

## Synthese, Eigenschaften und Kristallstrukturen paramagnetischer Carbonylderivate des Cobalts und Mangans mit 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid und verwandten Phosphinen als Liganden

Dieter Fenske

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster/W.

Eingegangen am 31. März 1978

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid bzw. Derivate hiervon (PP) reagieren mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung und Substitution von CO zu neuartigen paramagnetischen Komplexen der Formel  $(\text{PP})\text{Co}(\text{CO})_3$  (1–4) und  $(\text{PP})\text{Mn}(\text{CO})_4$  (5). Bei normaler komplexchemischer Bindung der Elektronenpaardonoren enthalten die Valenzschalen des Co und Mn ein Elektron mehr, als der Kryptonschale entspricht. IR-, ESR- und Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß dieses ungepaarte Elektron auf den Phosphinliganden delokalisiert ist, der damit zu einem komplex gebundenen Radikalanion wird. Durch Oxidation von 1 bzw. 5 mit Iod werden ionische Iodide (6, 7) gebildet. Die Umsetzung des Phosphinliganden mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bzw.  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  führt zu den elektroneutralen Komplexen  $(\text{PP})\text{Fe}(\text{CO})_3$  (8) und  $(\text{PP})\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$  (9).

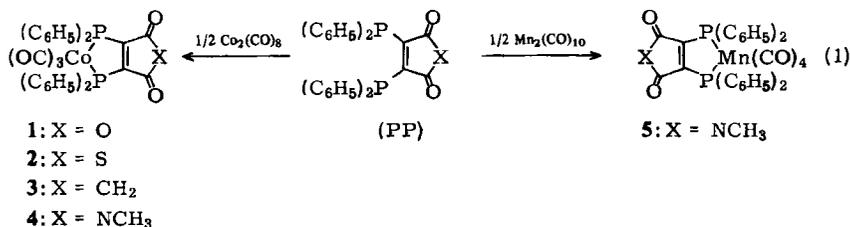
### Synthesis, Properties, and Crystal Structures of Paramagnetic Carbonyl Derivatives of Cobalt and Manganese with 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleic Anhydride and Related Phosphines as Ligands

A new type of paramagnetic complexes is obtained from  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  or  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  and 2,3-bis(diphenylphosphino)maleic anhydride or its derivatives (PP). Their composition is  $(\text{PP})\text{Co}(\text{CO})_3$  (1–4) and  $(\text{PP})\text{Mn}(\text{CO})_4$  (5). The valence shell of Co and Mn would contain one electron more than the krypton shell, if all donor atoms of the ligands contribute one electron pair in the normal way of carbonyl and phosphine complexes. It is shown by ESR, IR, and X-ray examinations, that this unpaired electron is delocalized on the phosphine ligand turning the latter to a complex-bonded radical anion. With iodine the paramagnetic complexes 1 or 5 are oxidized to cations forming iodides (6, 7). The reaction of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  with the phosphine ligand yields the electroneutral complexes  $(\text{PP})\text{Fe}(\text{CO})_3$  (8) and  $(\text{PP})\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$  (9).

Zweizählige Phosphinliganden reagieren mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bzw.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  unter Substitution von CO entweder zu Komplexen, in denen die Metall-Metall-Bindung erhalten bleibt, oder zu ionischen Komplexverbindungen. Beispielsweise reagiert  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Bis(diphenylphosphino)ethan (dpe) unter Bildung von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dpe})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2^{1)}$ . Mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und dpe erhält man Verbindungen der Formel  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{dpe})$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{dpe})_2$  und ein ionisches Derivat der Zusammensetzung  $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]^{2-4)}$ . In diesen Komplexen entspricht die Valenzelektronenkonfiguration der Metalle dem Edelgasformalismus.

Setzt man dagegen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit dem von uns seit einiger Zeit bearbeiteten 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid und Derivaten hiervon<sup>5)</sup>

um, beobachtet man eine bisher unbekannte Substitution dieser Carbonyle<sup>6)</sup>. Entsprechend Gl. (1) bilden sich monomere Komplexe, in denen Co fünffach und Mn sechsfach koordiniert sind.



Die Reaktion mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  findet in Toluol oder Diethylether bereits bei  $0^\circ\text{C}$  unter lebhafter CO-Entwicklung statt. Innerhalb weniger Minuten fallen 1–4 in Ausbeuten von 90–95% als feinkristalline, grüne Niederschläge aus. Bei der Umkristallisation von 1 aus Ether/Dichlorethan erhält man säulenförmige Kristalle, die einen ausgeprägten Dichroismus zeigen.

Dagegen gelingt die Umsetzung mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  erst oberhalb  $100^\circ\text{C}$  in Toluol als Lösungsmittel. Unter diesen Bedingungen konnte nur 5 erhalten werden, das in Ausbeuten von 70% als kristalliner, brauner Niederschlag ausfällt.

1–5 enthalten jeweils eine ungerade Elektronenzahl. Dementsprechend wurde für 1 und 5 ein magnetisches Moment von 2.10 bzw. 1.83 BM gefunden, von denen das letztere etwa dem zu erwartenden Moment eines ungepaarten Elektrons entspricht, während im Falle von 1 ein erheblicher Bahnanteil des magnetischen Momentes vorliegen muß. Beide Verbindungen folgen dem Curieschen Gesetz.

