert so **57**. Hier ist das Carbonylatom sterisch abgeschirmt, so daß die Cycloreversion schneller stattfindet als der Angriff des Tetrahydridoaluminat-Anions, der zur Reduktion der Carbonylfunktion führen würde. Über das Intermediats **58** werden die Produkte freigesetzt.



Durch die Umsetzung mit weiteren Cyclopropenon-Derivaten sollten sich Metallacyclobutenon-Komplexe analog **52** synthetisieren lassen. Dazu wurde der Ethen-

Komplex **28** mit dem gut zugänglichen 1-Phenyl-2-phenylethynyl-cyclopropenon (**59**) umgesetzt. **59** kann nach DEHMLOW durch Dichlorcarbenoid-Insertion an 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin und anschließender Hydrolyse erhalten werden.^[71]

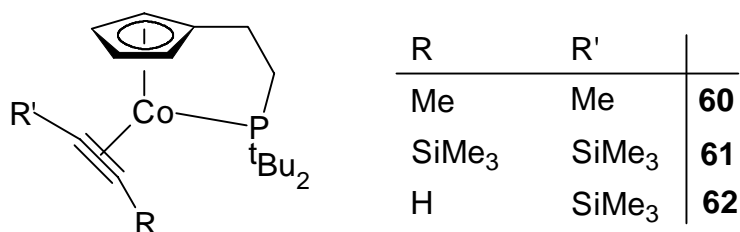


Entgegen aller Erwartungen und Erfahrungen konnte in dieser Reaktion weder ein Metallacyclobutenon- noch ein Alkin-Komplex nachgewiesen werden. Sowohl **28** als auch **59** wurden nahezu quantitativ zurückerhalten.

Analog den Insertionsreaktionen nach LIEBESKIND^[72] und STANG et al.^[73] wurde auch **28** mit gespannten benzannellierten Mono- und Diketonen mit Erfolg umgesetzt. Die Ergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt.^[74]

2.5 Bekannte Alkin-Komplexe

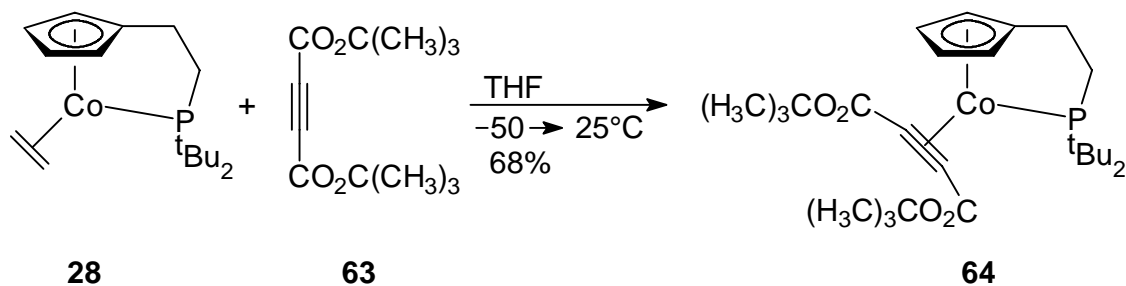
Schon KETTENBACH konnte früh zeigen, daß sich das {[2-Di-*tert*-butylphosphanyl)-*P*-ethyl]- η^5 -cyclopentadienyl}cobalt(I)-Fragment sehr gut für die Komplexierung von Alkinen eignet.^[28b] FOERSTNER erweiterte diese Chemie und konnte eine Reihe von substituierten Alkinen komplexieren, wie die Verbindungen **60** - **62** belegen.^[25]



Die IR-Spektroskopie hat sich zur Identifizierung dieser Art von Verbindungen als ein Mittel der Wahl herausgestellt, da alle Alkin-Komplexe eine signifikante Bande im Bereich zwischen 1800 bis 1900 cm^{-1} erzeugen. Somit kann innerhalb kürzester Zeit eine qualitative Aussage über eine Komplexierung getroffen werden.^[38]

2.5.1 Darstellung neuer Komplexe, disubstituierter Alkine

Die meisten der bekannten Alkin-Komplexe sind über die reduktive Route ausgehend vom Chloro-Komplex **27** und Natrium-Amalgam dargestellt worden.^[25, 50] Um auch Alkine zu komplexieren, deren Substituenten mit Na/Hg Nebenreaktionen eingehen würden, wurde der Ethen-Komplex **28** als Edukt gewählt. Als Alkin Komponente wurde der Di-*tert*-butylbutindioat benutzt.



Die Reaktion ist nach 8 h beendet und man erhält den bisher nicht literaturbekannten Komplex **64** nach säulenchromatographischer Reinigung als braunroten kristallinen Feststoff. Aus einer MTBE/Petrolether-Mischung (3:1) kristallisiert **64** in bis zu 5 mm langen Nadeln. Die im IR-Spektrum (KBr) bei $\tilde{\nu} = 1820 \text{ cm}^{-1}$ auftretende scharfe Bande belegt eindeutig die Komplexierung des Alkins (s. **2.5**). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) weist die *tert*-Butylgruppen des Phosphanseitenarms als ein Dublett bei $\delta = 1.12$ aus, die *tert*-Butylgruppen des Esters geben Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 1.53$, während die Cp-Protonen ein AA'BB'-System bei $\delta = 4.47$ und 5.19 widerspiegeln und somit das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes bestätigen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum geben sich die komplexierten olefinischen Kohlenstoffatome als Dublett bei $\delta = 99.4$ ($^2J_{\text{P,C}} = 12.1 \text{ Hz}$) zu erkennen. Das Singulett bei $\delta = 96.6$ im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) belegt die Komplexierung der Seitenkette.

2.5.2 Versuche zur Derivatisierung von **64**

WAKATSUKI et al. stellten 1986 Cobaltacyclopentene vor, die durch Umsetzung eines Cobalt- η^2 -Alkin-Komplexes mit Alkyl- und Arylisonitrilen synthetisiert wurden.^[75] Um zu testen, inwieweit **64** auch in der Lage ist, solche Additionen einzugehen, wurden mehrere Reaktionen mit verschiedenen Isonitrilen (*tert*-Butyl- und Benzylisonitril) unter Variation der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Doch in keinem Fall konnte ein neues Produkt isoliert werden.

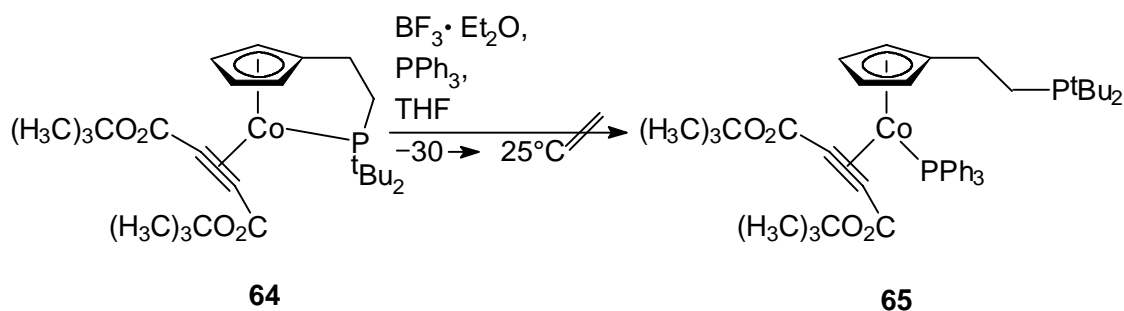
O'CONNOR et al. zeigten 1993, daß durch die Umsetzung von α -Diazocarbonylverbindungen mit Alkinsubstraten die Bildung von stabilen Cobaltacyclobuten-Komplexen möglich ist. Die Reaktion verläuft nach einem dissoziativen

Mechanismus, in dem zuerst der neutrale Phosphanligand abgespalten wird, dann eine Cycloaddition mit der Diazoverbindung zum Intermediat erfolgt und diese Spezies sich durch erneute Komplexierung des Phosphans stabilisiert.^[76]

Mit **64** wurde in entsprechender Weise eine Cycloaddition versucht, doch konnte keine Bildung eines Cobaltacyclobuten-Komplexes beobachtet werden. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 100°C durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel führte nicht zum angestrebten Komplex. In beiden Fällen konnte ausschließlich Edukt zurückgewonnen werden. Zu einem identischen Ergebnis führte der Versuch einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zur Synthese von Triazol-Derivaten. Dazu wurde **64** mit Trimethylsilylazid in Toluol über einen Zeitraum von 6 h unter Rückfluß erhitzt.

Die starke Abschirmung der Dreifachbindung durch die beiden *tert*-Butylgruppen des Esters könnte eine Erklärung für die stark herabgesetzte Reaktivität von **64** sein.

Um die Möglichkeit einer selektiven Dekomplexierung des Phosphanarmes zu überprüfen, wurde **64** mit der Lewis-Säure Bortrifluorid zur Reaktion gebracht. Die generierte freie Koordinationsstelle am Cobaltatom sollte durch den neutralen σ -Donor Triphenylphosphin eingenommen werden.

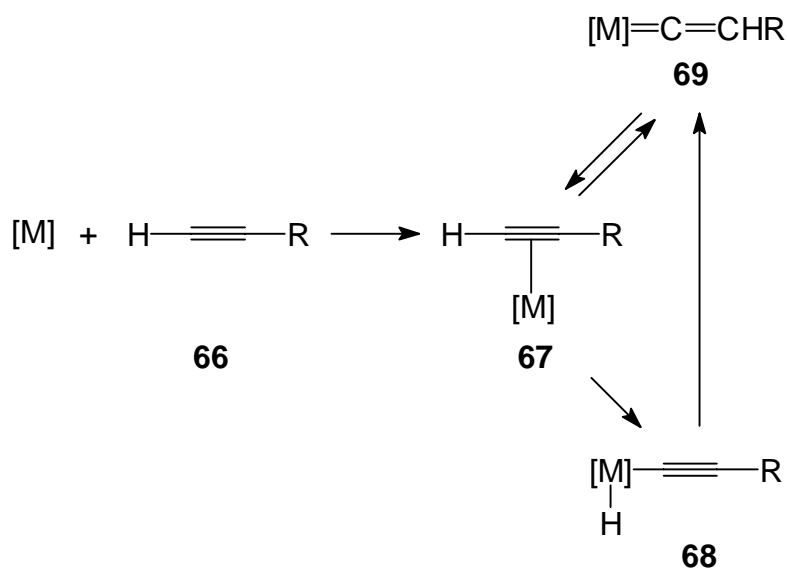


Trotz vielfältiger Variation von Stöchiometrie, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer konnte bei keiner Reaktion ein Hinweis auf den angestrebten Komplex **65** erhalten werden. Es wurde neben geringen Mengen an Zersetzungsprodukten nur Edukt isoliert.

In Anlehnung an die 1999 von BUNZ et al.^[77] publizierte Synthese des (Tetravinylcyclobutadien)cyclopentadienylcobalt durch eine Dimersierung 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-hexin-2,5-diol mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, wurde **28** mit Bis(trimethylsilyloxy)-2-butin in Decan unter

Rückfluß erhitzt. Doch schon vor Erreichen der Siedetemperatur von 174°C fand eine völlige Zersetzung des Metallkomplexes statt. Somit konnte gezeigt werden, daß der Komplex **28** sich in der Reaktivität deutlich von dem häufig benutzten Cyclopentadienyldicarbonylcobalt unterscheidet und nicht zu einer katalysierten [2+2]-Cycloaddition geeignet ist.

Die Stabilisierung von organischen Vinyliden-Spezies durch Koordination an Metallzentren ist ein gut untersuchtes Feld der metallorganischen Chemie.^[78] Eine direkte Route zur Synthese von Vinylidenmetall-Komplexen geht von Aktivierung eines terminalen Alkins **66** durch eine Übergangsmetall [M] aus. Nach Bildung eines η^2 -Alkin-Komplexes **67** lagert dieser in den Metall-Vinylidenkomplex **69** um. Zwei unterschiedliche Routen sind hierfür denkbar. Zum einen kann **69** durch eine 1,2-Wasserstoffwanderung über die C-C-Dreifachbindung entstehen oder zum anderen durch eine oxidative Addition der C-H-Bindung an das Metallzentrum unter Bildung von **68** und nachfolgendem 1,3-Hydrid-Shift auf den Alkenyl-Liganden.

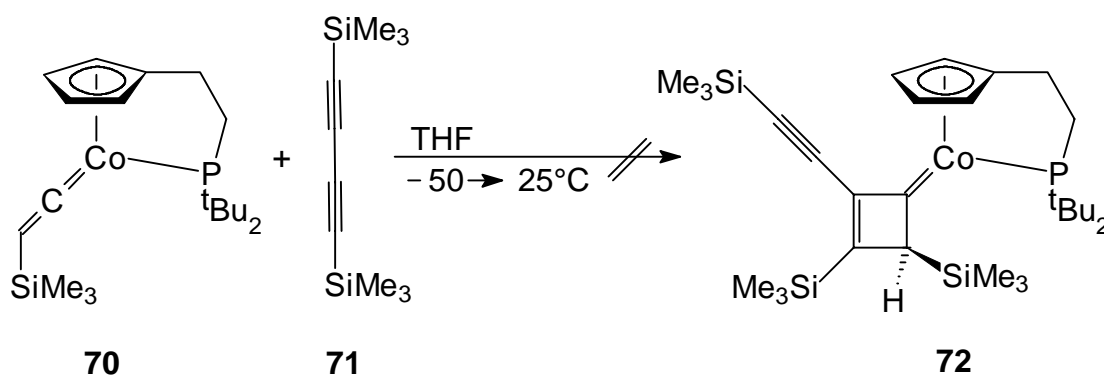


Übergangsmetall-Vinylidenkomplexe werden als Katalysatoren in der [2+2]-Cycloaddition,^[79] zur Dimerisierung von terminalen Alkinen^[80] und zur Cycloaromatisierung von konjugierten Endiinen^[81] eingesetzt.

Auch vom (Cyclopentadienylphosphanyl)ethylcobalt-Fragment sind Vinyliden-Komplexe bekannt. Schon Anfang der neunziger Jahre konnte KETTENBACH die Umlagerung des komplexierten Ethins zum Vinyliden-Komplex **15** finden.^[49] Fünf Jahre später zeigte FOERSTNER, daß silyl- sowie stannylsubstituierte Alkinkomplexe sowohl thermisch als auch unter erhöhtem Druck zu einer solchen Umlagerung fähig sind.^[38]

Nachdem die präparativen Voraussetzungen vorhanden waren, um Cobalt-Vinyliden-Komplexe zu synthetisieren, wurde ihre Folgechemie untersucht. Unter anderem wurden Umsetzungen mit Nucleophilen wie Schwefel oder stickstoffhaltigen Verbindungen durchgeführt, doch konnten keine eindeutigen Produkte isoliert werden.^[38]

FISCHER et al. konnten mit symmetrischen Chrom-Vinyliden-Verbindungen und Diinen die Substanzklasse der Metall-Cyclobutenylidene erschließen.^[82] Durch die Elektronenarmut der Chromverbindungen stellen diese gute Dienophile dar, und Cycloadditionen erfolgen leicht. Mit dem bekannten und gut zugänglichen Vinyliden-Komplex **70** sollte die Möglichkeit der Cycloaddition überprüft werden.^[38] Dazu wurde er mit 1,4-Bistrimethylsilyl-1,3-butadiin (**71**) in THF zur Reaktion gebracht.

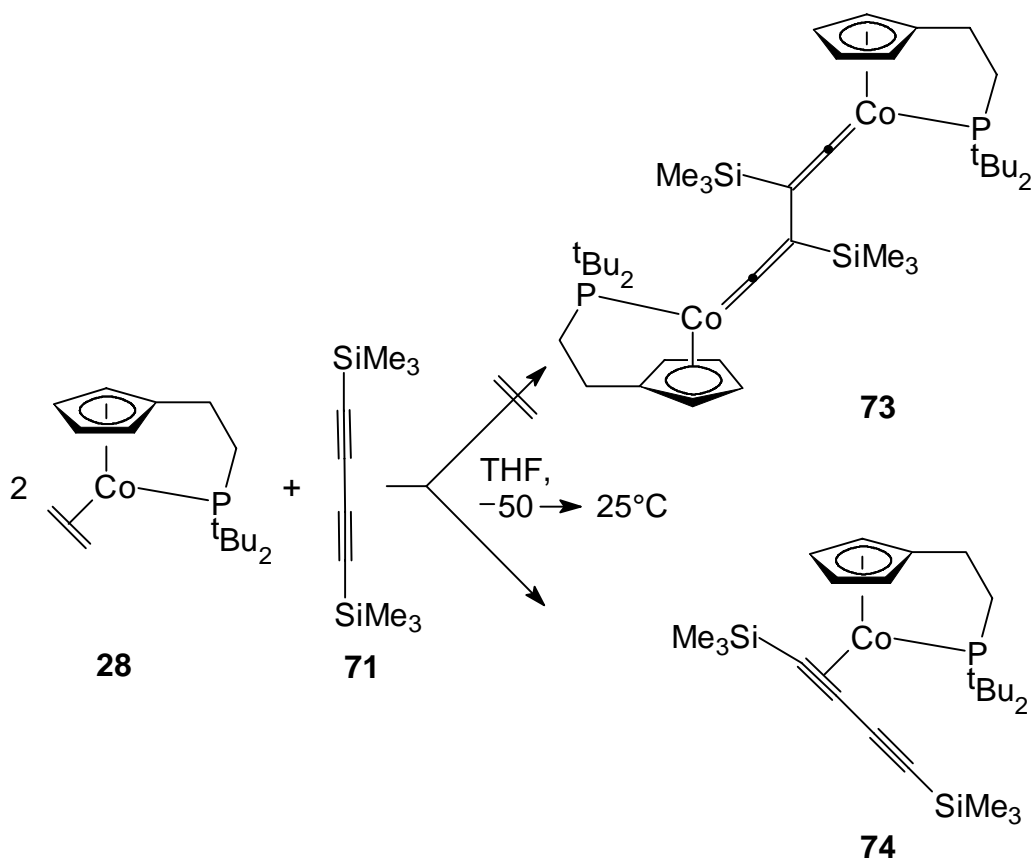


Nach Aufarbeitung konnte weder im IR-Spektrum die charakteristische Alkin-Schwingung, noch im ¹H-NMR-Spektrum die unterschiedlichen Silylgruppen identifiziert werden. Einzig **70** wurde in 85% Ausbeute zurückgewonnen.

Es ist daher davon auszugehen, daß der Cobalt-Komplex **70** zu elektronenreich ist, um solche Cycloadditionen realisieren zu können.

Weiterhin wurde versucht, bimetallische Komplexe durch zweifache Koordination des (Cyclopentadienylphosphanyl)ethyl-Fragmentes zu erzeugen. WERNER et al. konnten zeigen, daß durch Komplexierung von Diinen mit anschließender Umlagerung Alkinylvinylidenrhodium-Komplexe erzeugt werden, die dann photochemisch zu bimetallischen Komplexe reagieren.^[83]

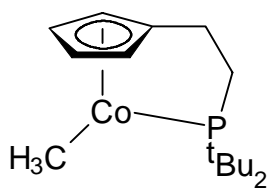
Da bekannt war, daß **27** im Überschuß eingesetzt mit dem Diin **70** zu einem bimetallischen Komplex reagiert, sollte nun diese Strategie unter Verwendung von **28** als Edukt nachvollzogen werden.^[38] Die Reaktion wurde in THF durchgeführt und nach 24 h aufgearbeitet.



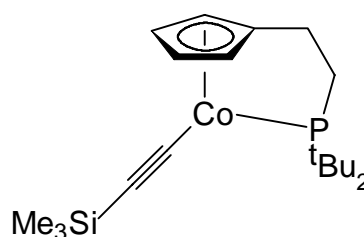
Als einziges Produkt konnte in einer Ausbeute von 50% lediglich der ebenfalls bekannte Komplex **74** identifiziert werden.^[38] Es ist erstaunlich, daß hier nur eine der beiden Doppelbindungen komplexiert wurde. Bei **71** handelt es sich um ein terminales Alkin, welche bei Komplexierung an das Cp#Co-Fragment normalerweise schnell in einen

Vinyliden-Komplex umlagern. Eine solche Reaktion wird bei **74** aber nicht beobachtet, was für eine kinetische Stabilität des Systems spricht. Ebenso findet bei Komplexierung der Dreifachbindung eine Änderung der Hybridisierung der komplexierten *sp*-Kohlenstoffatome statt (Zunahme des *p*-Charakters mit daraus resultierender Abwinkelung der SiMe₃-Gruppe), so daß auch elektronische Gründe hier eine Rolle spielen dürften.

Intensive Überlegungen führten zu der Frage, ob vielleicht **27** durch Umsetzung mit lithiierten Alkinen zu neuen Cobalt(II)-Alkinyilverbindungen umgesetzt werden könnte. Eine Triebkraft dieser Reaktionen wäre die Bildung des stabilen Salzes LiCl. Doch erste Versuche hierzu verliefen nur unbefriedigend. ASHKENAZI beschreibt zwar die Bildung von Co(II)-Komplexen wie **75** oder **76**, konnte sie aber bisher lediglich massenspektrometrisch nachweisen.^[84]



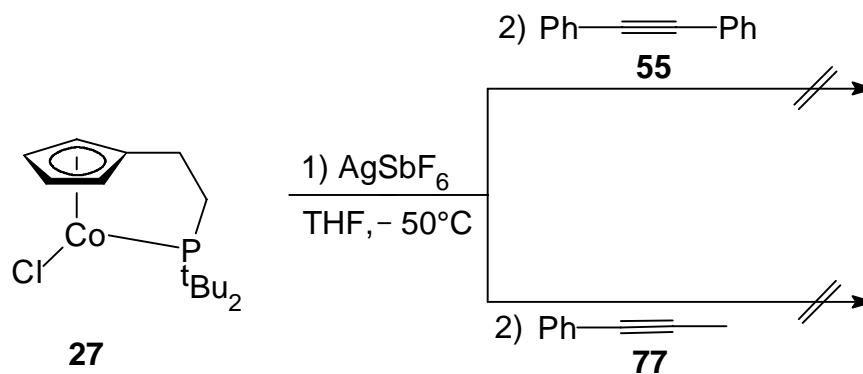
75



76

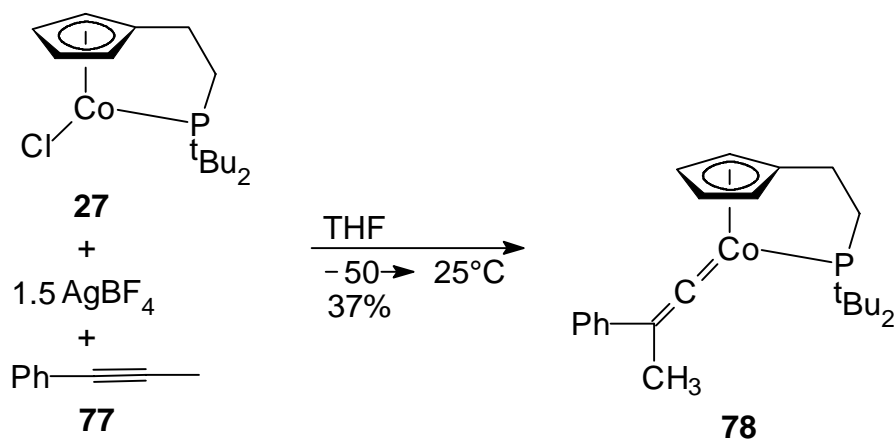
Der Einsatz von Silbersalzen versprach hier eher Erfolg. Der Chloro-Komplex **27** wurde zunächst mit Silberhexafluoroantimonat umgesetzt. Die gebildete kationische Spezies sollte danach mit einem Alkin abreagieren. Als Alkine wurden Diphenylethin (**55**) und 3-Phenyl-2-propin (**77**) benutzt.

27 wurde in THF gelöst und nach Abkühlen der violetten Reaktionslösung auf -50°C mit AgSbF₆ zur Reaktion gebracht. Nach einer halben Stunde bei dieser Temperatur gab man das Alkin hinzu.



In beiden Fällen wurde jedoch nur **27** in Ausbeuten zwischen 65-73% zurückgewonnen.

Wird anstelle des Antimonatsalzes Silbertetrafluoroborat in leichtem Überschuß eingesetzt, so konnte im Falle des 3-Phenyl-2-propin (**77**) ein Produkt isoliert werden.



Die vorliegenden spektroskopischen Daten geben Hinweise auf die Bildung von **78**. Das Massenspektrum weist den M^+ -Peak von **78** bei $m/z = 412$ auf. Das Fragmentierungsmuster ist skizziert durch den gleichzeitigen Verlust von Phenyl- und Methylgruppe mit nachfolgender Abspaltung eines C_2 -Körpers. Im IR-Spektrum (ATR) wird weder eine Bande für eine C-C-Dreifachbindung noch für ein komplexiertes Alkin gefunden. Dafür wird eine Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1624 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, die im Bereich für Vinylidenschwingungen liegt.^[38] Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) spiegelt einen unsymmetrischen Cobalt-Komplex wieder, da die vier Cyclopentadienylprotonen jeweils ein Multipllett im Bereich von $\delta = 5.28$ bis 6.71 ergeben. Sie sind damit im Vergleich zu bekannten Vinylidenkomplexen stark ins Tieffeld verschoben.^[38] Die beiden *tert*-Butylgruppen des Phosphanseitenarmes geben Anlaß zu einem extrem verbreiterten Dublett

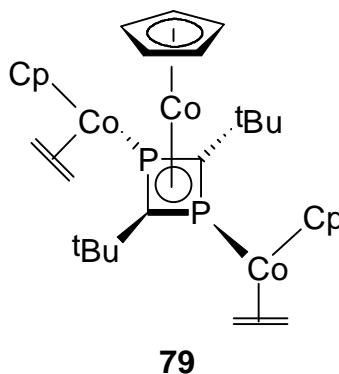
bei $\delta = 1.33$ mit einer P,H-Kopplung von ca. 15 Hz. Das aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) zeigt deutlich die Signale für die Cp-Kohlenstoffatome, das Seitenarmsystem und den Phenylring, doch leider konnten die Signale für die α - und β -Vinylidenkohlenstoffatome nicht detektiert werden. Das Phosphoratom der Seitenkette tritt als breites Singulett bei $\delta = 69.0$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) in Resonanz. Obwohl **78** als ein unsymmetrischer Komplex zwei unterschiedliche *tert*-Butylgruppen aufweisen müßte, wird im Protonenspektrum nur ein Signal gefunden. Möglicherweise rotieren sowohl die Phenyl- als auch die Methylgruppe um C α -C β -Bindung und somit wird durch Koaleszens nur ein Signal für die *tert*-Butylgruppen beobachtet. Für eine Rotation spricht auch das um $\delta = 25$ ins Hochfeld verschobene Phosphorsignal. Ebenso spricht für die Bildung von **78** dessen rotbraune Farbe, da Alkin-Komplexe fast immer als grüne Öle anfallen. Erst bei thermischer Induzierung der Umlagerung zum Vinyliden-Komplex tritt die rotbraune Farbe auf.^[38] Ein unsymmetrisch substituierter Komplex mit Methyl- und Alkynylsubstituent am Cobalt ist unwahrscheinlich, da im IR-Spektrum keine acetylidische Schwingung im Bereich 2150 bis 2100 cm^{-1} detektiert wird.

Das Ergebnis der Reaktion wirft mehre Fragen auf. Zum einen wird das Cobalt von der Oxidationsstufe +II auf +I reduziert, da mit **78** NMR-spektroskopische Untersuchungen möglich waren. Über welchen Mechanismus diese Reduktion stattfindet und welches andere Agenz dafür oxidiert wurde, kann nicht eindeutig geklärt werden. Zum anderen kann ein höhermolekulares Produkt nicht ausgeschlossen werden, auch wenn im Massenspektrum nur der M^+ -Peak mit $m/z = 412$ detektiert wird. Ebenso ist der Verlauf der Umlagerung eines komplexierten Alkins unter dem Einfluß einer Lewis-Säure nicht bekannt. Während der Reaktion wurde keine Grünfärbung der Reaktionslösung (dies würde für die Bildung eines η^2 -Alkin-Komplexes sprechen) beobachtet.

2.6 Neue Diphosphet-Komplexe durch Umsetzung mit Chromcarbonyl-Komplexen

Die Stabilität des *tert*-Butylphosphaethins bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum und seine einfache Synthese in größeren Mengen ließen die Chemie dieser

Verbindung zum Gegenstand intensiver Forschung werden.^[85] Neben den Cycloadditionen standen vor allem die Komplexierung an Übergangsmetalle im Vordergrund des Interesses. So konnten NIXON et al. schon Ende der achtziger Jahre durch eine Dimerisierung des *tert*-Butylphosphaethins mit $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ den ersten Diphoshet-Komplex **79** synthetisieren und auch strukturell untersuchen.^[86]

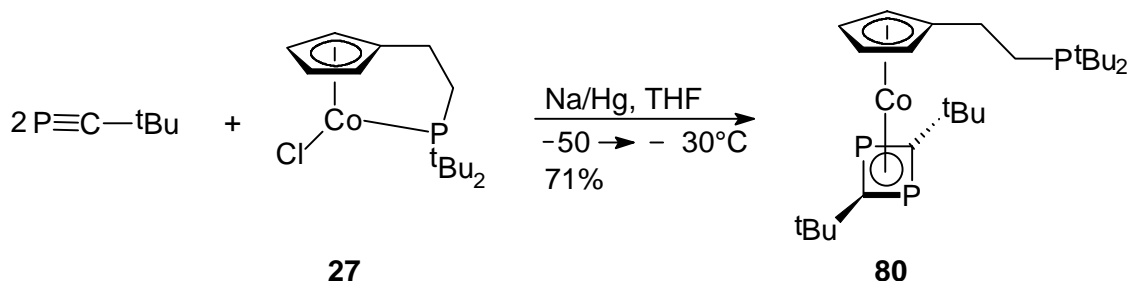


Auch andere Metalle wurden zur Stabilisierung solcher Systeme eingesetzt. So berichten BINGER et al. über einen analogen Rhodium-Komplex.^[87] Etwas später konnten REGITZ et al. zeigen, daß auch Metallcarbonyle wie $Fe_2(CO)_9$ zur Dimerisierung von *tert*-Butylphosphaethin befähigt sind.^[88]

Erst vor zwei Jahren konnten NIXON et al. durch eine Co-Kondensation von *tert*-Butylphosphaethin und durch einen Laserstrahl verdampftem Scandiumfilm den ersten isolierbaren und strukturell charakterisierten molekularen Sc(II)-Komplex synthetisieren.^[89] Ebenso sind Cyclooligomerisierungen von *tert*-Butylphosphaethin in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen unter Bildung eines „Butterfly“-Strukturelementes^[90] oder eines Tetraphoshabicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts^[91] bekannt.

Ebenso sind durch oxidative Dekomplexierung von metallkoordinierten 1,3-Diphospheten 1,2-Diphosphate zugänglich. ZENNECK et al. publizierten dies im Jahr 1996.^[92] Die so dargestellten 1,2-Diphosphate können anschließend durch Umsetzung mit Metallcarbonylen sowohl mono- als auch disubstituiert werden.^[93]

Durch Cyclodimerisierung von 2 Äquivalenten *tert*-Butylphosphaethin mit **28** ist der Diphosphet-Komplex **80** in guter Ausbeute erhältlich.^[94]

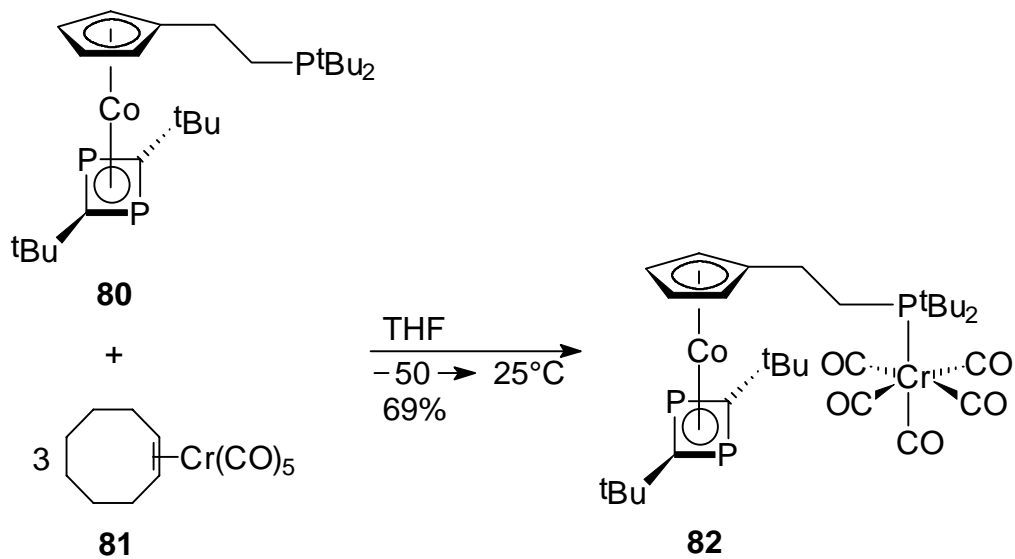


Bei Verbindung **80** handelt es sich um einen dreizähligen Liganden, da zum einen die Phosphanseitenkette dekomplexiert vorliegt und die Phosphoratome des Diphosphets ebenfalls je ein zur Koordination befähigtes freies Elektronenpaar besitzen.

FOERSTNER versuchte einen heterobimetallischen Komplex durch Umsetzung von **80** mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ herzustellen, konnte aber aus dem komplexen Produktgemisch nur ein unzureichend charakterisiertes Produkt isolieren.^[38]

2.6.1 $\{\eta^5\text{-}[2\text{-}(\text{Di-}i\text{tert}\text{-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl-}P\text{-pentacarbonylchrom}(0)]\text{-cyclopentadienyl}\}[\eta^4\text{-}(\text{di-}i\text{tert}\text{-butyldiphosphacyclobutadien})]\text{cobalt(I)}$ (**82**)

Zur Synthese eines heterobimetallischen Komplexes wurde der Diphosphet-Komplex **80** mit 3 Äquivalenten (*Z*-Cycloocten)pentacarbonylchrom(0) (**81**) umgesetzt. Diese Chromverbindung hat sich als gut zugängliches 18VE-Übergangsmetallsystem zur Stabilisierung des Phosphors in niedrigen Oxidationsstufen in der metallorganischen Chemie bewährt.^[95] Der dreifache Überschuss an **81** sollte sicherstellen, daß alle drei Phosphoratome mit einem Metallfragment substituiert werden.



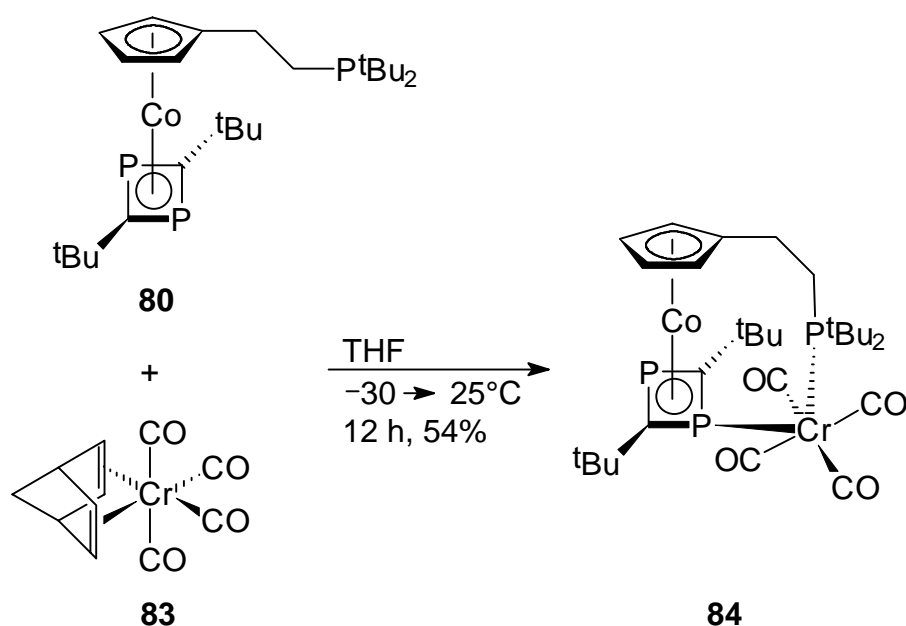
Während der Reaktion findet ein langsamer Farbwechsel von braun nach orangerot statt. Nach Aufarbeitung erhält man **82** als orangefarbenen, luftempfindlichen Feststoff in einer Ausbeute von 69%. Überraschenderweise ist im Komplex **82** nur das Phosphoratom des dekomplexierten Seitenarms durch das Chrompentacarbonyl-Fragment koordiniert worden. Bestätigt wird die Konstitution durch das ^{31}P -NMR-Spektrum. Hier tritt das Chromsubstituierte Phosphoratom bei $\delta = 5.3$ als ein breites Singulett in Resonanz, während die beiden Diphosphet-Phosphoratome durch ihre gehinderte Rotation um die zentrale Diphosphet-Cobalt-Bindung jeweils ein Singulett bei $\delta = 79.8$ bzw. 81.1 ergeben. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) unterscheiden sich die Signale der verschiedenen *tert*-Butylgruppen signifikant. Während die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms als Dublett bei $\delta = 1.44$ mit einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Phosphorkopplung von 12.7 Hz in Resonanz treten, geben die beiden *tert*-Butylgruppen des Diphosphet-Liganden Anlaß zu einem Singulett bei $\delta = 1.05$. Die Carbonylgruppen sind gut im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton) zu unterscheiden. Die axiale CO-Gruppe tritt als Dublett bei $\delta = 215.5$ mit einer $^2J_{\text{P,C}}$ -Phosphorkopplung von 13.7 Hz in Resonanz. Auch die vier äquatorialen Carbonylfunktionen geben Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 218.4$ ($^2J_{\text{P,C}} = 12.5$ Hz). Im IR-Spektrum (KBr) absorbieren die Carbonylgruppen bei $\tilde{\nu} = 2064 \text{ cm}^{-1}$ (axial) und 1912 cm^{-1} (äquatorial).

