

## Komplexchemie polyfunktioneller Liganden, XXXVI<sup>1)</sup>

### Über Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe des tertiären Phosphins 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)äthan

Jochen Ellermann\* und Joachim F. Schindler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
D-8520 Erlangen, Egerlandstr. 1

Eingegangen am 24. Juli 1975

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) **2** setzt sich mit Alkalimetallhalogeniden und -pseudohalogeniden  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{N}_3$ ) unter UV-Bestrahlung zu den monomeren, paramagnetischen ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3 \text{ B. M.}$ ), tetraedrischen Kobalt(I)-Komplexen  $\text{XCo}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$  **3** um. Mit CO bilden die Halogeno-kobalt(I)-Komplexe **3a–c** die ionischen, diamagnetischen Dicarbonylverbindungen  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) **5**. Die Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe **3d, e** reagieren dagegen mit CO jeweils zu dem nicht ionischen  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$  **6**. Der potentiell dreizählige Ligand  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$  wirkt dabei lediglich zweifachkoordinierend-monometallisch. Die Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe **3** sind sehr oxidationsempfindlich. Bei den Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexen **3d, e** gelang es, im Festzustand die Bildung von  $\text{O}_2$ -Komplexen qualitativ IR-spektroskopisch nachzuweisen. In Lösung zerfallen diese  $\text{O}_2$ -Komplexe zu phosphinoxidhaltigen Produkten. 9,10-Phenanthrenchinon wird oxidativ an  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$  (**3d**) addiert. Es entsteht das paramagnetische  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$  **8** mit einem mittleren Spin von 2.97 B. M. Die Verbindungen wurden IR- und FIR-spektroskopisch untersucht.

#### Complex Chemistry of Polyfunctional Ligands, XXXVI<sup>1)</sup>

#### About Halogeno- and Pseudohalogeno-cobalt(I) Complexes of the Tertiary Phosphine 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethane

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) **2** reacts with the alkali metal halides and pseudohalides  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) on ultraviolet irradiation to give the monomeric, paramagnetic ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3 \text{ B. M.}$ ), tetrahedral cobalt(I) complexes  $\text{XCo}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$  **3**. With CO the halogeno-cobalt(I) complexes **3a–c** yield the ionic, diamagnetic dicarbonyl compounds  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) **5**. On the other hand the pseudohalogeno-cobalt(I) complexes **3d, e** give with CO the non-ionic complex  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$  **6**. The potentially tridentate ligand  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$  serves in it as a bidentate monometallic ligand. The halogeno- and pseudohalogeno-cobalt(I) complexes **3** are very air-sensitive. The forming of  $\text{O}_2$ -complexes from the pseudohalogeno-cobalt(I) compounds **3d, e** in the solid state has been shown qualitatively by the infrared spectra. In solution these  $\text{O}_2$ -complexes decompose to phosphine oxide-containing products. With 9,10-phenanthrenequinone,  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

<sup>1)</sup> XXXV. Mittel.: J. Ellermann und J. F. Schindler, Z. Naturforsch., Teil B 30, 914 (1975).

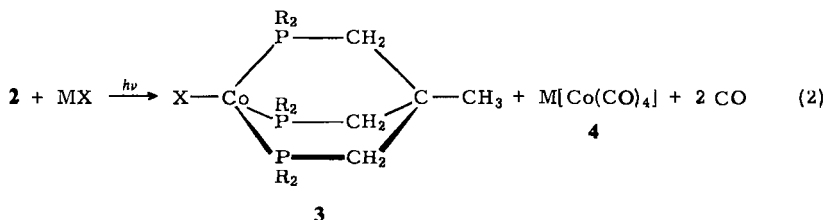
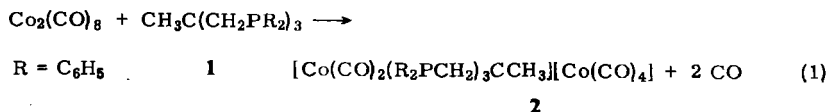
(3d) gives also an oxidative addition product, the paramagnetic  $\text{Co}(\text{NCO})(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$  **8** ( $\mu_{\text{eff}}$  2.97 B. M.). The compounds were characterized by their infrared and far infrared spectra.

Tetraedrische, paramagnetische Halogeno-kobalt(I)-Komplexe, die neben dem Halogen lediglich mono-<sup>2,3)</sup> oder polytertiäre<sup>4)</sup> Phosphine als Liganden enthalten, sind selten. Man kann sie entweder durch Reduktion von Kobalt(II)-halogeniden mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart der entsprechenden P-Liganden<sup>2,4)</sup>, oder durch Oxidation von organophosphinhaltigen Kobalt(0)-Komplexen<sup>3)</sup> darstellen. Auch Komproportionierungsreaktionen zwischen Kobalt(0)- und Kobalt(II)-Komplexen vom Typ  $\text{CoL}_4$  bzw.  $\text{CoX}_2\text{L}_2$  (X = Halogen, L = monotertiäres Phosphin), die zu  $\text{CoXL}_3$  führen<sup>3)</sup>, sind gebräuchlich. Wir fanden nun eine neue, im folgenden beschriebene, photochemische Methode zur Darstellung ähnlicher Kobalt(I)-Komplexe. Sie erlaubt nicht nur die Synthese der bereits auf anderem Wege<sup>4)</sup> zugänglichen Halogeno-kobalt(I)-Komplexe des 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)äthans (**1**)<sup>5)</sup>, sondern ermöglicht auch die Darstellung von entsprechenden, bisher nicht bekannten, Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexen.