Paramagnetische Metallcarbonylderivate sind bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden. Bei ihnen hat das Metall fast immer eine  $d^5$ -Elektronenkonfiguration. Dies wird von einigen Autoren als Kriterium für die Stabilität derartiger Übergangsmetallkomplexe mit CO-Liganden angesehen. Beispiele sind  $\text{V}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2]^+$  und  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2]^+$ <sup>7,8)</sup>.

Cobaltcarbonylkomplexe, die formal mehr als 36 Elektronen am Metall enthalten, waren bisher unbekannt. Vom Mangan kennt man Verbindungen wie  $\text{Mn}(\text{CO})_4 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dpe})$  oder  $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2]^{2+9)}$ , in denen dem Mangan ein Elektron an der Edelgaskonfiguration fehlt. ESR-Messungen zeigen, daß es sich um Komplexe handelt, bei denen das ungepaarte Elektron am Metallatom lokalisiert ist.

Zur Klärung der Frage, in welchem Zustand das über die Edelgaskonfiguration hinausgehende Elektron in den Verbindungen 1–5 vorliegt, wurden ESR-Messungen bei  $20^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran ausgeführt.

Abb. 1 zeigt das ESR-Spektrum von 1 mit einem 1:2:1-Triplett, dessen Komponenten jeweils aus acht Signalen bestehen. Das Triplett ergibt sich aus der Kopplung des freien Elektrons mit den beiden Phosphorkernen, die Aufspaltung in je 8 Komponenten aus der Kopplung mit dem Cobalt (Kernspin  $\frac{7}{2}$ ). Mit einem  $g$ -Wert von 2.000418 liegt das Signal in einem Bereich, der für organische Radikale typisch ist. Die Kopplungskonstante des Elektrons mit Co beträgt nur 1.21 G, was auf eine geringe Populationsdichte des Elektrons am Co hinweist. Demnach handelt es sich bei 1 um ein an den  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Rest gebundenes Radikalanion des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrids, dessen ungepaartes Elektron auch am Co in geringem Maß anteilig ist. Im Grenzzustand totaler Delokalisi-

sierung des Elektrons auf den Phosphinliganden muß das Co-Atom die Ladung 1+ besitzen.

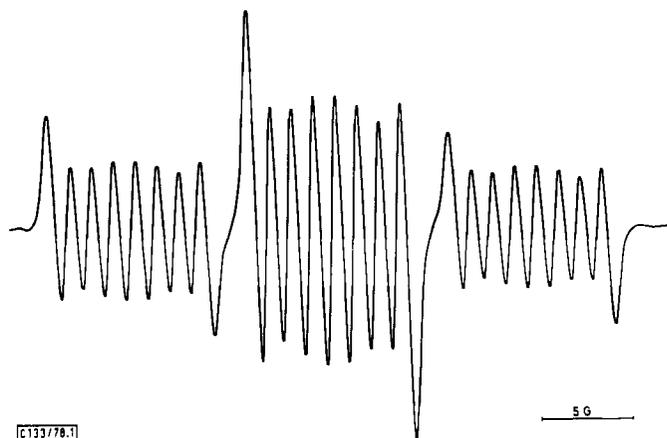


Abb. 1. ESR-Spektrum von 1

Im ESR-Spektrum von 4, wo das O-Atom im Fünfring des Phosphinliganden durch eine  $\text{NCH}_3$ -Gruppe ersetzt ist, beobachtet man eine zusätzliche Aufspaltung durch Kopplung mit dem  $^{14}\text{N}$ -Kern und der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, sind die Kopplungskonstanten von 4 nahezu genau so groß wie im Mn-Derivat 5. In diesem ist keine Kopplung mit den Mangankernen nachweisbar.

Tab. 1. Kopplungskonstanten (in G) aus den ESR-Spektren von 1, 4, 5 und des Kaliumsalzes von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid ( $[\text{PP}]^- \text{K}^+$ )

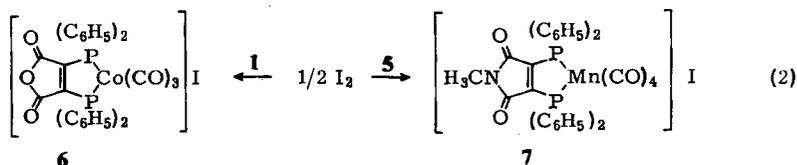
	$a_{\text{P}}$	$a_{\text{Co}}$	$a_{\text{N}}$	$a_{\text{CH}_3}$
1	11.11	1.21		
4	11.25	1.0	1.7	0.62
5	10.25		1.8	0.7
$[\text{PP}]^- \text{K}^+$	5.6 10.7		1.8	0.69

Die Auffassung des Phosphinliganden in 1–5 als Radikalanion wird durch die Bildung des Kaliumadduktes von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid bei dessen Reaktion mit Kalium in Tetrahydrofuran oder Diglyme bestätigt<sup>10)</sup>. Dessen ESR-Spektrum<sup>10)</sup> ergibt die gleichen Kopplungskonstanten zwischen dem ungepaarten Elektron und dem  $^{14}\text{N}$ -Atom bzw. der  $\text{CH}_3$ -Gruppe wie dasjenige von 4 und 5.