Ob **82** bei Bestrahlung einen Carbonyl-Liganden verliert und dann über eine weitere Bindung zu einem Diphosphet-Phosphoratom eingeht, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

2.6.2 $\{\eta^5\text{-[2(Di-tert-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl-cyclopentadienyl]}\}[\eta^4\text{-(di-tert-butyl)diphosphacyclobutadien}][P,P'\text{-tetracarbonylchrom(0)}]\text{cobalt(I)}$ (**84**)

Durch Entfernung eines Carbonylliganden aus dem Pentacarbonylchrom(0)-Fragment entsteht ein 14VE-Übergangsmetallsystem, welches in Lage sein sollte, ein weiteres Diphosphet-Phosphoratom als Liganden zu benutzen. Als ein Reagenz, das diese Vorderung erfüllt, hat sich das Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (**83**) bewährt.^[96]

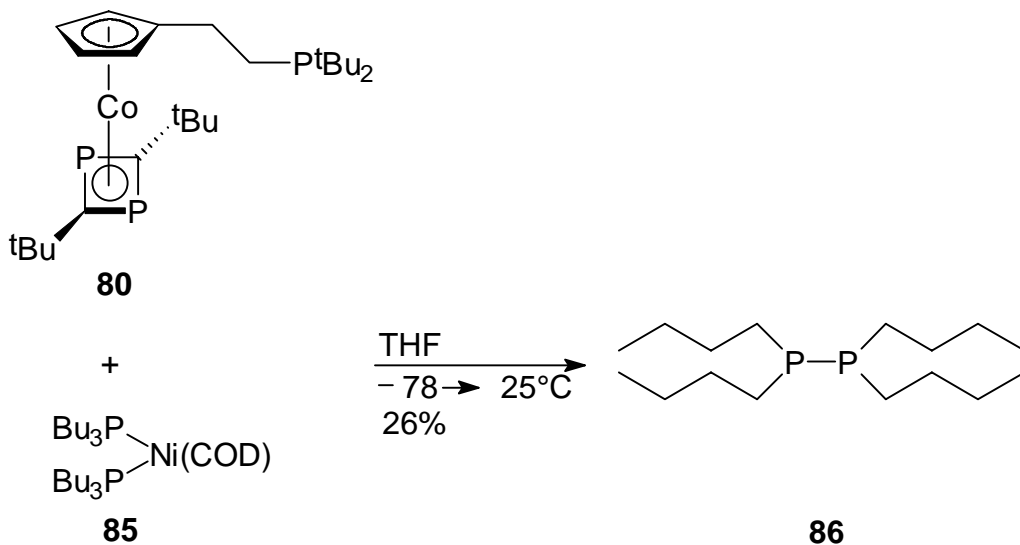
Die Umsetzung von **80** mit **83** liefert nach einer Reaktionszeit von 12 h den extrem oxidationsempfindlichen orangeroten Komplex **84** in einer Ausbeute von 54%.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) sind drei Signale für die unterschiedlichen Phosphoratome zu erkennen. Während das unkomplexierte P-Atom des Diphosphet-Liganden als Singulett bei $\delta = 29.7$ in Resonanz tritt, ergeben die beiden komplexierten Phosphoratome jeweils ein Dublett bei $\delta = 38.9$ ($^2J_{\text{P,P}} = 67.9$ Hz) und bei $\delta = 80.8$ ($^2J_{\text{P,P}} = 54.7$ Hz). Während die *tert*-Butylgruppen des Vierrings sich unterscheiden und als Dubletts bei $\delta = 1.19$ und $\delta = 1.25$ in Resonanz treten, ergeben die *tert*-Butylsubstituenten des Phosphanseitenarms ein Dublett bei $\delta = 1.38$ im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol). Im Bereich der Cyclopentadienylprotonen finden sich zwei verbreiterte Multipletts, während im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) deutlich vier Signale für die wasserstofftragenden Ringkohlenstoffatome im Bereich von $\delta = 79.7$ bis 82.3 unterschieden werden können. Die beiden axialen Carbonylgruppen erzeugen jeweils ein Signal mit Dublettstruktur bei $\delta = 218.98$ und 219.09 mit einer P,C-Kopplung von 5.0 bzw. 4.7 Hz. Die äquatorialen Carbonylfunktionen erscheinen als Dublett im etwas tieferen Feld bei $\delta = 221.7$ mit einer P,C-Kopplung von $J = 5.8$ Hz. Das IR-Spektrum (CHCl_3) spiegelt die Komplexierung des Tetracarbonylchrom-Fragmentes wieder. Die CO-Gruppen treten bei $\tilde{\nu} = 2056, 2011, 1928$ und 1972 cm^{-1} in Resonanz. Somit kann auf eine *cis*-Konformation des Chromfragments geschlossen werden.^[95]

2.6.3 Umsetzungen von (80) mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen

Um die bei der Addition der Chromfragmente gemachten Erfahrungen auch auf andere Übergangsmetalle zu übertragen, wurde **80** mit [Bis(tributylphosphan)(1,5-cyclooctadien)nickel(0)]^[96] (**85**) zur Reaktion gebracht.



Während des Erwärms der braunroten Reaktionslösung ändert sich die Farbe zu braunschwarz, und nach ca. 4 h wird die Reaktion abgebrochen. Aus dem dunklen Rückstand konnte als einziges Produkt nur das literaturbekannte 1,1,2,2-Tetrabutylidiphosphan **86** isoliert werden.^[97] Dieses Ergebnis ist erstaunlich, da der eingesetzte Nickel(0)-Komplex relativ stabil ist und bei Reaktionen bevorzugt den COD-Liganden abspaltet. WILKE et al. setzten ihn der Reaktion mit Cyclopropabenzol ein, wobei als Produkt ein stabiler benzannelierter Nickelacylobutankomplex entsteht. Die Phosphanliganden verbleiben dabei am Metall.^[97] Das erhaltene stabile Diphosphan **86** wird durch Umsetzung der gut zugänglichen Dialkylchlorphosphane mit elementarem Natrium dargestellt.^[98] Hierbei wird sowohl ein Salzmetathese-Mechanismus als auch eine Radikal-Dimerisierung diskutiert. Ein Radikalschritt könnte auch während der Umsetzung von **80** mit **85** stattgefunden haben, so daß es zur Bildung von **86** und starker Zersetzung des Diphosphets gekommen ist. Die abgespaltenen Butylgruppen der Phosphanliganden können unter Eliminierung von Wasserstoff als Buten aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt worden sein.

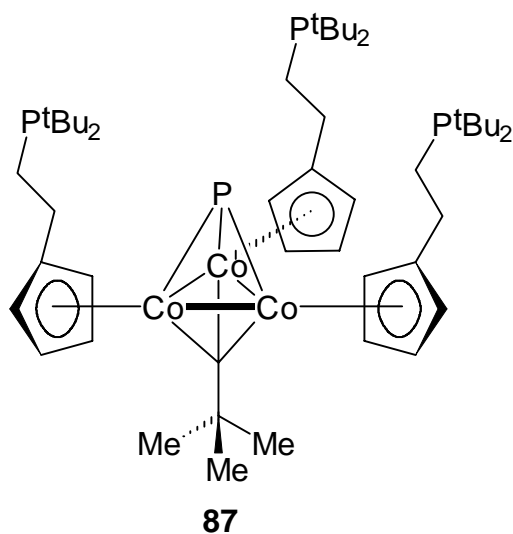
Ein ähnliches Resultat wurde bei der Reaktion von **80** mit Bis(triethylphosphan)dichlornickel(II)^[97] gefunden. Auch hier konnte nach dem Einengen der braunschwarzen Reaktionslösung nur das bekannte 1,1,2,2-Tetraethyldiphosphan in einer Ausbeute von 22% nachgewiesen werden.^[98]

Um einen weiteren bimetallischen Diphosphet-Komplex zu synthetisieren, wurde **80** mit dem dimeren Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ umgesetzt. Jedoch konnte nach einer Reaktionszeit von 12 h nur Edukt isoliert werden.

Durch die Darstellung der bisher in der Literatur nicht beschriebenen Komplexe **82** und **84** konnte gezeigt werden, daß der Diphosphet-Komplex **80** nicht nur am Phosphor-Vierring-Heterocyclus substituiert werden kann, sondern das auch der dekomplexierte Seitenarm zur Koordination befähigt ist. Eine dreifache Substitution ist bislang nicht gelungen.

2.7 Bekannte Cluster

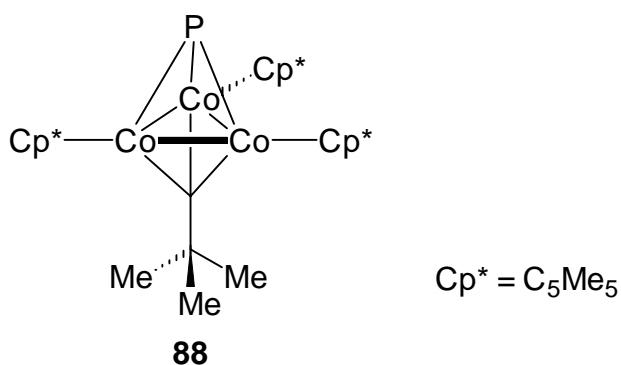
Durch die Umsetzung des Chloro-Komplexes **27** mit 0.3 Äquivalenten *tert*-Butylphosphaethin in Gegenwart von Natriumamalgam bei -45°C ist der μ_3 -Carbin- μ_3 -phosphidotricobalt-Cluster **87** in einer Ausbeute von 89% erhältlich.^[94]



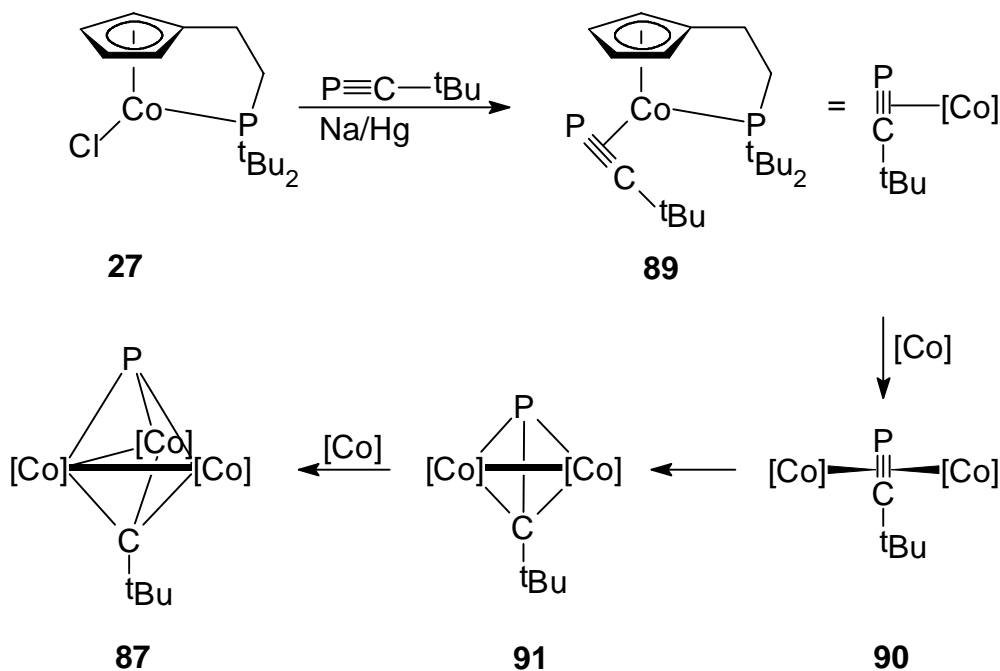
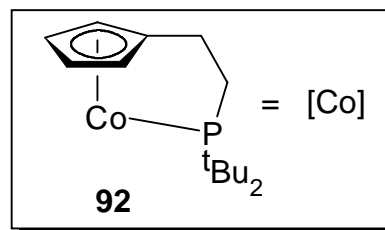
Eine derartige Reaktionsweise des *tert*-Butylphosphaethins, bei dem ein vollständiger Bruch der P-C-Dreifachbindung und eine Koordination des Phosphoratoms und des Carbinfragmentes auf der entgegengesetzten Seite der Tricobalt-Ebene erfolgen, war bis dahin unbekannt. Ähnliche Reaktionen treten mit Alkinen bei hohen Temperaturen (195°C) auf und führen zu entsprechenden Biscarbinclustern.^[99,100] Über Verbindungen, die in Folge eines Bruches der P-C-Bindung des *tert*-Butylphosphaethins mit unmittelbar nachfolgender Bildung neuer P-C-Bindungen entstehen, berichten ZENNECK et al.^[101] sowie STONE et al.^[102]

Durch die Reaktion von **87** mit den Chalkogenen Sauerstoff, Schwefel und Selen können Cluster synthetisiert und charakterisiert werden, welche die sonst instabilen PO-, PS- und PSe-Liganden tragen.^[103]

FOERSTNER konnte durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$, dem **27** entsprechenden Dimer mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^*), mit *tert*-Butylphosphaethin unter Verwendung von Na/Hg ein Gemisch aus dem Diphosphet-Komplex^[84] und Spuren des **87** entsprechenden Clusters **88** isolieren. Kurzzeitiges Erhitzen der Reaktionsmischung auf 180°C ergibt **88** als einziges Produkt in 1-2% Ausbeute.



Demnach begünstigt der Phosphanarm die Bildung von **87** außerordentlich, was der folgende Mechanismus nahelegt.



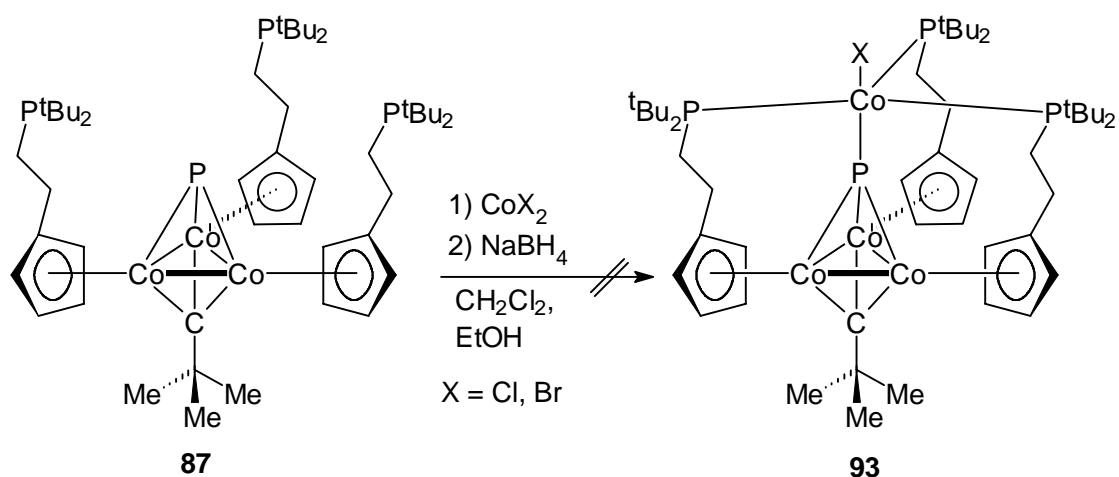
Die durch Reduktion mit Natriumamalgam erzeugte freie Koordinationsstelle an **27** wird dabei durch das *tert*-Butylphosphaethin eingenommen unter Bildung des Intermediats **89**. Wie bekannt, werden Oligomerisierungsreaktionen durch den chelatisierenden Phosphanseitenarm stark unterdrückt, so daß **89** eine monomere Phosphaethin-Einheit am Metall stabilisiert. Unter Komplexierung eines weiteren Fragmentes **92** wird **90** gebildet, welches sich in das Dicobaltphosphatetrahedrangerüst **91** umlagert. Durch erneuteoxidative Addition von **92** auf die verbleibende P-C-Einfachbindung wird diese aufgebrochen und der Cluster **87** aufgebaut.

2.7.1 Darstellung heterobimetallischer Cluster

Der Tricobaltphosphidcluster **87** wirft die Frage auf, inwieweit der Phosphidoligand und die dekomplexierten Phosphanseitenarme als Komplexliganden dienen können. Der Cluster würde dann als ein ungewöhnlicher „Tetrapod“-Ligand fungieren.

„Pod-Liganden“ werden eingesetzt, um Metalle mit ungewöhnlicher Koordinationsgeometrie zu fixieren. So konnten SACCONI et al. einen fünffach koordinierten Co(I)-Hydrid-Komplex unter Zuhilfenahme von Tris(2-diphenylphosphinoethyl)phosphan synthetisieren.^[104] DAHLENBURG et al. generierten mit dem neuartigen Tripod-Liganden $P(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ Halogeno- und Hydro-Komplexe des Ruthenium (II).^[105] Anfang der neunziger Jahre konnten BIANCHINI et al. mit Hilfe von trigonal-bipyramidalen Cobalt(I)-Hydrid-Komplexen der Art $[\{P(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{CoH}]$ die Reaktivität von Acetylid- und Vinyliden-Komplexen untersuchen.^[106] HUTTNER et al. beschäftigen sich mit Tripod-Liganden, die sie an Cp-Systemen synthetisieren.^[32]

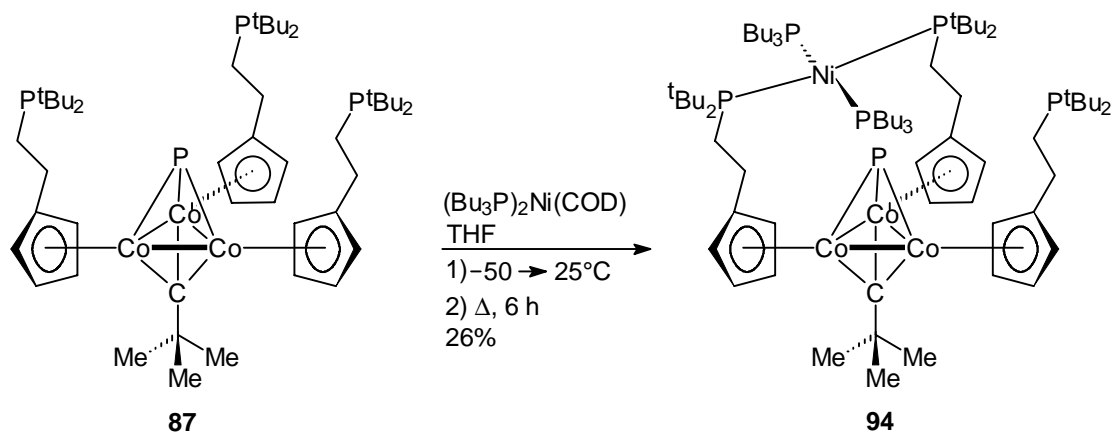
Um der interessanten Fragestellung nachzugehen, ob **87** die Funktion als Tetrapod-Ligand ausüben kann, wurde zunächst in Anlehnung an die Vorschrift von SACCONI versucht, Cobalt(II)-chlorid und -bromid an den Cluster **97** zu komplexieren. Dazu wurde **87** in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung des entsprechenden wasserfreien Metallsalzes in Ethanol getropft. Nach ca. 30 min gab man Natriumborhydrid zur Abstarktion eines Halogenidatoms zur Reaktionslösung und ließ noch 2 h rühren.



Nach Einengen der rotbraunen Reaktionslösung und Extraktion mit Diethylether konnte jedoch in beiden Fällen nur geringe Mengen an **87** zurückgewonnen werden. Die Konstitution von **93** kann sich wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht bilden, da insgesamt sechs *tert*-Butylgruppen der Phosphanliganden sehr dicht aneinandergeraten und eine starke Interaktion eingehen würden.

2.7.2 $[\mu^3:\eta^1\text{-}(2,2\text{-Dimethylpropanidin})\text{-}(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt (Co-Co-Co)(I) [P,P'\text{-bis(tributylphosphan)]nickel(0) (94)}$

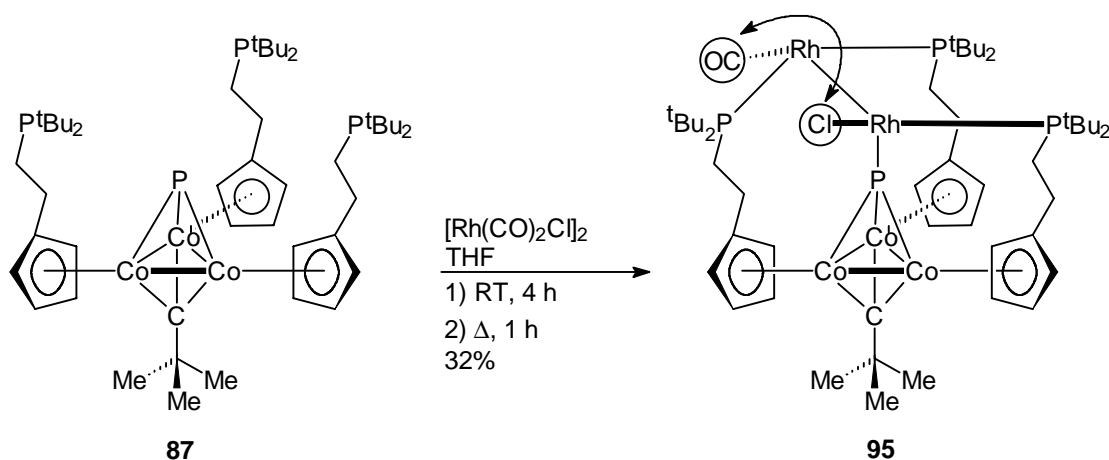
Die von FOERSTNER durchgeführte Umsetzung des Clusters **87** mit Ni(COD)_2 führte zu einem nicht exakt definierbaren Produkt.^[38] Vermutet wurde ein Komplex, in dem nur der Phosphido- und ein Phosphoratom eines Seitenarms eine Bindung zum Nickelatom eingegangen sind. Ob auch der Nickel(0)-Komplex $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni(COD)}$ eine solche Reaktionsweise mit dem Cluster **87** eingeht, sollte die Reaktion beider Komponenten klären. Da bei bis zum Erreichen von Raumtemperatur keine Reaktion aber auch keine Zersetzung zu beobachten war, wurde anschließend noch 6 h unter Rückfluß erhitzt.



Nach Aufarbeitung erhält man den rotbraunen Komplex **94** in einer Ausbeute von 26%. Die Bildung von **94** kann durch die vorliegenden spektroskopischen Daten gestützt werden. Verschiedene Strukturelemente können klar erkannt werden und stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution von **94**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) zeigt ein Singulett bei $\delta = 29.9$, welches einem dekomplexierten Phosphanseitenarm entspricht. Die komplexierten Phosphoratome der Cp#Co-Liganden treten als Dubletts bei $\delta = 57.3$ ($^2J_{\text{P,P}} = 13.7$ Hz) und bei $\delta = 58.1$ ($^2J_{\text{P,P}} = 13.1$ Hz) in Resonanz. Die Phosphanliganden des Nickelkomplexes erzeugen ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 43.3$. Auf Grund der gestörten Symmetrie des Komplexes wird nur ein Singnal für die PBu_3 -Liganden gefunden. Das Signal für den Phosphido-Liganden wird nicht beobachtet, was durchaus für eine attraktive Wechselwirkung mit dem Nickelatom sprechen kann. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) werden die *tert*-Butylsubstituenten der Seitenkette unterschieden, die *tert*-Butylgruppen der komplexierten P-Atome treten jeweils als Dublett bei $\delta = 1.06$ bzw. 1.12 in Resonanz mit einer P,H-Kopplung von 10.7 Hz, die des unkomplexierten Phosphoratoms werden leicht hochfeldverschoben bei $\delta = 1.04$ ($^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz) als Dublett wahrgenommen. Im FAB-Massenspektrum wird als Basispeak mit $m/z = 1423$ detektiert, was dem $[\text{M}^+ - \text{H}]$ -Peak von **94** entspricht.

2.7.3 $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I}) (P,P'\text{-rhodiumcarbonyl-}\mu^3\text{-}P,P'\text{-rhodiumchlorid})$ (**95**)

Um einen weiteren bimetallicen Cluster darzustellen, wurde **87** mit dem dimeren Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in THF umgesetzt. Zunächst ließ man die Reaktionslösung 4 h bei RT rühren, um dann noch eine Stunde unter Rückfluß zu erhitzen.



Durch Einengen der Reaktionslösung und extrahieren des Rückstandes mit Pentan läßt sich **95** als rotorangefarbener, oxidationsempfindlicher Feststoff gewinnen.

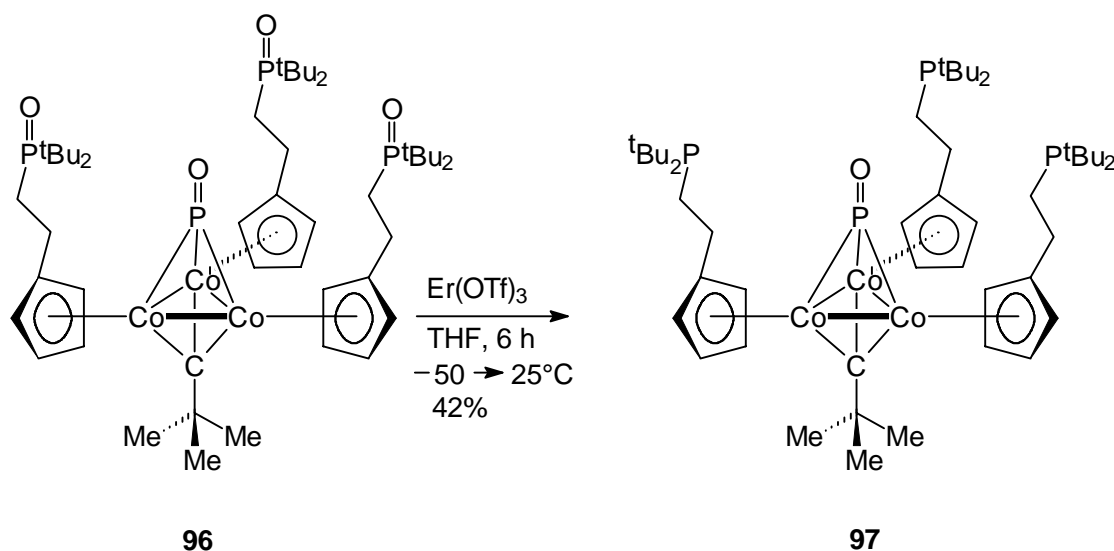
Die vorliegenden spektroskopischen Daten lassen sich mit der vorgeschlagenen Konstitution von **95** vereinbaren. Der Peak von $m/z = 1257$ im FAB-Massenspektrum läßt sich mit einem Cluster der Summenformel $\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{OCIP}_4\text{Co}_3\text{Rh}_2$ beschreiben. Das Vorliegen eines unsymmetrischen Komplexes wird durch das ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) gestützt, da es vier unterschiedliche Phosphorresonanzen bei $\delta = 120.5, 121.7, 151.9$ und 242.8 aufweist. Im IR-Spektrum (KBr) absorbiert die Carbonyl-Gruppe bei $\tilde{\nu} = 1940 \text{ cm}^{-1}$, einem typischen Wert für terminale CO-Liganden.^[107] An welchem Rhodiumatom sich Carbonyl- bzw. Chloro-Ligand befinden, kann auf Grund der spektroskopischen Daten nicht gesagt werden, was durch die beiden eingekreisten

Liganden in Formelbild angedeutet werden soll. Zu einem endgültigen Strukturbeweis wäre eine Röntgenstrukturanalyse sehr hilfreich.

2.7.4 $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-oxophosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt (Co-Co-Co)(I) (97)}$

LEUNG et al. berichten über Methoxycarben- und Allenyliden-Ruthenium-Komplexe, die sie an oxidierten Tripod-Liganden darstellten.^[108] Ob auch der durch gezielte Oxidation mit Luftsauerstoff an allen Phosphoratomen oxidierte Cluster **96** als Tetrapod-Ligand dienen könnte, sollte die Umsetzung mit $\text{Er}(\text{OTf})_3$ klären.

Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde die rote Reaktionslösung eingengt und mit polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und Methylenchlorid extrahiert.



Der Komplex **97** fällt als tiefroter Feststoff in einer Ausbeute von 42% an. Überraschenderweise hat ein Redoxprozeß stattgefunden, der die PO-Liganden der Seitenarme reduziert hat. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_3\text{-Acetonitril}]$) (aufgenommen von wenigen Kristallen der Verbindung) spiegelt das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes wieder, da für die *tert*-Butylgruppen der Seitenketten nur ein Dublett bei $\delta = 1.43$ ($^3J_{\text{P,H}} = 16.6$ Hz) und für den Carbinliganden ein Singulett bei $\delta = 2.29$ gefunden werden. Ebenso zeigen die Cp-Protonen ein AA'BB'-System. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_3\text{-Acetonitril}]$) erfährt das *ipso*-Kohlenstoffatom des Cyclopentadienyl-Liganden eine geringe Verschiebung nach höherem Feld und tritt als Dublett bei $\delta = 98.9$ ($^3J_{\text{P,C}} = 11.2$ Hz) in Resonanz. Im IR-Spektrum (KBr) absorbiert die im Kristall eingeschlossene Trifluormethansulfonsäure bei $\tilde{\nu} = 1028$ cm^{-1} , erkennbar an der starken Bande für die asymmetrische Streckschwingung^[109], die PO-Absorption wird bei $\tilde{\nu} = 1169$ cm^{-1} gefunden. Sie liegt damit in einem Bereich, wie er auch für andere μ^3 -PO-Cluster gefunden wird.^[110] Im FAB-Massenspektrum wird der $[\text{M}^+\text{H}]$ -Peak bei $m/z = 1005$ als Basispeak registriert.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist völlig unklar. Das Erbium liegt im $\text{Er}(\text{OTf})_3$ in der Oxidationsstufe +III vor, kann somit nicht weiter oxidiert werden. Da auch das unter Umständen entstehende Er_2O_3 nicht nachgewiesen worden ist, kann keine Aussage darüber getroffen werden, welches Molekül letztendlich den Redoxprozeß ausgelöst hat, an dessen Ende der Cluster **97** entstanden ist. Da bei der Reaktion der Cluster **97** in einer Ausbeute von immerhin 42% entsteht, kann auf eine gewisse Selektivität der Reaktion geschlossen werden. Ein Vorliegen des Clusters **97** als Verunreinigung im Edukt **96** kann ausgeschlossen werden, da unter den gewählten Synthesebedingungen zur Darstellung von **96** ausschließliche Peroxygenierung der Phosphoratome stattfindet. Weitere Experimente hierzu sollten folgen, um den Reaktionsverlauf eindeutig zu klären.

Durch Diffusion von Methylchlorid in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von **97** konnten bei -28°C über einen Zeitraum von einer Woche Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

$[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-oxophosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-(di-}i\text{tert-butyl-phosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{tricobalt (Co-Co-Co)(I) (97)}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle.

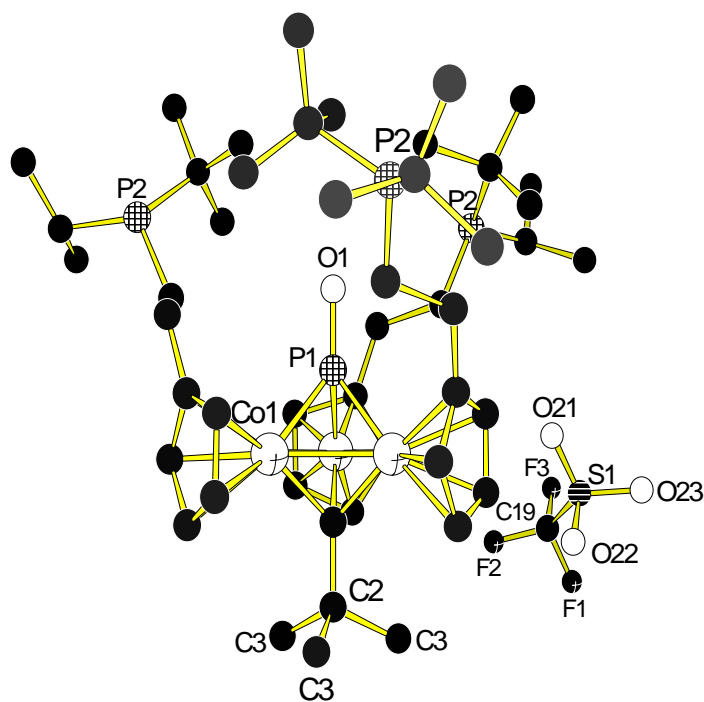
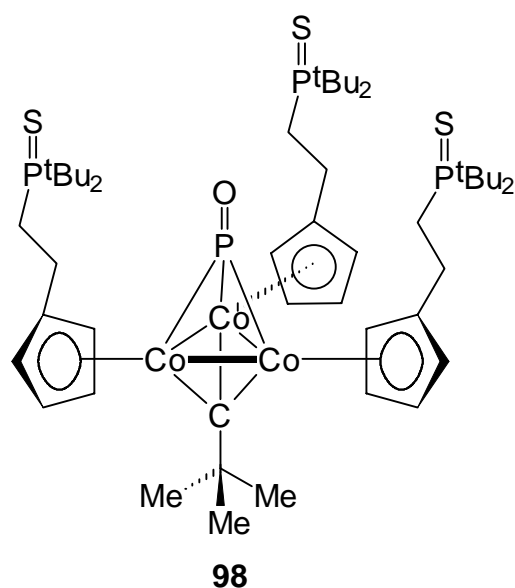


Abb. 6: Struktur von **97** im Kristall. Die in der Elementarzelle enthaltene Trifluormethansulfonsäure ist mitabgebildet.

Zum Vergleich der Strukturdaten bietet sich der Cluster **98** an.^[103]



Auf Grund der mäßigen Qualität der Daten, sind nur qualitative Aussagen über die Struktur möglich. Die Struktur von **97** im Kristall zeigt eine verzerrte trigonale Bipyramide mit angenäherter C_3 -Symmetrie, deren Grundfläche durch die drei Cobaltatome gebildet wird. Senkrecht über dem Mittelpunkt dieser Dreiecksfläche befindet sich das Phosphoratom P1 des PO-Liganden, unterhalb das Kohlenstoffatom C1 des *tert*-Butylcarbin-Liganden. Die Achse aus den Atomen O1, P1, C1 und C2 ist im Rahmen der Meßgenauigkeit linear (O1-P1-C1 $180.0(1)^\circ$, P1-C1-C2 $180.0(1)^\circ$ [**98**: 179.3° bzw. 179.2°]). In der Co_3 -Fläche betragen die Co-Co-Abstände $2.472(3)$ Å. Die Bindungslängen Co-P1 betragen $2.070(8)$ Å und sind damit etwas verkürzt gegenüber **98** mit $2.095(9)$ Å. Für den Abstand Co-C1 wird ein Wert von $1.888(5)$ Å gefunden. Die Bindungslänge P1-O1 wird mit $1.476(5)$ Å beobachtet und liegt nahe den von **98** mit 1.489 Å. Jedes Cobaltatom trägt auf der Peripherie des Clusters einen substituierten Cyclopentadienylliganden, dessen koordinierte Kohlenstoffatome vom jeweiligen Cobaltatom annähernd gleich weit entfernt sind (Abstand Co-C(Cp) 2.040 Å, Durchschnittswert). Wie in **98** sind alle drei Phosphanarme nach der Seite der Co_3 -Ebene gerichtet, auf der auch der PO-Ligand koordiniert ist. Eine Ursache dafür dürfte eine sterische Hinderung durch den *tert*-Butylcarbin-Liganden auf der anderen Seite sein. Eine bindende Wechselwirkung des O-Atoms vom PO-Liganden zu den Phosphoraten der Seitenketten besteht nicht, da der kürzeste Abstand O1-P2 mit $4.590(9)$ Å ermittelt wird.

Im Kristall ist pro Elementarzelle mit 4 Molekülen des Clusters ein Molekül Trifluormethansulfonsäure eingeschlossen.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **97** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
P1 - O1	1.476(5)	Co - C7	2.015(1)	Co - Co	2.472(3)
Co - P	2.070(8)	Co - C8	2.010(8)	P2 - C10	1.761(5)
Co - C4	2.008(8)	C4 - C9	1.504(9)	C1 - C2	1.526(7)
Co - C5	2.059(6)	C9 - C10	1.630(3)	C2 - C3	1.568(1)
Co - C6	2.081(5)	P2 - O1	4.590(9)	P1 - C1	2.736(3)
P2 - C11	1.875(7)	Co - C1	1.888(5)		

Tabelle 11: Ausgewählte Winkel [°] von **97** im Kristall.

Winkel in °			
Co - P1 - O1	136.4(3)	Co - C1 - C2	130.9(1)
P1 - C1 - C2	180.0(1)	Co - C1 - Co	81.7(7)
C1 - P1 - O1	180.0(1)	C1 - C2 - C3	113.6(5)

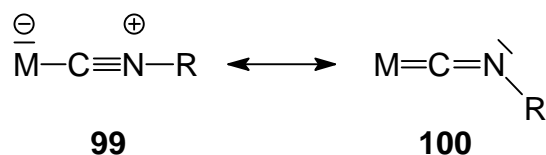
Tabelle 12: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **97** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
Co1 - C1 - C2 - C3	169.7(1)	C4 - C9 - C10 - P2	169.6(5)
C1 - Co - C8 - C4	161.3(5)		

2.8 Metallisocyanid-Komplexe

Isocyanide leiten sich von der CO-Gruppe durch den Ersatz des Sauerstoffatoms mit dem isoelektronischen - aber weniger elektronegativen - NR-Baustein ab. Sie sind damit isolobal zu den Carbonylen (Isolobal-Ansatz nach HOFFMANN^[111]). Es wundert daher nicht, daß auch Isocyanide stabile Metallkomplexe bilden, die in Zusammensetzung und Struktur den Metallcarbonylen weitgehend ähneln.^[112] Wesentliche Unterschiede zwischen Isocyanid- und Carbonylliganden ist das beträchtliche Dipolmoment der **CNR**-Gruppe [z.B. PhNC = 3.44 Debye zu CO = 0.1 Debye],^[113] die Bereitschaft des Isocyanids CO aus seiner Bindung an ein Übergangsmetall zu verdrängen und die weniger stark ausgeprägte Neigung als Brückenligand zu fungieren wie es von CO bekannt ist. Isocyaniden wird, verglichen mit CO, ein stärkerer σ -Donator und schwächerer π -Acceptorcharakter zugeschrieben, wobei letzterer auch durch den Substituenten R beeinflusst wird.^[113]

Für Metallisonitril-Komplexe kann eine mesomere Struktur zwischen Grenzformeln **99** mit getrennten Ladungen und **100** ohne solche formuliert werden.