## 1. Die Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe $\text{XCo}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_3\text{CCH}_3$ (X = Halogen bzw. Pseudohalogen)

### a) Darstellung

Kürzlich berichteten wir über die Valenzdisproportionierung von Dikobaltoctacarbonyl mit **1**, die zu dem ionischen, Kobalt(+I) und Kobalt(-I) enthaltenden Komplex **2** führt<sup>1)</sup> [Gl. (1)]. Für die Synthese CO-freier Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe des tertiären Phosphins **1** dient das aus Benzol mit 1 mol Solvens



R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3</b>	a	b	c	d	e
M = Na bzw. K	X	Cl	Br	J	NCO	N <sub>3</sub>

<sup>2)</sup> M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 227 (1969).

<sup>3)</sup> H. F. Klein und H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* **14**, 473 (1975).

<sup>4)</sup> L. Sacconi und S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1213.

<sup>5)</sup> W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.

auskristallisierende **2** als Ausgangsmaterial. Bestrahlt man **2** in acetonischer Lösung in Gegenwart suspendierter Alkalimetallhalogenide oder -pseudohalogenide MX mit UV-Licht, so bilden sich gemäß Gl. (2) die acetonunlöslichen, bicyclischen Halogeno- oder Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe **3**. Gleichzeitig gebildetes Alkalimetall-tetracarbonylkobaltat(-I) (**4**) verbleibt in der Aceton-Phase und kann so gut von **3** abgetrennt werden. Durch Waschen mit Wasser läßt sich überschüssiges MX von **3** separieren.

#### b) Physikalisch-chemische Messungen und IR-/FIR-Spektren

Leitfähigkeitsmessungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Molekülmassebestimmungen in  $\text{CHCl}_3$  weisen die Komplexe **3** als monomere Nichtelektrolyte aus. Da  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$  auf Grund seiner Geometrie dreizählig nur facial wirken kann, ist für das vierfach koordinierte Kobalt(I) der Komplexe **3** eine tetraedrische Koordination anzunehmen. Magnetische Messungen (Tab. 1) bestätigen diese Annahme. Die effektiven magnetischen Momente der Halogenokomplexe **3a** – **c** wurden nach Gouy bei 19°C ermittelt und decken sich weitgehend mit den von Sacconi und Midollini<sup>4)</sup> gemachten Angaben. Der Isocyanato- (**3d**) und der Azido-Komplex (**3e**) wurden nach der Methode von Faraday bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das  $d^8$ -Kobalt(I) in den Komplexen **3** entspricht dem  $d^8$ -Nickel(II) in tetraedrischer Umgebung<sup>6)</sup>. Unter der Annahme von Spin-Bahn-Kopplung sind für Kobalt(I) in einem Ligandenfeld tetraedrischer Symmetrie, gemäß zwei

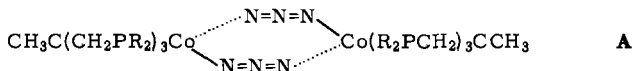
Tab. 1. Effektive magnetische Momente der Komplexe **3**

Verbindung	T (K)	$\mu_{\text{eff}}$ (B. M.)	Methode
<b>3a</b>	292	3.05	Gouy
<b>3b</b>	292	3.06	Gouy
<b>3c</b>	292	3.03	Gouy
<b>3d</b>	297.2	2.96	Faraday
	277.2	2.95	Faraday
	255.2	2.95	Faraday
	195.2	2.95	Faraday
	78	2.85	Faraday
<b>3e</b>	297	2.76	Faraday
	273.2	2.76	Faraday
	256.4	2.76	Faraday
	200.7	2.77	Faraday
	78	2.63	Faraday

ungepaarten Elektronen, bei Raumtemperatur effektive magnetische Momente oberhalb des „spin only“-Wertes von 2.83 B. M. zu erwarten. Wenn das Ligandenfeld von der idealen Tetraedersymmetrie abweicht oder Elektronendelokalisierung möglich ist, sollten die magnetischen Momente nahe dem „spin only“-Wert liegen<sup>6)</sup>. Mit einer Elektronendelokalisierung über die Pseudohalogen-Liganden ist insbesondere bei den Komplexen **3d** und **e** zu rechnen. Dementsprechend beobachtet man bei diesen Komplexen auch die niedrigsten magnetischen Momente. Sie variieren mit der Temperatur erwartungsgemäß<sup>6)</sup> nur wenig. Das für **3e** beobachtete sehr niedrige Moment von 2.76 B. M. deutet darauf hin,

<sup>6)</sup> B. N. Figgis und J. Lewis, Progr. Inorg. Chem. 6, 207 (1964).

daß möglicherweise im Kristallverband lockere Assoziationen gemäß A bestehen und Übergänge zu fünffach koordiniertem, diamagnetischen Kobalt(I) möglich sind.