Die Bildung dieser Radikalanionen ist nur möglich, wenn die Phosphinliganden über energetisch tief liegende Akzeptorniveaus verfügen. Als Hinweis dafür werten wir die gegenüber anderen Maleinsäure-anhydrid-Derivaten ungewöhnlich starke Farbe der Liganden, die in Abhängigkeit vom Heteroatom im Fünfring zu einer starken Rotverschiebung der langwelligsten Elektronenanregung führt. In Abänderung einer früheren Überlegung<sup>5)</sup> führen wir diese Anregung auf einen  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang zurück, der ein Elek-

tron der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen in einen angeregten  $\pi$ -Zustand des Maleinsäure-anhydrid-Systems überträgt, dessen Orbital durch den d-Orbitaleffekt des Phosphors erweitert sein könnte. Die Phosphin-Substitution an der C=C-Bindung des Maleinsäure-anhydrids muß jedenfalls eine starke Absenkung des ersten unbesetzten  $\pi$ -MO in diesem Molekülteil bewirken. Dies zeigen auch die ungewöhnlich niedrigen Redoxpotentiale der Phosphinliganden, die je nach Heteroatom im Fünfring zwischen  $-0.44$  und  $-0.79$  V (gemessen gegen Ag/AgCl in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ ) liegen<sup>10)</sup>.

Die komplexgebundenen Radikalanionen in **1** bzw. **5** lassen sich durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen Iod in Tetrahydrofuran oxidieren. Dabei entstehen entsprechend Gl. (2) die ionischen Komplexe **6** und **7**.



Die erhaltenen Verbindungen sind erwartungsgemäß diamagnetisch.

## IR-Spektren

Tab. 2 enthält die gefundenen  $\nu_{\text{CO}}$  der Komplexe **1**–**7**. Die Banden der CO-Liganden zeigen gegenüber Literaturangaben für vergleichbare Derivate keine Besonderheit<sup>11,12)</sup>. Dagegen liegen die  $\nu_{\text{CO}}$  der Phosphinliganden in den Komplexen **1**–**5** jeweils um  $\approx 100$   $\text{cm}^{-1}$  tiefer als in den freien Liganden und ihren diamagnetischen Metallcarbonylderivaten<sup>5,13)</sup>, wie Abb. 2 am Beispiel von **1** verdeutlicht. Auch in den oxidierten Komplexen **6** und **7** beobachtet man die  $\nu_{\text{CO}}$  der Phosphinliganden im normalen Bereich. Die Frequenzerniedrigung in **1**–**5** ist demnach eine Folge des Elektronenübergangs vom Metall in ein antibindendes MO des Phosphinliganden mit entsprechender Lockerung der beteiligten Bindungen.

Tab. 2. IR-Spektren (Carbonylbereich) der Komplexe **1**–**7** und der freien Liganden (KBr-Verreibung, in  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu_{\text{CO}}$ (Carbonylligand)	$\nu_{\text{CO}}$ (Phosphinligand PP)	
		Komplex	freier Ligand
<b>1</b>	2068, 2028, 2015	1738, 1668	1834, 1808, 1753
<b>2</b>	2076, 2022, 2006	1636, 1596	1765, 1685
<b>3</b>	2064, 2022, 1990	1576, 1562	1758, 1712
<b>4</b>	2076, 2032, 1998	1662, 1628, 1615	1763, 1690
<b>5</b>	2082, 2018, 1998, 1971	1662, 1621, 1609	1763, 1690
<b>6</b>	2032, 2001, 1945	1838, 1772	1834, 1808, 1753
<b>7</b>	2100, 2030, 2010	1772, 1710	1763, 1690

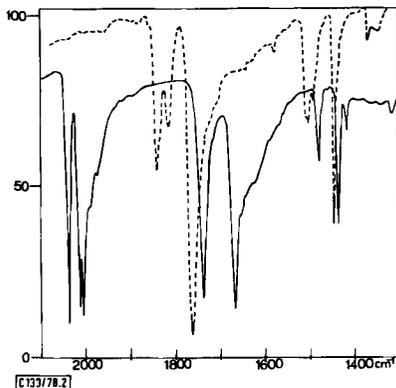
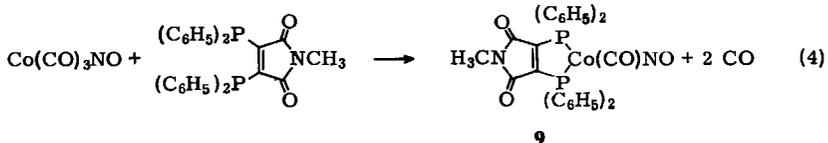
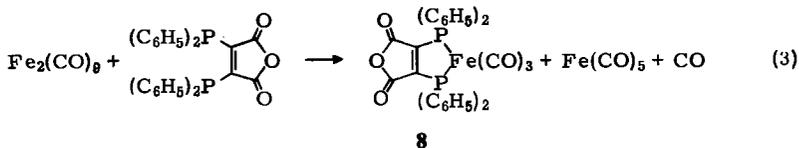


Abb. 2. IR-Spektrum (Carbonylbereich) von **1** (—) und 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (---)

Schwieriger ist die Zuordnung der  $\nu_{C=C}$ , da sie geringe Intensität besitzt und zum Teil durch andere Banden überlagert wird<sup>5)</sup>. Nur bei **1** ließ sie sich durch Vergleich mit anderen Spektren bei  $1418\text{ cm}^{-1}$  als schwache Bande lokalisieren. Auch sie ist gegenüber  $1494\text{ cm}^{-1}$  im freien PP beträchtlich erniedrigt. Von diesen Gruppenschwingungen abgesehen zeigen die IR-Spektren von **1–7** große Ähnlichkeit mit denen der freien Liganden.