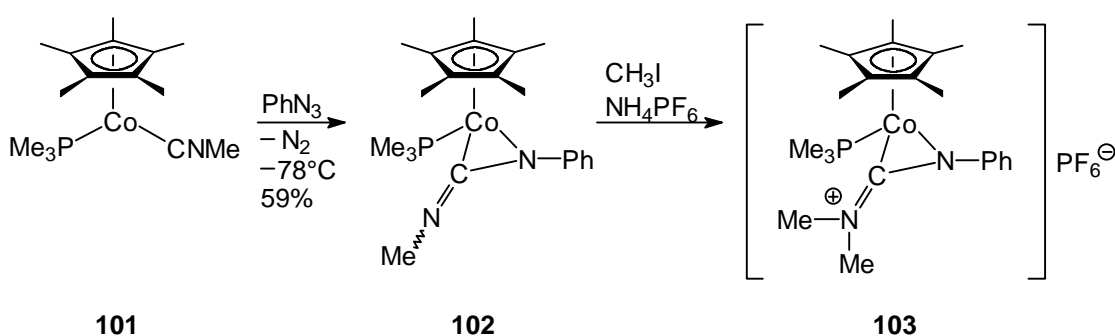


Je nach Beitrag zur Rückbindung, findet eine Abwinkelung des Isocyanidliganden statt. Die starke Metall-CN- π -Rückbindung wird durch Population von antibindenden π^* -CN-Orbitalen bewirkt.

Die erste Synthese von Alkylisocyaniden stammt aus dem Jahre 1870 von HOFMANN.^[114] Die als „Carbylamin-Reaktion“ bezeichnete Darstellung ist durch schwankende Ausbeuten und schlechte Reproduzierbarkeit gekennzeichnet, was vielleicht nebst dem äußerst unangenehmen Geruch dieser Verbindungsklasse das Desinteresse der Chemiker an Synthesen mit Isonitrilen erklärt. Erst durch UGI et al. Mitte der sechziger Jahre kam es zu einer Renaissance in der Isocyanidchemie. Durch

die Eliminierung von Wasser aus *N*-Alkylformamiden unter Einwirkung von Phosgen und einem tertiären Amin waren nun Alkylisocyanide gut zugänglich.^[115] UGI setzte sie dann in der von ihm entwickelten Vierkomponenten-Kondensation als Bausteine in Antibiotica-Synthesen ein.^[116] Eine andere Methode zur Darstellung stammt von BALDWIN et al. Sie reduzieren Alkylisocyanate mit einem Gemisch aus Trichlorsilan und Triethylamin.^[117] 1999 publizierten KITANO et al. die direkte Darstellung von Isocyaniden durch Umsetzung eines Alkens mit Trimethylsilylcyanid und einem Silbersalz (AgClO₄ oder AgOTf).^[118]

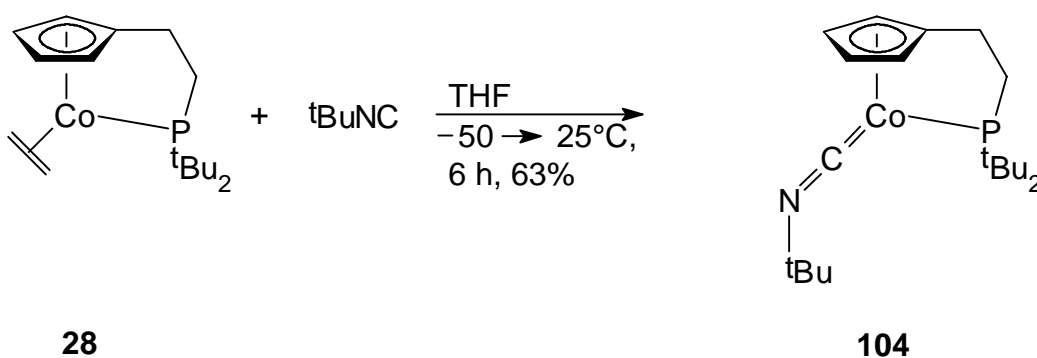
Isocyanid-Komplexe sind von vielen Übergangsmetallen bekannt. So können Isocyanide Carbonylgruppen an einem Metallzentrum ersetzen, so wie es FILIPPOU et al. in ihren Wolfram- und Chromkomplexen beschreiben.^[119] Ebenso sind sie in der Lage, als gute Nucleophile Metall-Metall-Bindungen zu öffnen. GADE et al. demonstrierten dies an Ti-Co- und Zr-Co-Komplexen.^[120] Eine Phosphoramidat-vermittelte Umwandlung von CO-Gruppen in CNR-Liganden bei Eisenhalbsandwichkomplexen veröffentlichten GIBSON et al.^[121] Ausführlich beschäftigte sich WERNER et al. mit Cobalt-Isocyanid-Komplexen. Durch eine [2+3]-Cycloaddition mit α -Ketocarbenen^[122] oder Benzoylnitren^[123] an Co-CNR-Bindungen entstehen fünfgliedrige Cobalta-Heterocyclen. Bei Umsetzung des Cp*-Cobalt-Komplexes **101** mit Aziden konnten Carbodiimid-Komplexe **103** aufgebaut werden.^[124]



Ebenso konnten durch die Alkylierung von Isocyanid-Komplexen Iminoacyl-Cobaltkomplexe generiert werden, die bei Umsetzung mit Alkinen sowohl Alkenylcobalt-Halbsandwichkomplexe als auch Cobalta-Heterocyclen lieferten.^[125]

2.8.1 Darstellung von Cp#Co-Komplexen mit Isocyanid-Liganden

Um zu überprüfen, ob auch das Cp#Co-Fragment zur Darstellung von Isocyanid-Komplexen geeignet ist, wurde der Ethenkomplex **28** mit verschiedenen Alkyl- und Arylisonitrilen zur Reaktion gebracht. Zunächst wurde **28** mit *tert*-Butylisocyanid umgesetzt.



Der neue Komplex **104** fällt als rotkristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 63% an. Die vorliegenden spektroskopischen Daten lassen sich mit der Struktur von **104** vereinbaren. Das Massenspektrum zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 379$. Das ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) zeigt als Besonderheit nur ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 4.97$ für die Cp-Protonen. Dieses bisher nicht beobachtete Phänomen an unseren Cp#Co-Komplexen wird wahrscheinlich durch die Drehung der terminalen *tert*-Butylgruppe um die C=N-Bindung des Isocyanid-Liganden verursacht, so daß alle Cyclopentadienylprotonen im zeitlichen Mittel äquilibrieren. Die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms ergeben ein Dublett bei $\delta = 1.25$ mit einer P,H-Kopplung von $J = 17.5$ Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) tritt das α -Kohlenstoffatom des Isocyanid-Liganden bei $\delta = 339.5$ ($^1J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz) in Resonanz. Die wasserstofftragenden Cp-Kohlenstoffatome geben Anlaß zu zwei Signalen, bei $\delta = 78.0$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 3.8$ Hz) und bei $\delta = 81.3$ (s), was die Symmetrie des Komplexes bestätigt. Das Singulett bei $\delta = 124.5$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) belegt die Komplexierung der Seitenkette. Dieser Wert ist gut vergleichbar mit dem isoelektronischen Cp#Co-Carbonylkomplex, für den ein Singulett bei $\delta = 128$ gemessen wurde.^[28b] Im IR-Spektrum (CHCl_3) absorbiert die NC-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2152$ cm^{-1} , ein typischer Wert der auch in anderen Übergangsmetall-Isocyanid-Komplexen angetroffen wird.^[126]

Durch Lösen weniger Milligramm von **104** in Pentan unter Einwirkung von Ultraschall und nachfolgender Kristallisation bei -78°C konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

$\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl]cyclopentadienyl}\}(i\text{-tert-butylisonitril)cobalt(I)}$

(104) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül pro Elementarzelle.

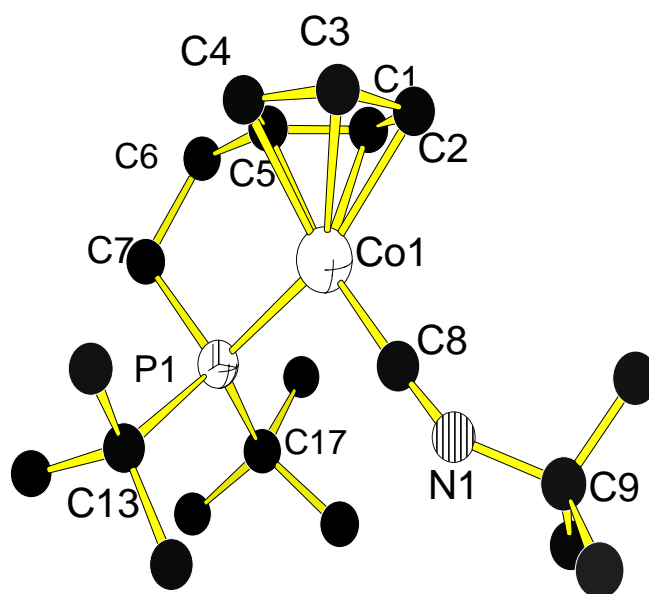


Abb. 7: Struktur von **104** im Kristall

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] von **104** im Kristall.

Bindungslängen in \AA					
Co - C8	1.732(1)	Co - C1	2.080(1)	Co - P	2.142(5)
C8 - N	1.195(2)	Co - C2	2.057(2)	Co - C4	2.093(1)
N - C9	1.462(3)	Co - C3	2.093(5)	Co - C5	2.049(5)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **104** im Kristall.

Bindungswinkel in °			
Co - C8 - N	174.1(3)	P - Co - C8	101.7(4)
C8 - N - C9	137.4(5)	Co - C5 - C6	118.5(2)

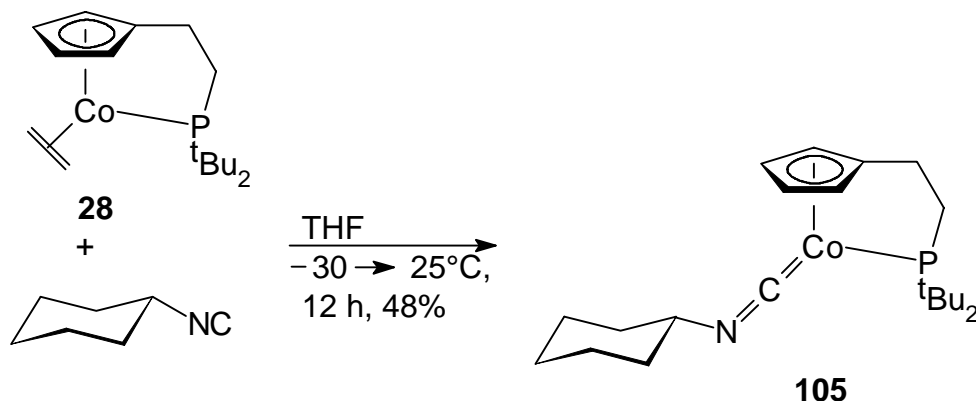
Tabelle 15: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **104** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
Co - C8 - N - C9	104.0(4)	C5 - C6 - C7 - P	35.1(1)

Wie Abbildung 7 zeigt, liegt bei **104** eine „piano-stool“-Konfiguration vor. Ein Stuhlbein wird durch den Phosphanseitenarm gebildet, das andere durch den Isocyanid-Liganden. Der Abstand von 1.732(1) Å für Co-C8 ist deutlich kürzer als in der im $K\{Co[CN(2,6-C_6H_3Me_2)]_4\}$ mit 1.760(11) Å bis 1.824 Å gefundene.^[127] Somit wird eine starke Metall-Ligand-Rückbindung dokumentiert. Dies wird auch durch die Bindungslänge von 1.195(2) Å für C8-N bestätigt. Ebenso ist der Abstand von 2.142 Å zwischen dem Phosphoratom und dem Metallzentrum im Vergleich zu **28** mit 2.200(1) Å^[47] verkürzt. Der Isocyanid-Ligand weicht von der Linearität ab und weist einen Winkel Co-C8-N von 174.1(3)° auf. Die terminale *tert*-Butylgruppe wird um 42° von der Achse Co-C8-N abgewinkelt (C8-N-C9 137.4(5)°) und belegt somit die Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Liganden. Das Cobaltatom sitzt nicht zentral unter dem Cyclopentadienylring, die Abstände schwanken zwischen 2.057(2) Å bis 2.093(5) Å, wie es auch beim Cp#Co-Carbonylkomplex beobachtet wird.^[28b] Die Verdrillung der Ethylenbrücke wird durch einen Torsionswinkel von 35.1(1)° verdeutlicht.

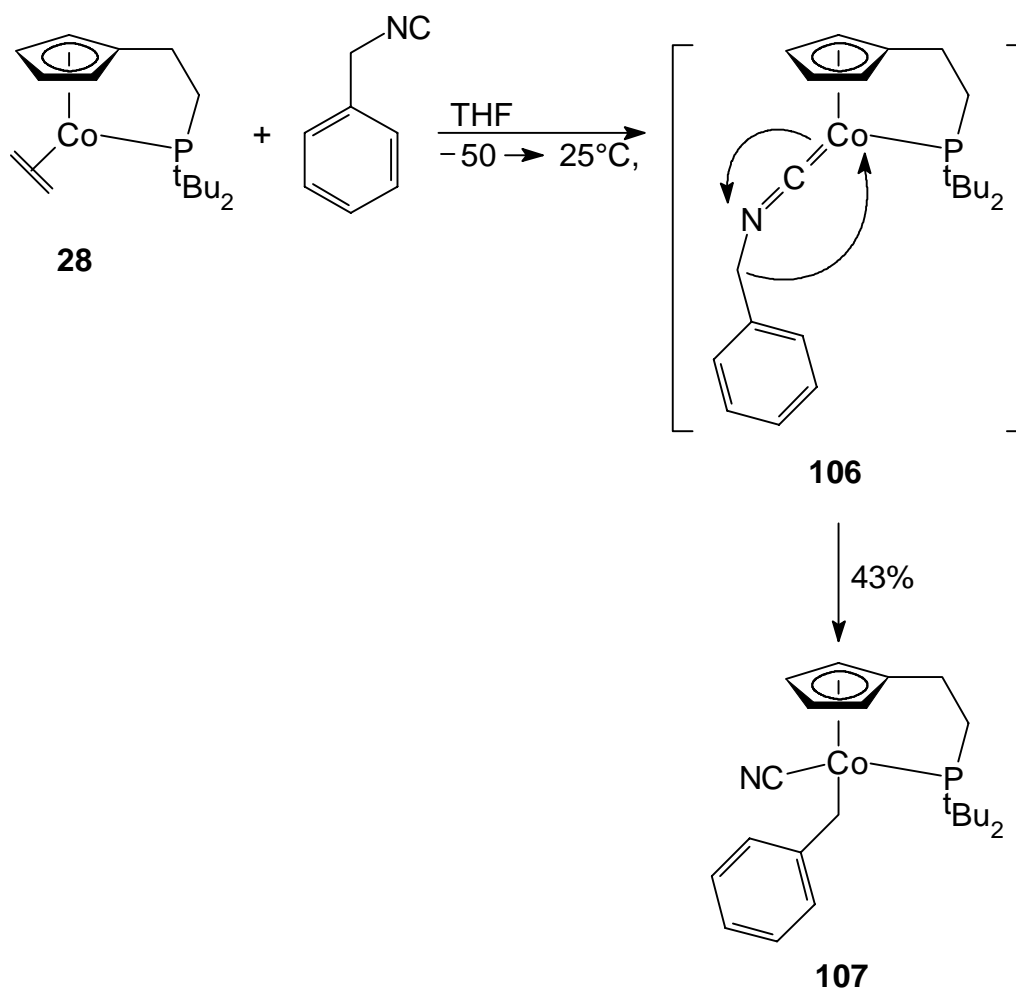
Durch Variation des terminalen Substituenten des Isocyanids, sollte die Bandbreite der darstellbaren Komplexe erweitert werden. Anstelle des raumerfüllenden *tert*-Butylsubstituenten trat ein Cyclohexylrest. Unter identischen Reaktionsbedingungen wie zuvor wurde der Ethen-Komplex **28** mit Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Nach einer

Reaktionszeit von 12 h fällt der Komplex **105** als braunschwarzer, luftempfindlicher Feststoff in einer Ausbeute von 48% an.



Das IR-Spektrum (KBr) spiegelt die Komplexierung des Isocyanid-Liganden wieder, die NC-Schwingung absorbiert bei $\tilde{\nu} = 2134 \text{ cm}^{-1}$. Sie wird damit um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen gegenüber **104** verschoben. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) wird das Dublett für die *tert*-Butylgruppen der Seitenkette bei $\delta = 1.26$ ($^3J_{\text{P,H}} = 12.3 \text{ Hz}$) gefunden und die Cp-Protonen treten als Multipletts im Bereich von $\delta = 4.84$ bis 5.05 in Resonanz. Das Signal des α -Kohlenstoffatoms des Cyclohexylisocyanids spaltet zu einem Dublett bei $\delta = 334.5$ mit einer P,C-Kopplung von $J = 6.4 \text{ Hz}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) auf.

Die Erfahrungen aus den Reaktionen mit Alkylisocyaniden, sollten nun auf aromatische Systeme übertragen werden. Dazu wurde **28** mit Benzylisocyanid in THF umgesetzt.



Nach Einengen der Reaktionslösung und Extraktion des Rückstandes mit Diethylether erhält man den Komplex **107** in Form eines viskosen, gelben Öls in einer Ausbeute von 43%. Die spektroskopischen Daten belegen die Konstitution von **107** als unsymmetrischen Cobalt-Komplex. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) treten alle Cp-Protonen einzeln als Multipletts im Bereich von $\delta = 5.00$ bis 6.15 in Resonanz, die *tert*-Butylsubstituenten ergeben zwei Signale mit Dublettstruktur bei $\delta = 1.03$ bzw $\delta = 1.25$ mit einer P,H-Kopplung von $J = 12.9$ Hz bzw. $J = 12.2$ Hz. Die diastereotopen benzyllischen CH_2 -Protonen absorbieren als ein verbreitertes Dublett bei $\delta = 1.61$ ($^2J_{\text{P,H}} = 12.1$ Hz). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) gibt sie sich als Dublett bei $\delta = 6.1$ mit einer P,C-Kopplung von $J = 5.5$ Hz zu erkennen. Die Cyano-Gruppe gibt Anlaß zu einem Dublett bei $\delta = 139.8$ ($^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz). Das Singulett bei $\delta = 93.6$ im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) spricht für die Komplexierung des Phosphanseitenarms. Im IR-

Spektrum (CHCl_3) absorbiert die Nitril-Schwingung bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$.

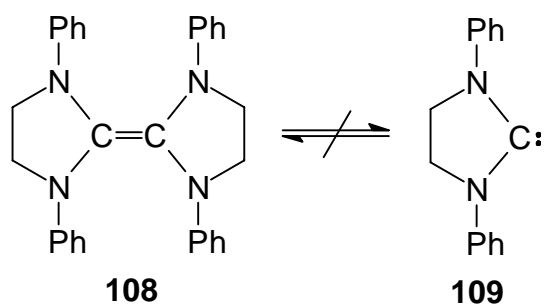
Der Komplex **107** ist das Produkt einer Isomerisierungsreaktion aus dem Intermediat **106**, welches nicht isoliert werden konnte. Während der Bildung von **107** muß ein C-N-Bindungsbruch mit nachfolgender Umlagerung der Benzylgruppe stattgefunden haben. Eine ähnliche Reaktionsweise haben WERNER et al. bei dem Cobaltkomplex $[\text{CpCo}(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ gefunden. Dieser lagert bei Raumtemperatur in Benzol zu dem entsprechenden Benzyl(cyano)cobalt(III)-Komplex um.^[128]

Schon Ende der sechziger Jahre beschrieben CHATT et al. die Addition von Alkoholen an Übergangsmetall-Isocyanidkomplexe und stellten so Carben-Komplexe des Platins dar.^[129] Daher wurde mit **104** eine Alkoholyse durchgeführt, um auf diese Weise zu Carben-Komplexen zu gelangen. Doch konnte in keinem Fall ein spektroskopischer Hinweis auf die Bildung eines solchen Komplexes gefunden werden.

Die Komplexe **104** und **105** belegen, daß das $\text{Cp}\#\text{Co}$ -Fragment sehr gut in der Lage ist, das dem CO isoelektronische Isocyanid-Fragment CN-R zu binden und stabile Metallkomplexe aufzubauen. Interessant wäre in diesem Zusammenhang, ob z.B. das *tert*-Butylisocyanid in Lage ist, den Carbonyl-Liganden aus dem $\text{Cp}\#\text{Co-CO}$ -Komplex (gut darstellbar nach KETTENBACH^[28b]) zu verdrängen, da bekannt ist, daß dieser Komplex keinen thermischen Ligandenaustausch durchführt.

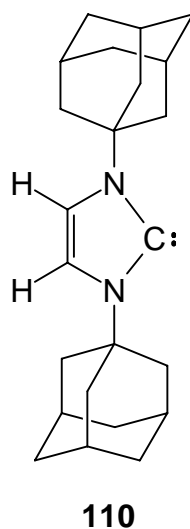
2.9 N-Heterocyclische Carbene

Schon Ende der fünfziger Jahre beschäftigten sich WANZLICK et al. mit den Eigenschaften von gesättigten und ungesättigten heterocyclischen Carbenen.^[130] Diese Verbindungen liegen jedoch nicht als freie Carbene **109** vor, sondern gehen aus elektronenreichen Alkenen wie **108** hervor, in *in situ* weiter umgesetzt wurden.



Die Reaktivität gegenüber Sauerstoff, Wasser, Nitromethan und Cyclopentanon bestätigte den nucleophilen Charakter der fälschlich monomer formulierten Verbindung. Kreuzkupplungsexperimente mit unterschiedlich substituierten „Dimeren“ zeigten aber, daß kein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Monomer existiert.

Im Jahr 1991 war der Durchbruch auf dem Gebiet der *N*-heterocyclische Carbene geschafft, ARDUENGO et al. hatten durch Deprotonierung von 1,3-Diadamantylimidazoliumiodid mit Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen des DMSO-Anions den farblosen, kristallinen Feststoff 1,3-Diadamantyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (**110**) dargestellt.^[131]

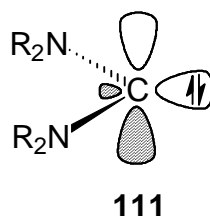


KUHN et al. berichteten über eine vielseitige zweistufige Synthese für thermisch stabile, alkylsubstituierte *N*-heterocyclische Carbene. Als Beispiel sei hier die Reduktion von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2(3*H*)-thion mit Kalium in siedendem THF genannt, bei der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum analytisch reines 1,3,4,5-

Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden anfällt.^[132] Die Thione ihrerseits sind durch Kondensation von *N,N'*-Dialkylthioharnstoffen mit 3-Hydroxy-2-butanon zugänglich.

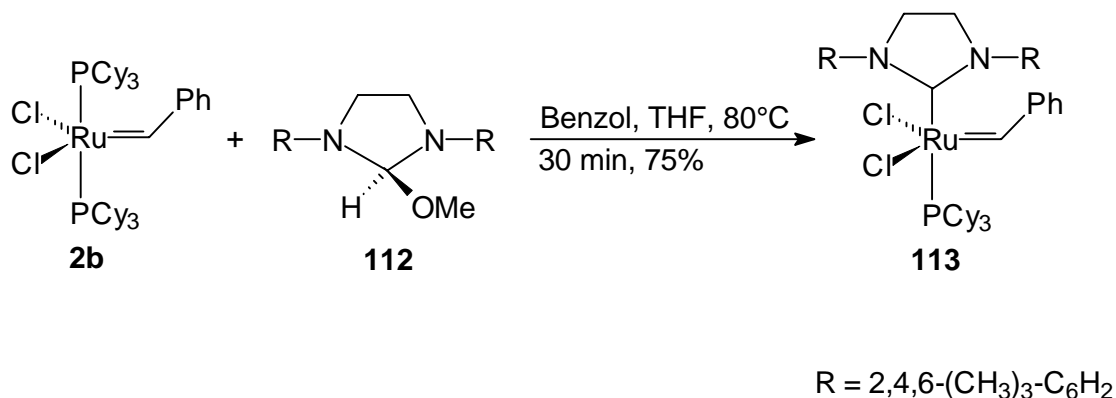
Theoretische Untersuchungen haben bestätigt, daß Carbene des Arduengo-Typen (Ylidene) aromatisch stabilisiert sind.^[133] Der Vielzahl bekannter isolierbarer Carbene dieses Typus stehen nur wenige nichtaromatische Verbindungen gegenüber. Die Isolierung des stabilen Bis(diisopropylamino)carbens durch ALDER et al. zeigte erstmals, daß weder aromatische Delokalisierung noch stabilisierende Beiträge der Ringgeometrie notwendig sind, um stabile Carbene zu erhalten.^[134] Ein Beispiel für ein C-C-gesättigtes Carben lieferten DENK et al.^[135] Neben den strukturell untersuchten Carbenen wurde auch die Isolierung von isostrukturellen Silylenen^[136] und Germylenen^[137] berichtet.

Heteroatom-Donorgruppen bewirken eine energetische Aufspaltung der ursprünglich entarteten Orbitale am Carbenzentrum, wodurch die Nucleophilie des Kohlenstoffs und die thermodynamische Stabilität erhöht wird. Diese Singulettcarbene **111** sind durch ein ausgesprochen niederenergetisches HOMO und ein hochenergetisches LUMO gekennzeichnet.^[138]



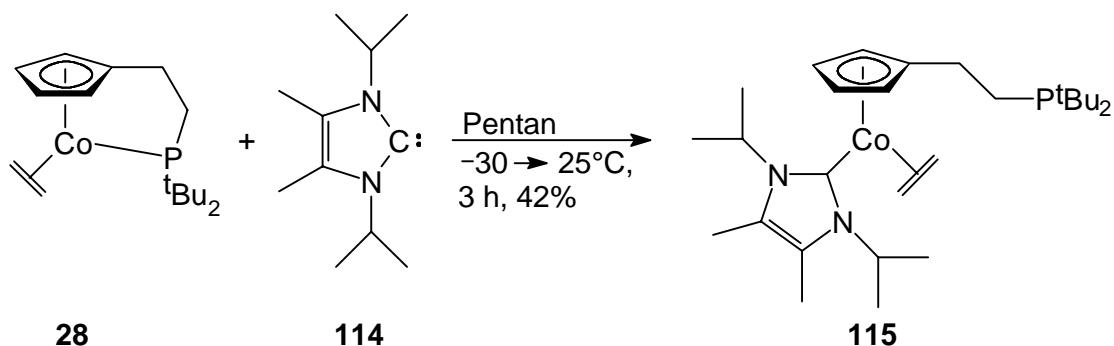
Die diaminosubstituierten Carbene nehmen eine besondere Rolle in der Koordinationschemie ein, und die Einteilung in „Fischer-“ und „Schrock-Komplexe“ mit den Prototypen $\{\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]\}$ bzw. $[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)]$ trifft auf die *N*-heterocyclischen Carbene der Imidazolreihe nicht zu. Herkömmliche Carbene sind relativ schwache σ -Donoren. Ihre Bindung zum Metall ist auf eine deutliche π -Rückbindung angewiesen, und Metalle in niedrigen formalen Oxidationsstufen herrschen in diesem Gebiet vor.^[139]

In der Literatur werden nicht nur Übergangsmetallmonocarben-Komplexe beschrieben^[133], auch Biscarben-Metall-Fragmente sind synthetisiert worden.^[140] Ebenso konnten verbrückende Carbene an Metallzentren addiert werden. HERMANN et al. zeigten dies an einem Palladium(II)-Komplex.^[141] *N*-Heterocyclische Carbene haben sich auch als Ergänzung und Alternative zu den weitverbreiteten Phosphanen etabliert. Neben den Imidazolabkömmlingen konnten GRUBBS et al. 1999 auch ein Dihydroimidazol-2-yliden-Carben durch Ligandenaustausch an den von ihnen entwickelten Rutheniumkomplex **2b** binden. Bemerkenswert ist, daß Arduengo-Carben-Liganden praktisch keine Rückbindung ausbilden. Der neue Rutheniumkatalysator **113** wurde erfolgreich in Ringschluß-Olefin-Metathese eingesetzt.^[142]



2.9.1 { η^5 [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}- (1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2-dehydro-1*H*-imidazol-2-yliden)- (η^2 -ethen)cobalt(I) (**115**)

Durch die Beobachtungen motiviert, daß *N*-heterocyclischen Carbene gut mit Übergangsmetallen reagieren, sollte nun die Reaktionsweise des Cp#Co-Fragmentes gegenüber solchen Systemen untersucht werden. Dazu wurde der Ethen-Komplex **28** mit 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (**114**)^[132] in Pentan als Lösungsmittel umgesetzt. Nach 3 h wird die rotbraune Reaktionslösung filtriert und das rote Filtrat bei -30 °C gelagert. Der neue Komplex **115** fällt in Form roter, luftempfindlicher Kristalle in einer Ausbeute von 42% an.



Die spektroskopischen Daten belegen diese Konstitution von **115**. Das Carben-Kohlenstoffatom verursacht im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 241.4$ als sehr verbreitertes Multiplett mit einer Linienbreite von ca. 220 Hz. Der Ethenligand absorbiert bei $\delta = 14.9$ mit einem identischen Singalmuster und einer Linienbreite von ca. 170 Hz (s. Abb. 9). Die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms und die Isopropylgruppen des Carbens geben jeweils Anlaß zu einem Dublett. Bei $\delta = 124.6$ treten die Kohlenstoffatome der C-C-Doppelbindung des Carbenliganden als Singulett in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) ergeben sowohl die Phosphansubstituenten als auch die Isopropylgruppen Signale mit einer Dublettstruktur bei $\delta = 1.15$ ($^3J_{\text{P,H}} = 10.3$ Hz) bzw. $\delta = 1.33$ ($^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz). Die Cyclopentadienylprotonen treten einzeln als breite Singulett im Bereich zwischen $\delta = 4.53$ und $\delta = 5.45$ in Resonanz. Das Singulett bei $\delta = 29.7$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) bestätigt die Dekomplexierung der Seitenkette.

Somit wird bei **115** erstmalig beobachtet, daß unter Addition eines neuen Liganden der Ethen-Ligand am Cobalt verbleibt, dafür aber der Phosphanseitenarm dekomplexiert.

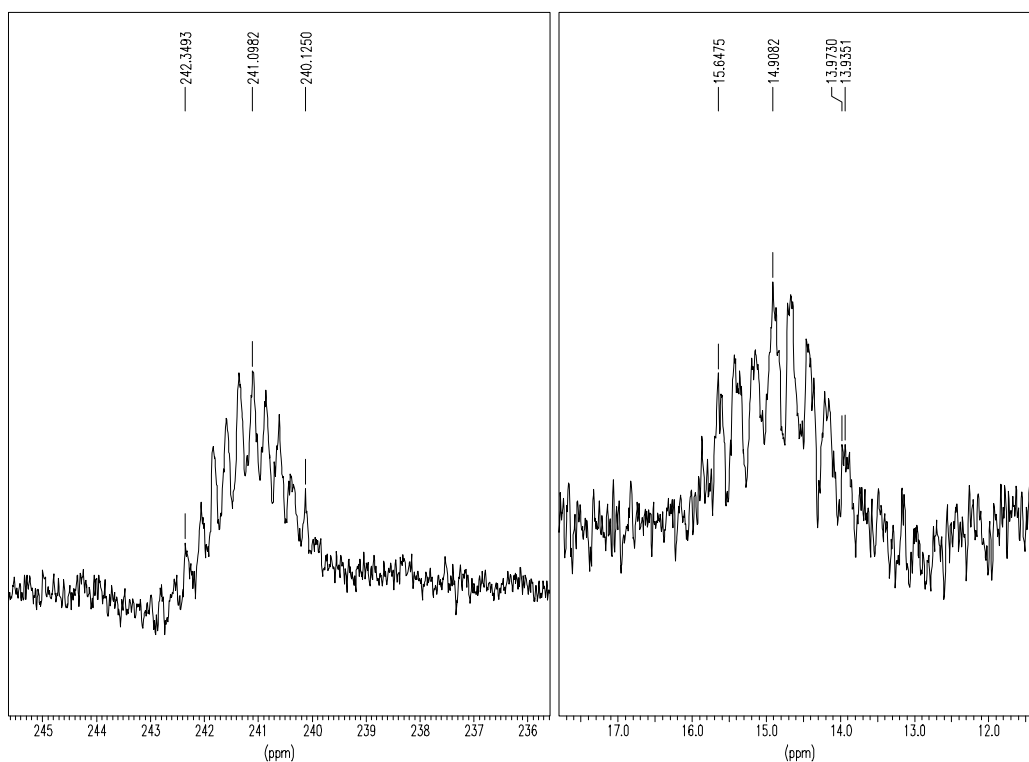


Abb. 8: ^{13}C -NMR-Signalmuster des Carben- und Ethenliganden. Links das Multiplett des Carben-Kohlenstoffatoms, rechts das Multiplett des Ethen-Liganden

Für die extreme Aufspaltung beider Signale kommt ein Zusammenwirken mehrerer Faktoren in Frage. Sowohl das große Quadrupolmoment des Cobaltatoms ($I = 7/2$), als auch eine Interaktion beider Liganden spielen hier möglicherweise eine Rolle. Die Rotation des Ethen-Liganden trägt ebenso dazu bei, wie auch eine denkbare ^{13}C - ^{13}C -Kopplung über das Cobaltatom.

Ein Kristall aus dem Pentanfiltrat wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen.

$\{\eta^5[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{-}(1,3\text{-diisopropyl-}4,5\text{-dimethyl-}2\text{-dehydro-}1H\text{-imidazol-}2\text{-yliden)}\text{-}(\eta^2\text{-ethen)cobalt(I)$ (**115**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna\ 2_1$ mit 1 Molekül pro Elementarzelle.

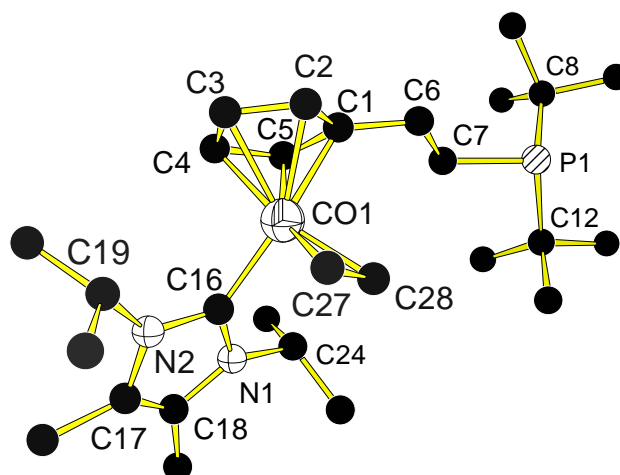


Abb. 9: Struktur von **115** im Kristall

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **115** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Co1 - C16	1.929(3)	N1 - C18	1.398(3)	Co1 - C1	2.073(2)
Co1 - C27	1.966(8)	N2 - C17	1.454(1)	Co1 - C2	2.025(4)
Co1 - C28	1.907(1)	C18 - C17	1.262(1)	Co1 - C3	2.069(9)
C27 - C28	1.335(4)	N1 - C24	1.515(2)	Co1 - C4	2.041(6)
C16 - N1	1.387(6)	N2 - C19	1.434(6)	Co1 - C5	2.079(1)
C16 - N2	1.345(9)	C1 - C6	1.503(8)	P - C7	1.831(8)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **115** im Kristall.

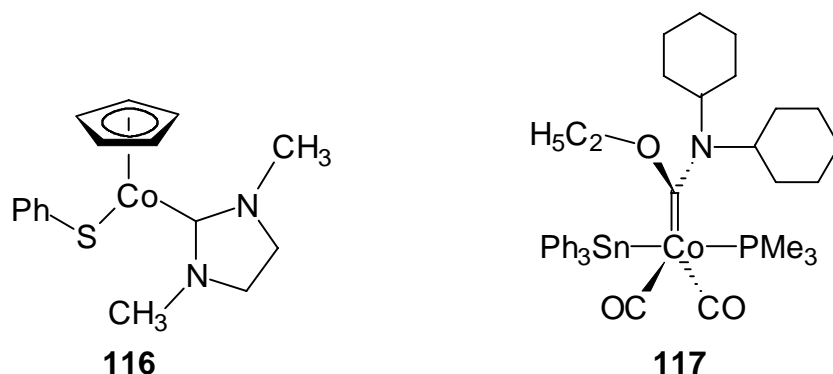
Winkel in °			
Co1 - C27 - C28	67.1(7)	C16 - N1 - C18	110.6(9)
Co1 - C28 - C27	71.9(1)	C16 - N2 - C17	105.4(9)
C27 - Co - C16	91.6(3)	C16 - N2 - C19	126.3(8)

C28 - Co - C16	95.1(9)	C16 - N1 - C24	121.8(4)
----------------	---------	----------------	----------

Tabelle 18: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **115** im Kristall.

Torsionswinkel in °	
C16 - N2 - C17 - C18	2.5(6)
C16 - N1 - C18 - C17	3.5(3)
C1 - C2 - C3 - C4	8.4(9)

Da mit **115** erstmalig ein Co(I)-Carben-Chelat-Komplex synthetisiert wurde, wird zum Vergleich der strukturellen Daten der von MACOMBER et al. beschriebene Cobalt(II)-Carben-Komplex **116**^[143] und der einem Fischer-Carben entsprechende Co(II)-Carbenkomplex **117** von FILIPPOU et al. herangezogen.^[144]

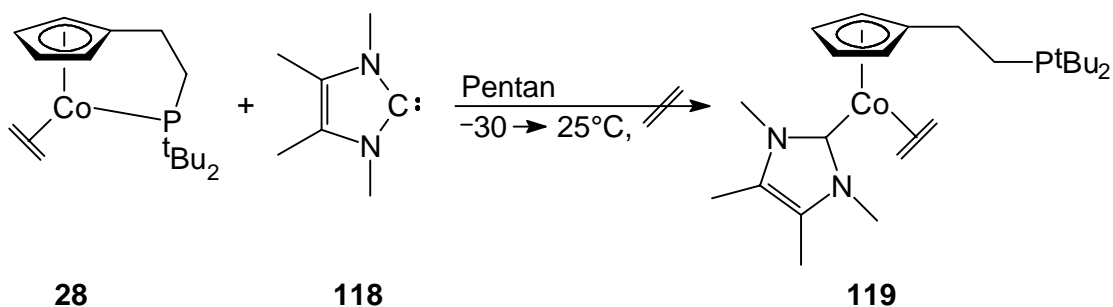


Die Abbildung 9 bestätigt die angenommene Konstitution von **115**. Sowohl der Carben- als auch der Ethen-Ligand sind am Cobalt gebunden, während der Phosphanseitenarm dekomplexiert ist. Der Bindungsabstand Co-C16 mit 1.929(3) Å ist etwas größer gegenüber **116** mit 1.902(3) Å, aber deutlich geringer als in **117** mit 1.989(4) Å. Dies steht in einem gewissen Widerspruch, da für Übergangsmetall-Carbenkomplexe im allgemeinen merklich längere Bindungen gefunden werden als Carbenkomplexen des Fischer-Typs. Da Arduengo-Carbene keine Rückbindung zum Metall eingehen, muß dem Carben hier eine höhere Bindungsordnung als 1 gegeben und der Bindung Co-C16 ein partieller Doppelbindungscharakter zugesprochen werden.^[133] Im Ethenliganden wird der Abstand

der C-C-Doppelbindung für C27-C28 mit 1.335(4) Å stark verkürzt. In **28** wird hier ein Wert von 1.396(5) Å ermittelt. Dies demonstriert die Interaktion der beiden Liganden am Metall. Während die Kohlenstoffdoppelbindung Elektronendichte an das Cobalt abgibt und damit stark verkürzt wird, bindet sich das Carben als elektronenreiches Nucleophil unter Verdrängung der Phosphankette. Die beiden Isopropylgruppen des Carbens neigen sich beide wahrscheinlich aus sterischen Gründen vom Ethenliganden weg. Die Planarität des Carben-Liganden ist gestört und er verdrillt sich um 3° (Durchschnittswert, C16-N2-C17-C18 2.5(6)°; C16-N1-C18-C17 3.5(3)°).