Die magnetische Suszeptibilität von **3d** folgt bis zu niedrigen Temperaturen dem Curie-Gesetz. Selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Abweichung nur minimal (siehe Abb.). Im Gegensatz dazu gehorcht die Suszeptibilität von **3e** im Bereich von 195–300 K einem Curie-Weiss-Gesetz mit  $\Theta = 42^\circ$ .

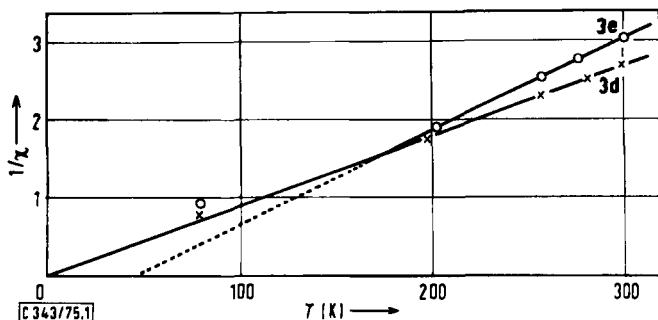


Abb.: Magnetische Suszeptibilität von **3d** und **3e**

Tab. 2. (CoX)-Valenz- und Deformationsschwingungen der Komplexe  $\text{CoX}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$  (**3a–c**) in  $\text{cm}^{-1}$

Verbindung	<b>3a</b> (X = Cl)	<b>3b</b> (X = Br)	<b>3c</b> (X = J)
$\nu(\text{CoX})$	311 sst	278 st	257 m
$\delta(\text{X}-\text{Co}-\text{P})$	190 m–st	160 m	119 m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter. Die Aufnahme der FIR-Spektren erfolgte fest in Polyäthylen.

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe **3d** und **3e**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$\delta, \gamma(\text{NCO})$	$\nu(\text{CoN})$	$\delta(\text{CoNC})$	Phase
<b>3d</b>	2200 st	1324 m	608 m–st 593 s Sch	360 m	321 s–m	KBr/Nujol <sup>a)</sup>
	2205 st					$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>3e</b>	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	$\delta, \gamma(\text{N}_3)$	$\nu(\text{CoN})$	$\delta(\text{CoNN})$	KBr/Nujol <sup>a)</sup>
	2047 st	1223 s	610 s 595 s	372 m	330 s ?	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
	2050 st					$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Abkürzungen wie in Tab. 2.

<sup>a)</sup> Oberhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$  fest in KBr, unterhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$  in Nujol suspendiert.

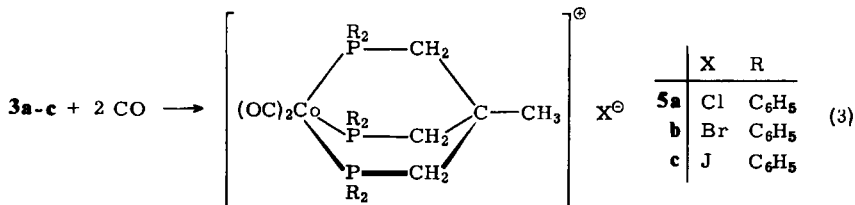
Für die paramagnetischen, tetraedrisch konfigurierten Halogeno-kobalt(I)-Komplexe **3a–c** wird eine  $C_{3v}$ -Symmetrie angenommen. Die *IR-Absorptionen* im Bereich von  $4000–400\text{ cm}^{-1}$  sind im wesentlichen mit denen des freien Liganden identisch. Die Metall-Halogen-Valenzschwingungen erscheinen in den *FIR-Spektren* zwischen  $320$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 2). Weiterhin beobachtet man noch bei niedrigen Wellenzahlen jeweils eine Bande mittlerer Intensität, die einen massenabhängigen Gang zeigt. Sie wird versuchsweise (X–Co–P)-Deformationsschwingungen zugeordnet.

Die IR-Spektren der *Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe 3d* und *e* zeigen fünf charakteristische Absorptionen, die in 1. Näherung als Gruppenfrequenzen der (Co–N=C=O)- bzw. (Co–N=N=N)-Gruppierung<sup>7–11</sup> zugeordnet werden können. Gegenüber dem freien  $\text{NCO}^\ominus$ -Ion [ $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ :  $2165$ ;  $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ :  $1255\text{ cm}^{-1}$ ] sind die  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$  bei **3d** deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben. Daraus folgt, daß das  $\text{NCO}^\ominus$ -Ion über Stickstoff an Kobalt koordiniert ist. Bei einer O-Koordination sollte lediglich die  $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  nach höheren Wellenzahlen, die  $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$  dagegen deutlich nach niedrigeren Werten verschoben sein<sup>12</sup>.