### Reaktion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$

Um eine vergleichende Beurteilung der beschriebenen Reaktion von Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu ermöglichen, führten wir entsprechende Untersuchungen mit Carbonylen des Eisens und mit  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  durch. Während man mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  selbst bei Temperaturen bis  $150^\circ\text{C}$  keine Substitution beobachtet, reagiert  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in hohen Ausbeuten (60–80%) unter Bildung tiefgrüner  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivate **8** gemäß Gl. (3).



Aus Toluol als Lösungsmittel erhält man **8** solvtfrei. Dagegen entstehen in Gegenwart von Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan Solvate im Molverhältnis 1:1. **8** folgt mit 36 Elektronen am Eisenatom im Gegensatz zu **1–5** der Edelgasregel. Dementsprechend

verhält es sich diamagnetisch. In seinem IR-Spektrum liegen die  $\nu_{\text{CO}}$  des Phosphinliganden mit  $1838$  und  $1772\text{ cm}^{-1}$  normal, zeigen also nicht die in den paramagnetischen Komplexen 1–5 beobachteten Erniedrigungen um  $\approx 100\text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Reaktion von 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid (PP) mit  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  entsteht unter Substitution von 2 CO die der Edelgasregel entsprechende diamagnetische Verbindung  $(\text{PP})\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$  (9) [Gl. (4)]. 9 kann auch aus 4 und NO in Benzol als Lösungsmittel dargestellt werden.

Die  $\nu_{\text{CO}}$  des Phosphinliganden liegen in 9 bei  $1760$  und  $1706\text{ cm}^{-1}$  und somit  $\approx 100\text{ cm}^{-1}$  höher als in den Komplexen 4 und 5 mit PP als Radikalanion. Die  $\nu_{\text{CO}}$  des Carbonylliganden findet man bei  $1942\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu_{\text{NO}}$  wird offenbar von der  $\nu_{\text{CO}}$  des Phosphinliganden bei  $1706\text{ cm}^{-1}$  überlagert.

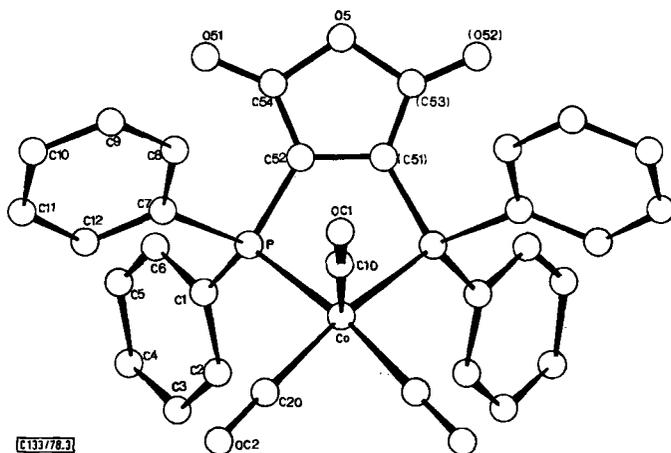
### Kristall- und Molekülstrukturen

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse bestimmten wir an Einkristallen von 1, 5, 7 und 8 die Strukturen. Dies gelang mit Hilfe konventioneller Patterson-Methoden. Nähere Angaben dazu befinden sich im experimentellen Teil. Die Ortsparameter und Temperaturfaktoren werden hier aus Platzgründen nicht wiedergegeben. Kopien dieser Tabellen können beim Autor angefordert werden.

Abb. 3 und Abb. 4 enthalten Projektionen der Molekülstrukturen von 1 und 5. Auf die Abbildung der Molekülstruktur von 7, dem Iodid des zum Kation oxidierten Komplexes 5, kann verzichtet werden, da die Struktur des Kations im wesentlichen derjenigen von 5 entspricht. Die  $\text{I}^-$ -Anionen liegen  $642$  bzw.  $680\text{ pm}$  von den Mn-Atomen entfernt, gehören demnach nicht zu dessen Koordinationshülle.

Abb. 5 gibt die Struktur des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivates 8 wieder.