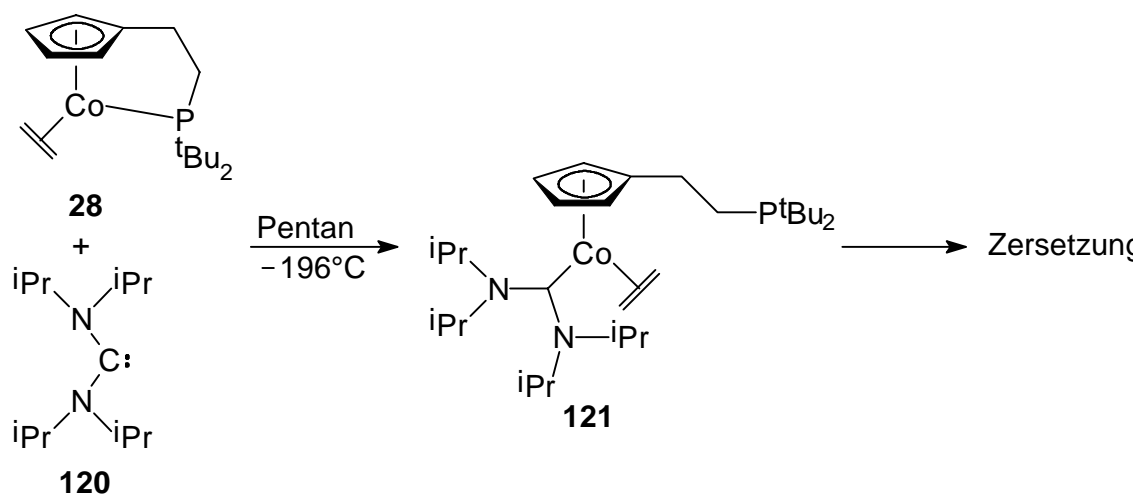
Mechanistisch kann die Reaktion zwischen dem Carben **114** und dem Cobalt-Ethen-Komplex folgendermaßen verstanden werden. Da *N*-heterocyclische Singulett-Carbene („Kohlenstoffdiamide“) in ihrer Nucleophilie mit Phosphanen vergleichbar sind, tritt während der Reaktion eine Konkurrenz zwischen der Komplexierung des Carbens **114** und der Dekomplexierung des Phosphanseitenarms ein. Erst bei Bindung von **114** an das Cobalt, dekomplexiert die Seitenkette irreversibel. Das elektronenreiche Carben addiert sich schneller an das ebenfalls elektronenreiche Cobalt, so daß aus elektronischen Gründen die Seitenkette vom Metall dissoziiert. Der Ethenligand verbleibt am Metall, gibt jedoch über eine Rückbindung ans Cobalt, was sich durch einen deutlich verkürzten C-C-Doppelbindungsabstand dokumentiert.

Um die ungewöhnliche Reaktionsweise des Cp#Co-Fragmentes mit Carben des Arduengo-Types weiter zu untersuchen, wurde **28** mit dem *N*-heterocyclischen Carben 1,3,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (**118**)^[132] umgesetzt.



Allerdings konnte hier zu keinem Zeitpunkt ein Hinweis auf die Bildung des Komplexes **119** gefunden werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte nur zu vollständiger Zersetzung des Reaktionsgemisches und auch die Variation des Lösungsmittels erbrachte nicht den gewünschten Erfolg. In diesem Fall kann es durch aus sein, daß der Ethen-Ligand während der Reaktion abgespalten worden ist, so daß das Phosphoratom zu alleinigen Stabilisierung des Carbens nicht ausreichte.

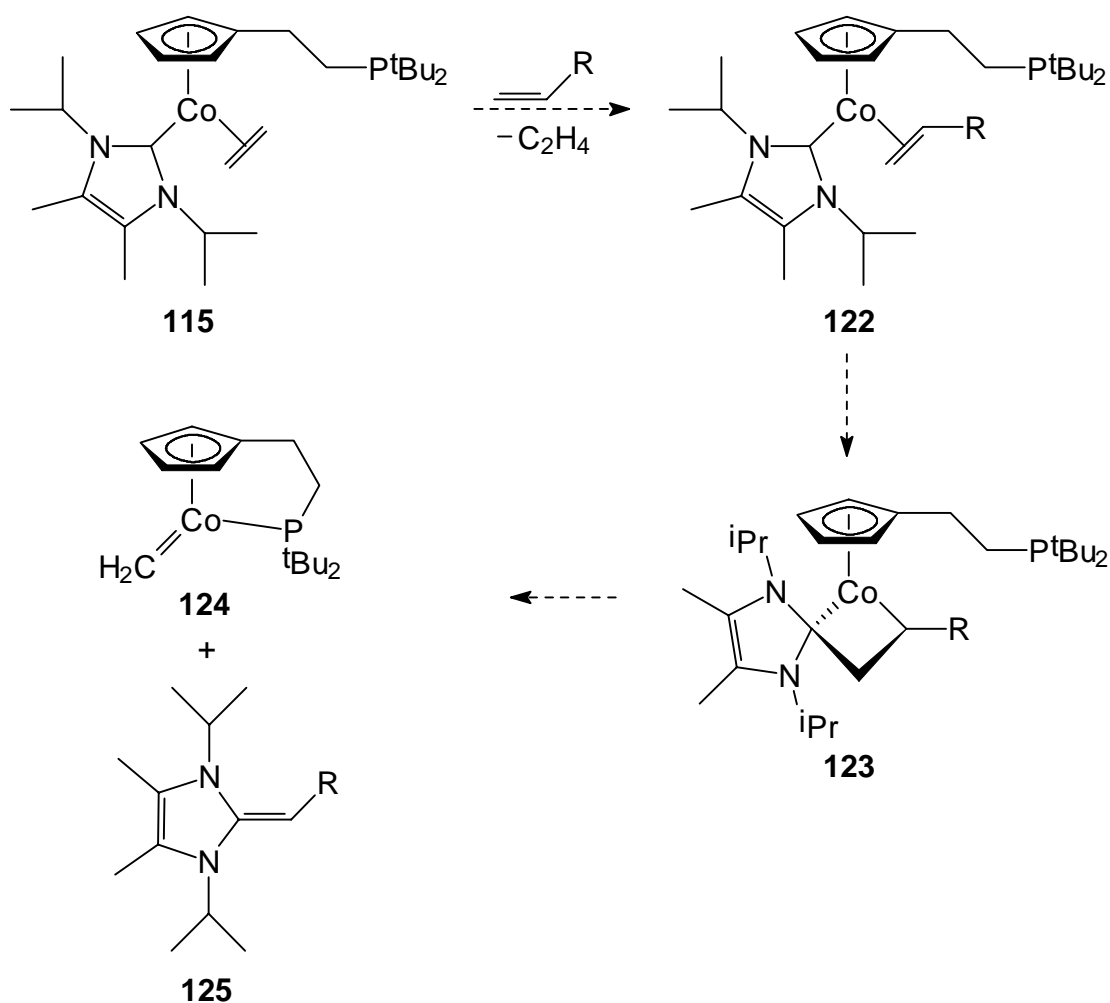
Um sowohl den sterischen Anspruch des Carbens als auch die Nucleophilie zu vergrößern, wurde der Ethen-Komplex **28** mit dem acyclischen Bis(diisopropylamino)carben **120** ^[134] umgesetzt. Nachdem die ersten Ansätze **120** in Reinform zu isolieren und dann mit **28** zur Reaktion zu bringen, an der extremen Empfindlichkeit des Carbens selbst unter Inertgasatmosphäre scheiterten, wurde eine „Co-Kondensation“ der beiden Reaktanden versucht. Dazu wurde **28** in Pentan gelöst und auf -196°C eingekühlt. Auf die gefrorene Pentanlösung wurde dann das Carben **120** direkt aus der eingeengten Reaktionsmischung einkondensiert. **120** ist aus der Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid mit LDA in THF zugänglich.



Nach einer Reaktionszeit von 30 min konnte nach Filtration der Reaktionslösung kurzzeitig ein roter Feststoff erhalten werden, der sich in Lösung rasch zersetzte. Einzig ein kleines Singulett bei $\delta = 30.3$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Benzol) deutete auf die Bildung des Komplexes **121** hin. Doch mußte die Messung auf Grund der Vielzahl der paramagnetischen Zersetzungsprodukte abgebrochen werden.

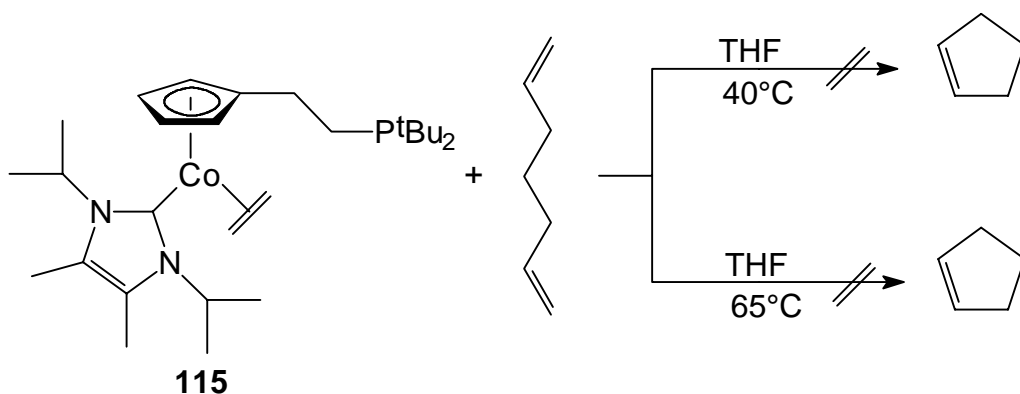
2.9.2 Untersuchungen zur Katalyseaktivität und Derivatisierung von **115**

Durch Abspaltung des Ethen-Liganden aus dem Carben-Komplex **115** sollte eine freie Koordinationsstelle generiert werden, die andere Substrate einnehmen und dann zu einer interessanten Folgechemie führen könnten. Zum Beispiel ist durch Umsetzung mit einer terminalen Alkenylverbindung folgende Reaktionssequenz denkbar, die über Spiro-Cobaltacyclobutan **123** zu einem Cobalt-Carbenkomplex **124** und einem Alken **125** führt.



Da die Komplexbildungen mit **28** mit Alkinen in den meisten Fällen die besseren Ausbeuten ergeben, wurde der Carben-Komplex **115** mit Trimethylsilylethin in THF umgesetzt. Es konnten jedoch keine spektroskopischen Hinweise auf die Bildung eines neuen Komplexes gefunden werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verbunden mit einer Verlängerung der Reaktionszeit führte nicht zum Erfolg.

Weiterhin wurde der interessanten Fragestellung nachgegangen, ob der Cobalt-Carbenkomplex **115** sich als Katalysator in der ringschließenden Olefin-Metathese nutzen läßt. Als Modellsubstrat wurde 1,6-Heptadien gewählt. Sowohl bei erhöhter Temperatur als auch unter Rückfluß konnte kein cyclisches Produkt nachgewiesen werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu vermehrter Zersetzung des Cobaltkomplexes. Weitere Untersuchungen stehen hierzu noch aus.



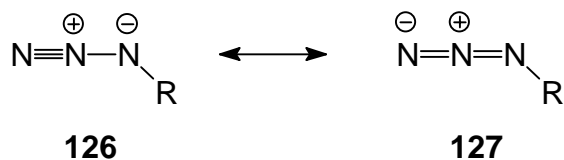
Wie der Komplex **115** eindrucksvoll belegt, wurde ein Carben des Arduengo-Typs unter Erhalt des π -Liganden Ethen an das Cobalt komplexiert. Inwieweit auch C-C-gesättigte Carbene sich addieren, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Ebenso die Frage, ob es möglich ist, die schwereren Homologe der Carbene, die Silylene und Germylene an das Cp#Co-Fragment zu koordinieren.

2.10 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe

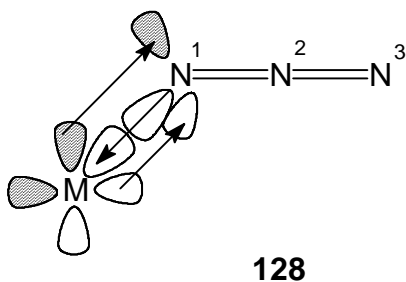
Durch eine Oxidation von Cp#Co(I)-Komplexen sollte es möglich sein, die Klasse der paramagnetischen Phosphor-funktionalisierten Cobalt(II)-Chelatkomplexe, deren einzig gut untersuchter Vertreter der Chloro-Komplex **27** ist, zu erweitern.

Im Gegensatz zu den organischen Azidverbindungen führte die Chemie der koordinierten Azide lange Zeit ein Schattendasein, was zweifelsohne auf die explosive Natur dieser Verbindungen zurückzuführen ist (Bleiazid wird als „Initialzündler“ in der Sprengstofftechnik benutzt).^[145] Erst durch Komplexierung an Metallzentren, deren Oxidationsstufe durch geeignete Liganden stabilisiert wird, konnten eine Reihe von Übergangmetallazid-Komplexen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.^[146]

Bekannt ist, daß das Azid-Ion $[N_3]^-$ eine lineare und symmetrische Struktur mit identischen Bindungsabständen von 1.16 Å aufweist.^[147] Vergleicht man hierzu kovalente Azide wie HN_3 oder RN_3 , so wird zwar eine lineare N_3 -Einheit gefunden, während jedoch die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen variieren. Verdeutlicht wird dies durch die Mesomerie von **126** und **127**:



Betrachten wir nun Metall-Azidkomplexe wie **128**.

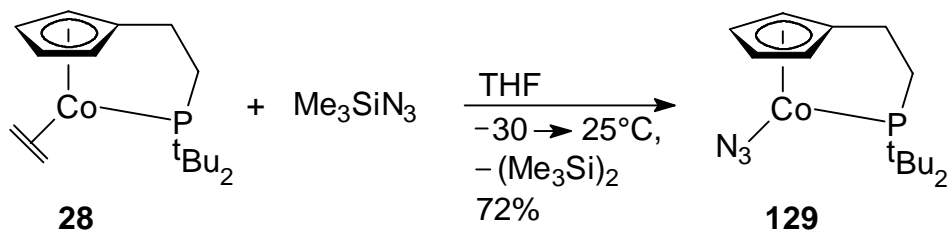


Die N-Atome des Azid-Liganden sind unterschiedlich hybridisiert [$N^1(sp^2)$, $N^2(sp)$, $N^3(sp^2)$] und wechselwirken über ihre besetzten p -Orbitale. Der Winkel $M-N^1-N^2$ variiert zwischen 117° und 132° .^[146] Er resultiert aus der räumlichen Orientierung der sp^2 -Hybridorbitale an N_1 . Die Rückbindung findet aus den gefüllten d -Orbitalen des Metalls in die unbesetzten π^* -Orbitale an N^1 statt. Eine durchgeführte Extended-Hückel-MO-Rechnung für den Azid-Komplex $[CpCo(PH_3)N_3]$ zeigt, daß er auf Grund seiner verzerrten Struktur (17 VE-System, daher „open shell“) eine Symmetrierniedrigung erfährt. Dies führt dazu, daß alle Atomorbitale miteinander mischen können, so daß eine Interpretation recht schwierig ist. Hier könnte eine erzwungene C_s -Symmetrie für den Komplex $CpCo(PH_3)N_3$ einen möglichen Weg zu einer Interpretation ebener und somit eine Aussage ermöglichen, welche Atomorbitale in Wechselwirkung treten.^[148]

Übergangsmetallazid-Komplexe werden auf Grund ihrer Strukturparameter in drei Klassen unterteilt. Zum einen die monomeren Verbindungen, in denen das Azid nur an ein Metall koordiniert ist, zum anderen die Gruppe der verbrückenden Azid-Komplexe, in denen zwei Metallzentren an das gleiche Stickstoffatom gebunden sind. Die dritte Klasse enthält die Verbindungen, bei denen zwei Metallatome jeweils über die endständigen N-Atome einer Azid-Gruppe verknüpft sind und so einen achtgliedrigen Ring bilden.^[146]

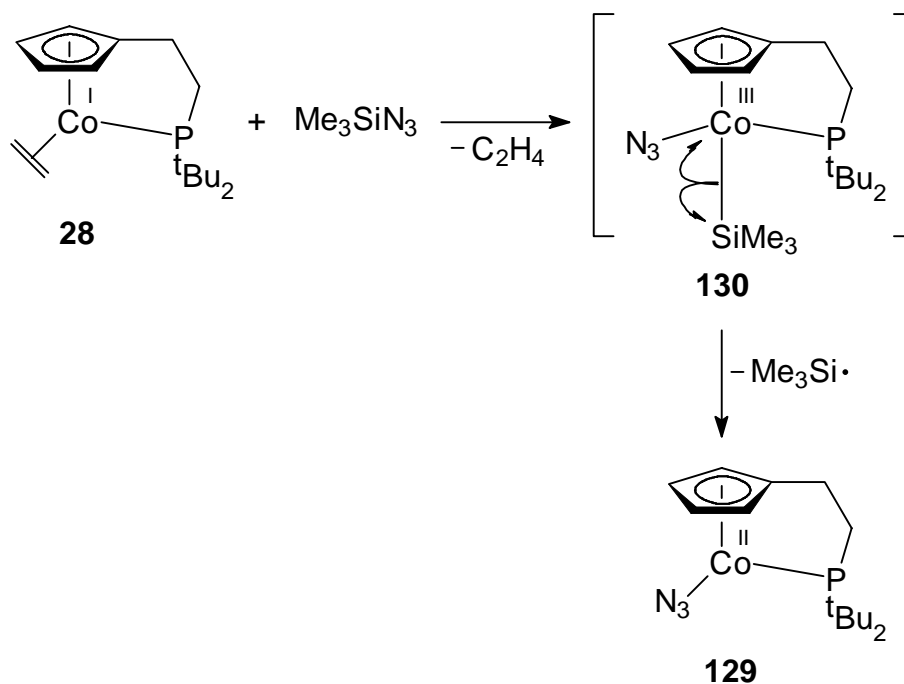
2.10.1 (Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}-cobalt(II) (129)

Inwieweit unsere $Cp^{\#}Co(I)$ -Komplexe durch Umsetzung mit Nucleophilen zu $Co(II)$ -Komplexen reagieren, sollte zunächst durch die Umsetzung des Ethen-Komplexes **28** mit Trimethylsilylazid untersucht werden. Während die Reaktionslösung sich von $-30^\circ C$ auf Raumtemperatur erwärmt, findet ein Farbwechsel von rotbraun zu rotviolett statt. Dies kann als ein deutliches Indiz der Bildung eines neuen Cobalt(II)-Komplexes gewertet werden, denn der bekannte Chloro-Komplex **27** löst sich in polaren Solventien mit tiefvioletter Farbe.



Nach Aufarbeitung gewinnt man den rotvioioletten, mäßig luftstabilen Komplex **129** in einer Ausbeute von 72%. Die vorliegenden spektroskopischen Daten belegen die Komplexierung des Azidions an das Cobaltfragment. Das Massenspektrum zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 338$. **129** fragmentiert zunächst unter Verlust von N_2 zu einem Nitrido-Komplex ($\text{Cp}\#\text{Co-N}^+$), der durch erneute Abspaltung eines Stickstoffatoms das $\text{Cp}\#\text{Co}$ -Fragment freisetzt. Im IR-Spektrum (CHCl_3) absorbiert die charakteristische antisymmetrische Azid-Schwingung bei $\tilde{\nu}_{\text{as}} = 2041 \text{ cm}^{-1}$, einem Wert der in einem Bereich liegt, wie er auch für andere Metallkomplexe gefunden wird.^[149] Im Vergleich zum Trimethylsilylazid ($\tilde{\nu} [\text{Me}_3\text{SiN}_3] = 2145 \text{ cm}^{-1}$) erfährt die N_3 -Schwingung eine Verschiebung um ca. $\delta = 100 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies belegt die Rückbindung des Cobaltatoms zum Azid-Liganden. Die zu kleineren Wellenzahlen verschobene Absorption der antisymmetrischen Azid-Schwingung bedingt eine kleinere Kraftkonstante [Kraftkonstante f für ein Zweimassenmodell AB : $f_{AB} = (4\pi^2 \tilde{\nu}^2)/(\mu_{AB} + \mu_{AB})$, wobei $\mu =$ reziproker Wert der Masse m].^[150] Eine Rückbindung des Cobaltatoms in die Me_3Si -Gruppe findet kaum statt, so daß Trimethylsilylazid bei höherer Wellenzahl absorbiert. Eine schwache Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{sy}} = 1371 \text{ cm}^{-1}$ wird der symmetrischen Streckschwingung des Azids zugeschrieben.

Mechanistisch kann die Reaktion des Trimethylsilylazids mit **28** folgendermaßen verstanden werden:



Im ersten Schritt findet unter Abspaltung des Neutralliganden Ethen eine oxidative Addition des Trimethylsilylazids zum Intermediat **130** statt. Aus dieser Spezies wird durch Spaltung der Cobalt-Silicium-Bindung ein Elektron auf die Trimethylsilylgruppe unter Bildung eines $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ -Radikals übertragen, während das andere Elektron zum Cobalt wechselt und den Azid-Komplex **129** freisetzt. Durch Radikaldimersierung wird das stabile Hexamethyldisilan gebildet, welches bei der Darstellung des Dicyano-Komplexes **133** in der Reaktionslösung nachgewiesen wurde (s. **2.10.4**).

Durch Lösen weniger Milligramm von **129** in Pentan und Kristallisation bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

(Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-Di(*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}cobalt(II) (**129**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P\ 2_12_12_1$ mit einem Molekül pro Elementarzelle.

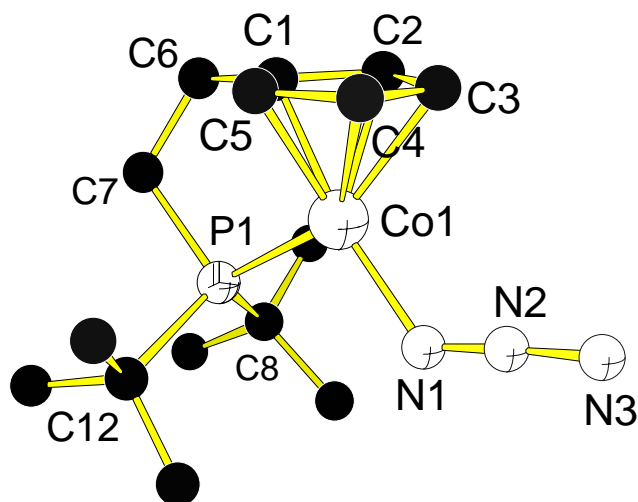


Abb. 10: Struktur von **129** im Kristall.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **129** im Kristall.

Bindungslängen in Å			
Co - N1	1.917(7)	Co - C1	2.022(2)
N1 - N2	1.111(3)	Co - C2	2.083(9)
N2 - N3	1.192(9)	Co - C3	2.084(7)
Co - P	2.191(9)	Co - C4	2.102(6)
P - C7	1.477(5)	Co - C5	2.070(6)

Tabelle 20: Ausgewählte Winkel [°] von **129** im Kristall.

Winkel in °			
Co - N1 - N2	123.0(9)	C1 - C6 - C7	112.5(6)
N1 - N2 - N3	176.9(5)	C6 - C7 - P	111.5(4)
P - Co - N1	100.6(1)		

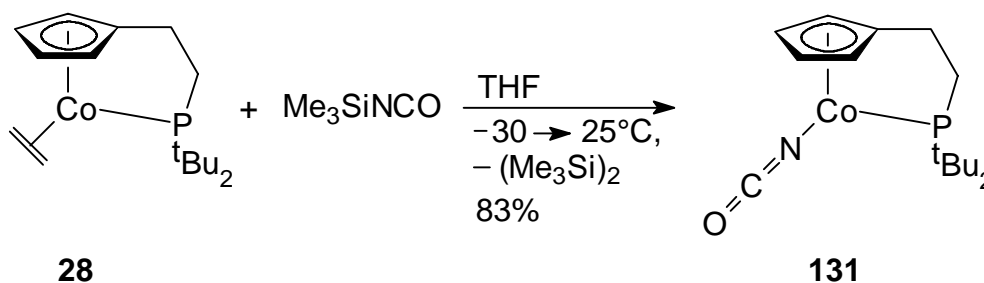
Tabelle 21: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **129** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	31.9(1)	Co - N1 - N2 - N3	177.8(9)

Die Röntgenstrukturanalyse belegt die vorgeschlagene Konstitution von **129** als monomeren Azid-Komplex. Für die Co-N1-N2-Einheit wird ein Winkel von 123.0(9)° gemessen. Die Abwinkelung ist damit nicht so stark, wie sie WERNER et al. in ihrem Rhodium-Komplex mit 143.7(5)° beschreiben.^[151] Der Azid-Ligand weicht mit einem Winkel von 176.9(5)° kaum von der Linearität ab. In der N₃-Einheit wird der Abstand N1-N2 mit 1.111(3) Å ermittelt, während für N2-N3 1.192(9) Å gemessen wird. Der Abstand 1.917(7) Å für Co-N1 ist verkürzt gegenüber anderen Co(II)-Azid-Komplexen.^[146] Die Torsion der Ethenbrücke C1-C6-C7-P ist mit 31.9(1)° nicht so stark ausgeprägt wie in **28** mit 36.0(9)°.^[49]

2.10.2 {η⁵:η¹[2-Di(*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}(isocyanato)cobalt(II) (**131**)

Nachdem die Darstellung eines Co(II)-Chelatkomplexes mit Me₃SiN₃ gelungen war, wurde nach der gefundenen Standardsynthesemethode **28** mit Trimethylsilylisocyanat umgesetzt. Auch hier fand der zuvor beobachtete Farbwechsel bei Erwärmen der Reaktionslösung statt.



Durch Extraktion der eingedampften Reaktionslösung mit Diethylether konnte **131** in einer Aubeute von 83% erhalten werden. Das Massenspektrum unterstreicht mit dem Auftreten

des Molekülionenpeak M^+ mit $m/z = 338$ das Vorliegen des Isocyanato-Komplexes **131**. Die charakteristische antisymmetrische NCO-Schwingung absorbiert bei $\tilde{\nu}_{as} = 2227 \text{ cm}^{-1}$, während die symmetrische bei $\tilde{\nu}_{sy} = 1331 \text{ cm}^{-1}$ in Resonanz tritt. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Eisen-Komplexen von ANGELICI et al.^[152] Gegenüber dem Me_3SiNCO ($\tilde{\nu}_{as} = 2271 \text{ cm}^{-1}$) verschiebt sich die Isocyanat-Schwingung nur ca. 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen.

Durch Lösen weniger Milligramm von **131** in einem Gemisch aus Diethylether/Pentan (1:1) und Kristallisation bei $-28 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten innerhalb einer Woche Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-(Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}(\text{isocyanato)cobalt(II)}$ (**131**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit einem Molekül pro Elementarzelle.

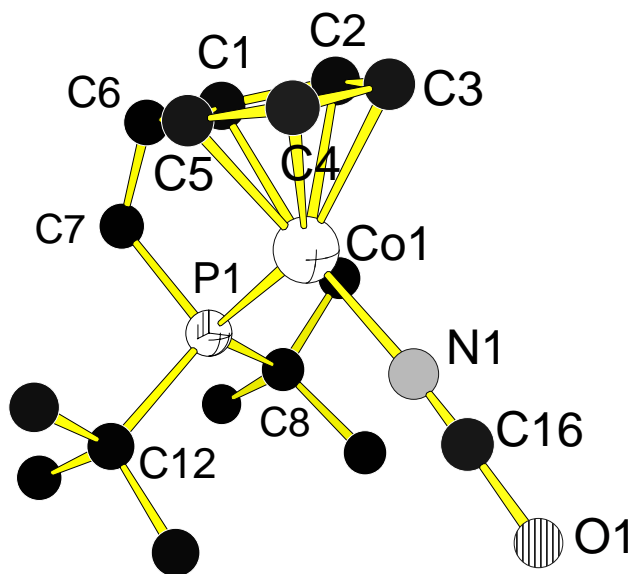


Abb. 11: Struktur von **131** im Kristall.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **131** im Kristall.

Bindungslängen in Å			
Co - N	1.894(1)	Co - C1	2.016(9)
N - C16	0.949(1)	Co - C2	2.042(4)
C16 - O	1.283(5)	Co - C3	2.084(6)
Co - P	2.189(2)	Co - C4	2.106(4)
C1 - C6	1.448(9)	Co - C5	2.041(2)

Tabelle 23: Ausgewählte Winkel [°] von **131** im Kristall.

Winkel in °			
Co - N - C16	173.4(4)	P - Co - N	103.5(4)
N - C16 - O	174.7(2)		

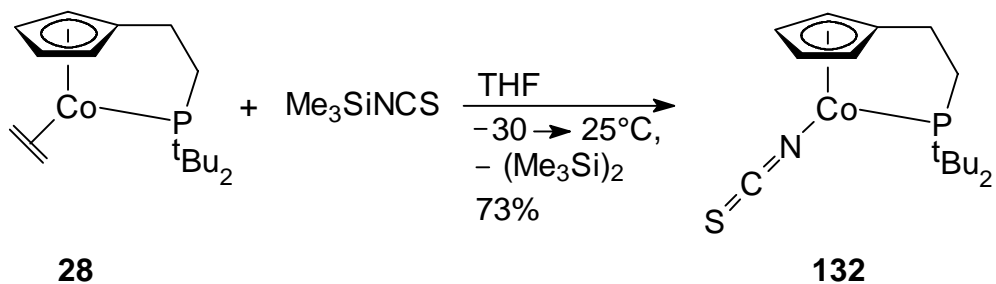
Tabelle 24: Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **131** im Kristall.

Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	14.4(2)	Co - N - C16 - O	131.3(2)

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Konstitution von **131** als einkernigen Komplex. Der Isocyanat-Ligand N-C16-O weist einen Winkel von 174.7(2)° auf, wie auch die Co-N-C16-Einheit mit 173.4(4)°. Beide Winkel sind etwas größer als in dem vergleichbaren [Cp₂Ti(NCO)₂] von NORBURY et al.^[153] Bemerkenswert sind die Bindungsabstände des NCO-Liganden. So wird für Co-N mit 1.894(0) Å ein kürzerer Abstand bestimmt als im Titankomplex. Die 0.949(1) Å für N-C16 liegen unterhalb der Grenze des Bereichs, der sonst bei terminal an Übergangsmetall gebundenen Isocyanatgruppen beobachtet wird (1.09 - 1.22 Å).^[154] Aus diesem Grunde wird die Bindungslänge von 1.283(5) Å für C16-O auch aufgeweitet. Die Verdrillung der Ethylenbrücke ist mit 14.4(2)° nicht so stark ausgeprägt wie bei den bis jetzt strukturell untersuchten Cp#Co-Komplexen.

2.10.3 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}(\text{isothiocyanato})\text{cobalt(II)}$ (**132**)

Zur Erweiterung der Bandbreite der paramagnetischen Cp#Co(II)-Komplexe wurde der Ethen-Komplex **28** mit Trimethylsilylisothiocyanat in THF zur Reaktion gebracht.

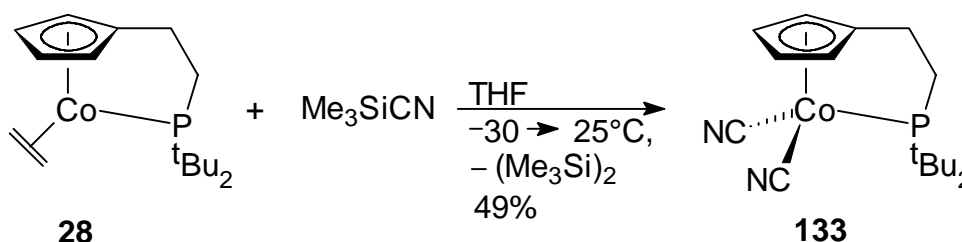


Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte **132** als grüner, mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 73 % erhalten werden. Bemerkenswert bei **132** ist nicht nur die geänderte Farbe gegenüber den zuvor dargestellten Komplexen **129** und **131**, sondern auch sein penetranter, muffiger Geruch. In polaren organischen Solventien löst sich **132** mit roter Farbe. Dieser zuvor nicht beobachtete Effekt einer hypsochromen Verschiebung beim Lösen eines Cobalt-Chelatkomplexes, kann durch die *Solvatochromie* des Komplexes **132** erklärt werden. Als wesentlich für das Auftreten einer Solvatochromie gilt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei Solvation der Verbindung.^[155] Beim Isothiocyanat-Komplex **132** besitzt der NCS-Ligand aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente ein zum Stickstoffatom gerichtetes Dipolmoment. Eine Interaktion mit polaren THF-Molekülen könnte somit den hypsochromen Effekt auslösen. Ebenso der Polarisierbarkeit von **132** durch die Wechselwirkung mit THF als zusätzlichem Effekt Bedeutung zukommen. Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak M^+ mit $m/z = 354$ detektiert. Der Komplex zerfällt zunächst unter Verlust des Schwefelatoms und spaltet daraufhin die CN-Einheit ab. Die antisymmetrische Isothiocyanat-Schwingung absorbiert bei $\tilde{\nu}_{\text{as}} = 2069 \text{ cm}^{-1}$, die symmetrische bei $\tilde{\nu}_{\text{sy}} = 1366 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte sind gut vergleichbar mit den von ANGELICI et al.^[152] und DELGADO et al.^[156] vorgestellten Komplexen.

Die dargestellten literaturunbekannten Komplexe **129**, **131** und **132** etablieren die Synthesemethode, durch Umsetzung von **28** mit geeigneten Nucleophilen paramagnetische Co(II)-Chelat-Komplexe zu synthetisieren. In allen untersuchten Fällen findet ausschließlich eine selektive Substitution mit nur einem Liganden statt, was mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar ist. Ob diese Komplexen durch weitere selektive Oxidation in unsymmetrisch substituierte Co(III)-Komplexe überführt werden können, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

2.10.4 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl]cyclopentadienyl\}(\text{dicyano-})\text{cobalt(III)}$ (**133**)

Durch die Umsetzung von **28** mit Trimethylsilylcyanid sollte ein monomerer Co(II)-Nitril-Komplex synthetisiert werden.



Nach Einengen der gelbgrünen Reaktionslösung und säulenchromatographischer Reinigung erhielt man **133** als gelborangefarbenen, luftstabilen Feststoff in einer Ausbeute von 49%. Überraschenderweise sind zwei Cyano-Liganden an das Cobalt(III)-Fragment gebunden. Im IR-Spektrum (KBr) absorbieren die CN-Gruppen bei $\tilde{\nu} = 2116 \text{ cm}^{-1}$ als starke Schwingung. Das Massenspektrum spiegelt das Vorliegen zweier Cyanid-Liganden wieder, denn als M^+ -Peak wird $m/z = 348$ gefunden. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Aceton) erfahren die *tert*-Butylgruppen des Seitenarms gegenüber bekannten Komplexen eine Verschiebung ins tiefe Feld und treten als Dublett bei $\delta = 1.51$ (³*J*_{P,H} = 13.8 Hz) in Resonanz. Die Cp-Protonen ergeben zwei verbreiterte Singulets bei $\delta = 5.43$ und bei $\delta = 5.49$. Somit wird das Vorliegen eines symmetrischen Metallkomplexes bestätigt. Im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₃]-Acetonitril) geben sich die Cyano-Funktionen als ein Dublett bei $\delta = 125.7$ mit einer P,C-

Kopplung von $J = 10.8$ Hz zu erkennen. Das Singulett bei $\delta = 118.6$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril) ist charakteristisch für einen komplexierten Seitenarm.^[28c] Im ^{59}Co -NMR-Spektrum ($[\text{D}_3]$ -Acetonitril) wird ein Singulett bei $\delta = -171$ mit einer Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ von ca. 14 kHz detektiert. Dieser Wert belegt das Vorliegen eines Co(III)-Komplexes.^[157] Im Vergleich hierzu wird für den Co(I)-Vinylidenkomplex **25** ein Signal bei $\delta = 1000$ ($\nu_{1/2} \approx 10$ kHz) gefunden.^[38] Durch die Messung von ^{59}Co -Resonanzen verschieden substituierter Co(I)-Komplexe und die Korrelation der gemessenen Werte in Abhängigkeit der Katalyseaktivität bei der Synthese substituierter Pyridine, konnte BÖNNEMANN ein gezieltes Ligandendesign für hochaktive Katalysatoren durchführen. Dabei zeigte sich, daß die besten Katalysatoren Signale im ^{59}Co -NMR zwischen $\delta = -900$ bis $\delta = -1300$ hatten.^[158]

Durch Lösen weniger Milligramm von **133** in einem 1:1-Gemisch aus Dichlormethan und Aceton und nachfolgender Kristallisation bei 20 °C konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit 3 Molekülen pro Elementarzelle.