## 2. Reaktionen mit CO

### a) Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{CCH}_3]\text{X}$ (R = $\text{C}_6\text{H}_5$ ; X = Cl, Br, J) **5**

Leitet man zu den in Aceton suspendierten *Halogeno-kobalt(I)-Komplexen 3a–c* Kohlenmonoxid ein, so gehen diese unter Farbwechsel in Lösung und bilden die ionischen, diamagnetischen Dicarboxylkobalt(I)-halogenid-Komplexe **5** [Gl. (3)].



Diese Reaktionen sind insofern interessant, als man **5a–c** nicht durch Erhitzen von **2** mit den jeweiligen Halogenwasserstoffsäuren<sup>1)</sup> unter gleichzeitiger Abdestillation von Kobaltcarbonylwasserstoff erhalten kann. Leitfähigkeitsmessungen beweisen den 1:1-Elektrolytcharakter von **5**. Bemerkenswerterweise gibt **5a** beim längeren Stehenlassen in Aceton wieder CO ab und geht dabei in **3a** über.

### b) Darstellung von $\text{Co}(\text{NCO})(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2$ **6**

Im Gegensatz zu **3a–c** reagiert **3d** mit CO unter Freisetzung einer tertiären Phosphin-Gruppe zu dem kovalenten Dicarboxyl-Komplex **6**. Diese Umsetzung (4) ist eine Gleichge-

<sup>7)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuirer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

<sup>8)</sup> K. Dehnicke, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 809 (1965).

<sup>9)</sup> D. Forster und D. M. L. Goodgame, J. Chem. Soc. **1964**, 2790; **1965**, 262.

<sup>10)</sup> A. H. Norbury und A. J. P. Sinha, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 355 (1967).

<sup>11)</sup> A. H. Norbury und A. J. P. Sinha, J. Chem. Soc. A **1968**, 1598.

<sup>12)</sup> R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. **6**, 407 (1971).

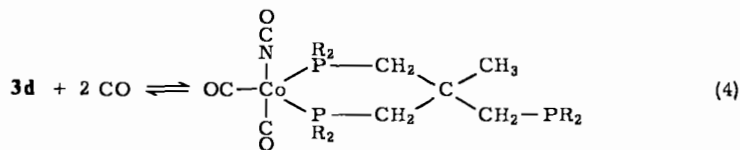
Tab. 4. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Dicarbonskobalt(II)-Komplexe

Verbindung Phase	5a		5b		5c		6	
	KBr/Nujol <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr/Nujol <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr/Nujol <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr/Nujol <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2020 sst						2210 sst	2210 sst
$\nu(\text{CO})$		2033 s-m 2028 st	2023 st	2033 sst	2018 st 2010 Sch.]	2032 m-st	2023 st	2029 st
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1959 st	1973 st 1961 m Sch.]	1958 st	1975 st	1967 Sch-] 1952 st	1975 st	1963 st	1971 st
$\delta(\text{NCO})$							1334 s-m	1334 s-m
$\delta(\text{CoCO})$	588 m 558 st	592 s 558 m	587 m 557 st	590 s-m 557 m	588 m-st 560 st	591 s-m 558 m	616 m	617 s-m

Abkürzungen wie in Tab. 2.

a) Oberhalb von  $700 \text{ cm}^{-1}$  fest in KBr, unterhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$  in Nujol suspendiert.

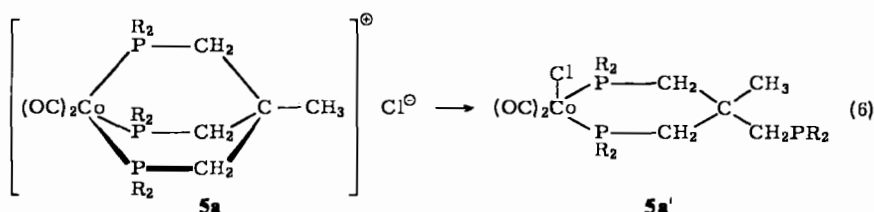
wichtsreaktion, die in CO-Atmosphäre weitgehend auf der rechten Seite liegt. Das grüne **6**, das in THF gut löslich ist, läßt sich von dem darin unlöslichen, beige **3d** durch Filtration gut abtrennen und so aus dem Gleichgewicht entfernen. In Aceton zeigt **6** nur eine geringe Leitfähigkeit und weist dementsprechend in  $\text{CHCl}_3$  eine Molekülmasse auf, die nahezu der monomeren Formeleinheit entspricht.