In Tab. 3 werden die wichtigsten Bindungslängen und -winkel am Metall und den Liganden angegeben. Die Koordination um das Co-Atom in 1 läßt sich als verzerrte quadratische Pyramide mit einer Symmetrieebene beschreiben. Der Ligand PP besetzt zwei Koordinationsstellen der Pyramidenbasis. Dagegen entspricht die Koordination um das



[133/78.3]

Abb. 3. Molekülstruktur von 1

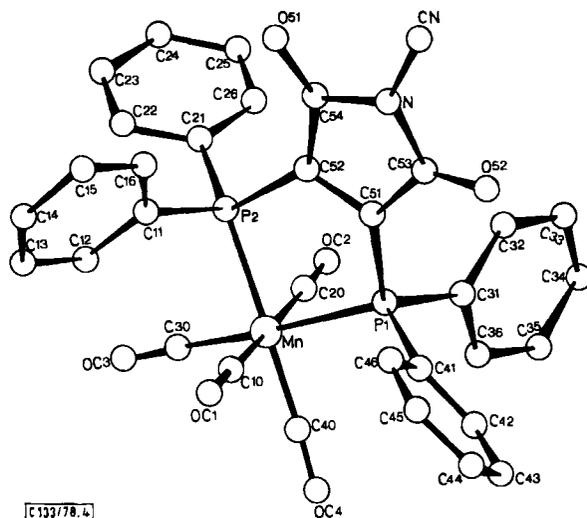


Abb. 4. Molekülstruktur von 5

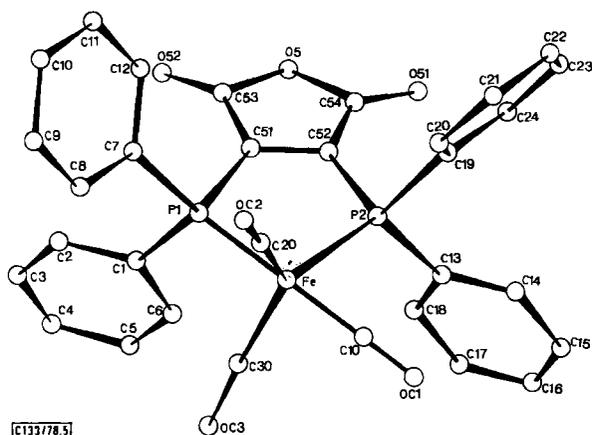


Abb. 5. Molekülstruktur von 8

Fe-Atom in dem formelmäßig analogen Komplex 8 einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit einer äquatorialen und einer axialen Position der beiden Phosphoratome. MO-Rechnungen von *Rossi* und *Hoffmann* an fünffach koordinierten Komplexen mit trigonal-bipyramidaler bzw. quadratisch-pyramidaler Struktur zeigen einen Zusammenhang zwischen den Substituenteneffekten der Liganden und der bevorzugten Koordinationsstelle<sup>14)</sup>. Danach soll in Komplexen mit einer  $d^8$ -Elektronenkonfiguration des Metalls wie  $Fe^0$  und  $Co^{1+}$  der Ligand mit den stärksten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften die axiale Koordination bevorzugen. Zudem soll der Bindungswinkel zwischen den axialen

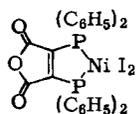
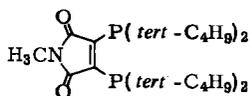


pm)<sup>24, 25</sup>). Das gleiche gilt für die Co–(CO)-Bindungslängen in **1**, die in *trans*-Stellung zu P 178 pm, in *cis*-Stellung 183 pm betragen. Bei dem kationischen Komplex **7** ist eine entsprechende vergleichende Beurteilung der Mn–(CO)-Abstände wegen der größeren Standardabweichung nicht sinnvoll.

In allen untersuchten Verbindungen weichen die Bindungswinkel am Carbonylliganden (M–C–O) zum Teil erheblich vom idealen 180°-Wert ab. Am auffälligsten ist dies in **7** der Fall, wo der kleinste Winkel 167 (3)° beträgt.

Die Bindungsabstände und -winkel der an P gebundenen Phenylgruppen entsprechen den üblicherweise ermittelten Werten und liegen im Bereich von 137–144 pm für den C–C-Abstand bzw. 117–123° für den Bindungswinkel.

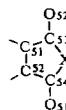
Aufgrund der Ergebnisse der ESR- und IR-Messungen an **1–5** befindet sich das ungepaarte Elektron weitgehend in einem antibindenden MO des Phosphinliganden. Die damit zu fordernde Verlängerung der Bindungsabstände im Fünfring wurde in den Strukturen der Radikalkomplexe **1** und **5** beobachtet. In Tab. 4 werden diese mit den entsprechenden Bindungslängen der diamagnetischen Verbindungen **7** und **8** sowie solchen der ebenfalls von uns bearbeiteten Verbindungen [2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]-diiodonickel(II)–1,2-Dichlorethan(1/1) (**10**) und 2,3-Bis(di-*tert*-butylphosphino)-*N*-methylmaleinimid (**11**) verglichen<sup>13, 26, 27</sup>.

**10****11**

Besonders deutlich wird die Änderung der Bindungslängen beim Vergleich des Komplexes **1** mit den Komplexen **8** und **10**, die den gleichen Phosphinliganden enthalten. Die Doppelbindung C51–C52 wird in **1** um etwa 6 pm, die C=O-Bindung um ca. 3 pm verlängert. Auf der anderen Seite verkürzt sich C52–C54 und C51–C53 um 6 pm. Einen ähnlichen Gang beobachtet man in den Komplexen mit NCH<sub>3</sub> als Heterogruppe im Fünfring des Liganden. Die Doppelbindung C51–C52 ist im Mangankomplex **5** mit 140.6 pm im Rahmen der Genauigkeit deutlich größer als im kationischen Derivat **7** bzw. im freien Liganden **11**. Die Bindungen C51–C53 bzw. C52–C54 sind wie in **1** verkürzt. Dagegen ist der Abstand zum Heteroatom X in allen Verbindungen gleich lang.