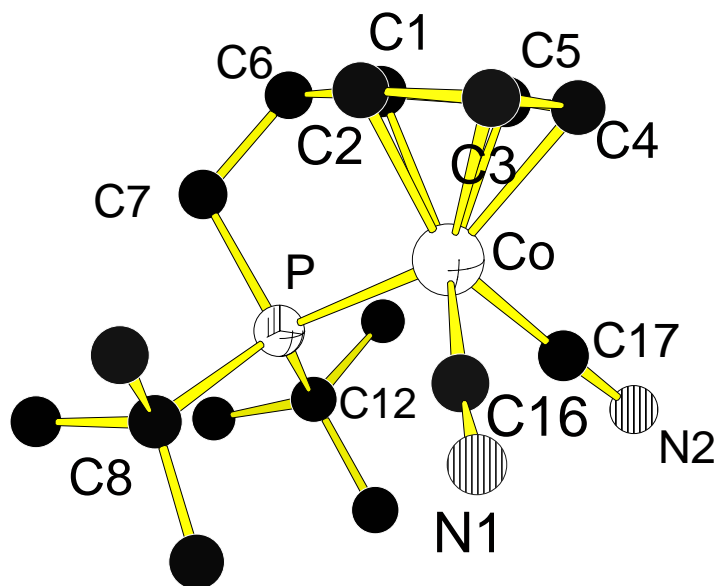


Abb: 12: Struktur von **133** im Kristall.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **133** im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände in Å					
Co - C16	1.877(1)	Co - C1	2.072(7)	Co - C5	2.077(2)
Co - C17	1.878(5)	Co - C2	2.062(1)	Co - P	2.264(1)
C16 - N1	1.139(5)	Co - C3	2.083(9)	N1 - N2	4.157(4)
C17 - N2	1.150(6)	Co - C4	2.070(9)	C16 - C17	2.608(3)

Tabelle 26: Ausgewählte Winkel [°] von **133** im Kristall.

Ausgewählte Winkel in °			
Co - C16 - N1	175.0(9)	P - Co - C17	99.5(7)
Co - C17 - N2	175.8(8)	C17 - Co - C16	87.9(8)
P - Co - C16	99.0(3)		

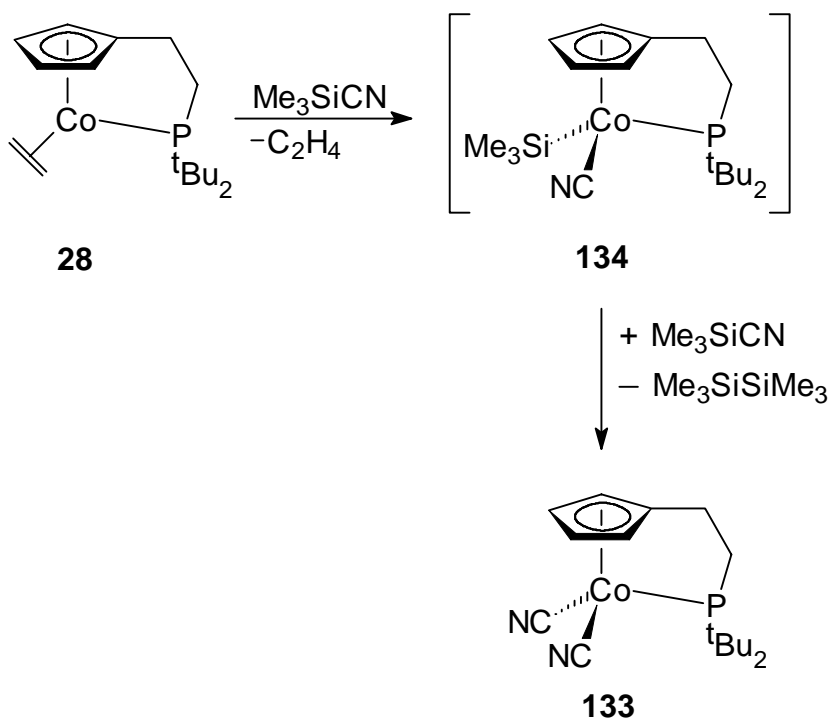
Tabelle 27: Ausgewählte Torsionswinkel von **133** im Kristall.

Ausgewählte Torsionswinkel in °			
C1 - C6 - C7 - P	38.9(8)	N1 - N2 - C17 - C16	0.5(3)
C1 - C2 - C3 - C4	1.6(0)	C17 - N2 - N1 - C16	1.2(5)
C1 - C5 - C4 - C3	0.7(8)		

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die auf Grund der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Konstitution von **133** als Dicyano-Cobalt(III)-Chelatkomplex. Die Abstände der beiden CN-Gruppen zum Cobaltatom sind mit Co-C16 1.877(1) Å und Co-C17 1.878(6) Å fast identisch. Sie weichen nur wenig von bekannten Hexacyanocobaltaten(III) (im Mittel Co-C = 1.895 Å) ab.^[159] Die Bindungslängen der Cyanofunktionen variieren etwas, so werden für C16-N1 1.139(5) Å bzw. C17-N2 1.150(6) Å ermittelt. Beide Werte liegen in einem Bereich, wie er auch für andere Komplexe (im Mittel C-N = 1.145 Å) gefunden wird.^[159] Die Winkel Co-C16-N1 mit 175.0(9)° bzw. Co-C17-N2 mit 175.8(8)° weichen deutlich von der Linearität ab. In Hexacyanocobaltaten(III) werden Winkel

zwischen $178.4(8)^\circ$ bis $179.6(11)^\circ$ gemessen.^[159] Beide Cyanogruppen liegen fast coplanar nebeneinander, der mittlere Torsionswinkel (N1-N2-C17-C16) beträgt lediglich 0.65° . Die Verdrillung der Ethylenbrücke ist mit $38.9(8)^\circ$ deutlich größer als in **129** oder **130**.

Die Bildung von **132** kann durch folgenden Mechanismus erklärt werden:

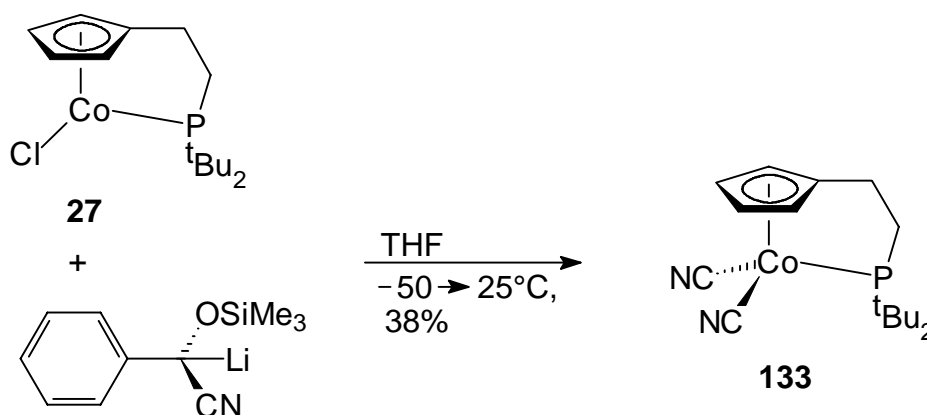


Danach wird **28** zunächst durch eine oxidative Addition des Trimethylsilylcyanids in das Co(III)-Intermediat **134** überführt, welches erneut mit einem Molekül Me_3SiCN zu **133** reagiert. Hierbei sind zwei mögliche Reaktionswege denkbar. Zum einen könnte ein radikalischer Mechanismus einsetzen, wie er auch bei der Bildung der paramagnetischen Co(II)-Chelatkomplexe vorgeschlagen wird (s. **2.10.1**), so daß unter Radikaldimerisierung das Hexamethyldisilan (HMDS) entsteht. Zum anderen ist auch eine Route über ein Co(V)-Intermediat als Resultat einer zweiten oxidativen Addition von Me_3SiCN mit einem dekomplexierten Seitenarm denkbar, das unter reduktiver Eliminierung und Rekompexierung der Seitenkette HMDS freisetzt. Cobaltintermediate in der hohen Oxidationsstufe +(V) werden von BROOKHART et al. als aktive Spezies in katalytischen Hydrosilylierungsreaktionen diskutiert.^[160] Da zwei Äquivalente Me_3SiCN verbraucht werden, erklärt sich die maximale Ausbeute von 49%. Das entstehende Hexamethyldisilan

wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in der abkondensierten Reaktionslösung nachgewiesen und mit einer Probe von HDMS (gemessen unter identischen Bedingungen) verglichen.

Hier zeigt sich der Unterschied zwischen den zuvor durchgeführten Umsetzungen mit Trimethylsilylazid, -isocyanat, -isothiocyanat und Trimethylsilylcyanid. In beiden vorgeschlagenen Mechanismen bildet sich Hexamethyldisilan als Nebenprodukt, jedoch wird es bei den Synthesen der Cobalt(II)-Komplexe wahrscheinlich über einen radikalischen Mechanismus generiert, während es bei Cyanidreaktion anscheinend durch eine reduktive Eliminierung entsteht. Dies steht auch im Einklang mit den gefundenen Ausbeuten von 73-83% für die Co(II)-Komplexe und 49% für den Co(III)-Dicyano-Komplex.

Der Dicyano-Komplex **133** ist auch auf anderem Wege zugänglich. Dazu wurde Benzaldehyd mit Trimethylsilylcyanid direkt in das als Trimethylsilylether geschützte Cyanhydrin überführt.^[161] Nach Deprotonierung mit LDA bei -78°C und Addition an den Chloro-Komplex **27** erhält man **133** in 38%iger Ausbeute. Es kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß durch Feuchtigkeit das Cyanhydrin entschützt wurde und über eine oxidative Addition mit **27** reagiert hat.

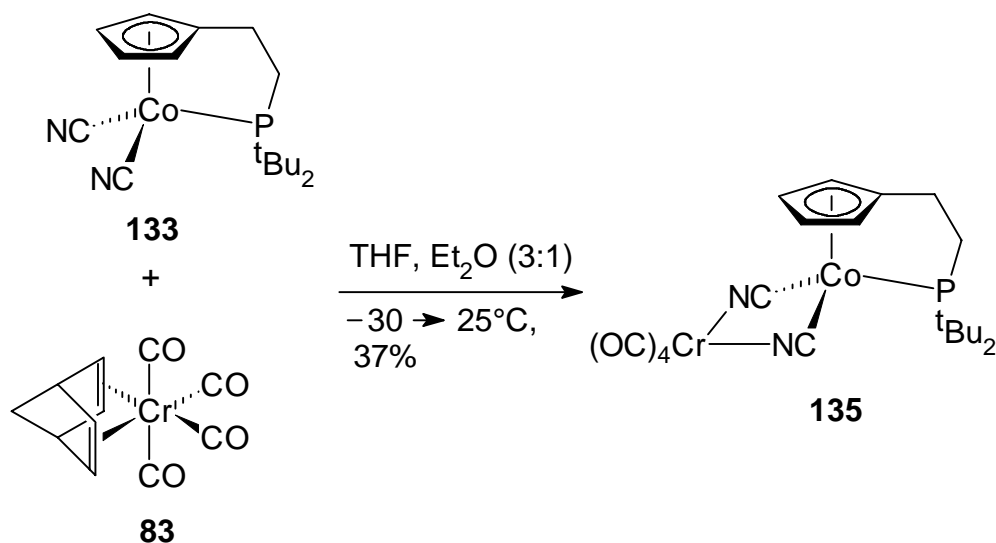


Zur Überprüfung, inwieweit **27** auch mit den verwendeten Nucleophilen reagiert, wurden sowohl SiMe_3N_3 , SiMe_3NCO , SiMe_3NCS und SiMe_3CN unter identischen Reaktionsbedingungen mit dem Chlorokomplex **27** umgesetzt. Während Azid, Isocyanat und Isothiocyanat keine Reaktion eingingen und lediglich **27** in fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden konnte, führte die Umsetzung mit Cyanid in einer Ausbeute von

32% zum Dicyanokomplex **133**. Ebenso wurde **27** mit KCN und AgCN in THF zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden, es wurde ausschließlich **27** in fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen. Auch führten die Versuche zur Reduktion der Nitrilfunktionen in Amine nicht zum Erfolg. Weder bei Reaktion mit Lithiumtetrahydridoaluminat noch bei der „Ritter-Reaktion“^[162] konnte ein Hinweis auf eine Transformation einer oder beider Cyanofunktionen gefunden werden. Auch die Methode nach BORCH^[163] blieb erfolglos.

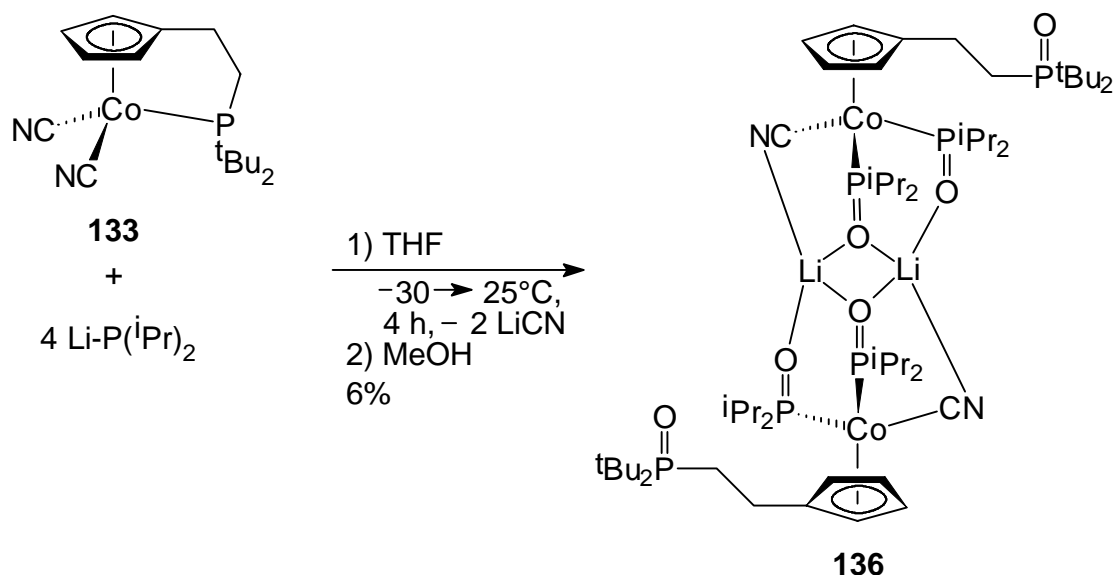
Zum Versuch der weiteren Derivatisierung des Dicyano-Komplexes **133** bot sich die Umsetzung mit dem (Z-Cyclocten)pentacarbonylchrom(0) (**81**) an. Hierbei sollte ein Chromcarbonylfragment an eine Nitrilfunktion übertragen und durch eine koordinative Bindung komplexiert werden. VAHRENKAMP et al. konnten Metallcarbonylfragmente an Übergangsmetall-Nitrilkomplexe koordinieren und auf diese Weise dinucleare Metallkomplexe synthetisieren.^[164] Allerdings konnte kein Hinweis auf Bildung eines neuen Komplexes gefunden werden, ausschließlich der Edukt-Komplex **133** wurde nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 98% zurückgewonnen werden. Auch ein Überschuß an (Z-Cyclocten)pentacarbonylchrom (**81**) verbunden mit einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h brachte keinen Erfolg.

Daraufhin wurde der Dicyano-Komplex **133** mit Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) (**83**) in einem Gemisch THF/Et₂O (3:1) zur Reaktion gebracht. Nach 6 h hatte sich die anfänglich orangefarbene Reaktionslösung nach rot verfärbt.



In einer Ausbeute von 37% konnte **135** als ein extrem oxidationsempfindlicher, roter Feststoff gewonnen werden, der sich in Lösung rasch zersetzt. Die Komplexierung des Tetracarbonylchrom(0)-Fragmentes wird durch das IR-Spektrum belegt. Die CO-Gruppen absorbieren bei $\tilde{\nu} = 2054, 1982$ und 1936 cm^{-1} , die Cyanofunktion wird in ihrer Intensität etwas abgeschwächt und absorbiert bei $\tilde{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$. Das komplexierte Phosphoratom erfährt eine leichte Verschiebung ins hohe Feld und tritt als Singulett bei $\delta = 111.2$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{CDCl}_3]$) in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{CDCl}_3]$) werden kleinere Veränderungen gegenüber dem Eduktspektrum von **133** registriert, so geben die *tert*-Butylgruppen Anlaß zu einem Signal mit Dublettstruktur bei $\delta = 1.48$ ($^3J_{\text{P,H}} = 12.9 \text{ Hz}$) und die Cp-Protonen erzeugen zwei verbreiterte Singulets bei $\delta = 5.17$ und $\delta = 5.60$ (in **133** zwei Singulets bei $\delta = 5.43$ bzw. 5.49).

In einem weiteren Versuch wurde der Dicyano-Komplex **133** mit Lithiumdiisopropylphosphid umgesetzt. Diese Reaktion sollte klären, ob die Nitrilfunktionen durch eine nucleophile Addition und anschließende Hydrolyse in Imingruppen transformiert werden können.



Während der Reaktion zersetzte sich der Großteil der eingesetzten Edukte, so daß nach dem Quenchen mit Methanol und einer säulenchromatographischen Reinigung **136** in einer Ausbeute von 6% als ein gelborangefarbener Feststoff gewonnen werden konnte. Die

vorliegenden spektroskopischen Daten können mit der Konstitution von **136** in Einklang gebracht werden. Im IR-Spektrum (KBr) absorbiert die Cyano-Gruppe bei $\tilde{\nu} = 2108 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu **134** verschiebt sie sich nur um 6 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Das Massenspektrum liefert mit $m/z = 611$ den Molekülionenpeak für die Hälfte von **136**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{CDCl}_3]$) werden drei Singulets (ohne P,P-Kopplungen) für die unterschiedlichen Phosphoratome detektiert. Das oxidierte P-Atom der Seitenkette wird bei $\delta = 64.7$ wahrgenommen, das Singulett bei $\delta = 61.0$ wird dem Phosphoratom ohne Kontakt zum Lithium zugeschrieben, während der Li-komplexierte Phosphor im tieferen Feld bei $\delta = 136.2$ erscheint. Die beiden *tert*-Butylgruppen des Seitenarms treten als Dublett bei $\delta = 1.20$ ($^3J_{\text{P,H}} = 14.3 \text{ Hz}$) im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{CDCl}_3]$) in Resonanz, die Isopropylgruppen der beiden anderen Phosphoratome erzeugen ein Multiplett bei $\delta = 1.31$. Für die Cp-Protonen werden zwei verbreiterte Singulett bei $\delta = 4.78$ bzw $\delta = 5.32$ gefunden.

Die Peroxygenierung der Phosphoratome dürfte durch Eintragung von Sauerstoff während der Chromatographie an Kieselgel stattgefunden haben.

Durch Lösen weniger Milligramm von **136** in Diethylether und nachfolgender Kristallisation bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

Bis $\{\eta^5[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylloxophosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -bis[di(isopropoxylophosphanyl)(cyano)]lithiumcobaltat(III) (**136**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit einem Molekül pro Elementarzelle.

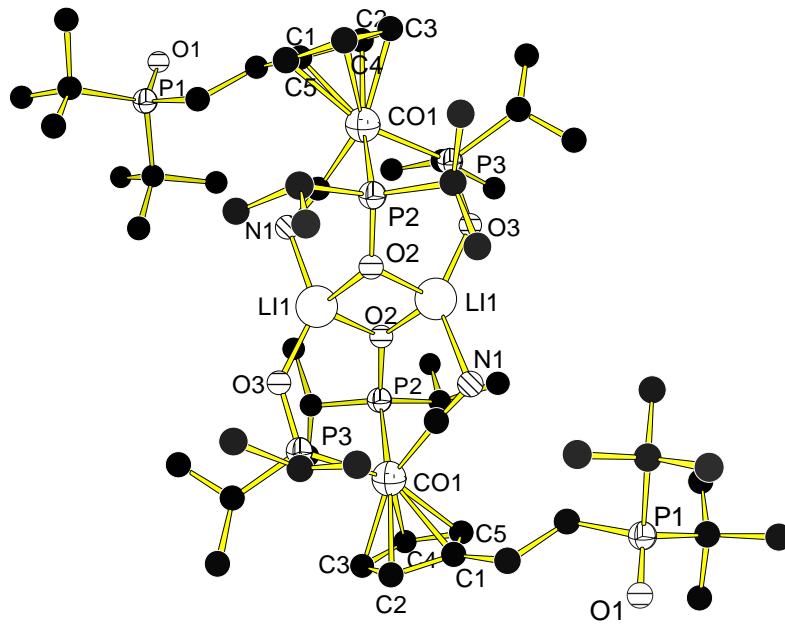


Abb. 13: Struktur von **136** im Kristall.

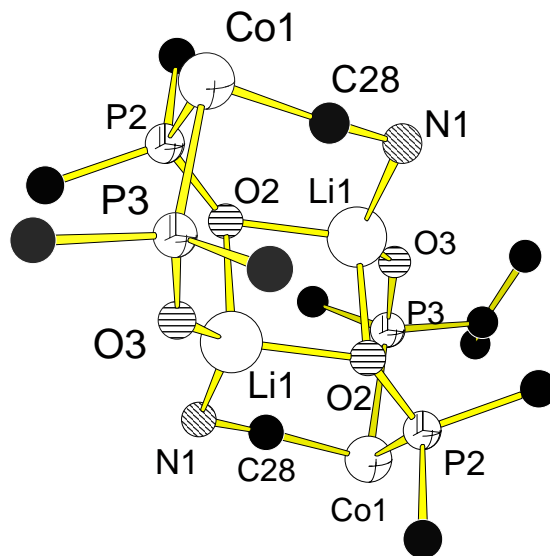


Abb. 14: Ansicht der zentralen Li-Li-Einheit von **136**. Cyclopentadienylsysteme und Isopropylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **136** im Kristall.

Bindungslängen in Å					
Co - P2	2.247(3)	Li - O2	1.997(9)	Co - C2	2.113(5)
Co - P3	2.252(4)	Li - Li	2.569(1)	Co - C3	2.088(1)
Co - C28	1.852(3)	P3 - O3	1.505(7)	Co - C4	2.094(6)
C28 - N	1.159(8)	Li - O3	1.843(9)	Co - C5	2.127(1)
Li - N	2.145(4)	Co - C1	2.155(3)	P2 - O2	1.533(2)

Tabelle 28: Ausgewählte Winkel [°] von **136** im Kristall.

Winkel in °			
P2 - Co - P3	90.5(6)	N - Li - O2	99.3(5)
P2 - Co - C28	83.3(5)	N - Li - O3	135.4(1)
Co - C28 - N	175.9(7)	Li - O2 - Li	81.0(1)
C28 - N - Li	100.7(7)	O2 - Li - O2	99.0(1)
Li - O3 - P3	137.5(3)	P2 - Co - C5	105.9(1)
P2 - Co - C1	141.9(1)	P2 - Co - C4	95.1(6)

Tabelle 29: Ausgewählte Torsionswinkel von **136** im Kristall.

Ausgewählte Torsionswinkel in °			
Co - C28 - N - Li	92.1(3)	O2 - Li - O2 - Li	0.0(2)
C1 - C2 - C3 - C4	0.5(3)	Co - P2 - O2 - Li	42.0(4)
C1 - C5 - C4 - C3	1.6(5)		

Die Abbildung 13 belegt die Aggregation von zwei Cobalt-Komplex-Fragmenten, die über einen (LiO)₂-Rhombus verknüpft sind. Eine solche Art der Bindung von Lithium ist bekannt, so stellten SNAITH et al. Dimere und Trimere des Dibenzylamidolithium vor.^[165]

In **136** repräsentieren die drei an das Cobalt gebundenen Liganden P3, P2 und CN die Beine eines „Klavierstuhls“. Die Lithiumatome sind jeweils über O3 und N1 verknüpft, und liegen

mit O2 in einer Ebene (Torsion von Li-O2-Li-O2 $0.0(2)^\circ$). Der Bindungsabstand von 1.997(9) Å für Li-O2 gleicht dem beschriebenen Wert,^[165] während Li-O3 mit 1.843(9) Å deutlich verkürzt ist. Ebenso ist der Abstand von 2.145(4) Å für Li-N größer im Vergleich zu SNAITH et al. Das Cobaltatom sitzt nicht zentral unter dem Cyclopentadienylring, sondern es werden zwei kürzere Abstände zu C3 und C4 gefunden. Hieraus resultiert eine Abwinkelung des Cp-Liganden von ca. 14° . Eine tetraedische Koordination von Lithium wird auch in der Doppelkettenstruktur von LiOH·H₂O oder im tetraedischen Komplex [LiCl(NC₅H₅)₂(OH₂)] gefunden.^[166] KLÄUI et al. veröffentlichten trischelatisierende CpCo(R₂P=O)₃-Komplexe, die sie mit Erdalkalimetallkationen umsetzten. Es werden dimere Verbindungen gefunden, in denen die Kationen über 4 Sauerstoffatome der P=O-Liganden koordiniert sind.^[167]

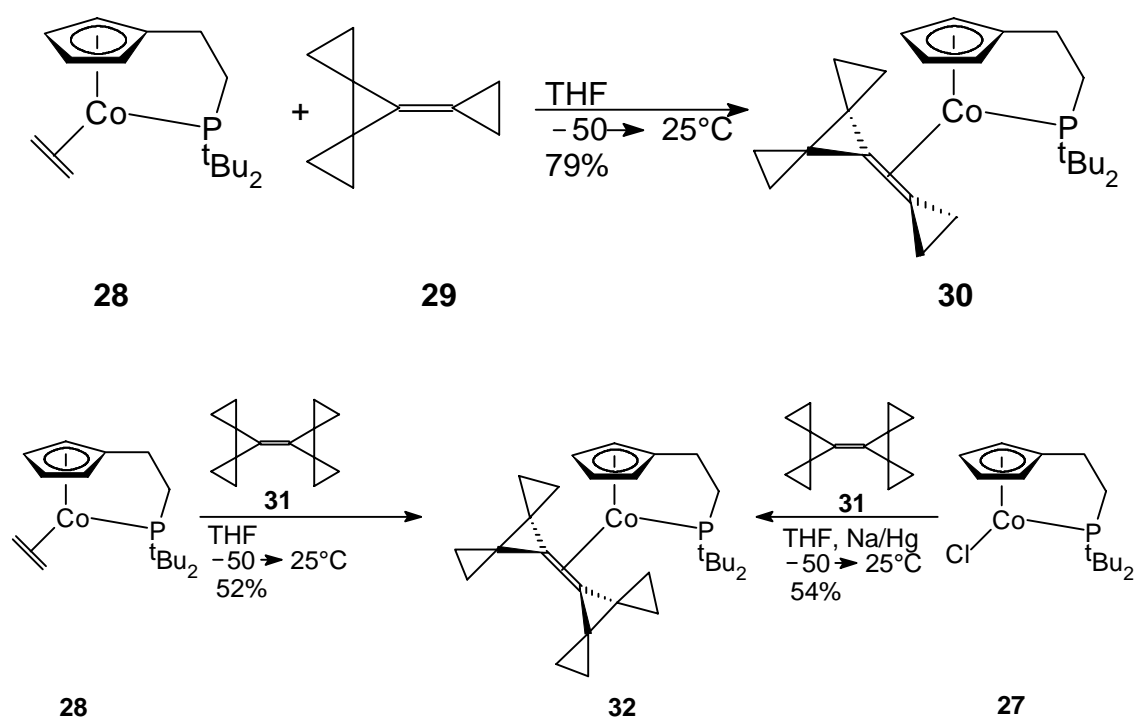
Durch Salzmetathese von LiCN wird eine der beiden Nitrilfunktionen von **133** durch einen Phosphanrest ersetzt. Ein weiterer Angriff von Lithiumdiisopropylphosphid führt unter Addition eines weiteren Phosphans zur Dekomplexierung des Seitenarms. Da zu diesem Zeitpunkt noch kein Sauerstoff zugegen war, wird sich das Lithiumkation unter Komplexierung an ein Phosphoratom und das Stickstoffatom der Cyanofunktion stabilisieren. Der durch die säulenchromatographische Reinigung eingetragene Sauerstoff peroxidiert alle Phosphoratom und **136** entsteht.

Die durchgeführten Versuche zur Derivatisierung von **133** zeigen, daß dieser Co(III)-Komplex zwar äußerst inert in Reaktionen mit Standardreagenzien ist (s. Reduktion S. 97), aber Umsetzungen mit reaktiven Übergangsmetall-Komplexen ihn in neue Verbindungen überführen. Eine interessante Fragestellung ist sicherlich, ob sich **133** durch Bestrahlung mit Übergangsmetall-Komplexen [z. B. Mo(CO)₅-THF] einer Monokoordination an einer Nitrilfunktion zugänglich ist.

3 Zusammenfassung

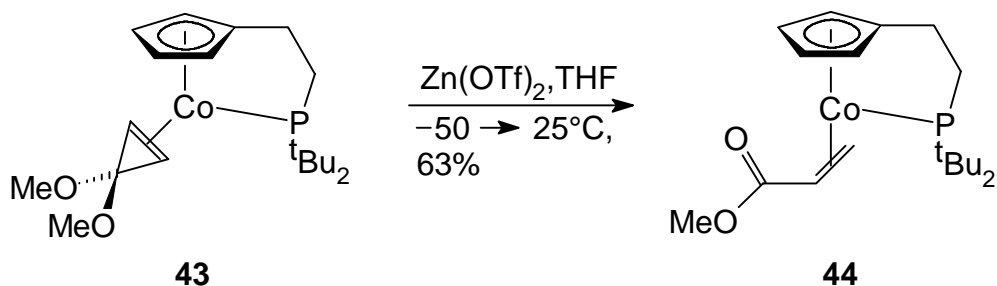
Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Wissen über 2-[Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*]ethylcyclopentadienylcobalt-Komplexe deutlich erweitert werden. Eine Reihe interessanter Verbindungen konnte erstmals synthetisiert und strukturell untersucht werden.

Ausgehend vom Chlorokomplex **27** durch Reduktion mit Natriumamalgam oder durch Ligandenaustausch mit dem Ethen-Komplex **28** konnten gespannte Cyclopropanderivate wie **29** und **31** am Metallzentrum ohne Ringöffnung komplexiert werden. Die dargestellten Verbindungen **30** und **32** belegen somit die hervorragende Möglichkeit mit dem Cp#Co-Fragment kleine, gespannte Ringsysteme zu stabilisieren. Der Spirocyclopropan-Komplex **30** stellt zudem nach **17** den zweiten, durch eine Röntgenstrukturanalyse strukturell untersuchten Komplex dieser Verbindungsklasse dar.



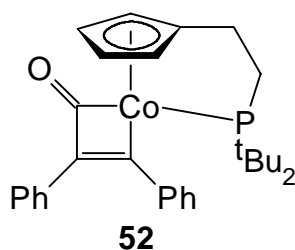
Durch Umsetzung des Dimethoxycyclopropenkomplexes **43** mit der milden Lewis-Säure Zinktriflat konnte erstmals eine Umlagerung des komplexierten Dimethoxycyclopropens

zum Methylacrylat in **44** induziert werden. Auch hier wurde das Produkt eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



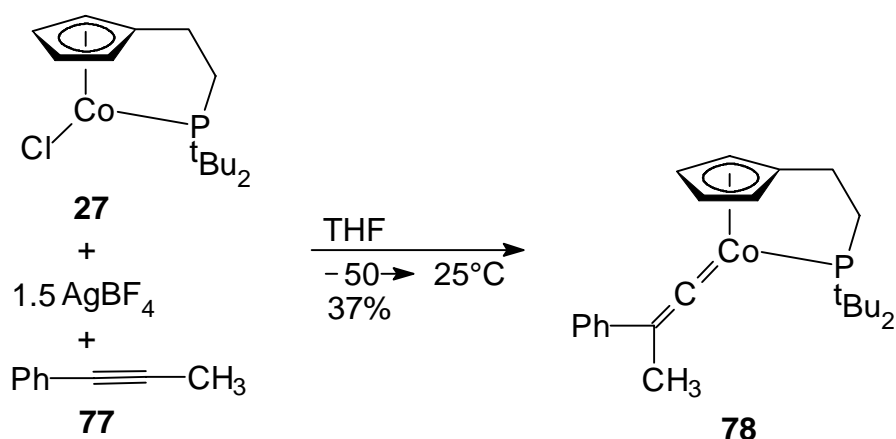
Weiterhin ist der Bis(acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester) an das Cobalt-Fragment komplexiert worden. Der Alkin-Komplex **64** wurde mit einer Vielzahl an Reagenzien umgesetzt, wobei allerdings keine definierten Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Es zeigt sich, daß dieser Co(I)-Komplex offensichtlich eine zu stark abgeschirmte C-C-Dreifachbindung besitzt. Auch die thermisch induzierte Umlagerung zu einem Vinyliden-Komplex wurde nicht beobachtet.

Von dem gut zugänglichen Cobaltacyclobutenon-Komplex **52** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Damit stellt **52** den zweiten strukturell untersuchten Komplex dieser Art dar.

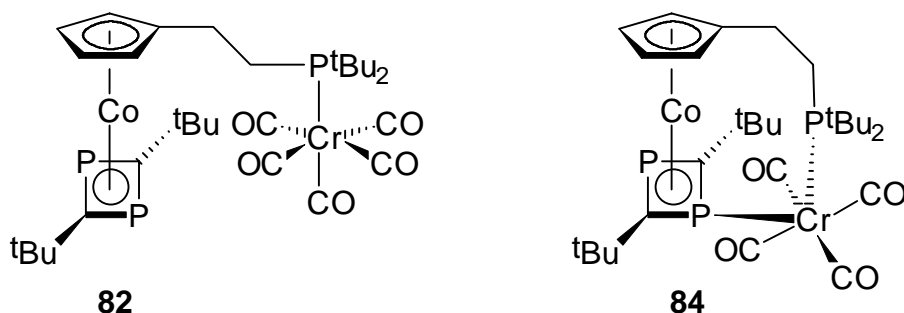


Eine Reduktion der Carbonylgruppe mit Lithiumtetrahydridoaluminat konnte nicht nachgewiesen werden, statt dessen wurden die Produkte einer Cycloreversion gefunden. Dies warf die Frage auf, inwieweit hier das Lithium-Kation aus dem LAH als Lewis-Säure fungiert und eine beschleunigte Ringöffnung von **52** induziert. Die dazu durchgeführten Versuche in verschiedenen Temperaturintervallen belegen dieses ungewöhnliche Reaktionsverhalten.

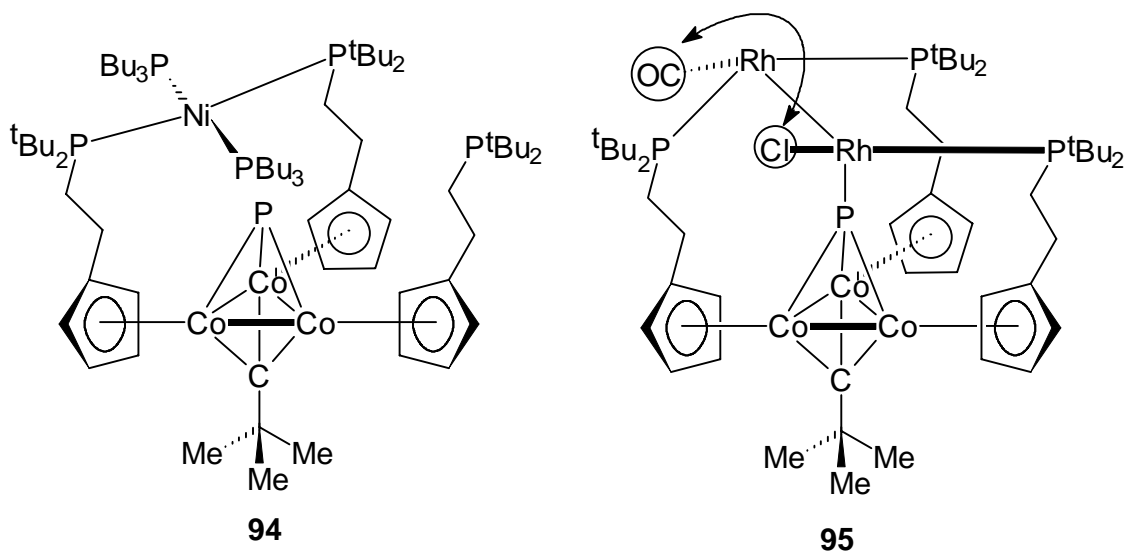
Durch den Einsatz von Silbertetrafluoroborat konnte durch Salzmetathese an dem Chloro-Komplex **27** der Vinyliden-Komplex **78** synthetisiert werden. Dieses Ergebnis muß unter Vorbehalt genannt werden, da der Reaktionsverlauf hinsichtlich der Reduktion bzw. Oxidation der beteiligten Reaktanden noch nicht geklärt ist. Weitere Versuche hierzu sollten erfolgen.



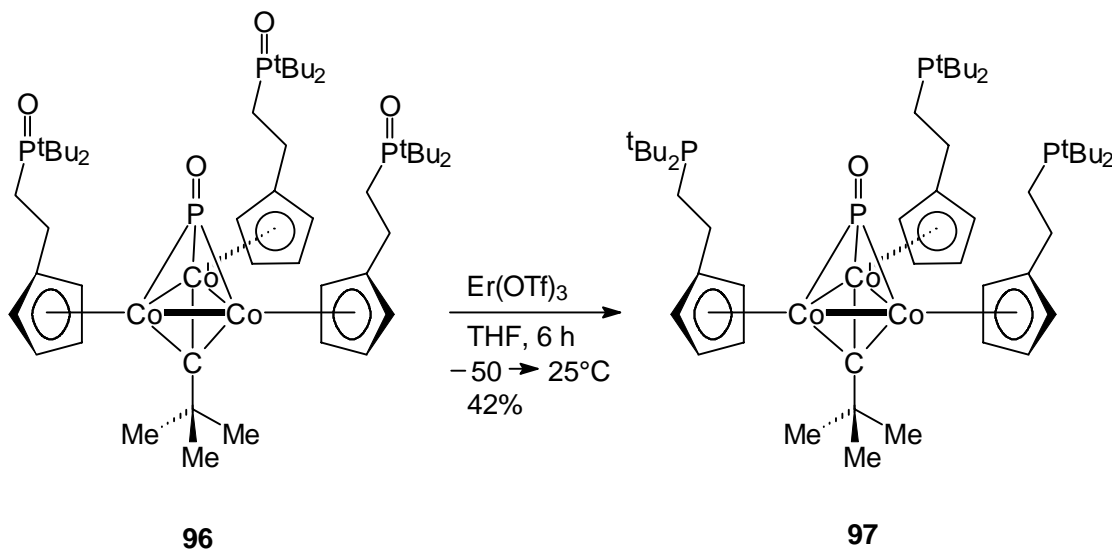
Der bekannte Diphosphet-Komplex **80** konnte durch Umsetzung mit Chromcarbonylderivaten sowohl als mono- wie auch als bidentater Ligand genutzt werden. Erstmalig wurde auch der dekomplexierte Seitenarm zur Koordination mit einbezogen, wie die dargestellten, neuen Verbindungen **82** und **84** belegen.