**6**

Setzt man **3e** mit CO unter hohem Druck bei Raumtemperatur um, so erhält man gemäß Gl. (5) ebenfalls **6**. Die Identität folgt aus der Analyse und den IR-Spektren. Umwandlungen von Azido-Gruppen mit CO unter Eliminierung von  $\text{N}_2$ <sup>13)</sup>, insbesondere bei hohen CO-Drucken<sup>14)</sup>, sind schon länger bekannt.

### c) IR-Spektren

Anzahl und Intensität der CO-Valenzschwingungsbanden (Tab. 4) beweisen, daß die Komplexe **5** und **6** *cis*-ständige CO-Gruppen besitzen. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigen im Festkörperspektrum von **5c** Schultern; sie können auf Kristalleffekte zurückgeführt werden. Das Auftreten zweier zusätzlicher  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Lösungsspektrum von **5a** deutet darauf hin, daß in Lösung ein weiteres Isomeres **5a'** existiert, das bei 2028 und 1961  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert. Die langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **5a'** gegenüber denen von **5a–c** kann mit einer Substitution einer tertiären Phosphingruppe durch  $\text{Cl}^\ominus$  entsprechend Gl. (6) in Einklang gebracht werden. Erwartungsgemäß zeigt **6**, das analog **5a'** strukturiert ist, gegenüber **5a–c** ebenfalls eine geringfügige, langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden.



### 3. Reaktionen mit $\text{O}_2$

Die Halogeno-kobalt(I)-Komplexe **3a–c** sind bekanntermaßen<sup>4)</sup> sowohl im Festzustand als auch in gelöster Form sehr oxidationsempfindlich. Jedoch gelang es uns bisher nicht,  $\text{O}_2$ -Komplexe als intermediäre Zwischenstufen der Oxidation nachzuweisen. Bei

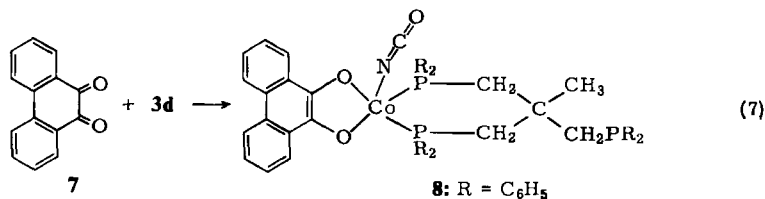
<sup>13)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).

<sup>14)</sup> J. Ellermann und W. Ullmer, Chem. Ber. **103**, 3932 (1970).

den Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexen **3d**, **e** konnten wir dagegen, wenn auch nur im Festzustand und rein qualitativ, die Bildung von O<sub>2</sub>-Komplexen aufzeigen.

Leitet man trockenen, molekularen Sauerstoff bei tiefen Temperaturen über festes, beiges **3d** bzw. braunes **3e**, so bilden sich unter Farbänderung nach rotbraun O<sub>2</sub>-Komplexe. Allerdings läßt sich trotz innigen Zermörserns der Substanzen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre kein quantitativer Umsatz erzielen, da verständlicherweise eine Verreibung des Festkörpers bis in molekulare Dimensionen unmöglich ist. Die Festkörper-IR-Spektren (in KBr) der rotbraunen Substanzen zeigen neben den Absorptionen der Ausgangsverbindungen **3d** und **3e** zusätzlich z. T. sehr intensive Banden, die die Annahme zulassen, daß Komplexe des Typs {Co(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>}<sup>⊕</sup>NCO<sup>⊖</sup> (n = unbekannt, vermutlich = 1) [ν<sub>as</sub>(NCO): 2160 st, ν(O—O): 895 m, ν(CoO): 567 s—m, 550 s (cm<sup>-1</sup>)] bzw. {Co(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>}<sup>⊕</sup>N<sub>3</sub><sup>⊖</sup> [ν<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>): 2035 sst, ν(O—O): 895 m, ν(CoO): 570 s—m, 550 s (cm<sup>-1</sup>)] entstanden sind. Charakteristisch ist die (O—O)-Valenzschwingung bei 895 cm<sup>-1</sup> <sup>15, 16</sup>. Infolge starker Kopplung mit der ν(O—O) werden die ν(CoO) bei relativ hohen Wellenzahlen beobachtet <sup>17</sup>. Die Lage der ν<sub>as</sub>(NCO) und der ν<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>) deutet auf das Vorliegen unkoordinierter, ionogener Pseudohalogenid-Ionen hin <sup>18</sup>. Die ν<sub>s</sub>(NCO) und die ν<sub>s</sub>(N<sub>3</sub>) der O<sub>2</sub>-Komplexe sind zu intensitätsschwach und konnten nicht zweifelsfrei von Ligandenabsorptionen bei 1350 und 1200 cm<sup>-1</sup> unterschieden werden. Bei mehrtägigem Stehenlassen gehen die O<sub>2</sub>-Komplexe allmählich in phosphinoxidhaltige Produkte [ν(PO): ca. 1160 cm<sup>-1</sup>] über. Diese Umwandlung vollzieht sich schlagartig bei Kontakt mit polaren und unpolaren Solventien. Es war uns daher nicht möglich, die O<sub>2</sub>-Komplexe quantitativ zu erfassen und analytisch zu charakterisieren.