In **1** ist die Maleinsäure-anhydrid-Gruppe mit den daran gebundenen P-Atomen völlig eben. Das Co-Atom liegt 52 pm oberhalb dieser Ebene. Dagegen ist die Planarität des entsprechenden Molekülteils in **5** gestört. Die Sauerstoffatome der >C=O-Gruppen liegen 15 pm oberhalb bzw. 13 pm unterhalb der gemittelten Ebene der Atome im Fünfring. Das Mn-Atom befindet sich ≈ 9 pm unterhalb dieser Ebene. In **7** liegt das Mangan 35 pm über der ausgleichenden Ebene des Fünfrings, die hier auch die P-Atome umfaßt. Auch in **8** ist die Maleinsäure-anhydrid-Gruppe völlig eben. In ihrer Ebene liegt auch P2, während sich P1 26 pm und Fe 35 pm darüber befinden. In den Verbindungen liegen P–C-Bindungen zum Maleinsäure-anhydrid- bzw. -imid-Gerüst und zu den Phenylgruppen vor. Diese sind im Rahmen der erreichten Genauigkeit in **8** und **10** alle gleich lang (182 pm). Dagegen findet man in den Komplexen **1** und **5**, in denen der Phosphinligand zum Radikal-anion wird, für die P–C-Bindung zum Fünfring eine deutliche Verkürzung auf 178 (1)

Tab. 4. Bindungsabstände (in pm) im Fünfring von **1**, **5**, **7**, **8**, **10** und **11**  
(in Klammern: Standardabweichung)

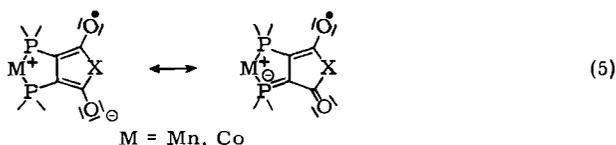


Verb.	X	C 51 – C 52	C 52 – C 54	C 54 – O 51
<b>1</b>	O	138.6 (5)	143.5 (6)	120.9 (5)
<b>8</b>	O	132.5 (4)	149.6 (5)	118.5 (5)
<b>10</b>	O	133 (1)	150 (1)	117 (1)
<b>5</b>	NCH <sub>3</sub>	140.6 (10)	145.7 (10)	123.5 (9)
<b>7</b>	NCH <sub>3</sub>	135 (4)	158 (4)	121 (4)
<b>11</b>	NCH <sub>3</sub>	134 (2)	153 (2)	119 (2)

Verb.	X	C 54 – X	C 53 – X	C 53 – O 52	C 51 – C 53
<b>1</b>	O	141.7 (5)	141.7 (5)	120.9 (5)	143.5 (6)
<b>8</b>	O	139.2 (5)	139.7 (4)	118.6 (5)	149.8 (5)
<b>10</b>	O	140 (1)	140 (1)	117 (1)	150 (1)
<b>5</b>	NCH <sub>3</sub>	139.4 (10)	140.6 (10)	121.6 (9)	147.6 (10)
<b>7</b>	NCH <sub>3</sub>	139 (4)	136 (4)	121 (4)	150 (4)
<b>11</b>	NCH <sub>3</sub>	138 (2)	139 (2)	121 (2)	154 (2)

bzw. 176 (1) pm. Alle diese Befunde stützen das Konzept von dem Elektronenübergang in ein lockerndes  $\pi$ -MO der Phosphinliganden in **1** und **5**. Im Grenzzustand völliger Elektronenübertragung wird das Metall einfach positiv geladen und der Ligand zum Anion. In einer Valenzstrichformel könnte dieser Elektronenzustand etwa durch Mesomerie folgender Grenzzustände beschrieben werden [Gl. (5)].



Alle hiernach zu erwartenden Bindungsänderungen im und am Fünfring stimmen mit den diskutierten experimentellen Befunden überein. Die im ESR-Spektrum von **1** beobachtete Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Co-Kern muß einem annähernd vollständigen Elektronenübergang auf den Liganden nicht widersprechen, da sie auch auf Spin-Polarisation zurückgeführt werden kann.

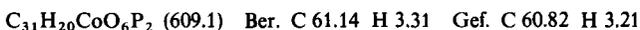
Für die Unterstützung dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. H. J. Becher. Bei Herrn Prof. Dr. R. Sustmann bedanke ich mich für die Messung und Interpretation der ESR-Spektren.

## Experimenteller Teil

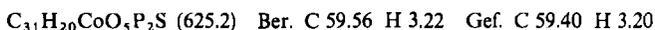
Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Modell 225, KBr, sofern nicht anders vermerkt. – ESR-Spektren: In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - oder Tetrahydrofuran-Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  (Institut für Organische Chemie der Universität Münster). – Magnetische Messungen: Gouy-Methode.

[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]tricarbonylcobalt(0) (1): Zu 2.56 g (7.5 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , gelöst in 20 ml Toluol, gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  7.46 g (16.0 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid, gelöst in 50 ml Toluol. Innerhalb weniger min fällt unter CO-Entwicklung ein grüner Niederschlag aus. Nach 30 min filtriert man unter Luftausschluß. Ausb. 8.2 – 8.7 g (90 – 95%). Grüne, säulenförmige Kristalle aus Diethylether/1,2-Dichlorethan.