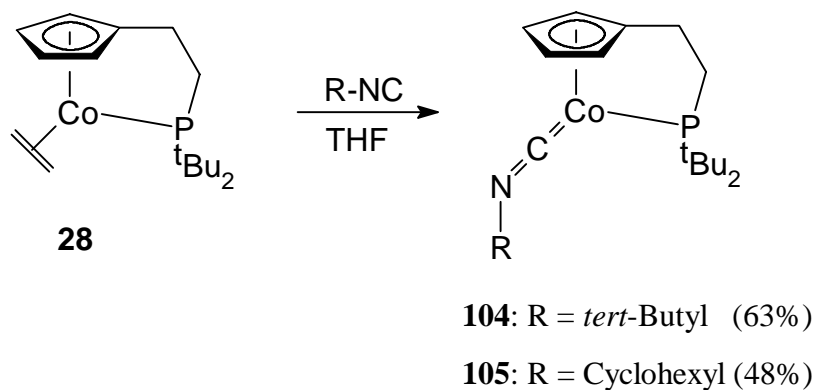
Ausgehend vom μ^3 -Phosphido-Cluster **87** konnte durch Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen deutliche Hinweise gefunden werden, daß eine Komplexierung von weiteren Metallen durchaus möglich ist, und somit der Cluster als ungewöhnlicher „Tetrapod“-Ligand fungieren kann.



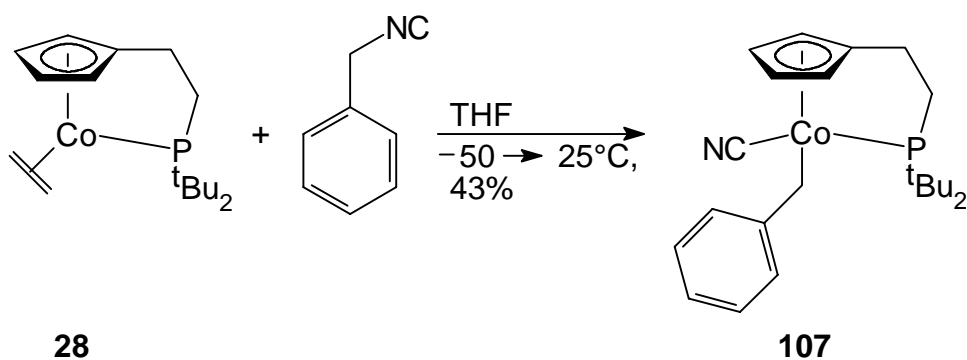
Durch einen bisher ohne Präzedenz und nicht eindeutig geklärten Redoxprozeß bei der Reaktion des peroxygenierten μ^3 -Oxophosphido-Clusters **96** mit Erbiumtriflat wurde der Cluster **97** synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert.



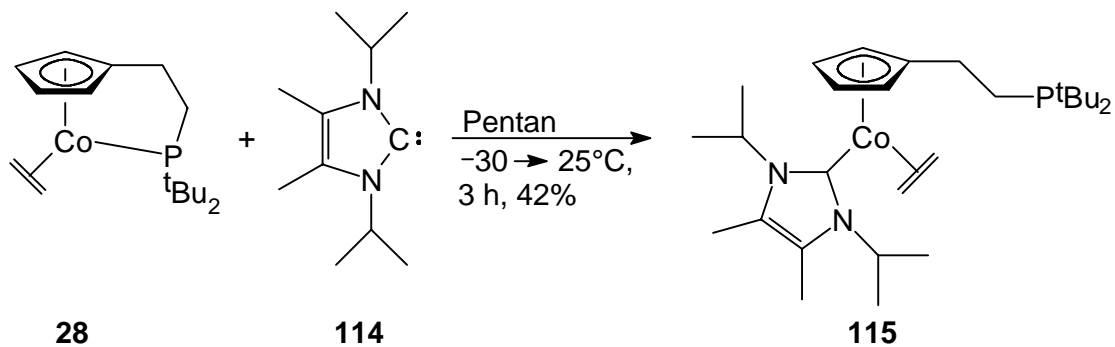
Die zum Carbonylliganden CO isolobalen Isocyanide CN-R wurden durch Ligandenaustausch am Ethen-Komplex **28** eingeführt, und es konnten die bislang literaturunbekannten Komplexe **104** und **105** synthetisiert werden. Zusätzlich konnte von $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}t\text{-}butyl\text{-}phosphanyl\text{-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}(t\text{-}butylisocyanid)\text{-cobalt(I)}$ (**104**) eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.



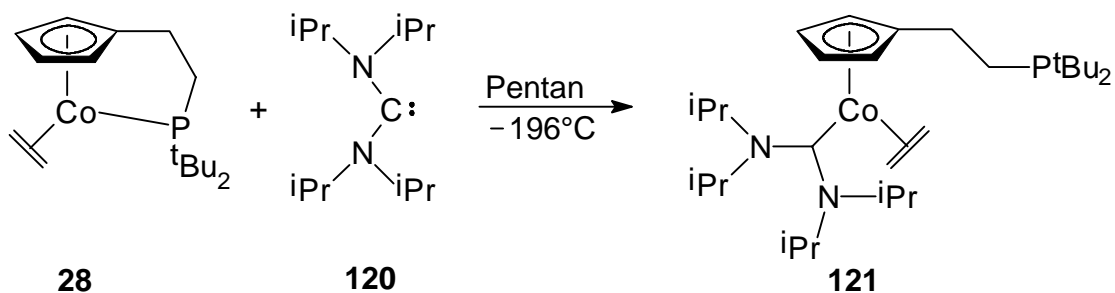
Die literaturbeschriebene oxidative Umlagerung einer Isocyanidgruppe in eine Nitrilfunktion konnte bei der Reaktion von **28** mit Benzylisocyanid beobachtet werden. Der Cobalt(III)-Komplex **107** fällt als viskoses, gelbes Öl an.



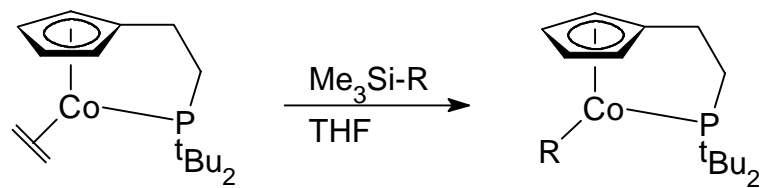
Die *N*-heterocyclischen Carbene des Arduengo-Typs sind zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung. So stellen Übergangsmetallkomplexe mit ihnen eine neue Klasse von Metathese-Katalysatoren dar. Die Umsetzung von 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (**114**) mit dem Ethen-Komplex **28** liefert den Carben-Komplex **115**, der strukturell untersucht wurde. Beim neuen Komplex **115** ist erstmalig beobachtet worden, daß unter Addition eines neuen Liganden das Ethen am Cobalt verbleibt, dafür aber der Phosphanarm dekomplexiert. Die Stabilisierung des Carbens am Metall ist auf den starken nucleophilen Charakter dieser Verbindungsklasse zurückzuführen. Weitere Untersuchungen zur Katalyseaktivität von **115** stehen noch aus.



Hinweise auf die Bildung des durch „Co-Kondensation“ des acyclischen Bis(diisopropylamino)carbens **120** und des Ethen-Komplexes **28** zugänglichen Carben-Komplexe **121** konnte auf Grund der raschen Zersetzung in Lösung nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch erhalten werden.



Ausgehend von **28** sind durch Umsetzung mit Nucleophilen unter Verdrängung des Ethen-Liganden eine Reihe von bisher unbekanntem Cobalt(II)-Komplexen in guten Ausbeuten dargestellt worden. Mechanistisch könnte diese Reaktion über eine radikalische Zwischenstufe ablaufen. Das Vorliegen monomerer Co(II)-Komplexe wurde durch Röntgenstrukturanalysen des Azido-Komplexes **129** und des Isocyanato-Komplexes **131** gesichert.



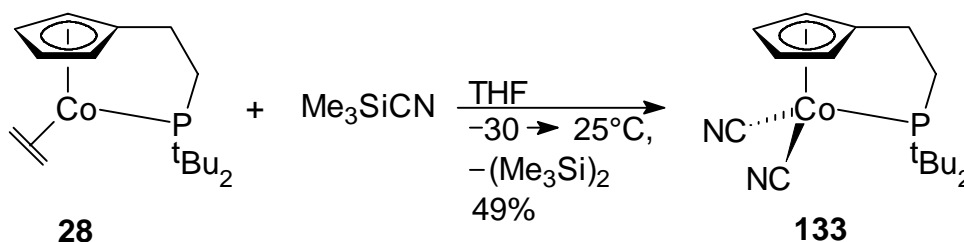
28

129: R = N₃ (72%)

131: R = NCO (83%)

132: R = NCS (73%)

Durch oxidative Addition mit Trimethylsilylcyanid an **28** entsteht der Dicyano-Cobalt(III)-Komplex **133** als gelborangefarbener Feststoff. Das entstehende Hexamethyldisilan konnte NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.



28

133

Die angestrebte Mono-Koordination einer Nitrilfunktion von **133** mit einem Übergangsmetallcarbonylfragment schlug fehl. Dafür konnte bei der Umsetzung mit Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) (**82**) der dikoordinierte Dicyano-Komplex (**135**) erhalten werden.

Da organische Standardreduktionen von **133** mit LAH, der „Ritter-Methode“ oder nach BORCH nicht zum Erfolg führten, wurde eine Reaktion mit Lithium-(diisopropyl-phosphid) durchgeführt. Trotz erheblicher Zersetzung der Reaktanden konnte der dimere, peroxygenierte Cobalt-Komplex **136** isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse strukturell untersucht werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß das Spektrum der Chemie der Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexe erheblich erweitert werden konnte. Neben der Darstellung hochgespannter Cyclopropan-Derivaten wurde durch Umsetzung mit

Nucleophilen eine Synthesemethode etabliert, die paramagnetische Co(II)-Chelatkomplexe effizient zugänglich macht. Auch die Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene konnte durch die Synthese des Carben-Komplexes um ein wichtiges Beispiel erweitert werden. Die „geöffneten Türen“ bieten dem synthetisch orientierten Chemiker vielfältige Möglichkeiten für weitere interessante Umsetzungen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Alle Reaktionen mit oxidations- und luftempfindlichen Verbindungen wurden mit der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Gefäße wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen mit einer Gasflamme im Hochvakuum von Luft - und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Argon gesetzt. Zur Lagerung wurden alle Verbindungen in Schlenkgefäßen unter Argon aufbewahrt.

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, THF, Benzol und Toluol wurden über Natrium/Kalium-Legierung bzw. Natrium bis zur Blaufärbung zugesetzten Benzophenons unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Ethanol wurde über Natrium, Pentan und Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Lösungsmitteln durchgeführt, die mittels eines durchgeleiteten Argonstroms von Luftsauerstoff befreit worden waren.

Zur Flashchromatographie^[168] wurde Kieselgel der Firma J. T. Baker mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 µm als stationäre Phase verwendet. Für die Trennung metallorganischer Verbindungen wurde das Kieselgel 24 h im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon gesetzt.

Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturzitate hergestellt oder käuflich erworben. Die kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen wurden wie erhalten zur Synthese eingesetzt.

Analytische Methoden:

Infrarot-Spektren wurden als kapillarer Film, KBr-Preßling, in Chloroform gelöst oder als ATR-Spektren mit den Spektrometern ISS 25 der Firma Bruker, FT 580 und FT 1710 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Wellenzahl charakteristischer Absorptionen ist in cm^{-1} angegeben und die Signale gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m) schwach (w) und breit (br) unterschieden.

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz) und AVS 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker gemessen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich entweder auf $\delta_{\text{TMS}} = 0$ oder auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als innerer Standard.^[169] Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett. Verbreiterte Signale werden mit br gekennzeichnet.

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (50.3 MHz) und AVS 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als innerer Standard diene TMS oder die jeweiligen Lösungsmittelsignale.^[169] Die Signalmultiplizitäten werden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. Die Phasen der Signale werden durch (+) und (-) angezeigt, wobei ein (+) eine positive Phase für C und CH₂, ein (-) eine negative Phase für CH und CH₃ bedeutet. Zur Zuordnung der Signale sind die Verbindungen mit nummerierten C-Atomen angegeben.

³¹P-NMR-Spektren wurden ¹H-entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (161.9 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diene 85 %ige wss. Phosphorsäure.

⁵⁹Co-NMR-Spektren sind am Gerät AVS 500 (118.6 MHz) der Firma Bruker gemessen worden. Als externer Standard wurde Kaliumhexacyanocobaltat(III) (wss.) verwendet.

[D₆]-Benzol, [D₈]-THF wurden über Na/K-Legierung getrocknet, [D₆]-Aceton, CDCl₃ über Molekularsieb (3Å) und CD₃CN wurde ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Alle Lösungsmittel wurden unter Argon gelagert.

Massenspektren, FAB-Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden mit den Geräten AM 400 der Firma Finnegan und VG-Autospec der Firma Fisons gemessen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotential sowie angegebener Temperatur. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf den mit 100 % angegebenen Basispeak. FAB (Fast Atom Bombardment) Massenspektren wurden mit *ortho*-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Cäsium als Ionenquelle am VG-Autospec durchgeführt.

Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Rapid der Firma Häraeus mit Acetanilid als Standard gemessen. Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi-Apparatur nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert.

4.2 Versuchsvorschriften

4.2.1 „Eintopf-Variante“ zur Darstellung von {[2-Di(*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}(chloro)cobalt(II) (**27**)^[47]

Zu einer gut gerührten Lösung von 6.00 g (41.1 mmol) Di-*tert*-butylphosphan in 150 mL THF werden bei 0°C 25.7 mL einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man die blaßgelbe Lösung noch 1 h rühren. Dann werden bei Raumtemperatur 3.78 g (41.1 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^[x] hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung farblos ist. Die so erhaltene Lösung von Lithium[2-di(*tert*-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienid wird auf –50°C eingekühlt, und man gibt 5.34 g (41.1 mmol) CoCl₂ (wasserfrei) hinzu. Man läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine Stunde nach. Das THF wird in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand mit fünf mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und über eine P4-Schutzgasfritte (beschichtet mit 3 cm Celite oder Kieselgur) filtriert. Nach Einengen erhält man 10.1 g (30.5 mmol, 74%) **27**^[47] in Form eines schwarz-violetten Feststoffs.

4.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die reduktive Komplexierung ausgehend von **27** (AAV I)

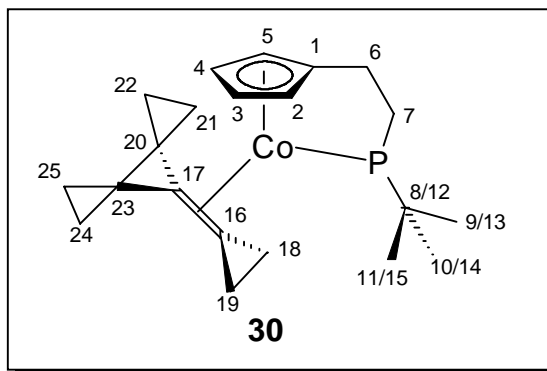
Eine Lösung von **27** in THF wird auf –50°C eingekühlt. Der zu komplexierende Ligand wird bei dieser Temperatur langsam hinzugegeben. Nach 5 min wird Natriumamalgam hinzupipettiert und die Lösung langsam auf ca. –45°C erwärmt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Na/Hg. Nach 10 min Rühren bei dieser Temperatur wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine weitere Stunde gerührt. Das THF wird in eine Kühlfalle kondensiert. Der Rückstand wird mit einem Lösungsmittel (Diethylether oder Pentan) aufgenommen und durch eine ca. 3 cm dick mit Celite oder Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Der Rückstand wird solange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das Lösungsmittel wird in eine Kühlfalle kondensiert. Das so erhaltene Material kann durch Kristallisation oder Flash-Chromatographie an Kieselgel weiter aufgereinigt werden.

4.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift II für die Komplexierung durch Ligandenverdrängung ausgehend von **28** (AAV II)

Eine Lösung von **28**^[47] in THF wird bei angegebener Temperatur mit dem zu komplexierenden Liganden versetzt und kräftig gerührt. Die Reaktionsdauer variiert von 4 - 24 h. Das THF wird in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand mit einem Lösungsmittel (Diethylether oder Pentan) aufgenommen und dann durch eine mit Celite oder Kieselgur ca. 3 cm hoch beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach Einengen des Filtrates wird es zur Reinigung entweder eingekühlt oder an Kieselgel chromatographiert.

4.3 Darstellung neuer Komplexe mit Cyclopropan-Derivaten

4.3.1 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-7-cyclopropylidendispiro}[2.0.2.1]heptan)cobalt(I)$ (**30**)



AAV II, 500 mg (1.54 mmol) **28** und 205 mg (1.54 mmol) 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan (**29**)^[55] werden bei -50°C in 50 mL THF gelöst, und 3 h gerührt. Aufarbeitung mit Pentan. 521 mg (1.22 mmol, 79%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-7-cyclopropylidendispiro}[2.0.2.1]heptan)cobalt(I)$ (**30**) als rotbrauner, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 106°C (Zers.).

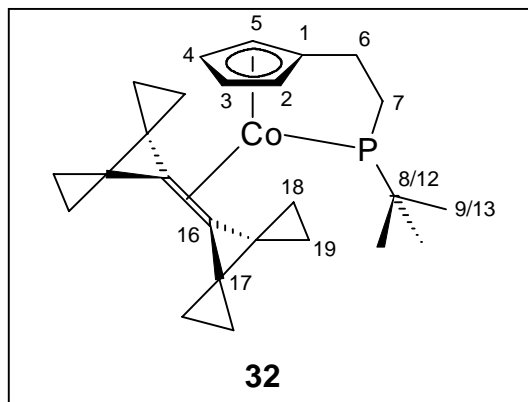
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2964\text{ cm}^{-1}$ (s, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 2872 (m, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 1600 (m), 1472 (m), 1392 (m), 1368 (m), 1136 (m, kompl. Alken), 1016 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -

Benzol): $\delta = 0.41 - 0.92$ [m, 8H, 21(22)-H, 24(25)-H], 1.00 [d, $^3J_{P,H} = 12.0$ Hz, 9H, 9(10,11)-H], 1.06 [d, $^3J_{P,H} = 11.4$ Hz, 9H, 13(14,15)-H], 1.23 [d, $^3J_{P,H} = 8.2$ Hz, 4H, 18(19)-H], 1.81 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.38 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 3.56 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 3.91 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.15 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.71 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, DEPT): $\delta = 4.0$ (CH_2 , d, $^3J_{P,C} = 4.0$ Hz, C-18 o. C-19), 9.7 (CH_2 , d, $^3J_{P,C} = 3.6$ Hz, C-18 o. C-19), 22.9 (C_q , d, $^2J_{P,C} = 10.6$ Hz, C-16 o. C-17), 25.7 (CH_2 , d, $^2J_{P,C} = 6.8$ Hz, C-6), 27.4 (C_q , d, $^2J_{P,C} = 10.8$ Hz, C-16 o. C-17), 31.1 (CH_3 , d, $^2J_{P,C} = 4.4$ Hz, C-9 o. C-13), 31.8 (CH_3 , d, $^2J_{P,C} = 4.8$ Hz, C-9 o. C-13), 32.9 (C_q , d, $^1J_{P,C} = 4.0$ Hz, C-8 o. C-12), 33.0 (C_q , d, $^1J_{P,C} = 4.0$ Hz, C-8 o. C-12), 33.8 [CH_2 , d, $^4J_{P,C} = 6.4$ Hz, C-21(22) o. C-24(25)], 34.6 (CH_2 , d, $^1J_{P,C} = 10.0$ Hz, C-7), 35.5 [CH_2 , d, $^4J_{P,C} = 6.8$ Hz, C-21(22) o. C-24(25)], 38.9 (C_q , d, $^3J_{P,C} = 19.7$ Hz, C-20 o. C-23), 39.2 (C_q , d, $^3J_{P,C} = 20.5$ Hz, C-20 o. C-23), 78.5 (CH , d, $^2J_{P,C} = 5.6$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.8 (CH , d, $^2J_{P,C} = 6.0$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 82.6 (CH , d, $^2J_{P,C} = 14.8$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 87.5 (CH , d, $^2J_{P,C} = 5.6$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 110.6 (C_q , d, $^3J_{P,C} = 12.6$ Hz, C-1). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 94.5$ (s). - MS (70eV, 180°C): m/z (%) = 428 (5) [M^+], 401 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 387 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{CH}_2$], 312 (52) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}_5\text{H}_{14}$], 297 (94) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{11}$], 240 (59), 184 (100), 137 (46), 115 (20), 91 (44), 77 (21). - $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{PCo}$ (428.48): ber. C 70.08, H 8.94; gef. C 69.17, H 8.68.

Kristallstrukturanalyse von **30**:

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{PCo}$, Molekulargewicht 428.48, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{a}$ (Nr. 14), $a = 17.166(2)$, $b = 15.676(2)$, $c = 18.850(3)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 113.79(2)$, $\gamma = 90$ °, $V = 4641.4(13)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.226$ g cm⁻³, $F(000) = 1840$ e, $\mu = 8.2$ cm⁻¹, Kristall : dunkelrote Plättchen || (010), Kristallgröße 0.30 x 0.06 x 0.15 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $T = 300$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 3.7$, $2\theta_{\text{max}} = 48.7$, $\Delta\Phi = 1.6$ °, 38099 gemessene Reflexe (± 19 , -17 ; $+18$, ± 21), 7350 unabhängige und 1371 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.4%, $R(\text{I}) = 0.316$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 7351$, $N_{\text{par}} = 487$, $R = 0.0334$, $R_w = 0.0938$ [$w = 1/\sigma^2(F_0^2)$], $S = 0.45$, min./max. Restelektronendichte $-0.31/0.17$ e Å⁻³.

4.3.2 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-\{\eta^2\text{-}7,7'\text{-bi}(\text{dispiro}[2.0.2.1]\text{heptyliden})\}\text{cobalt(I)}$ (**32**)



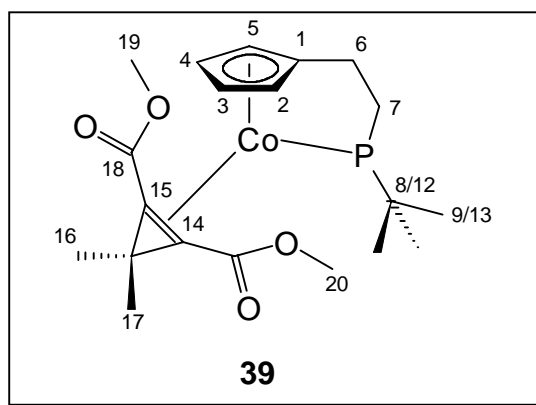
AAV II, 359 mg (1.11 mmol) **28** und 204 mg (1.11 mmol) 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptyliden) (**31**)^[55] werden bei -50°C in 50 mL THF gelöst und 6 h gerührt. Aufarbeitung mit Pentan. 279 mg (0.58 mmol, 52%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-\{\eta^2\text{-}7,7'\text{-bi}(\text{dispiro}[2.0.2.1]\text{heptyliden})\}\text{-cobalt(I)}$ (**32**) als rotbrauner, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 113°C (Zers.).

AAV I, 360 mg (1.09 mmol) **27**, 200 mg (1.09 mmol) 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptyliden) (**31**)^[56], 50 mL THF und 20.5 g Na/Hg. Aufarbeitung mit Diethylether. 285 mg (0.59 mmol, 54%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-Di}(i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-\{\eta^2\text{-}7,7'\text{-bi}(\text{dispiro}[2.0.2.1]\text{heptyliden})\}\text{-cobalt(I)}$ (**32**) als rotbrauner, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 113°C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3067\text{ cm}^{-1}$, 2986 (s, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 1736 (w), 1560 (w), 1475 (m), 1450 (m), 1365 (w), 1130 (w, kompl. Alken), 1098 (m), 1039 (s), 1020 (s, Cp-R), 933 (m), 888 (m), 803 (m), 686 (w), 494 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 0.69$ (s, 4H, 18-H o. 19-H), 1.03 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.4\text{ Hz}$, 18H, 9-H, 13-H), 1.25 (m, 4H, 18-H o. 19-H), 1.82 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.05 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.22 [s, 2H, 2(5)H o. 3(4)H], 5.20 [s, 2H, 2(5)H o. 3(4)H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 7.2$ (+, d, $^4J_{\text{P,C}} = 4.2\text{ Hz}$, C-18 o. C-19), 7.5 (+, d, $^4J_{\text{P,C}} = 3.0\text{ Hz}$, C-18 o. C-19), 23.0 (+, s, C-6 o. C-7), 24.8 (+, br, d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.6\text{ Hz}$, C-16), 25.7 (+, s, C-6 o. C-7), 30.5 (-, d, $^3J_{\text{P,C}} = 5.0\text{ Hz}$, C-9 u. C-13), 33.2 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 7.7\text{ Hz}$, C-8, C-12), 38.3 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 19.9\text{ Hz}$, C-17), 79.1 [-, d, $^2J_{\text{P,C}} =$

5.3 Hz, C-2(5) o. C-3(4)], 82.5 [-, s, C-2(5) o. C-3(4)], 111.7 (+, d, $^3J_{P,C} = 6.9$ Hz, C-1). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 93.8$ (s). - MS (70eV, 120°C) m/z (%) = 482 (1) $[\text{M}^++2]$, 481 (6) $[\text{M}^++1]$, 480 (15) $[\text{M}^+]$, 423 (3) $[\text{M}^+-(\text{CH}_2)_4-\text{H}]$, 333 (3) $[\text{M}^+-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_4-\text{H}]$, 296 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_{14}\text{H}_{16}]$, 240 (34), 184 (44), 153 (15), 128 (21), 91 (20), 71(4). - HRMS ($\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{PCo}$): ber. 480.235613; gef. 480.235443.

4.3.3 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ -
 $(\eta^2\text{-}3,3\text{-dimethyl-}1,2\text{-cyclopropendicarbonsäuredimethylester})\text{cobalt(I)}$
(39)

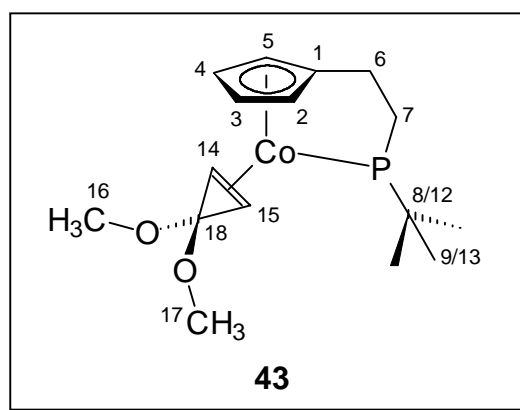


AAV II, 150 mg (0.46 mmol) **28** und 85 mg (0.46 mmol) 3,3-Dimethyl-1,2-cyclopropendicarbonsäuredimethylester (**38**)^[60] werden bei -50°C in 50 mL THF gelöst, und 4 h gerührt. Aufarbeitung mit Pentan. 124 mg (0.26 mmol, 56%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-}3,3\text{-dimethyl-}1,2\text{-cyclopropendicarbonsäuredimethylester})\text{cobalt(I)}$ (**39**) als brauner, luftempfindlicher Feststoff, Smp. 141°C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ (s, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 2864 (m, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 2780, 1732 (s, Ester C=O), 1632 (w), 1602 (w), 1472 (m), 1388 (w), 1364 (m), 1308 (w), 1180 (w, komplex. Alken), 1036 (m), 1016 (w), 932 (w), 856 (w), 800 (s), 676 (w), 616 (w), 584 (w), 492 (w), 420 (w). - ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.04$ (dd, $^3J_{P,H} = 10.6$ Hz, $^3J_{P,H} = 1.9$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 1.38 (d, $^4J_{P,H} = 6.0$ Hz, 3H, 16-H o. 17-H), 1.41 (d, $^4J_{P,H} = 6.3$

Hz, 3H, 16-H o. 17-H), 1.92 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.55 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 3.44 (s, 3H, 19-H o. 20-H), 3.67 (s, 3H, 19-H o. 20-H), 4.33 (m, $^2J_{P,H} = 2.6$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.54 (m, $^2J_{P,H} = 1.1$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.66 (m, $^2J_{P,H} = 1.6$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.81 (m, $^2J_{P,H} = 2.6$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H). - MS (70eV, 90°C): m/z (%) = 480 (1) [M^+], 423 (2) [$M^+ - C_4H_9$], 377 (19) [$M^+ - C_4H_5O_4$], 331 (35) [$M^+ - C_4H_5O_4 - C_2H_6$], 296 (6) [$M^+ - C_9H_{12}O_4$], 239 (41), 183 (100) [Cp#Co-(C₄H₉)₂], 137 (18), 91 (11).

4.3.4 $\{\eta^5:\eta^1[2-(Di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2-dimethoxycyclopropen)cobalt(I)$ (**43**)^[63]

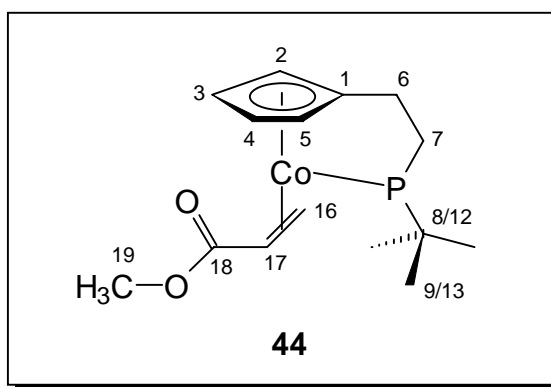


AAV I, 640 mg (1.94 mmol) **27**, 194 mg Dimethoxycyclopropen (1.94 mmol) und 36.5 g Na/Hg in 50 mL THF. Aufarbeitung mit Diethylether. 635 mg (1.60 mmol, 84%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(Di-tert-butylphosphanyl-P)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2-dimethoxycyclopropen)cobalt(I)$ (**43**) als roter Feststoff.

1H -NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 1.02$ (d, $^3J_{P,H} = 11.8$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 1.40 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 1.63 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.34 (d, $^2J_{P,H} = 2.6$ Hz, 2H, 14-H, 15-H), 3.36 (s, 3H, 16-H o. 17-H), 3.46 (s, 3H, 16-H o. 17-H), 4.44 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 5.25 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H]. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, [D₆]-Benzol, APT): $\delta = 24.5$ (+, d, $^2J_{P,C} = 6.0$ Hz, C-6), 29.9 (–, d, $^2J_{P,C} = 3.6$ Hz, C-14 o. C-15), 30.2 (–, d, $^2J_{P,C} = 4.0$ Hz, C-9, C-13), 30.7 (–, d, $^2J_{P,C} = 3.6$ Hz, C-14 o. C-15), 34.9 (+, d, $^1J_{P,C} = 7.6$ Hz, C-7), 37.4

[+, d, $^1J_{P,C} = 20.9$ Hz, C-8, C-12], 52.1 (–, s, C-16 o. C-17), 53.0 (–, s, C-16 o. C-17), 79.7 [–, s, C-2(5) o. C-3(4)], 81.2 [–, d, $^2J_{P,C} = 7.6$ Hz, C-2(5) o. C-3(4)], 112.9 (+, d, $^3J_{P,C} = 5.6$ Hz, C-1 o. C-18), 113.9 (+, d, $^3J_{P,C} = 8.4$ Hz, C-1 o. C-18). - C₂₀H₃₄O₂CoP (396.39): ber. C 60.60, H 8.65; gef. C 60.19, H 8.54.

4.3.5 { η^5 : η^1 [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -methylpropenoat)cobalt(I) (**44**)



Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 100 mg (0.25 mmol) **43** in 50 mL THF gibt man 92 mg (0.25 mmol) festes Zinktriflat. Man läßt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine Stunde nach. Das THF wird in eine Kühlfalle kondensiert und der rotbraune Rückstand mit 50 mL eines 1:1-Gemisches aus Diethylether/Pentan aufgenommen. Man filtriert über eine 3 cm dick mit Kieselgur/Natriumsulfat beschichtete P4-Schutzgasfritte und engt das Filtrat im Vakuum ein. 60 mg (0.16 mmol, 63%) { η^5 : η^1 [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -methylpropenoat) cobalt(I) (**44**) als roter Feststoff, Smp. 54°C (Zers.).

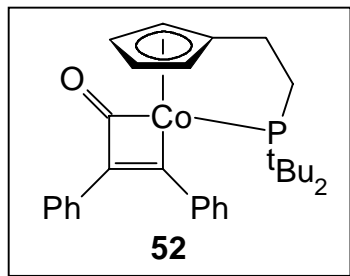
IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 2963$ cm⁻¹ (s, -CH₂-, -CH₃), 2904 (m, -CH₂-, -CH₃), 1725 (s, Ester C=O), 1454 (s), 1412 (m), 1024 (s, Cp-R), 866 (s, Cp), 819 (s). - ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 0.87$ (d, $^3J_{P,H} = 11.3$ Hz, 9H, 9-H o. 13-H), 1.11 (d, $^3J_{P,H} = 11.5$ Hz, 9H, 9-H o. 13-H), 1.26 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 1.75 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.24 (dd, $^3J_{H,H(cis)} = 6.0$, $^2J_{H,H} = 1.5$ Hz, 1H, 16-H), 2.87 (m, 1H, 16-H), 3.17 (dt, $^3J_{H,H(trans)} = 9.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 2.0$ Hz, 1H, 17-H), 3.59 (s, 3H, 19-H), 3.91 (m, $^4J_{P,H} = 2.4$ Hz, 1H, 3-H o. 4-H), 4.00 (m, $^4J_{P,H} = 2.6$

Hz, 1H, 3-H o. 4-H), 5.13 (m, $^4J_{P,H} = 1.5$ Hz, 1H, 2-H o. 5-H), 5.31 (m, $^4J_{P,H} = 1.0$ Hz, 1H, 2-H o. 5-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 24.8$ (+, d, $^2J_{P,C} = 6.1$ Hz, C-6 o. C-7), 25.1 (+, d, $^2J_{P,C} = 7.7$ Hz, C-16), 29.5 (-, d, $^2J_{P,C} = 1.1$ Hz, C-17), 29.9 (-, d, $^2J_{P,C} = 3.9$ Hz, C-9), 30.7 (-, d, $^2J_{P,C} = 3.9$ Hz, C-13), 35.0 (+, d, $^1J_{P,C} = 6.6$ Hz, C-8), 35.3 (+, d, $^1J_{P,C} = 9.1$ Hz, C-12), 36.6 (+, d, $^2J_{P,C} = 5.0$ Hz, C-6 o. C-7), 50.3 (-, s, C-19), 79.9 (-, d, $^3J_{P,C} = 6.6$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.8 (-, d, $^3J_{P,C} = 1.0$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.9 (-, d, $^3J_{P,C} = 1.4$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 89.0 (-, d, $^3J_{P,C} = 5.0$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 109.8 (+, d, $^3J_{P,C} = 7.5$ Hz, C-1), 180.3 (+, d, $^3J_{P,C} = 1.4$ Hz, C-18). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 93.5$ (s). - MS (70eV, 100°C): m/z (%) = 382 (3) $[\text{M}^+]$, 381 (14) $[\text{M}^+-\text{H}]$, 324 (1) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2]$, 296 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_3]$, 240 (33) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_3-^t\text{Bu}]$, 184 (62) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_3-^t\text{Bu}-^t\text{Bu}]$, 137 (23), 106 (5), 85 (3). - HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{PCo}$): ber. 382.147034; gef. 382.147192.

Kristallstrukturanalyse von **44**:

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{PCo}$, Molekulargewicht 382.35, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ (Nr. 14), $a = 17.748(2)$, $b = 13.011(2)$, $c = 17.979(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 108.66(1)$, $\gamma = 90$ °, $V = 3933.5(9)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.291$ g cm⁻³, $F(000) = 1632$ e, $\mu = 9.6$ cm⁻¹, Kristall: rote Plättchen || (001), Kristallgröße 0.44 x 0.31 x 0.03 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $T = 300$ K, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 3.9$, $2\theta_{\text{max}} = 48.3$, $\Delta\Phi = 1.4$ °, 24680 gemessene Reflexe (± 18 ; ± 14 , ± 20), 5871 unabhängige und 2520 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$], $R(I) = 0.100$, Absorptionskorrektur: numerisch, Transmissionsfaktor(min) = 0.7081, Transmissionsfaktor(max) = 0.9714, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 5871$, $N_{\text{par}} = 439$, $R = 0.0331$, $R_w = 0.0529$ [$w = 1/\sigma^2(F_0^2)$], $S = 0.63$, min./max. Restelektronendichte $-0.29/0.26$ e Å⁻³.

4.3.6 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-$
 $[3,4\text{-diphenyl(cobaltacyclobut-3-en-2-on)cobalt(I)}]$ (**52**)^[38, 68, 69]



AAV II, 142 mg (0.44 mmol) **28** werden mit 90 mg (0.44 mmol) Diphenylcyclopropan (**51**)^[68] in 20 mL THF gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung mit Pentan liefert 208 mg (0.41 mmol, 94%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-[3,4\text{-diphenyl(cobaltacyclobut-3-en-2-on)cobalt(I)}$ (**52**)^[38, 68, 69] als rote Kristalle, Smp. 117°C. Identifiziert durch Spektrenvergleich.^[38]

Kristallstrukturanalyse von **52**:

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{OPCo}$, Molekulargewicht 502.52, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.445(2)$, $b = 13.275(2)$, $c = 17.294(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90.50(2)$, $\gamma = 90$ °, $V = 2591.5(7)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.228$ g cm⁻³, $F(000) = 1064$ e, $\mu = 7.4$ cm⁻¹, Kristall : dunkelbraun, Kristallgröße 1.04 x 0.78 x 1.85 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $T = 300$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 3.6$, $2\theta_{\text{max}} = 48.1$, $\Delta\Phi = 1.4$ °, 18647 gemessene Reflexe (± 13 , ± 15 ; -18 $+19$), 3894 unabhängige und 3194 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 95.7%, $R(I) = 0.044$, Absorptionskorrektur: sphärisch $\mu_R = 0.53$, min./max. Transmissionsfaktor: 0.4618/0.4687, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 3894$, $N_{\text{par}} = 298$, $R = 0.0265$, $R_w = 0.0656$ [$w = 1/\sigma^2(F_0^2) + 0.03P^2$, $P = (\max F_0^2 + 2F^2)/3$], $S = 1.22$, min./max. Restelektronendichte $-0.19/0.27$ e Å⁻³.

