

Metallabis(phosphonate) als Chelatliganden, IV<sup>1)</sup>

## Bis(dimethylphosphono)cobalt(III)-Verbindungen, ihre korrespondierenden Säuren und ihre Alkalimetallhexafluorophosphat-Komplexe

Helmut Werner\* und Werner Hofmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. April 1981

Die Bis(trifluoroacetate)  $(C_5H_4R)Co(OCOCF_3)_2PMe_3$  ( $R = H, CHMe_2, CMe_3$ ) reagieren mit  $P(OMe)_3$  und  $NH_4PF_6$  zu den Salzen  $[(C_5H_4R)Co(P(OMe)_3)_2PMe_3](PF_6)_2$  (1–3). Ihre Reaktion mit 1 Mol NaI führt zu  $[(C_5H_4R)CoP(OMe)_3P(O)(OMe)_2(PMe_3)]PF_6$  (8–10). Mit einem Überschuß an Alkalimetalliodid entstehen die Komplexe  $[(C_5H_4R)Co(PMe_3)(P(O)(OMe)_2)_2M]PF_6$  (13–17), in denen die Cobaltabis(dimethylphosphonate) gegenüber  $Li^+$ ,  $Na^+$  und  $K^+$  als Chelatliganden fungieren. Bei der Reaktion von 13–15 ( $M = Na$ ) mit HCl werden die protonierten Komplexe  $[(C_5H_4R)Co(PMe_3)(P(O)(OMe)_2)_2H]PF_6$  (18–20) gebildet. Ihre Deprotonierung mit  $[NMe_4]OH$  ergibt die Neutralverbindungen  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$  (23–25).

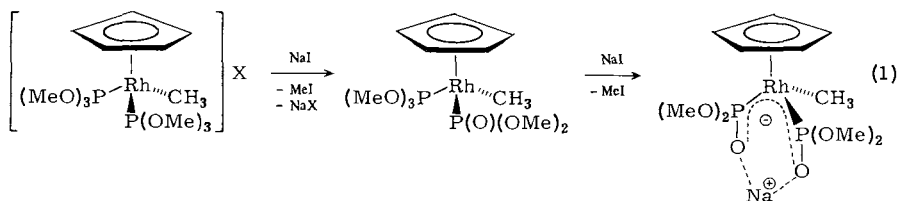
Metallabis(phosphonates) as Chelating Ligands, IV<sup>1)</sup>

Bis(dimethylphosphono)cobalt(III) Compounds, their Corresponding Acids and their Alkalimetal Hexafluorophosphate Complexes

The bis(trifluoroacetates)  $(C_5H_4R)Co(OCOCF_3)_2PMe_3$  ( $R = H, CHMe_2, CMe_3$ ) react with  $P(OMe)_3$  and  $NH_4PF_6$  to give the salts  $[(C_5H_4R)Co(P(OMe)_3)_2PMe_3](PF_6)_2$  (1–3). Their reaction with one mol of NaI leads to  $[(C_5H_4R)CoP(OMe)_3P(O)(OMe)_2(PMe_3)]PF_6$  (8–10). With an excess of alkalimetal iodide the complexes  $[(C_5H_4R)Co(PMe_3)(P(O)(OMe)_2)_2M]PF_6$  (13–17) are formed in which the cobaltabis(dimethylphosphonates) behave as chelating ligands towards  $Li^+$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$ . In the reaction of 13–15 ( $M = Na$ ) with HCl the protonated complexes  $[(C_5H_4R)Co(PMe_3)(P(O)(OMe)_2)_2H]PF_6$  (18–20) are obtained. Their deprotonation with  $[NMe_4]OH$  yields the neutral compounds  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$  (23–25).

Wir hatten gezeigt<sup>2–4)</sup>, daß kationische (Cyclopentadienyl)(trimethylphosphit)-metall-Komplexe mit Alkalimetalliodiden bereitwillig unter Abspaltung von Methyljodid und Bildung entsprechender (Dimethylphosphono)metall-Verbindungen reagieren. Sind zwei Trimethylphosphit-Liganden am Zentralatom des Kations koordiniert, so ist eine zweifache Methyljodid-Eliminierung möglich, und es entstehen Bis(dimethylphosphono)metall-Anionen, deren Alkalimetallsalze in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Sie liegen in diesen Lösungen wahrscheinlich in Form von Kontakt-Ionenpaaren vor<sup>4)</sup>. Für ihre Bildung gibt Gl. (1) ein Beispiel.