9,10-Phenanthrenchinon (**7**), das ähnlich O<sub>2</sub> oxidativ an Metalle addiert werden kann <sup>19, 20</sup>, bildet mit **3d** gemäß Gl. (7) den grün-schwarzen Komplex **8**. Es ist anzunehmen, daß Kobalt(I) zu Kobalt(III) oxidiert wird, während gleichzeitig das *o*-Phenanthren-



chinon zum koordinierten Phenanthrendiolat reduziert wird. Das monomere **8** ist in Aceton ein sehr schwacher 1 : 1-Elektrolyt und zeigt, obwohl das Ligandenfeld von mittleren bis starken Liganden aufgebaut wird, überraschenderweise einen Paramagnetismus entsprechend 2 ungepaarten Elektronen. Demgemäß dürfte **8** zu den wenigen Kobalt(III)-Komplexen mit einem sog. „intermediate-spin“-System gehören. Die mit einem derartigen

<sup>15</sup> M. M. Taqui Khan und A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Vol. I, Activation of Small Inorganic Molecules, S. 96, Academic Press, New York 1974.

<sup>16</sup> V. J. Choy und C. H. O'Connor, Coord. Chem. Rev. **9**, 145 (1972).

<sup>17</sup> A. Nakamura, Y. Tatsuno und S. Otsuka, Inorg. Chem. **11**, 2058 (1972).

<sup>18</sup> K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., S. 191, 192, Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>19</sup> S. Ceni, R. Ugo und G. La Monica, J. Chem. Soc. A **1971**, 416.

<sup>20</sup> Y. S. Sohn und A. L. Balch, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1290 (1971).



Spin bisher bekannt gewordenen Komplexe enthielten entweder Kobalt(III) in quadratisch-planarer<sup>21-27)</sup> oder tetragonal-pyramidalen<sup>28)</sup> bzw. trigonal-bipyramidalen<sup>29)</sup> Koordination. In Analogie dazu ist für **8** maximal fünffach koordiniertes Kobalt(III) anzunehmen, was leicht durch Abdissoziieren von  $\text{NCO}^\ominus$  bzw. Freisetzen einer tertiären Phosphin-Gruppe erreichbar ist. Eine oktaedrische Koordination erscheint unwahrscheinlich, da derartige Kobalt(III)-Komplexe allgemein diamagnetisch sind, oder im Falle eines äußerst schwachen Ligandenfeldes einen Paramagnetismus entsprechend 4 ungepaarten Elektronen aufweisen (z. B.  $[\text{CoF}_6]^{3\ominus}$ ). Die wichtigsten IR-Absorptionen finden sich in Tab. 5. Aus der Lage der  $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  oberhalb  $2170\text{ cm}^{-1}$  folgt, daß das  $\text{NCO}^\ominus$ -Ion sowohl im Festzustand als auch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung an Kobalt gemäß Strukturvorschlag **8** koordiniert ist. Die gekoppelten  $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingungen des 9,10-Phenanthrenchinons werden bei der Komplexbildung erwartungsgemäß<sup>19)</sup> um mehr als  $200\text{ cm}^{-1}$  nach längeren Wellen verschoben.

Tab. 5. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **7** und **8**

Verb.	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$\nu_s(\text{NCO})$	$\delta(\text{NCO})$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
<b>7</b> <sup>a)</sup>				1688 st, 1655 Sch, 1594 st
<b>8</b> <sup>a)</sup>	2200 st	1323 m	617 m	1488 m      1257 m
<b>8</b> <sup>b)</sup>	2205 st	1327 m	618 s—m	

Abkürzungen wie in Tab. 2; Phasen: <sup>a)</sup> KBr, <sup>b)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Diese Arbeiten wurden dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, unterstützt. Den *Farbwerken Hoechst AG* sind wir ebenfalls für die Förderung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR-7 Spektralphotometer mit CsJ-Austauschoptik sowie Beckman IR-12 Gitterspektrograph. — FIR-Spektren: Beckman Fourier-Spektralphotometer IR-720. — Zur Bestimmung der Molekülmassen diente ein Mechrolab 301 A der Firma Hewlett-Packard. Die magnetischen Messungen wurden nach der Methode von Gouy<sup>30)</sup> oder Faraday<sup>31)</sup> durchgeführt. Sämtliche Operationen werden, wenn nicht anders angegeben, unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ausgeführt.