4.3.7 Versuche zur Reduktion von **52**:

1) Umsetzung von **52** mit LiAlH_4

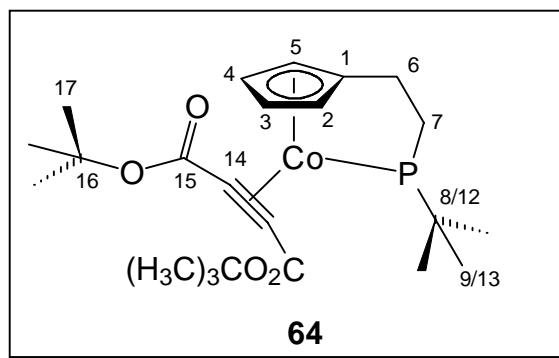
Zu einer auf $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (Ethanol/ $\text{N}_{2(\text{fl.})}$ -Kühlbad) gekühlten Lösung von 25 mg (0.05 mmol) **52** in 5 mL THF gibt man 5 mg Tetrahydridoaluminat. Man rührt 3 h, wobei die Kühlbadtemperatur $-90\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreitet. Dann wird mit 0.2 mL Ethanol gequenchet. Aufarbeitung mit Diethylether liefert 11 mg eines 1:1-Gemisches aus **53** und **54**. Identifiziert durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$ und IR).^[47]

2) Umsetzung von **52** mit Lithiumacetat

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 41 mg (0.08 mmol) **52** in 10 mL THF gibt man 5 mg (0.08 mmol) festes Lithiumacetat. Man läßt innerhalb von 3 h auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen und quenchet dann durch Zugabe von 0.2 mL Ethanol. Aufarbeitung mit Diethylether liefert 15 mg eines 1:1-Gemisches aus **53** und **54**. Identifiziert durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$ und IR).^[47]

4.4. Darstellung neuer Komplexe disubstituierter Alkine

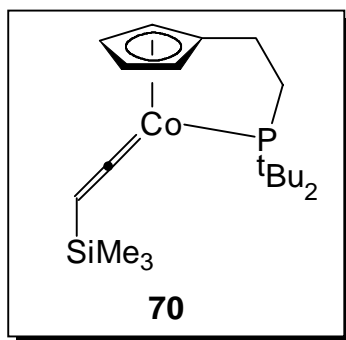
4.4.1 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}\text{-}(\eta^2\text{-di-}i\text{-tert-butylethindioat})\text{cobalt(I)}$ (**64**)



AAV II, 402 mg (1.24 mmol) **28** und 280 mg (1.24 mmol) Di-*tert*-butylbutindioat (**63**) werden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 50 mL THF gelöst, und 6 h gerührt. Säulenchromatographische Reinigung (MTBE/PE 3:1, Länge 25 cm, \varnothing 3.5 cm, SiO_2). 419 mg (0.80 mmol, 64%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}\text{-}(\eta^2\text{-di-}i\text{tert-butylethin-dioat})cobalt(\text{I})$ (**64**) als roter Feststoff, Smp. 156°C (Zers.).

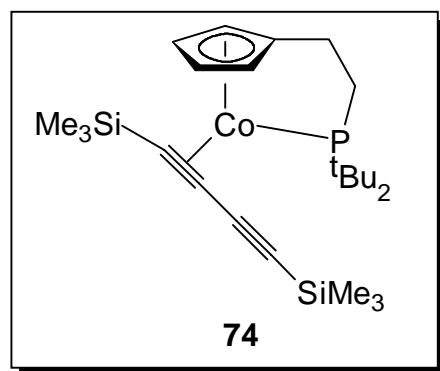
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2972\text{ cm}^{-1}$ (s, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 2928 (m), 2868 (m), 1820 (m, komplex. Alkin), 1716 (s, Ester $\text{C}=\text{O}$), 1476 (m), 1452 (m), 1388 (m), 1364 (m), 1236 (s, C-O), 1144 (m), 1040 (w), 996 (w), 800 (m), 700 (w), 660 (w), 580 (w), 468 (w), 424 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.12$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.2$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 1.53 (s, 18H, 17-H), 1.63 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 1.80 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.47 [m, $^2J_{\text{P,H}} = 1.9$ Hz, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 5.19 [m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.1$ Hz, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT): $\delta = 24.6$ (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 6.1$ Hz, C-6), 27.4 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 11.6$ Hz, C-9, C-13), 27.8 (–, s, C-17), 29.5 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.5$ Hz, C-8, C-12), 29.7 (+, s, C-16), 37.8 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, C-7), 87.1 [–, s, C-2(5) o. C-3(4)], 89.9 [–, s, C-2(5) o. C-3(4)], 99.3 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.1$ Hz, C-14), 106.6 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.3$ Hz, C-1), 184.3 (+, s, C-15). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 96.6$ (s). - MS (70eV, 110°C): m/z (%) = 523 (2) $[\text{M}^++1]$, 522 (6) $[\text{M}^+]$, 466 (2) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8]$, 410 (8) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_8]$, 325 (2) $[\text{M}^+(\text{C}_4\text{H}_8)_2-\text{C}_3\text{O}_3]$, 296 (100) $[\text{M}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4]$, 240 (10), 183 (12), 137 (5), 99 (5), 73 (3).

4.4.2 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}\text{-}(\text{trimethylsilyl-1-ethenyliden})cobalt(\text{I})$ (**70**)



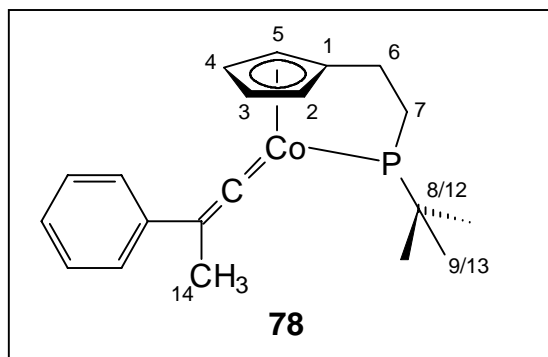
AAV II, 185 mg (0.47 mmol) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ (trimethylsilyl-1-ethenyliden)cobalt(I) **70** und 91 mg (0.47 mmol) 1,4-Bistrimethylsilyl-1,3-butadiin (**71**) in 20 mL THF bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 8 h Aufarbeitung mit Diethylether. 157 mg (0.40 mmol, 85%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ (trimethylsilyl-1-ethenyliden)cobalt(I) (**70**) als viskoses, rotbraunes Öl. Identifiziert durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$ und IR).^[38]

4.4.3 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ - (η^2 -bis(1,4-trimethylsilyl-1,3-butadiin)cobalt(I) (**74**))



AAV II, 347 mg (1.07 mmol) **28** und 110 mg (0.54 mmol) 1,4-Bistrimethylsilyl-1,3-butadiin (**71**) in 50 mL THF bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 12 h Aufarbeitung mit Diethylether. 271 mg (0.54 mmol, 50%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -(η^2 -bis(1,4-trimethylsilyl-1,3-butadiin)cobalt(I) (**74**) als viskoses, grünes Öl. Identifiziert nach Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$ und IR).^[38]

4.4.4 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -
(2-phenylpropyliden)cobalt(I) (**78**)



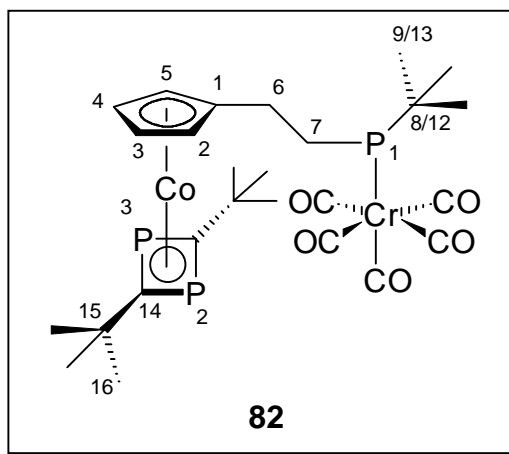
Zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 100 mg (0.30 mmol) **27** und 35 mg (0.30 mmol) 3-Phenyl-2-propin (**77**) in 30 mL THF gibt man 88 mg (0.45 mmol) festes Silbertetrafluoroborat. Man läßt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und engt dann die rotbraune Reaktionslösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 30 mL Diethylether aufgenommen und über eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Nach Einengen werden 42 mg (0.10 mmol, 34%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -(2-phenylpropyliden)cobalt(I) (**78**) als roter, mikrokristalliner Feststoff erhalten, Smp. $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957\text{ cm}^{-1}$ (m, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 1624 (br, m, Vinyliden), 1472 (m), 1395 (w), 1372 (m), 1287 (w), 1013 (m), 814 (m), 765 (w), 713 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.33$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 14.8\text{ Hz}$, 18H, 9-H, 13-H), 1.57 (s, br, 3H, 14-H), 2.11 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.61 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 5.28 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 1.6\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.91 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.0\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 6.46 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.4\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 6.71 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.3\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 7.31 - 7.63 (m, 5H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT): $\delta = 24.8$ (–, s, C-14), 25.8 (+, s, C-7), 32.6 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 17.1\text{ Hz}$, C-8, C-12), 35.3 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 11.9\text{ Hz}$, C-6), 79.2 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 82.5 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 83.5 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 126.2 - 128.3 (–, m, Aryl-C). Das Signal für C-1 konnte nicht beobachtet werden. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 69.0$ (s, br). - MS

(70eV, 340°C): m/z (%) = 412 (12) [M^+], 319 (26) [$M^+ - Ph - CH_3$], 296 (8) [$M^+ - C_9H_8$], 245 (12), 204 (23), 179 (10), 157 (12), 136 (100), 105 (57), 91 (86), 65 (12).

4.5 Neue Diphosphet-Komplexe durch Umsetzung von 88 mit Chromcarbonyl-Komplexen

4.5.1 $\{\eta^5\text{-}[2(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl-}P\text{-pentacarbonylchrom(0)]cyclopentadienyl}\}[\eta^4\text{-(di-}i\text{-tert-butyl)diphosphacyclobutadien}]cobalt(I)$ (**82**)

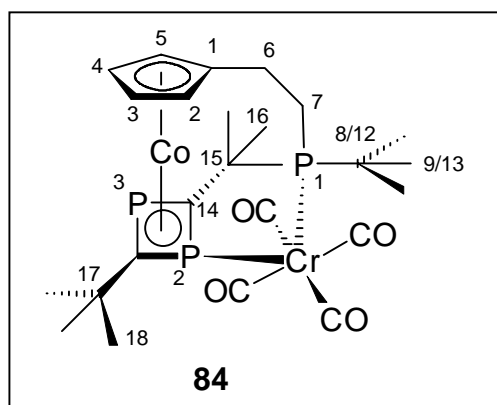


Zu einer auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 250 mg $\{\eta^5\text{-}[2(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl-}P\text{-pentacarbonylchrom(0)]cyclopentadienyl}\}[\eta^4\text{-(di-}i\text{-tert-butyl)diphosphacyclobutadien}]cobalt(I)$ (**80**) (0.57 mmol) in 30 mL THF gibt man 520 mg (1.71 mmol) (*Z*-Cycloocten)pentacarbonylchrom(0) (**81**) hinzu. Man läßt innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur erwärmen und engt dann die Reaktionslösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 3 Portionen von jeweils 25 mL Pentan extrahiert und über eine mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Einengen des Filtrats liefert 268 mg (0.39 mmol, 69%) $\{\eta^5\text{-}[2(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl-}P\text{-pentacarbonylchrom(0)]cyclopentadienyl}\}[\eta^4\text{-(di-}i\text{-tert-butyl)diphosphacyclobutadien}]cobalt(I)$ (**82**) als orangefarbenen, luftempfindlichen Feststoff, Smp. 107°C (Zers).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2968 cm^{-1} (m, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 2928 (m), 2868 (m), 2064 (s, CO), 1912 (s, CO), 1472 (m), 1360 (m), 1216 (w), 1172 (w), 1016 (w), 932 (w), 872 (w), 828 (w), 652

(m), 584 (w), 504 (w), 464 (m). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 1.05 (s, 18H, 16-H), 1.44 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 2.55 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 3.19 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 5.30 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 5.62 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, APT): δ = 26.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, C-6), 29.6 (-, d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.0$ Hz, C-9, C-13), 31.0 (-, t, $^3J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, C-16), 33.8 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, C-8, C-12), 33.9 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.2$ Hz, C-15), 36.7 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, C-7), 81.6 [-, s, C-2(5) o. C-3(4)], 82.2 [-, s, C-2(5) o. C-3(4)], 103.5 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.7$ Hz, C-14), 103.6 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.8$ Hz, C-1), 215.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.7$ Hz, CO_{ax}), 218.4 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.5$ Hz, $\text{CO}_{\text{äq}}$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 5.3 (s, P-1), 79.8 (s, P-2 o. P-3), 81.1 (s, P-2 o. P-3). - MS (70eV, 170°C): m/z (%) = 688 (9) $[\text{M}^+]$, 548 (23) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 439 (100) $[\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Cr}]$, 296 (89) $[\text{Cp}\#\text{Co}]$, 240 (25), 184 (35), 137 (23), 91 (29), 69 (20), 52 (14) $[\text{Cr}^+]$.

4.5.2 $\{\eta^5\text{-}[2\text{-}(\text{Di-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}[\eta^4\text{-}(\text{di-tert-butyl}d\text{iphosphacyclobutadien})][P\text{-}1,P\text{-}2\text{-tetracarbonylchrom(0)}]\text{-cobalt(I)}$ (**84**)



Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 240 mg $\{\eta^5\text{-}[2\text{-}(\text{Di-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl-cyclopentadienyl}]\}[\eta^4\text{-}(\text{di-tert-butyl}d\text{iphosphacyclobutadien})]\text{cobalt(I)}$ (**80**) (0.48 mmol) in 25 mL THF gibt man 124 mg (0.48 mmol) Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) (**83**) hinzu. Man läßt innerhalb von 12 h unter Lichtausschluß auf Raumtemperatur

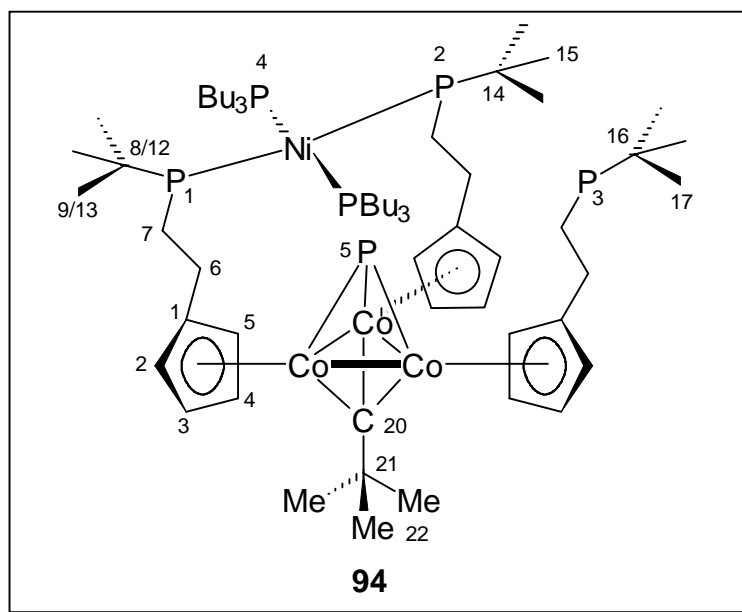
erwärmen und engt dann die Reaktionslösung im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 2 Portionen von jeweils 25 mL Pentan extrahiert und über eine mit

Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. Einengen des Filtrats liefert 172 mg (0.26 mmol, 54%) $\{\eta^5\text{-}[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[\eta^4\text{-}(\text{di-}i\text{-tert-butyl)diphosphacyclo-butadien}][P\text{-}1,P\text{-}2\text{-tetracarbonylchrom(0)cobalt(I)}$ (**84**) als orangefarbenen, extrem luftempfindlichen Feststoff.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$ (s, $-\text{CH}_2-$, CH_3), 2868 (m), 2056 (s, CO), 2011 (s, CO), 1972 (s, CO), 1929 (s, CO), 1651 (m), 1471 (m), 1392 (m), 1097 (m, Cp-R), 1018 (m), 939 (w), 867 (w), 810 (m), 566 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 1.19$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 2.8$ Hz, 18H, 16-H o. 18-H), 1.25 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 2.3$ Hz, 18H, 16-H o. 18-H), 1.38 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.5$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 2.51 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.83 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.83 [m, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 5.33 [m, 2H, 2(5)-H o. 3(4)-H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 26.8$ (+, br, s, C-7), 29.8 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.9$ Hz, C-9, C-13), 30.2 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, C-16 o. C-18), 31.4 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.7$ Hz, C-16 o. C-18), 34.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 12.5$ Hz, C-8, C-12), 34.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, C-6), 36.8 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.4$ Hz, C-15 o. C-17), 36.9 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.7$ Hz, C-15 o. C-17), 79.7 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 40.2$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.5 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 24.0$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 81.9 (-, br, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 82.3 (-, br, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 106.6 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 14.9$ Hz, C-1), 109.3 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 54.1$ Hz, C-14), 218.98 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.7$ Hz, CO_{ax}), 219.09 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.0$ Hz, CO_{ax}), 221.7 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.8$ Hz, $\text{CO}_{\text{äq}}$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 29.7$ (s, P-3), 38.9 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 67.9$ Hz, P-1), 80.8 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 54.7$ Hz, P-2).

4.6. Darstellung heterobimetallischer Cluster

4.6.1 $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt (Co-Co-Co)(I)}$ $[P\text{-}1,P\text{-}2\text{-bis(tributylphosphan)}]\text{nickel(0)}$ (**94**)

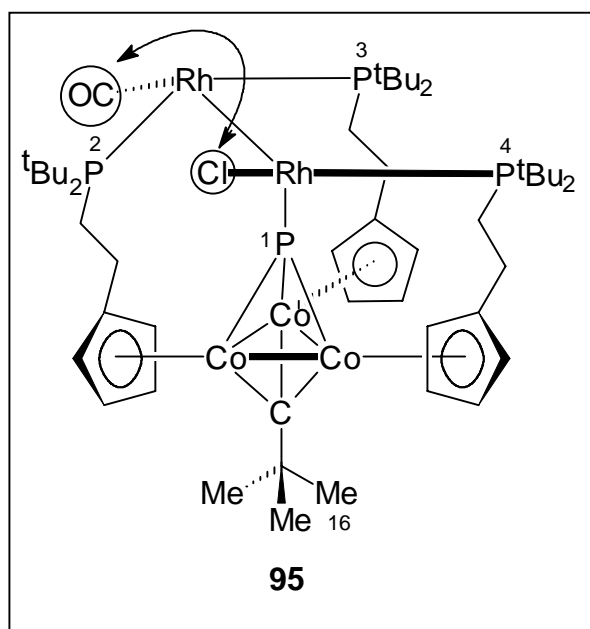


Zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 50 mg (0.05 mmol) $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{-cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt (Co-Co-Co)(I)}$ **87** in 25 mL THF werden 29 mg (0.05 mmol) $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni(COD)}$ gegeben. Innerhalb von 3 h wird auf 25°C erwärmt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch 6 h unter Rückfluß. Nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum, wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und über eine mit Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte filtriert. 16 mg (0.013 mmol, 26%) $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{-cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt (Co-Co-Co)(I)}$ $[P\text{-}1,P\text{-}2\text{-bis(tributylphosphan)}]\text{-nickel(0)}$ (**94**) als roten, luftempfindlichen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$): $\delta = 0.8$ (m, 12H, Butyl), 1.04 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz, 18H, 17-H), 1.06 [d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.7$ Hz, 18H, 9(13)-H o. 15-H), 1.12 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.7$ Hz, 18H, 9(13)-H o. 15-H), 1.17 - 1.46 (m, 42H, Butyl), 1.63 (m, 6H, 6-H o. 7-H), 2.25 (d, $^4J_{\text{P,C}} =$

4.0 Hz, 9H, 22-H), 2.47 (m, 6H, 6-H o. 7-H), 4.38 (m, 6H, 2(5)-H o. 3(4)-H)), 4.82 (m, 6H, 2(5)-H o. 3(4)-H)). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 13.8$ (–, s, CH_3), 24.3 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 4.0$ Hz, CH_2), 24.6 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, C-6), 26.6 (–, d, $^3J_{\text{P,C}} = 20.3$ Hz, C-17), 28.2 (+, s, CH_2), 29.9 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 13.6$ Hz, C-9, C-13), 30.2 (+, s, CH_2), 30.5 [+ , d, $^1J_{\text{P,C}} = 4.0$ Hz, C-8(12) o. C-16], 31.3 [+ , d, $^1J_{\text{P,C}} = 5.9$ Hz, C-8(12) o. C-16], 37.7 (–, d, $^3J_{\text{P,C}} = 6.2$ Hz, C-22), 67.5 (+, s, C-21), (–, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 81.6 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 81.7 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 83.9 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 104.5 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, C-1). Das Signal für C-20 wurde nicht beobachtet. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 29.9$ (s, P-3), 43.3 (s, P-4), 57.3 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 13.7$ Hz, P-1 o. P-2), 58.1 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 13.1$ Hz, P-1 o. P-2). - MS-FAB: m/z (%) = 1423 (100) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 1366 (4) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9]$.

4.6.2 $\{\mu^3:\eta^1\text{-}(2,2\text{-Dimethylpropanidin})\text{-}(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-di-tert-butylphosphanyl-}P\text{ethylcyclopentadienyl}]\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})\text{-}(P,P'\text{-rhodiumcarbonyl-}\mu^3\text{-}P,P'\text{-rhodiumchlorid})\}$ (95)

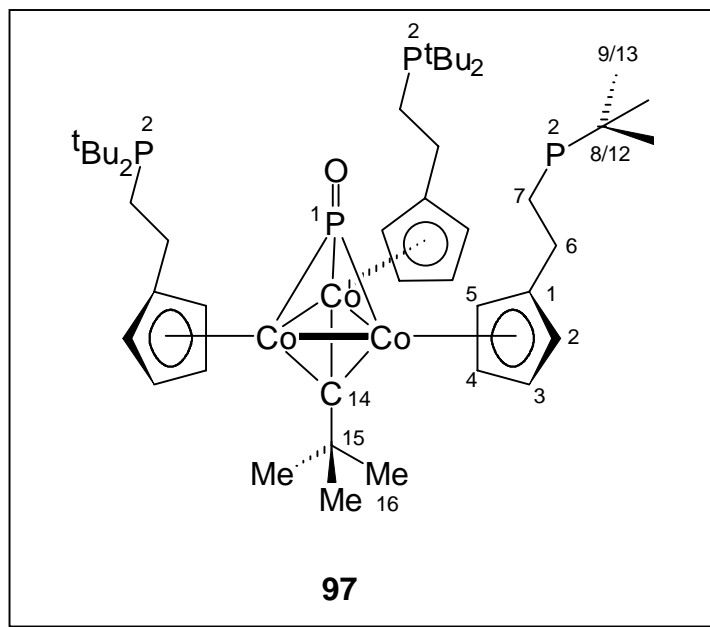


Zu einer Lösung von 110 mg (0.11 mmol) $[\mu^3:\eta^1\text{-}(2,2\text{-Dimethylpropanidin})\text{-}(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butylphosphanyl-}P\text{ethyl})\text{-cyclopentadienyl}]\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})$

Co-Co(I) **87** in 30 mL THF gibt man 43 mg (0.11 mmol) festes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. Man läßt 4 h bei Raumtemperatur rühren und erhitzt dann eine Stunde unter Rückfluß. Das THF wird in einer Kühlfalle kondensiert und der Rückstand mit einem Gemisch Pentan/Diethylether (5:1) aufgenommen. Filtration über eine P4-Schutzgasfritte (beschichtet mit 2 cm Celite) und anschließendes Einengen des Filtrats liefert 44 mg (0.035 mmol, 32%) $\{\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Diethylpropanidin})-(\mu^3\text{-phosphido})\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1-[2\text{-di-}i\text{-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethylcyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})-(P,P'\text{-rhodium-carbonyl-}\mu^3\text{-}P,P'\text{-rhodiumchlorid})$ (**95**) als roten Feststoff (Smp. 128°C, Zers).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2968$ (w, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) cm^{-1} , 2948 (m), 2916 (m), 2900 (m), 2868 (m), 1940 (s, CO), 1476 (m), 1392 (m), 1368 (m), 1188 (m), 1044 (w), 1016 (m), 928 (m), 808 (m), 676 (w), 694 (w), 586 (m), 476 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.10$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.6$ Hz, 36H, *tert*-Butyl), 1.15 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz, 18H, *tert*-Butyl), 2.10 (s, 16-H), 5.04 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 1.0$ Hz, 4H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.07 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 1.0$ Hz, 4H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.28 [s, br, 2H, H-2(5) o. H-3(4)], 5.44 [m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.0$ Hz, 2H, H-2(5) o. H-3(4)], 5.57 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 1.0$ Hz, 4H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.61 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 1.0$ Hz, 4H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 120.5$ (s, P-2 o. P-3), 121.7 (s, P-2 o. P-3), 151.9 (s, P-4), 242.8 (P-1). - MS-FAB: m/z (%) = 1257 (30) $[\text{M}^+]$, 1027 (49) $[\text{M}^+-2\text{Rh-CO}]$, 990 $[\text{M}^+-2\text{Rh-CO}]$, 933 (45) $[\text{M}^+-2\text{Rh-CO-C}_4\text{H}_9]$, 296 (17) $[\text{Cp}\#\text{Co}]$. - $\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{OCIP}_4\text{Rh}_2\text{Co}_3$ (1257. 85): ber. C 48.68, H 6.97; gef. C 48.78, H 6.57.

4.6.3 $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-oxophosphido})]\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})$ (**97**)



Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 148 mg (0.14 mmol) **96** in 30 mL THF gibt man 86 mg (0.14 mmol) festes Erbiumtriflat. Man läßt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmen und rührt eine Stunde nach. Das THF wird in eine Kühlfalle kondensiert und der Rückstand zunächst mit Acetonitril und dann mit Methylenechlorid extrahiert. Einengen der vereinigten Filtrate liefert 68 mg (0.06 mmol, 42%) $[\mu^3:\eta^1-(2,2\text{-Dimethylpropanidin})-(\mu^3\text{-oxophosphido})]\text{-tris}\{\eta^5:\eta^1\text{-}[2\text{-}(\text{di-tert-butyl-phosphanyl-}P)\text{ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{-tricobalt}(\text{Co-Co-Co})(\text{I})$ (**97**) als roten Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2968$ (w, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) cm^{-1} , 1628 (m), 1472 (m), 1404 (w), 1380 (m), 1224 (m), 1160 (m), 1028 (s, $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$), 936 (w), 896 (w), 816 (m), 708 (w), 636 (s), 572 (m), 516 (m), 468 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{-Acetonitril}$): $\delta = 1.43$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 16.6$ Hz, 54H, 9-H, 13-H), 2.29 (s, 9H, 16-H), 2.41 (m, 6H, 6-H o. 7-H), 2.64 (m, 6H, 6-H o. 7-H), 4.68 [s, 6H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 4.89 [s, 6H, 2(5)-H o. 3(4)-H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_3]\text{-Acetonitril}$, APT): $\delta = 26.3$ (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.4$ Hz, C-6), 26.7 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.4$ Hz, C-9, C-13), 33.0 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, C-8, C-12), 33.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 11.2$ Hz, C-7), 36.8 (–, s, C-16), 60.3 (+, s, br, C-14), 64.0 (+, s, C-15), 83.0 [–, s, C-2(5) o. C-3(4)], 84.1 [–, s, C-

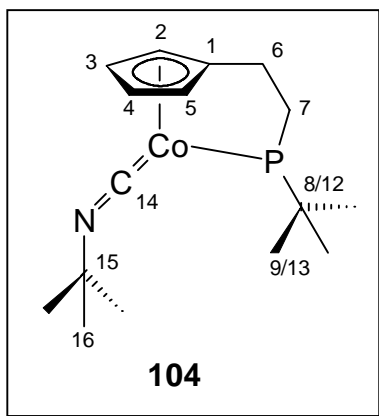
2(5) o. C-3(4)], 98.9 (+, d, $^3J_{P,C} = 11.2$ Hz, C-1). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 43.8$ (s, P-2), 44.5 (s, P-1). - MS-FAB: m/z (%) = 1005 (100) $[\text{M}^+\text{+H}]$, 949 (28) $[\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_9]$.

Kristallstrukturanalyse von **97**:

$[\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{OP}_4\text{Co}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3] \times 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, Molekulargewicht 1494.54, Kristallsystem trigonal, Raumgruppe R3, $a = 19.271(5)$, $b = 19.271(5)$, $c = 33.458(12)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 102^\circ$, $V = 2124.4(5)$ Å³, $Z = 6$, $d_{\text{ber.}} = 1.384$ g cm⁻³, $F(000) = 4656$ e, $\mu = 9.7$ cm⁻¹, Kristall: rot, Kristallgröße 0.22 x 0.15 x 0.04 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $T = 300$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 1.72$, $2\theta_{\text{max}} = 20.92$, 17157 gemessene Reflexe (± 19 , ± 19 ; ± 33), 2511 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 100%, $R(I) = 0.7076$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.0821$, $R_w = 0.1513$, min./max. Restelektronendichte $-0.28/0.515$ e Å⁻³.

4.7. Darstellung verschiedener Cp#Co-Komplexe mit Isocyanid-Liganden

4.7.1 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(i\text{-tert-butylisocyanid})cobalt(\text{I})$ (**104**)



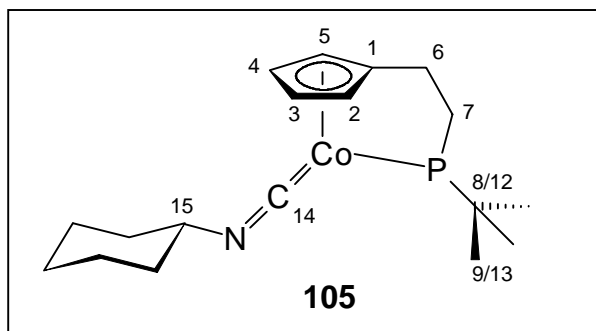
AAV II, 330 mg (1.02 mmol) **28** und 85 mg (1.02 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 40 mL THF bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach 6 h Aufarbeitung mit Pentan. 244 mg (0.64 mmol, 63%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(i\text{tert-butylisocyanid})\text{-cobalt(I)}$ (**104**) als roter, luftempfindlicher Feststoff, Smp. $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3088$ (w), cm^{-1} , 2960 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), 2868 (m), 2152 (s, CN), 1640 (m), 1552 (m), 1472 (m), 1388 (m), 1360 (m), 1204 (m), 1136 (m), 1020 (m), 868 (w), 816 (w), 584 (w), 465 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$): $\delta = 1.23$ (s, 9H, 16-H), 1.25 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 17.5$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 1.72 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.00 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.97 (s, br, 4H, Cp-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$, APT): $\delta = 25.4$ (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-6), 29.9 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, C-9, C.13), 31.8 (–, s, C-16), 35.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.4$ Hz, C-8, C-12), 39.7 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 18.4$ Hz, C-7), 54.6 (+, s, C-15), 78.0 [–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 3.8$ Hz, C-2(5) o. C-3(4)], 81.3 [–, s, C-2(5) o. C-3(4)], 105.9 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-1), 339.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, C-14). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{-Benzol}$): $\delta = 124.5$ (s). - MS(70 eV, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z (%) = 381 (1) $[\text{M}^+ + 2]$, 380 (10) $[\text{M}^+ + 1]$, 379 (42) $[\text{M}^+]$, 323 (81) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 296 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{NC}]$, 266 (46), 240 (58), 183 (84), 137 (44), 105 (4), 86 (8), 68 (4). - HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NPCo}$): ber. 379.185211; gef. 379.183912. - $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NPCo}$ (379.41): ber. C 63.31, H 9.30, N 3.69; gef. C 59.15, H 9.21, N 3.27.

Kristallstrukturanalyse von **104**:

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{NPCo}$, Molekulargewicht 379.41, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14), $a = 10.083(1)$, $b = 17.033(2)$, $c = 12.753(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 104.09(1)$, $\gamma = 90$ °, $V = 2124.4(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.186$ g cm^{-3} , $F(000) = 816$ e, $\mu = 8.8$ cm^{-1} , Kristall : rot, Kristallgröße 0.17 x 0.30 x 0.52 mm, Stoe IPDS (Imaging Plate) Diffraktometer, $T = 300$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 4.0$, $2\theta_{\text{max}} = 48.1$, $\Delta\Phi = 1.5$ °, 15891 gemessene Reflexe (± 11 , ± 19 ; ± 14), 3337 unabhängige und 2112 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.8%, $R(I) = 0.0598$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrekturparameter $x: 0.00173$ $\{\text{F}_c'' = \text{kF}_c[(1+0.001x\text{F}_c^2\lambda^3)/\sin(2\Phi)]^{-1/4}\}$, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, $N_{\text{ref}} = 3337$, $N_{\text{par}} = 211$, $R = 0.0364$, $R_w = 0.0591$ [$w = 1/\sigma^2(\text{F}_0^2) + 0.03\text{P}^2$, $\text{P} = (\max \text{F}_0^2 + 2\text{F}^2)/3$], $S = 1.12$, min./max. Restelektronendichte – 0.34/0.40 e Å⁻³.

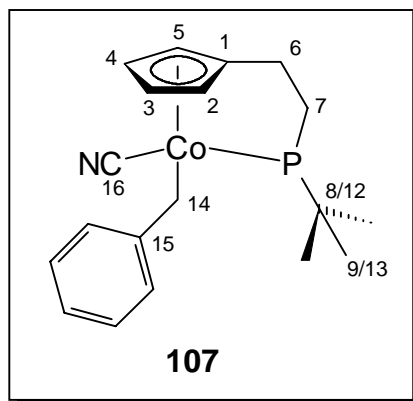
4.7.2 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(cyclohexylisocyanid)cobalt(I)$ (**105**)



AAV II, 361 mg (1.11 mmol) **28** und 121 mg (1.11 mmol) Cyclohexylisocyanid in 40 mL THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 12 h Aufarbeitung mit Pentan. 215 mg (0.53 mmol, 48%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(cyclohexylisocyanid)-cobalt(I)$ (**105**) als schwarzbraunen, luftempfindlichen Feststoff, Smp. $121\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064$ (w) cm^{-1} , 2929 (s, CH_3 ,- CH_2 -), 2855 (m), 2134 (s, CN), 1667 (m), 1595 (m), 1475 (m), 1450 (m), 1390 (w), 1365 (m), 1141 (m), 1097 (m, Cp-R), 1020 (m), 934 (w), 890 (w), 816 (m), 758 (w), 635 (w), 587 (w), 494 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.26$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.3$ Hz, 9-H, 13-H), 1.43 - 1.76 (m, 11H, Cyclohexyl), 2.05 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.78 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.84 (m, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.96 (m, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.97 (m, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.05 (m, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 23.2$ (+, s, CH_2), 24.2 (+, s, CH_2), 25.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-6), 26.6 (-, s, C-15), 25.6 (+, s, CH_2), 25.9 (+, s, CH_2), 29.9 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, C-9, C-13), 35.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.4$ Hz, C-8, C-12), 39.7 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 18.4$ Hz, C-7), 78.1 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.5$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 79.8 (-, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 81.3 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 81.8 (-, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 105.9 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-1), 334.5 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.4$ Hz, C-14). - MS (70eV, $100\text{ }^\circ\text{C}$): m/z (%) = 403 (5) $[\text{M}^+-2\text{H}]$, 401 (5) $[\text{M}^+-4\text{H}]$, 348 (11) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_{13}]$, 312 (42) $[\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_{13}-\text{C}_3\text{H}_6]$, 296 (5) $[\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}]$, 255 (100), 241 (18), 183 (6), 138 (11), 106 (50), 81 (20), 75 (13), 67 (20). - $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NPCo}$ (405.45): ber. C 65.17, H 9.20, N 3.46; gef. C 64.51, H 9.19, N 3.06.

4.7.3 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[\text{benzyl}(\text{cyano})]cobalt(\text{III})$ (**107**)



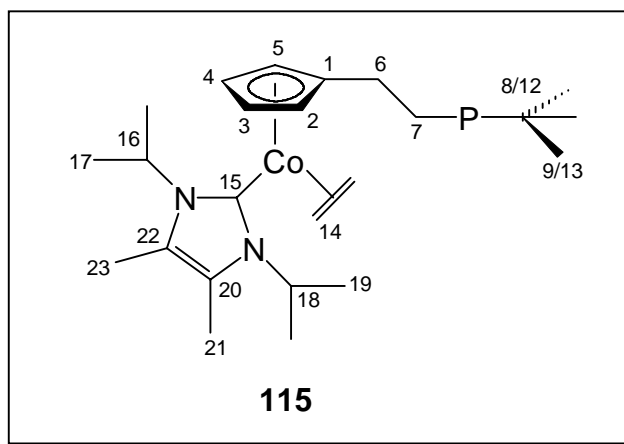
AAV II, 460 mg (1.42 mmol) **28** und 166 mg (1.42 mmol) Cyclohexylisonitril in 50 mL THF bei -30°C . Nach 6 h Aufarbeitung mit Diethylether/Toluol (1:1). 252 mg (0.61 mmol, 43%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[\text{benzyl}(\text{cyano})]cobalt(\text{III})$ (**107**) als gelbes, viskoses, luftempfindliches Öl.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3064$ (w), cm^{-1} , 2963 (s, CH_3 , $-\text{CH}_2-$), 2871 (m), 2143 (s, CN), 1602 (m), 1578 (w), 1495 (w), 1475 (m), 1454 (m), 1391 (w), 1369 (m), 1348 (m), 1145 (m), 1079 (m), 1028 (m), 936 (w), 859 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.03$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.9$ Hz, 9H, 9-H o. 13-H), 1.25 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.2$ Hz, 9H, 9-H o. 13-H), 1.61 (d, br, $^2J_{\text{P,H}} = 12.1$ Hz, 2H, 14-H), 1.83 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.70 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 5.00 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 1.6$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.44 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.1$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 6.00 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 6.15 (m, $^2J_{\text{P,H}} = 2.5$ Hz, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 6.95 - 7.41 (m, 5H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): $\delta = 6.1$ (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.5$ Hz, C-14), 25.5 (+, s, br, C-6), 26.7 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 11.4$ Hz, C-9 o. C-13), 26.9 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.3$ Hz, C-9 o. C-13), 35.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 4.6$ Hz, C-8 o. C-12), 36.0 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, C-8 o. C-12), 39.4 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 10.4$ Hz, C-7), 77.8 (-, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 78.4 (-, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 79.5 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.6$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 79.9 (-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 101.0 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.2$ Hz, C-1), 125.7 (-, s, C-Aryl), 126.6 (-, s, C-Aryl), 128.6 (-, s, C-

Aryl), 129.0 (–, s, C-Aryl), 129.4 (–, s, C-Aryl), 139.8 (+, d, $^2J_{P,C} = 5.5$ Hz, C-16), 142.0 (+, d, $^3J_{P,C} = 3.4$ Hz, C-15). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 93.6$ (s).