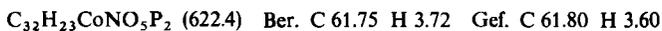
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid]tricarbonylcobalt(0) (2): Analog zu 1 aus 0.85 g (2.5 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und 2.46 g (5.1 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid. Ausb. 2.81 g (90%). Grüne Kristalle.



[4,5-Bis(diphenylphosphino)-4-cyclopenten-1,3-dion]tricarbonylcobalt(0) (3): Analog zu 1. Ausb. 90 – 95%. Rote Kristalle.



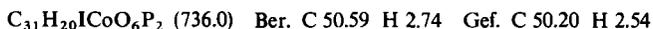
[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]tricarbonylcobalt(0) (4): Analog zu 1. Ausb. 90%. Grüne Kristalle.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]tetracarbonylmangan(0) – Benzol (1/0.5) (5): 4.8 g (10 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid erhitzt man am Siedepunkt des Toluols mit 1.95 g (5 mmol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Innerhalb von 2 h entsteht die theoretisch zu erwartende Menge CO. Beim Abkühlen fällt ein kristalliner, brauner Niederschlag aus. Ausb. 3.4 bis 4.8 g (50 – 70%). Umkristallisiert aus Benzol/Toluol.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]tricarbonylcobalt(I)-iodid (6): 1.22 g (2 mmol) 1 löst man bei  $0^\circ\text{C}$  in 40 ml absol. Tetrahydrofuran. Nach Zusatz von 0.26 g (2.05 mmol) Iod und 20 ml Hexan fällt innerhalb kurzer Zeit ein kristalliner grüner Niederschlag aus. Ausb. 1.32 g (90%).

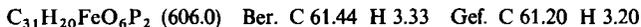


[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]tetracarbonylmangan(I)-iodid (7): 1.37 g (2 mmol) 5 in 50 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt man bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.26 g (2.05 mmol) Iod in 20 ml THF. Die Lösung verfärbt sich sofort grün, und ein kristalliner Niederschlag fällt aus. Ausb. 1.40 g (90%). Umkristallisiert aus THF/Hexan.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]tricarbonyleisen(0) (8): 2.38 g (5.1 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid setzt man mit einer Suspension von 1.82 g (5 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 100 ml Toluol bei  $20^\circ\text{C}$  um. Innerhalb einiger h löst sich das  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  auf, und ein grüner Niederschlag fällt aus. Dabei entwickeln sich 5 mmol CO. Ausb. 1.5 – 1.8 g (50 – 60%). Bei der Darstellung in Toluol erhält man lösungsmittelfreie Tricarbonyle. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether als Lösungsmittel bildet sich ein Lösungsmitteladdukt mit 1 mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Kristallisiert man erneut aus diesem Lösungsmittelgemisch, können je nach Kristallisationstemperatur lösungsmittelfreie

Produkte (**8**) als dunkelgrüne Rhomben und Addukte mit 1 mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (hellgrüne Nadeln) isoliert werden. Kristallisiert man dagegen aus Ether/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  um, bildet sich nur das Addukt mit 1  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .



[2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid]carbonylnitrosylcobalt(0) (**9**): a) 1.73 g (10 mmol)  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  setzt man in Benzol unter Erwärmung (am Siedepunkt) mit 4.8 g (10 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleinimid um. Innerhalb von 2 h entwickeln sich 20 mmol CO. Beim Abkühlen fällt **9** als kristalliner, brauner Niederschlag aus. Ausb. 4.8 g (80%).



b) 0.62 g (1 mmol) **4** löst man in Dichlormethan und leitet bei  $-20^\circ\text{C}$  ca. 1 h NO ein. Die Lösung ändert dabei ihre Farbe von Grün nach Rot. Nach Zusatz von Diethylether fällt **9** kristallin aus. Ausb. 0.51 g (85%).

### Kristallstrukturen

Zur Datensammlung wurde bei **1** ein Zweikreisdiffraktometer von Philips-Norelco benutzt (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung). **5**, **7** und **8** wurden mit dem Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> (Syntex) vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung). Alle Rechnungen wurden mit dem System XTI (Syntex) auf einem Rechner Eclipse 200 (Data General) durchgeführt. Die kristallographischen Daten sind:

**1**: Kristalle aus Diethylether/1,2-Dichlorethan. Raumgruppe  $Pn\bar{m}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1676$  (1),  $b = 787.1$  (10),  $c = 2124$  (2) pm,  $d_{\text{ber.}} = 1.45$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.43$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 8.0$  cm<sup>-1</sup>. Bis  $2\Theta = 50^\circ$ , 1881 Reflexe. Davon 1561 mit  $I > 1.96 \sigma(I)$ .

*Strukturlösung*: Lagen der Co- und P-Atome aus Patterson-Synthese. Nach mehreren Zyklen Strukturfaktorrechnung und anschließender Fourier-Synthese konnten mit Ausnahme der H-Atome alle Atome lokalisiert werden. Die abschließende Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren (mit berechneten, aber nicht verfeinerten Lagen der an C-Atome gebundenen H-Atome) mit der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) führt mit der Gewichtsfunktion  $1/w = \sigma_{(F)}^2 + (0.01 \cdot F_o)^2$  auf die  $R$ -Werte:  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.046$ .