*Halogeno-* bzw. *Pseudohalogeno*[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)äthan]kobalt(I) (**3a–e**) erhält man durch 2stdg. UV-Bestrahlung von ca. 1 g (ca. 1 mmol) **2**<sup>1)</sup>, gelöst in ca. 50 ml Aceton bei Anwesenheit von etwa 2–3 g (großer Überschuß) suspendiertem Alkalimetallhalogenid oder -pseudohalogenid. Während **4** in Aceton gelöst bleibt, kristallisieren die schwerlöslichen Komplexe **3a–e** aus der Lösung aus. Man filtriert sie ab und wäscht überschüssiges Alkalimetall-

<sup>21)</sup> K. Issleib und B. Mitscherling, Z. Anorg. Allg. Chem. **304**, 73 (1960).

<sup>22)</sup> M. J. Baker-Hawkes, Z. Dori, R. Eisenberg und H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4253 (1968).

<sup>23)</sup> R. Eisenberg, Z. Dori, H. B. Gray und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **7**, 741 (1968).

<sup>24)</sup> C. R. Ollis, D. Y. Jeter und W. E. Hatfield, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 547 (1971).

<sup>25)</sup> A. L. Balch, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1948 (1969).

<sup>26)</sup> P. J. M. W. L. Birker, E. A. de Boer und J. J. Bour, J. Coord. Chem. **3**, 175 (1973).

<sup>27)</sup> E. König, R. Schnakig und B. Kanellakopoulos, J. Chem. Phys. **62**, 3907 (1975).

<sup>28)</sup> R. Nast, H. Bier und J. Gremm, Chem. Ber. **94**, 1185 (1961).

<sup>29)</sup> K. A. Jensen, B. Nygaard und C. Th. Pedersen, Acta Chem. Scand. **17**, 1126 (1963).

<sup>30)</sup> W. Klemm, Magnetochemie, S. 41, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

<sup>31)</sup> A. Weiß und H. Witte, Magnetochemie, S. 67, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973.

Tab. 6. Analysen, Mol.-Massen, Leitfähigkeiten und Farbe der Komplexe 3, 5, 6 und 8

Verbindung	Summenformel Mol.-Masse (gef.)	C	H	Halogen	Co	N	P	Verdünnung <sup>e)</sup> Leitfähigkeit <sup>d)</sup>	Farbe
<b>3a</b> Chloro[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)- äthan]kobalt(I)	$C_{41}H_{39}ClCoP_3$ 719.1 (670) <sup>a)</sup>	Ber. 68.48 Gef. 68.92	5.46 6.22	4.93 4.80				keine <sup>e)</sup>	beige
<b>3b</b> Bromo[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)- äthan]kobalt(I)	$C_{41}H_{39}BrCoP_3$ 763.5 (710) <sup>a)</sup>	Ber. 64.49 Gef. 65.25	5.14 5.03	10.46 10.32				keine <sup>e)</sup>	beige
<b>3c</b> Jodo[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)- äthan]kobalt(I)	$C_{41}H_{39}CoIP_3$ 810.6 (735) <sup>a)</sup>	Ber. 60.76 Gef. 60.59	4.85 5.02	15.66 16.05	7.27 7.36		11.46 11.01	3670 <sup>e)</sup> 3 <sup>e)</sup>	ziegelrot rot
<b>3d</b> Isocyanato[1,1,1-tris(diphenylphosphino- methyl)äthan]kobalt(I)	$C_{42}H_{39}CoNOP_3$ 725.6 (704) <sup>a)</sup>	Ber. 69.51 Gef. 69.96	5.42 4.93	8.12 8.34	1.94 1.90		12.81 12.26	keine <sup>e)</sup>	beige
<b>3e</b> Azido[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)- äthan]kobalt(I)	$C_{41}H_{39}CoN_3P_3$ 725.7 (695) <sup>a)</sup>	Ber. 67.86 Gef. 67.87	5.42 5.08	8.12 7.68	5.79 5.99		12.81 12.20	keine <sup>e)</sup>	braun
<b>5a</b> Dicarboxyl[1,1,1-tris(diphenylphosphino- methyl)äthan]kobalt(I)-chlorid	$[C_{43}H_{39}CoO_2P_3]Cl$ 775.1	Ber. 66.63 Gef. 66.34	5.07 5.59	4.57 4.11				6810 <sup>f)</sup> 86 <sup>f)</sup>	orange
<b>5b</b> Dicarboxyl[1,1,1-tris(diphenylphosphino- methyl)äthan]kobalt(I)-bromid	$[C_{43}H_{39}CoO_2P_3]Br$ 819.6	Ber. 62.99 Gef. 62.33	4.79 4.85	9.75 9.60				6680 <sup>f)</sup> 105 <sup>f)</sup>	orangerot
<b>5c</b> Dicarboxyl[1,1,1-tris(diphenylphosphino- methyl)äthan]kobalt(I)-jodid	$[C_{43}H_{39}CoO_2P_3]J$ 866.5	Ber. 59.60 Gef. 59.90	4.54 4.50					7380 <sup>f)</sup> 189 <sup>f)</sup>	orangerot
<b>6</b> Dicarboxylisocyanato[1,1,1-tris(diphenyl- phosphinomethyl)äthan]kobalt(I)	$C_{44}H_{39}CoNO_3P_3$ 781.7 (647) <sup>a)</sup>	Ber. 67.61 Gef. 69.06	5.02 5.38	7.53 7.40	1.79 1.68		11.88 11.15	8940 <sup>f)</sup> 32 <sup>f)</sup>	grün
<b>8</b> Isocyanato(9,10-phenanthrendiolato)[1,1,1- tris(diphenylphosphinomethyl)äthan]- kobalt(III) <sup>b)</sup>	$C_{56}H_{47}CoNO_3P_3$ 933.9 (680) <sup>a)</sup>	Ber. 72.02 Gef. 71.98	5.07 5.09	6.31 6.07	1.51 1.62		9.95 9.46	10520 <sup>f)</sup> 48 <sup>f)</sup>	grün- schwarz