Chem. Ber. 115 (1982)

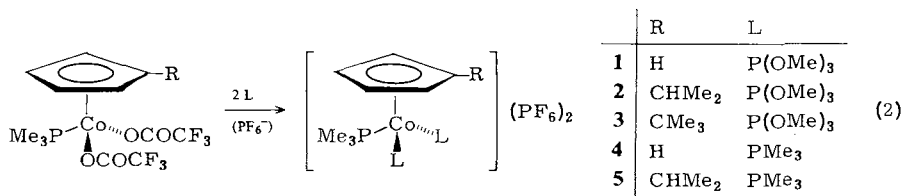


Aufgrund unserer Erfahrungen hielten wir es für denkbar, daß *neutrale* Bis(dimethylphosphono)metall-Verbindungen, z. B. des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{L})[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ), mit Alkalimetallsalzen Komplexe bilden und diese Salze damit in organische Lösungsmittel überführen können. Als Ausgangsverbindungen für die angegebenen Bis(dimethylphosphono)-Komplexe kamen die entsprechenden Bis(trimethylphosphit)metall-Dikationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{L})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^{2+}$  in Betracht, die – für  $\text{M} = \text{Co}$  – z. B. aus den Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{L})\text{I}_2$ <sup>5)</sup> oder  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{L})(\text{OCOCF}_3)_2$ <sup>6)</sup> zugänglich sein sollten. Wie vorstehend<sup>6)</sup> mitgeteilt, reagieren die Cobalt-bis(trifluoracetate)  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{L})(\text{OCOCF}_3)_2$  zumindest mit anionischen Nucleophilen wie  $\text{CH}_3^-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  glatt unter Ligandenaustausch.

Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer Studien zur Synthese mono- und dikationischer (Cyclopentadienyl)(trimethylphosphit)cobalt-Verbindungen, über ihre Umwandlung in entsprechende Dimethylphosphono-Komplexe und über deren Komplexbildungsvermögen gegenüber Alkalimetallsalzen.

## 1. Darstellung dikationischer (Cyclopentadienyl)(trimethylphosphit)cobalt-Komplexe

Von den Bis(trifluoracetaten)  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  reagieren diejenigen mit  $\text{R} = \text{H}, \text{CHMe}_2, \text{CMe}_3$  und  $\text{R}' = \text{H}$  mit Trimethylphosphit in Methanol zu den Dikationen  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{PMe}_3]^{2+}$ , die nach Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Form der gelben, luftstabilen Hexafluorophosphate **1**–**3** isoliert werden.

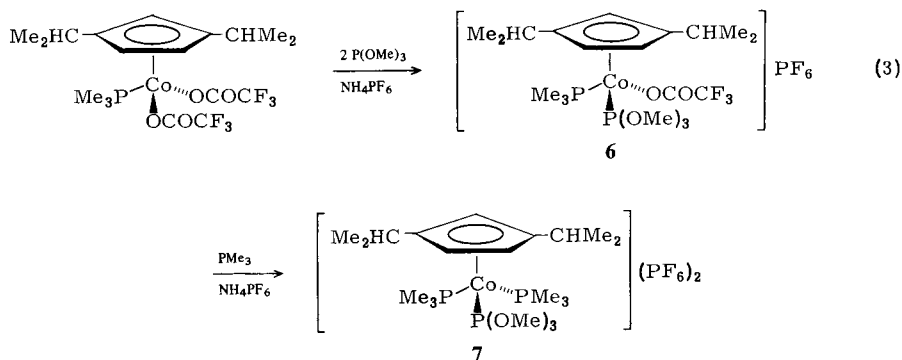


Mit Trimethylphosphan werden für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{CHMe}_2$  die analogen Tris(trimethylphosphan)cobalt-Verbindungen **4** und **5** gebildet. Das Bis(tetrafluorborat) des Dikations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$  hatten wir schon früher aus  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$  und  $\text{HBF}_4$  erhalten<sup>7)</sup>.