**5**: Kristalle aus Benzol. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 1144.6$  (2),  $b = 1048.4$  (3),  $c = 1390.4$  (3) pm,  $\alpha = 97.90$  (2)°,  $\beta = 94.46$  (2)°,  $\gamma = 96.00$  (2)°,  $d_{\text{ber.}} = 1.35$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.34$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 5.7$  cm<sup>-1</sup>. Bis  $2\Theta = 51^\circ$ , 5818 Reflexe. Nach Mittelung verbleiben 3826 mit  $I > 1.96 \sigma(I)$ .

*Strukturlösung*: Wie unter **1**. Eine abschließende Verfeinerung (ohne H-Lagen) des Skalenfaktors, der Ortsparameter und anisotropen Temperaturfaktoren (C-Atome des mitkristallisierenden Benzols nur isotrop) führt mit 3826 Reflexen und der Gewichtsfunktion  $1/w = \sigma_{(F)}^2 + (0.01 \cdot F_o)^2$  zu den  $R$ -Werten:  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.063$ .

**7**: Kristalle aus Tetrahydrofuran/Hexan. Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1223.1$  (4),  $b = 1563.3$  (10),  $c = 1725.4$  (7) pm,  $\beta = 96.15$  (1)°,  $d_{\text{ber.}} = 1.57$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.55$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 15.2$  cm<sup>-1</sup>. Bis  $2\Theta = 42^\circ$ , 2868 Reflexe, davon bedingt durch die geringe Kristallgröße 1118 mit  $I > 1.96 \sigma(I)$ .

*Strukturlösung*: Wie unter **1** (Mn, P und Iod aus Patterson-Synthese). Die abschließende Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und Temperaturfaktoren (Mn, P und Iod anisotrop sonst isotrop) führt ohne die H-Lagen und mit 1108 Reflexen (Gewichtsschema:  $1/w = \sigma_{(F)}^2 + (0.01 \cdot F_o)^2$ ) zu  $R$ -Werten von:  $R = 0.096$ ,  $R_w = 0.056$ .

8: Kristalle aus Ether/Dichlormethan. Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1512.0(5)$ ,  $b = 836.4(2)$ ,  $c = 2181.2(8)$  pm,  $\beta = 93.00(3)^\circ$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.46$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.43$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.2$  cm<sup>-1</sup>. Bis  $2\Theta = 52^\circ$ , 4620 Reflexe, davon 3481 mit  $I > 1.96 \sigma(I)$ .

*Strukturlösung:* Wie unter 1 (Fe und P aus Patterson-Synthese). Die Verfeinerung des Skalenfaktors, der Ortsparameter und aller anisotropen Temperaturfaktoren (mit berechneten, aber nicht verfeinerten H-Lagen) und der Gewichtsfunktion  $1/w = \sigma_{(F)}^2 + (0.01 \cdot F_e)^2$  führt mit 3481 Reflexen auf:  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.040$ .

## Literatur

- 1) A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. **93**, 698 (1963).
- 2) R. H. Reimann und E. Singleton, J. Organomet. Chem. **38**, 113 (1972).
- 3) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. **93**, 462 (1960).
- 4) A. G. Osborne und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. **1965**, 700.
- 5) D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **107**, 117 (1974); **108**, 2115 (1975).
- 6) D. Fenske, Angew. Chem. **88**, 415 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 381 (1976).
- 7) E. W. Abel, Q. Rev., Chem. Soc. **17**, 133 (1963).
- 8) J. Lewis und R. Whyman, J. Chem. Soc. **1965**, 5486.
- 9) M. R. Snow und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A **1966**, 777.
- 10) M. Heymann, Dissertation, Univ. Münster 1978.
- 11) O. Vohler, Chem. Ber. **91**, 1235 (1958).
- 12) R. J. Mawby, F. Basolo und R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5043 (1964).
- 13) H. J. Becher, W. Bensmann und D. Fenske, Chem. Ber. **110**, 315 (1977).
- 14) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975).
- 15) J. K. Stalick und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **22**, 213 (1970).
- 16) J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **14**, 423 (1968).
- 17) J. B. Willford und H. N. Powell, J. Chem. Soc. A **1967**, 172.
- 18) R. Mason, G. R. Scollary, D. L. Dubois und D. W. Mak, J. Organomet. Chem. **114**, C 30 (1976).
- 19) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).
- 20) A. Mawby und G. E. Pringle, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 877 (1972).
- 21) R. J. Doendens, J. T. Veal und R. G. Little, Inorg. Chem. **14**, 1138 (1975).
- 22) D. Binderow, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2798 (1974).
- 23) F. A. Cotton, K. I. Hardcastle und R. Rushholme, J. Coord. Chem. **2**, 217 (1973).
- 24) M. Laing, E. Singleton und G. Kruger, J. Organomet. Chem. **54**, C 30 (1973).
- 25) M. Laing, E. Singleton und R. Reimann, J. Organomet. Chem. **56**, C 21 (1973).
- 26) D. Fenske, Habilitationsschrift, Univ. Münster 1978.
- 27) H. Prokscha, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1978.

[133/78]