a) Osmometr. in  $CHCl_3$ .b) Aus **3e** durch Hochdrucksynthese.c) [ $liter \cdot mol^{-1}$ ].d) [ $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ ].e) In  $CH_2Cl_2$ .

f) In Aceton.

g) Magnet. Messungen (Faraday):  $\mu_{eff}$  [B. M.]: 2.97 (295.2 K), 2.97 (273 K), 2.97 (255.2 K), 2.96 (205.2 K), 2.84 (78 K).

halogenid bzw. -pseudohalogenid zweimal mit ca. 20 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser heraus. Eine weitergehende Reinigung erfolgt durch Lösen von **3a–e** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ausfällen mit 100 ml Petroläther. Alle Komplexe lösen sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Acetonitril und DMF. Sie sind in THF wenig und in Aceton, Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Ausb. ca. 80% (Tab. 6).

*Dicarbonyl[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)äthan]kobalt(I)-halogenide (5a–c):* Durch die Suspensionen von ca. 1 mmol **3a–c** in etwa 30 ml Aceton leitet man bei Raumtemp. CO, das in einer alkalischen Pyrogallollösung von Sauerstoff befreit und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet wurde. Binnen  $\frac{1}{2}$  h erhält man in allen Fällen klare orangerote Lösungen, aus denen mit ca. 100 ml Petroläther die Dicarbonylkobalt(I)-Salze **5** ausgefällt werden. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ (Tab. 6).

*Dicarbonylisocyanato[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)äthan]kobalt(I) (6):* Man leitet getrocknetes, sauerstofffreies CO in eine Suspension von ca. 725 mg (ca. 1 mmol) **3d** in 30 ml THF, filtriert die Reaktionslösung von dem in THF kaum löslichen **3d** ab und fällt das grüne **6** mit 150 ml Petroläther. Es ist in Aceton, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> gut löslich, in Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich.

Rührt man 500 mg (0.69 mmol) festes **3e** in einem Halbliterhochdruckautoklaven unter 300 atü CO 12 h bei Raumtemp., so erhält man ebenfalls das grüne **6**. Zur Reinigung wird es zweimal aus Aceton/Petroläther umgefällt. Ausb. ca. 50%. Die Identität mit dem aus **3d** dargestellten **6** folgt aus dem IR-Spektrum und der Analyse (Tab. 6).

*Reaktionen der Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe 3d, e mit O<sub>2</sub>:* Jeweils ca. 500 mg (ca. 0.7 mmol) der Komplexe **3d, e** werden bei –5°C mit über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknetem O<sub>2</sub> im Schlenkrohr eingeschlossen und mehrere Tage stehengelassen. Nach jeweils 24 h werden die von beige nach rotbraun verfärbten kristallinen Verbindungen im Reaktionsgefäß unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einem rundgeschmolzenen Glasstab innig verrieben und vermahlen. Man gelangt so zu O<sub>2</sub>-Komplexen, die lediglich IR-spektroskopisch (durch Probenentnahme) charakterisiert werden konnten und im Gemisch mit etwa 50% Ausgangsmaterial (geschätzt an Hand der Intensität der  $\nu_{as}(\text{NCO})$ -Banden) vorliegen. Eine Abtrennung der O<sub>2</sub>-Komplexe, die auf Grund der IR-Spektren als  $\{\text{Co}(\text{O}_2)_n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_3\text{CCH}_3\}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$  (X = NCO bzw. N<sub>3</sub>) angesprochen werden, durch Herauslösen mit organischen Solventien wie z. B. THF, Aceton, Benzol ist nicht möglich, da sie sofort in phosphinoxidhaltige Produkte übergehen.

*Isocyanato(9,10-phenanthreniolato)[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)äthan]kobalt(III) (8):* In die Suspension von 725 mg (1 mmol) **3d** in 20 ml Benzol tropft man 208 mg (1 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon, gelöst in 20 ml Benzol, unter Rühren und erhält eine tiefgrüne Lösung. Aus dieser kristallisiert grün-schwarzes **8** aus, das abfiltriert, mit 20 ml Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Verbindung löst sich in Aceton, THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr gut, dagegen nicht in Benzol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausb. 80% (Tab. 6).

[343/75]