4.8. N-Heterocyclische Carbene

4.8.1 $\{\eta^5[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ - (1,3-diiso-propyl-4,5-dimethyl-2-dehydro-1*H*-imidazol-2-yliden)- (η^2 -ethen)cobalt (I) (115)



Zu einer auf -50 °C gekühlten Lösung von 760 mg (2.35 mmol) **28** in 75 mL Pentan gibt man 422 mg (2.35 mmol) 1,3-Diisopropyl-3,4-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden (**114**). Man läßt 3 h rühren und filtriert die Lösung über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte. Durch Kristallisation bei -30 °C erhält man 493 mg (0.98 mmol, 42%) $\{\eta^5[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -(1,3-diiso-propyl-4,5-dimethyl-2-dehydro-1*H*-imidazol-2-yliden)-(η^2 -ethen)cobalt (I) (**115**) als rote Kristalle, Smp. 134°C (Zers.).

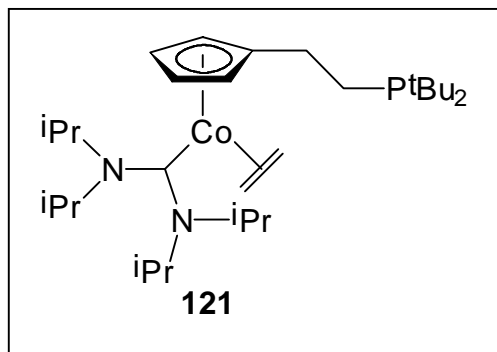
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3688$ (w) cm^{-1} , 2960 (s, CH_3 ,- CH_2 -), 1668 (m), 1640 (m), 1600 (m), 1464 (m), 1396 (m), 1368 (m), 1188 (w), 1132 (m), 1080 (m), 1020 (m), 912 (w), 808 (m), 756 (w), 654 (w), 516 (w). - ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{P,C} = 10.3$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 1.33 (d, $^3J_{H,H} = 6.1$ Hz, 12H, 17-H, 19-H), 1.62 (s, 6H, 21-H, 23-H), 1.78 - 2.00 (m, 4H, 14-H), 2.35 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.75 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 4.14 (m,

2H, 16-H, 18-H), 4.53 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 4.92 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.24 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.45 (s, 1H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H). - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, APT): δ = 10.2 (–, s, C-21, C-23), 14.9 (+, m, C-14, $\nu_{1/2} \approx 170$ Hz), 22.5 (–, s, C-17, C-19), 23.0 (+, $^1J_{\text{P,C}} = 23.1$ Hz, C-8 o. C-12), 25.0 (+, $^1J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-7), 30.0 (–, $^2J_{\text{P,C}} = 14.0$ Hz, C-9, C-13), 34.8 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 7.0$ Hz, C-6), 53.5 (–, s, C-16, C-18), 79.0 (–, s, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.0 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.1$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 80.6 (–, d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.7$ Hz, C-2 o. C-3 o. C-4 o. C-5), 109.7 (+, d, $^3J_{\text{P,C}} = 6.4$ Hz, C-1), 124.6 (+, s, C-20, C-22), 241.4 (+, m, C-15, $\nu_{1/2} \approx 220$ Hz). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ -Benzol): δ = 29.7 (s). - MS (70eV, 90°C): $m/z(\%)$ = 506 (8) $[\text{M}^+ + 2]$, 505 (11) $[\text{M}^+ + 1]$, 504 (31) $[\text{M}^+]$, 478 (1) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4]$, 421 (1) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_7\text{N}]$, 364 (1) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - (\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_2]$, 296 (5) $[\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2]$, 281 (24), 240 (4), 196 (47), 154 (26), 112 (100), 91 (16), 73 (24), 65 (2).

Kristallstrukturanalyse von **115**:

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{PCo}$, Molekulargewicht 504.60, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Pn}a_2$, $a = 23.805(2)$, $b = 11.073(1)$, $c = 11.130(1)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$ °, $V = 2933.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.142$ g cm^{–3}, $F(000) = 1096$ e, $\mu = 6.56$ cm^{–1}, Kristall: rot, Kristallgröße 0.33 x 0.30 x 0.11 mm, Stoe IPDS (Area Detector) Diffraktometer, $T = 300(2)$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 2.03$, $2\theta_{\text{max}} = 20.96$, 10376 gemessene Reflexe (± 23 ; –10:11; ± 11), 3085 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.7%, $R(I) = 0.1441$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.1360$, $R_w = 0.1551$, min./max. Restelektronendichte $-0.406/0.538$ e Å^{–3}.

4.8.2 $\{\eta^5[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}-[\text{bis}(1,3\text{-diisopropylamino-2-dehydro-1}H\text{-2-yliden)}](\eta^2\text{-ethen)cobalt (I) (121)}$

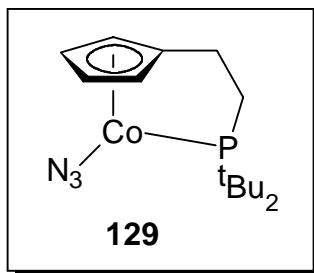


Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 2.06 g (8.31 mmol) *N,N,N',N'*-Tetraisopropylformamidiniumchlorid^[134] in 100 mL THF tropft man zügig eine äquimolare Menge an frisch hergestelltem LDA. Man entfernt das Kühlbad und läßt 0.5 h rühren. Durch Einengen erhält man einen gelborangefarbenen Feststoff. Aus diesem wird das Bis(diisopropylaminocarben) (**120**) direkt in eine auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefrorene Lösung von 180 mg (0.56 mmol) **28** in 30 mL Pentan aufkondensiert. Nach Entfernen des Kühlbads rührt man 90 min und filtriert die Lösung über eine mit Kieselgur beschichtete P4-Schutzgasfritte. Man erhält 40 mg (0.07 mmol, 13%) **121** als roten, zersetzlichen Feststoff.

³¹{¹H}-NMR (161.9 MHz, [D₆]-Benzol): $\delta = 30.3$ (s).

4.9 Cobalt(II)-Komplexe

4.9.1 (Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-(Di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl} cobalt (II) (**129**)



AAV II, 162 mg (0.50 mmol) **28** und 58 mg (0.50 mmol) Trimethylsilylazid bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 30 mL THF. Nach 3 h Aufarbeitung mit Pentan, 162 mg (0.47 mmol, 72%) (Azido){ $\eta^5:\eta^1$ [2-(di-*tert*-butylphosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}cobalt (II) (**129**) als rotvioletten Feststoff, Smp. $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung *ohne* Explosion).

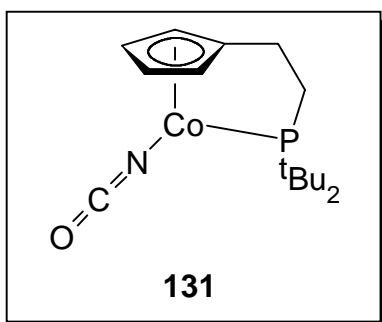
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440\text{ cm}^{-1}$, 3092 (w), 2960 (m, CH_3 ,- CH_2 -), 2904 (m), 2868 (m), 2036 [s, $\text{N}_{3(\text{as})}$], 1472 (m), 1392 (w), 1368 [w, $\text{N}_{3(\text{sy})}$], 1280 (w), 1176 (m), 1144 (w), 1020 (w), 816 (w), 680 (w), 656 (w), 616 (w), 580 (w), 496 (w), 468 (w), 428 (w). - MS (70eV, 110°C): m/z (%) = 349 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 348 (5) [M^+], 310 (56) [$\text{M}^+ - \text{N}_2$], 297 (5) [$\text{M}^+ - \text{N}_3$], 239 (11) [$\text{M}^+ - \text{N}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$], 197 (100) [$\text{M}^+ - \text{N}_3 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_6$], 183 (32), 137 (21), 125 (12), 91 (8), 70 (3). - $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{PCo}$ (338.30): ber. C 53.26, H 7.75, N 12.42; gef. C 50.82, H 7.24, N 10.25.

Kristallstrukturanalyse von **129**:

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{PCo}$, Molekulargewicht 338.29, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe P $2_12_12_1$, $a = 10.110(1)$, $b = 12.360(2)$, $c = 13.889(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90\text{ }^{\circ}$, $V = 1735.6(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.295\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 716\text{ e}$, $\mu = 10.76\text{ cm}^{-1}$, Kristall : rotviolett, Kristallgröße $0.41 \times 0.18 \times 0.16\text{ mm}$, Stoe IPDS (Area Detector) Diffraktometer, $T = 300\text{ K}$, $\text{MoK}\alpha = 0.71073\text{ \AA}$, $2\theta_{\text{min}} = 2.21$, $2\theta_{\text{max}} = 24.20$, 13715 gemessene Reflexe (± 11 , ± 13 ; ± 15), 2719 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.2%, $R(I) = 0.0618$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur:

keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.0554$, $R_w = 0.0523$, min./max. Restelektronendichte – 0.138/0.223 e \AA^{-3} .

4.9.2 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}(\text{isocyanato})\text{cobalt (II) (131)}$



AAV II, 150 mg (0.46 mmol) **28** und 53 mg (0.46 mmol) Trimethylsilylisocyanat bei -50 °C in 30 mL THF. Nach 4 h Aufarbeitung mit Diethylether, 130 mg (0.38 mmol, 82%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}(\text{isocyanato})\text{cobalt (II) (131)}$ als rotvioletten Feststoff, Smp. 146 °C (Zers.).

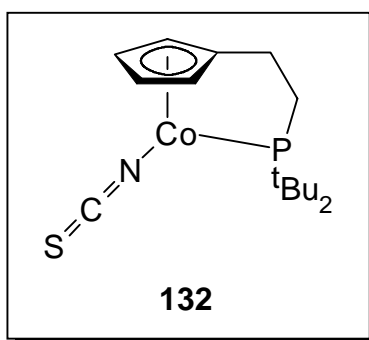
IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3440$ cm^{-1} (m), 2965 (m, CH_3 , $-\text{CH}_2-$), 2227 [s, $\text{NCO}_{(\text{as})}$], 1651 (m), 1475 (m), 1392 (w), 1331 [w, $\text{NCO}_{(\text{sy})}$], 1230 (m), 1097 (w), 1018 (m), 930 (w), 530 (w). - MS (70eV, 80°C) m/z (%) = 339 (9) [M^++1], 338 (52) [M^+], 310 (1) [M^+-CO], 296 (1) [$\text{M}^+-\text{CO}-\text{N}$], 282 (10), 237 (28) [$\text{M}^+-\text{CO}-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$], 183 (100) [$\text{Cp}\#\text{Co}-\text{C}_4\text{H}_9$], 137 (16), 115 (1), 91 (2), 78 (2).

Kristallstrukturanalyse von **131**:

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NOPCo}$, Molekulargewicht 338.28, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 13.528(2)$, $b = 14.062(2)$, $c = 17.984(2)$ \AA , $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$ °, $V = 3421.1(8)$ \AA^3 , $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.314$ g cm^{-3} , $F(000) = 1432$ e, $\mu = 10.93$ cm^{-1} , Kristall : rotviolett, Kristallgröße $1.70 \times 0.07 \times 0.05$ mm, Stoe IPDS (Area Detector) Diffraktometer,

$T = 300 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{min}} = 2.38$, $2\theta_{\text{max}} = 24.19$, 6961 gemessene Reflexe (–15:12; –12:16; –17:20), 2647 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 97.6%, $R(I) = 0.0861$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.1534$, $R_w = 0.0582$, min./max. Restelektronendichte –0.239/0.254 e \AA^{-3} .

4.9.3 $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-(Di-tert-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{-(isothiocyanato)cobalt (II) (132)}$

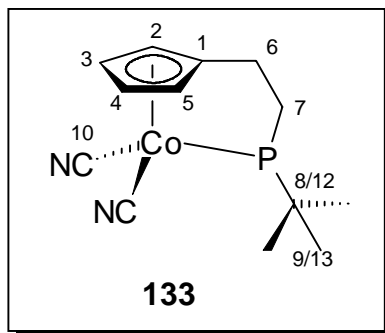


AAV II, 400 mg (1.23 mmol) **28** und 162 mg (1.23 mmol) Trimethylsilylisothiocyanat bei –50 °C in 50 mL THF. Nach 12 h Aufarbeitung mit Diethylether, 320 mg (0.90 mmol, 73%) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-(Di-tert-butylphosphanyl-}P\text{)ethyl]cyclopentadienyl}\}\text{-(isothiocyanato)cobalt (II) (132)}$ als grünen Feststoff, Smp. 138 °C (Zers.).

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2950 (m, CH_3 , $-\text{CH}_2-$), 2868 (m), 2069 [s, $\text{NCS}_{(\text{as})}$], 1636 (w), 1472 (m), 1391 (w), 1366 [w, $\text{NCS}_{(\text{sy})}$], 1175 (w), 1142 (m), 1082 (w), 1019 (w), 935 (w), 580 (w). - MS (70eV, 160°C) m/z (%) = 356 (3) [M^{+2}], 355 (9) [M^{+1}], 354 (50) [M^+], 322 (2) [M^+-S], 296 [$\text{M}^+-\text{S}-\text{NC}$], 270 (14), 239 (40) [$\text{M}^+-\text{S}-\text{NC}-\text{C}_4\text{H}_9$], 214 (6), 183 (65), 127 (14), 92 (100), 71 (5).

4.10. Cobalt(III)-Komplexe

4.10.1 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}-(\text{dicyano})-$ cobalt (III) (**133**)



AAV II, 430 mg (1.33 mmol) **28** und 131 mg (1.33 mmol) Trimethylsilylcyanid bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 50 mL THF. Nach 6 h Einengen der Reaktionslösung. Säulenchromatographische Reinigung (Aceton/MTBE 1:3 \rightarrow 1:0, Länge 20 cm, \varnothing 3 cm, SiO_2). 227 mg (0.65 mmol, 49%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\text{dicyano})\text{cobalt (III)}$ (**133**) als orangeroter Feststoff, Smp. $238\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440\text{ cm}^{-1}$ (m), 3112 (w), 2964 (m, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2908 (m), 2872 (m), 2116 (s, CN), 1636 (m), 1476 (m), 1392 (m), 1372 (m), 1176 (m), 936 (m), 848 (m), 832 (m), 808 (w), 680 (w), 660 (w), 624 (w), 500 (w), 456 (m), 448 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 1.51$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz, 18H, 9-H, 13-H), 2.50 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 3.09 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 5.43 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)H], 5.49 [s, 2H, 2(5)-H o. 3(4)H]. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril, APT): $\delta = 25.6$ (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 0.8$ Hz, C-6), 29.7 (-, s, C-9), 38.6 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.9$ Hz, C-8, C-12), 38.7 (+, d, $^1J_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz, C-7), 84.7 [-, d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.0$ Hz, C-2(5) o. C-3(4)], 91.3 [-, d, $^2J_{\text{P,C}} = \text{C-2(5) o. C-3(4)}$], 112.7 (+, $^2J_{\text{P,C}} = 8.8$ Hz, C-1), 125.7 (+, d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.8$ Hz, C-10). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = 118.6$ (s). - $^{59}\text{Co-NMR}$ (118.6 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril): $\delta = -171.0$, $\nu_{1/2} \approx 14\ 000$ Hz). - MS (70eV, 240°C): m/z (%) = 348 (3) $[\text{M}^+]$, 322 (10) $[\text{M}^+ - \text{CN}]$, 296 (100) $[\text{M}^+ - \text{CN} - \text{CN}]$, 239 (55) $[\text{M}^+ - \text{CN} - \text{CN} - \text{C}_4\text{H}_9]$, 183 (90), 137 (35), 124 (7), 91 (13), 78 (9). - $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PCo}$): ber. C 58.62, H 7.52, N 8.04; gef. C 58.32, H 7.52, N 7.91.

Kristallstrukturanalyse von **133**:

[C₁₇H₂₆N₂PCo x 1/3 H₂O, Molekulargewicht 354.30, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 21/c, $a = 13.374(2)$, $b = 22.455(2)$, $c = 17.446(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 93.28(2)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5230.7(11)$ Å³, $Z = 12$, $d_{\text{ber.}} = 1.350$ g cm⁻³, $F(000) = 2248$ e, $\mu = 10.74$ cm⁻¹, Kristall: rotorange, Kristallgröße 0.89 x 0.22 x 0.11 mm, Stoe IPDS (Area Detector) Diffraktometer, $T = 300(2)$ K, $\text{MoK}\alpha = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{min}} = 1.48$, $2\theta_{\text{max}} = 20.89$, 19998 gemessene Reflexe ($\pm 13, -22:20$; $-17:16$), 5458 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.1%, $R(I) = 0.0296$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.0372$, $R_w = 0.0510$, min./max. Restelektronendichte $-0.176/0.287$ e Å⁻³.

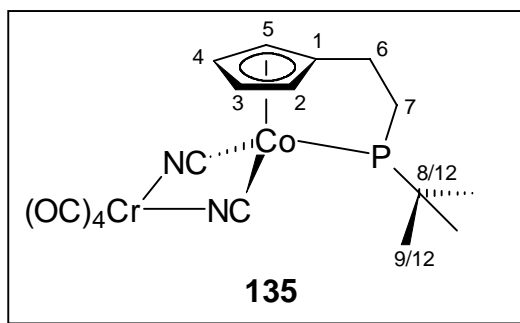
4.10.2 Nachweis von Hexamethyldisilan in der Reaktionslösung

AAV II, 100 mg (0.31 mmol) **28** und 31 mg (0.31 mmol) Trimethylsilylcyanid bei -30°C in 7 mL THF. Nach 4 h werden alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle kondensiert. Vom Kondensat wird ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

¹H-NMR (200.1 MHz, [CDCl₃]): $\delta = 0.043$ (s, (CH₃)₃Si-Si(CH₃)₃). MS (70eV, 25°C): m/z (%) = 145 (4) [M⁺-H].

Probe von Hexamethyldisilan unter identischen Meßbedingungen: ¹H-NMR (200.1 MHz, [CDCl₃]): $\delta = 0.042$ (s).

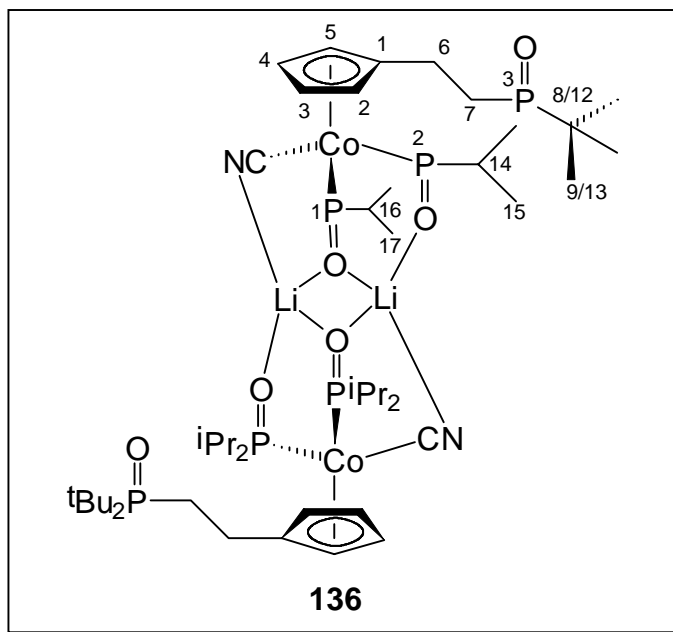
4.10.3 $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[(\text{dicyano})-N,N'-\text{tetracarbonylchrom(0)]cobalt(III)$ (**135**)



Zu einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 100 mg (0.29 mmol) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}(\text{dicyano})cobalt(III)$ (**133**) in 30 mL THF tropft man zügig 73 mg (0.29 mmol) Norbornadien-tetracarbonylchrom(0) **83** in 10 mL Diethylether. Man entfernt das Kühlbad und rührt noch 4 h. Aufarbeitung mit Diethylether/Pentan (1:1) und anschließende Filtration über eine P4-Schutzgasfritte liefert 55 mg (0.10 mmol, 37%) $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}[(\text{dicyano})-N,N'-\text{tetracarbonylchrom(0)]cobalt(III)$ (**135**) als roten, luftempfindlichen Feststoff.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2964\text{ cm}^{-1}$ (m, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2114 (m, CN), 2054 (s, CO), 1982 (s, CO), 1936 (s, CO), 1601 (m), 1569 (m), 1474 (m), 1371 (w), 1230 (w), 1172 (w), 1096 (m), 1018 (m), 931 (w), 531 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 1.48$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 1.48$, 18H, 9-H, 13-H), 2.46 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 2.89 (m, 2H, 6-H o. 7-H), 5.17 (s, 2H, 2(5)-H), 5.61 (s, 2H, 3(4)-H). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 111.2$ (s).

4.10.4 Bis{ η^5 [2-(Di-*tert*-butyloxophosphanyl-*P*)ethyl]cyclopentadienyl}-bis[di-(isopropylloxophosphanyl)(cyano)-lithium]cobaltat(III) (136**)**



Zu einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 160 mg (0.46 mmol) $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl-}P)\text{ethyl}]cyclopentadienyl\}$ (dicyano)cobalt (III) (**133**) in 30 mL THF gibt man 228 mg (1.84 mmol) Lithiumdiisopropylphosphid. Man läßt innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmen und quencht durch Zugabe von 1 mL Methanol. Einengen und Extraktion mit Diethylether liefert 4 mg (0.03 mmol, 6%) **136** als gelben Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957\text{ cm}^{-1}$ (m, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2871 (m), 2108 (s, CN), 1636 (m), 1469 (m), 1378 (w), 1366 (m), 1247 (m), 1145 (m), 1057 (m), 1012 (m), 989 (w), 931 (w), 889 (w), 788 (w), 710 (w), 453 (w). - $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 1.20$ (d, $^3J_{\text{P,C}} = 14.3$ Hz, 36H, 9-H, 13-H), 1.31 (m, 48H, 15-H, 17-H), 2.07 (m, 4H, 6-H o. 7-H), 2.42 (m, 4H, 6-H o. 7-H), 2.86 - 3.02 (m, 4H, 14-H u. 16-H), 4.78 [s, 4H, 2(5)-H o. 3(4)-H], 5.32 [m, 4H, 2(5)-H, 3(4)-H]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, $[\text{CDCl}_3]$): $\delta = 61.0$ (s, P-1 o. P-2), 64.7 (s, P-1 o. P-2), 136.2 (s, P-3). - MS (70eV, 280°C): m/z (%) = 611 (2) $[\text{M}^+/2]$, 610, 295 $[\text{Cp}\#\text{Co-H}]$, 237 (20), 183 (18), 134 (54), 92 (100) $[\text{C}_7\text{H}_8]$, 74 (44).

Kristallstrukturanalyse von **136**:

$C_{28}H_{54}LiNO_{2.38}P_3Co$, Molekulargewicht 601.50 (Molekulargewicht berechnet aufgrund der Summenformel für ein halbes Molekül **136**. Der Unterschied im Molekulargewicht zum im Massenspektrum gemessenen Wert liegt an einer Fehlordnung der Sauerstoffatome im Kristall), Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 14.4780(10)$, $b = 12.26030(10)$, $c = 19.008(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 94.720(10)$, $\gamma = 90$ °, $V = 3363.3(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.188$ g cm⁻³, $F(000) = 1292$ e, $\mu = 6.67$ cm⁻¹, Kristall: gelb, Kristallgröße 0.19 x 0.15 x 0.16 mm, Stoe IPDS (Area Detector) Diffraktometer, $T = 300$ K, $Mo_{K\alpha} = 0.71073$ Å, $2\theta_{min} = 1.98$, $2\theta_{max} = 20.94$, 13840 gemessene Reflexe (± 14 , ± 12 ; $-18:19$), 3530 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma$], Vollständigkeit der Daten: 99.5%, $R(I) = 0.0845$, Absorptionskorrektur: keine, Extinktionskorrektur: keine, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F^2), $R = 0.1105$, $R_w = 0.0483$, min./max. Restelektronendichte $-0.171/0.151$ e Å⁻³.

5 Literaturangaben

- [1] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Stuttgart, **1990**, 13; b) A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 678.
- [2] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672-673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644-645.
- [3] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445-2456.
- [4] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 264-278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 248-262.
- [5] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402-409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333-340.
- [6] R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1133-1136.
- [7] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039-1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, F. Tremaine, *J. Chem Soc.* **1952**, 632-635; c) *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis, Materials Science*; Hrsg. A. Togni, T. Hayashi, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [8] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587-4589.
- [9] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553. b) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *DPB* 793626, **1953**.
- [10] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, 243, 907-915.

- [11] Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenzeitschrift), **1982**.
- [12] A. Haffner, P. A. van der Schaaf, A. Mühlebach, *Chimia* **1996**, *50*, 131-134; R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Hrsg. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, **1982**, *8*, 499-551.
- [13] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426-5427.
- [14] G. C. Bazan, J. H. Oskan, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6889-6907.
- [15] a) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857; b) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *97*, 2197-2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [16] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Hermann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [17] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170-173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166-168.
- [18] J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8-14.
- [19] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Hrsg. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, **1982**, Bd.3, 1-88.
- [20] G. J. P. Britovsek, V.C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447.
- [21] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

- [22] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [23] S. Pasykiewicz, *Polyhedron* **1990**, *9*, 429-453.
- [24] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867-1869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755-1757.
- [25] J. Foerstner, R. T. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 319-325.
- [26] a) J. F. Buzinkai, R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1447-1452; b) F. X. Kohl, R. Dickbreder, P. Jutzi, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 871-878.
- [27] a) H. Adams, N. A. Bailey, M. Colley, P. A. Schofield, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1445-1451; b) W. A. Hermann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 331-337.
- [28] a) D. Fryzuk, S. S. H. Mao, P. B. Duval, S. J. Rettig, *Polyhedron* **1995**, *14*, 11-23; b) R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657-1669; c) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527-1564.
- [29] a) Q. Huang, Y. Qian, *Synthesis* **1987**, 910-912; b) D. Deng, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 880-881; c) R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 59-60.
- [30] A. A. H. van der Zeijden, J. Jimenez, C. Mattheis, C. Wagner, K. Merzweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1919-1930.
- [31] T. Kauffmann, K. Berghus, J. Ennen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3736-3742.

- [32] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelgesang, O. Walter, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 139-148.
- [33] A. A. H. van der Zeijden, C. Mattheis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 5-15.
- [34] J. W. Faller, D. L. Linebarrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1937-1939.
- [35] a) J. Okuda, K. E. du Plooy, W. Massa, H. C. Kay, U. Rose, *Chem Ber.* **1996**, *129*, 275-277; b) K. E. du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129-3131.
- [36] a) T.-F. Wang, C.-C. Hwu, C.-W. Tsai, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1999**, *18*, 1553-1558; b) T.-F. Wang, C.-C. Hwu, C.-W. Tsai, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218-1223.
- [37] a) J. A. Martinho Simoães, J. L. Beauchamp, *Chem Ber.* **1990**, *90*, 629-688. b) D. B. Jacobsen, B. J. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7399-7404.
- [38] J. Foerstner, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**.
- [39] J. H. Hardesty, J. B. Koerner, T. A. Albright, G.-Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6055-6067.
- [40] a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525-541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 460-539; b) C. Eickmeier, D. Holmes, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 856-860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 800-804; D. Pérez, B. A. Siesal, M. J. Malaska, E. David, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **2000**, *3*, 306-310.
- [41] R. Gleiter, R. Roers, J. Classen, A. Jacobi, G. Huttner, T. Oeser, *Organometallics* **2000**, *19*, 147-151.

- [42] P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175-185.
- [43] L. Lefort, T. W. Crane, M. D. Farwell, D. M. Baruch, J. A. Kaeuper, R. J. Lachiotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1998**, *17*, 3889-3899.
- [44] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin, **1985**, 143.
- [45] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, **1990**, 117.
- [46] M. Rademacher, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1985**.
- [47] R. T. Kettenbach, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **1991**.
- [48] B. M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1055-1069.
- [49] R. T. Kettenbach, C. Krüger, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1052-1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1066-1068.
- [50] J. Foerstner, S. Kozhuskov, P. Binger, P. Wedemann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **1998**, 239-240.
- [51] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 647-648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 610-611.
- [52] P. Eilbracht in *Houben-Weyl*, Methods of Organic Chemistry, Hrsg. A. de Meijere, Thieme, Stuttgart, **1997**, Bd. 17c, 2677-2694.
- [53] A. Stolle, J. Olliver, P. P. Piras, J. Salaün, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4051.

- [54] H. Butenschön in *Houben-Weyl*, Hrsg. A. de Meijere, Thieme, Stuttgart, **1997**, Bd. 17d, 2951.
- [55] L. Fitjer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1035-1046.
- [56] S. Zöllner, H. Buchholz, R. Boese, R. Gleiter, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1544-1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1518-1520.
- [57] T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1093-1100.
- [58] S. Untied, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1511-1515.
- [59] a) A. S. K. Hashmi, F. Naumann, M. Bolte, *Organometallics* **1998**, *17*, 2385-2387; b) A. S. K. Hashmi, A. R. Nass, J. W. Bats, M. Bolte, *Angew. Chem.* **1999**, **111**, 3565-3567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3370-3373.
- [60] C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 751-755.
- [61] J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045-4060.
- [62] A. S. K. Hashmi, Universität Frankfurt am Main.
- [63] D. Stellfeldt, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **1996**.
- [64] E. J. Corey, K. Shimoji, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 169-172.
- [65] S. E. Kegley, K. A. Walter, D. T. Bergstrom, D. K. MacFarland, B. G. Young, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 2339-2353.
- [66] J. Foerstner, A. Kakoschke, D. Stellfeldt, H. Butenschön, *Organometallics* **1998**, *17*, 893-896.

- [67] Y. Yu, M. Yamanaka, E. Nakamura, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 407-409.
- [68] a) R. Breslow, R. Haynie, J. Mirra, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 247-248; b) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1320-1324.
- [69] J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2000**, im Druck.
- [70] W. Wong, S. J. Singer, W. D. Pitts, S. F. Watkins, W. H. Baddley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 672-673.
- [71] E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 410-426.
- [72] L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C73-C77.
- [73] L. Song, A. M. Arif, P. J. Stang, *Organometallics* **1990**, *9*, 2792-2797.
- [74] A. Kakoschke, M. Schnebel, H. Butenschön, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] a) Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1193-1199; b) Y. Wakatsuki, S. Miya, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1201-1205.
- [76] a) J. M. O'Connor, H. Ji, M. Iranpour, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1586-1588; b) J. M. O'Connor, M.-C. Chen, B. S. Fong, A. Wenzel, P. Gantzel, A. L. Rheingold, I. A. Guezi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1100-1101.
- [77] G. Roidl, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **1999**, *18*, 4-5.

- [78] a) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311-323; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- [79] S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6739-6740.
- [80] C. Slugovc, K. Mereiter, E. Zobetz, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 5275-5277.
- [81] Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045-8046.
- [82] F. Leroux, R. Stumpf, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1225-1234.
- [83] D. Schneider, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4420-4430.
- [84] N. Ashkenazi, H. Butenschön, unpublizierte Ergebnisse.
- [85] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 16-19; b) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191-213.
- [86] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737-738.
- [87] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645-646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644-645.
- [88] P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960-961.
- [89] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1998**, 797-798.

- [90] R. Milczarek, W. Rüssler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957-958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908-909.
- [91] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114-115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81-83.
- [92] F. Knoch, S. Kummer, U. Zenneck, *Synthesis* **1996**, *2*, 265-267.
- [93] F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, *18*, 2021-2029.
- [94] J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1223-1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1234-1237.
- [95] a) L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1963-1968; b) A. Kakoschke, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1995**.
- [96] H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch. B*, **1967**, *22b*, 260-263.
- [97] R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 643-644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 640-641.
- [98] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681-2694.
- [99] J. R. Fritsch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thomson, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2768-2770.
- [100] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, *Chem. Lett.* **1979**, 1041-1044.
- [101] M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zennek, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, C35-C38.

- [102] N. F. Hill, A. K. Howard, E. P. Spaiol, F. G. A. Stone, J. Szameitat, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 213-214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 210-211.
- [103] J. Foerstner, R. Wartchow, H. Butenschön, *New J. Chem.* **1998**, 1155-1157.
- [104] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1790-1795.
- [105] M. Antberg, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *111*, 73-76.
- [106] C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics* **1990**, *9*, 2514-2522.
- [107] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Stuttgart, **1990**, 277.
- [108] W.-H. Leung, E. Y. Y. Chan, W.-T. Wong, *Organometallics* **1998**, *17*, 1245-1247.
- [109] *Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts*, 2. Edition, G. Socrates, John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, 169.
- [110] O. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 622-626.
- [111] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-739; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711-726.
- [112] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, 374.
- [113] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Stuttgart, **1990**, 290.

- [114] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1870**, *3*, 766-771.
- [115] I. K. Ugi, U. Fetzner, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 492-504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 472-484.
- [116] I. Ugi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 826-835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1630-1640.
- [117] J. E. Baldwin, A. E. Derome, P. D. Riordan, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2989-2994.
- [118] Y. Kitano, K. Chiba, M. Tada, *Synlett* **1999**, *3*, 288-230.
- [119] a) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 666-671; b) A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kirauf, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188-1190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1167-1169.
- [120] M Schubart, G. Mitchell, L. H. Gade, T. Kottke, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1999**, 233-234.
- [121] S. E. Gibson, T. W. Hinkamp, M. A. Peplow, M. F. Ward, *Chem. Commun.* **1998**, 1671-1672.
- [122] B. Strecker, B. Zeier, M. Schulz, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1787-1793.
- [123] H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3932-3938.
- [124] G. Hörlein, N. Mahr, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1775-1779.
- [125] H. Werner, L. Xiaolan, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 565-570.

- [126] H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 197-210.
- [127] P. A. Leach, S. J. Geib, J. A. Corella II, G. F. Warnock, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8566-8574.
- [128] H. Werner, G. Hörlein, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 45-51.
- [129] J. Chatt, G. Booth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1969**, 1322-1326.
- [130] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
- [131] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [132] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [133] W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162-2187.
- [134] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1211-1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1121-1122.
- [135] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hanato, A. J. Lough, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2719-2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2607-2609.
- [136] W. A. Hermann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489-1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485-1488.
- [137] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691-2692.

- [138] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812-6822.
- [139] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2172-2180.
- [140] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596-1605.
- [141] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4082-4089.
- [142] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [143] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1485-1487.
- [144] A. C. Filippou, E. Herdtweck, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 437-447.
- [145] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 569.
- [146] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247-254.
- [147] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, 553.
- [148] M. Reiher, Universität Erlangen-Nürnberg, Programmpaket *YAEHMOP*, Autor G. Landrum, **1997**.
- [149] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1976-1987.

- [150] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**, 175.
- [151] M. Laubender, H. Werner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 158-160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 150-152.
- [152] R. J. Angelici, L. Busetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3197-3200.
- [153] S. J. Anderson, D. S. Brown, A. H. Norbury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 996-997.
- [154] a) K. Ruhlandt-Senge, I. Sens, U. Müller, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1689-1693; b) G. Thiele, P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 597-602; c) G. Thiele, P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1239-1243.
- [155] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195-206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 177-187.
- [156] S. Delgado, M. J. Macazaga, J. R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 79-83.
- [157] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3.Aufl., B. G. Teubner Stuttgart, **1990**, 431.
- [158] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264-279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248-264.
- [159] a) W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243-1280; b) S. Peschel, D. Babel, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1373-1380.
- [160] M. Brookhart, B. R. Grant, C. P. Lenges, M. H. Prosenc, P. S. White, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1742-1745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1845-1848.

- [161] a) S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* **1974**, 180-182; b) S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* **1975**, 391-392.
- [162] J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4045-4048.
- [163] R. F. Borch, *Chem. Commun.* **1968**, 442-443.
- [164] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1241-1252.
- [165] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 285-287.
- [166] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, 119-123.
- [167] W. Kläui, H.-O. Asbahr, G. Schramm, U. Englert, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1223-1229.
- [168] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [169] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart **1983**, 52.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Alf Knut Kakoschke
Geburtsdatum/-ort: 17.01.1968 in Lemgo
Familienstand: ledig
Eltern: Oskar Kakoschke, Kriminalbeamter a. D.
Irma Kakoschke, geb. Lenz, Prokuristin

Schulbildung:

1974 - 1978 Grundschule Ost in Lemgo
1978 - 1987 Engelbert-Kämpfer-Gymnasium in Lemgo
06/1987 Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst:

07/1987 - 09/1988: Panzergrenadierbatallion 21 in Braunschweig

Studium:

10/1988 - 02/1995: Studium der Chemie, Universität Bielefeld
10/1990: Diplomchemiker-Vorprüfung
05/1994: Diplomchemiker-Hauptprüfung
05/1994 - 02/1995: Diplomarbeit im Arbeitskreis Anorganische Chemie II der
Universität Bielefeld unter Leitung von Prof. Dr. Weber
03/1995 - 10/1996: Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis
Anorganische Chemie II, Universität Bielefeld
11/96 Wechsel in der Arbeitskreis von Prof. Dr. Butenschön an das
Institut für Organische Chemie der Universität Hannover
11/1996 - 12/1999: Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Institut für Organische
Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr.
Butenschön
01/1997 - 12/1999: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie
der Universität Hannover, Organisation des Organisch-
Chemischen Praktikums I