Sowohl bei den Umsetzungen von  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  und  $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2]\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  mit Trimethylphosphan als auch bei den Reaktionen aller dargestellten Bis(trifluoracetate)  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  mit Triethylphosphan entstehen nicht die Salze der erwarteten Dikationen  $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{L})_2]$

$\text{PMe}_3]^{2+}$  ( $L = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$ ), sondern paramagnetische, vermutlich cyclopentadienylfreie Produkte. Wir nehmen an, daß für diesen Befund in erster Linie sterische Einflüsse, d. h. die Raumerfüllung der Liganden  $L$  und die Hinderung durch die Substituenten  $R$  und  $R'$ , maßgebend sind. Trimethylphosphan und vor allem Triethylphosphan sind wesentlich sperriger als Trimethylphosphit, was z. B. aus dem von *Tolman*<sup>8)</sup> definierten Kegelwinkel  $\Theta$  (für  $\text{P(OMe)}_3$  107°; für  $\text{PMe}_3$  118°; für  $\text{PEt}_3$  132°) hervorgeht. Wahrscheinlich aus diesem Grund ist es uns bisher auch nur gelungen, entsprechende Mangan-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnL}_3$  und  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{MnL}_3$  mit  $L = \text{P(OMe)}_3$  und  $\text{PMe}_3$ , nicht jedoch mit  $L = \text{P(OEt)}_3$  und  $\text{PEt}_3$  zu isolieren<sup>9)</sup>. Auf den Einfluß der Ringsubstituenten  $R$  und  $R'$  auf die intramolekulare Beweglichkeit und die Reaktivität der Cobaltverbindungen des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co(PMe}_3)_2$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoR(PMe}_3)_2]^+$  ( $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ) hatten wir erst kürzlich hingewiesen<sup>10)</sup>. In Analogie dazu wird der Unterschied in der Stabilität von  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2)\text{Co(PMe}_3)_3]^{2+}$  einerseits und  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\text{Co(PMe}_3)_3]^{2+}$  sowie  $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{Co(PMe}_3)_3]^{2+}$  andererseits verständlich.

Aus  $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2]\text{Co(OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  wird auch mit einem Trimethylphosphit-Überschuß und bei längerem Erwärmen nur eine der beiden Trifluoracetatgruppen unter Bildung des Komplexes **6** verdrängt. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Trimethylphosphan gelingt es überraschenderweise, den  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -Liganden in **6** zu substituieren; es entsteht die stabile Verbindung **7**.



Es könnte sein, daß in diesem Fall nicht sterische, sondern elektronische Einflüsse für den Reaktionsverlauf verantwortlich sind.  $\text{PMe}_3$  kann vermutlich besser als  $\text{P(OMe)}_3$  die positive Ladung am Cobalt(III) stabilisieren, so daß die Bildung von **7** gegenüber dem nach den Tolmanschen Vorstellungen begünstigteren Produkt  $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{Co(P(OMe)}_3)_2\text{PMe}_3]^{2+}$  bevorzugt ist.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **1**–**7** sind in Tab. 1 angegeben. Auffällig ist das Auftreten eines virtuellen Quartetts für das Protonensignal der drei chemisch äquivalenten Phosphane in **4** und **5**, das auch bei anderen Komplexen mit facialer Anordnung der  $\text{PMe}_3$ -Liganden, wie z. B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(PMe}_3)_3$ <sup>9)</sup> und  $\text{M(CO)}_3(\text{PMe}_3)_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ )<sup>11)</sup>, beobachtet wird. Im Spektrum von **6** treten drei Signale für die Ringprotonen auf, obwohl zwei identische Alkylreste am Cyclopentadienylliganden gebunden sind. Die Ursache hierfür ist die Chiralität des Komplexes, dank derer es nicht gelingt, die

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 1–7 (60 MHz;  $\delta$ -Werte, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern;  $J$  und  $N$  in Hz)

Komplex	Solvens	Ringprotonen $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{PCH}_3$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{POCH}_3$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$N$	$\text{R(R')}\delta$	$J_{\text{HH}}$
1	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.75 (d)	1.0	1.76 (d)	11.6	4.03 (vt)	12.4			
2	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.83 (m) <sup>a)</sup> 5.69 (m) <sup>b)</sup>		1.86 (d)	11.2	4.20 (vt)	11.2		CH: 2.80 (m) CH <sub>3</sub> : 1.33 (d)	7.0
3	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.79 (m) <sup>a)</sup> 5.56 (m) <sup>b)</sup>		1.80 (d)	12.0	4.13 (vt)	11.5		1.32 (s)	
4	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	5.78 (q)	1.0	1.73 (vq)						
5	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.69 (m) <sup>a)</sup> 5.50 (m) <sup>b)</sup>		1.83 (vq)					CH: 2.73 (m) CH <sub>3</sub> : 1.29 (d)	6.8
6	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.20 (m) 6.08 (m) 5.73 (m)		1.82 (d)	12.6	4.20 (d)	11.6		CH: 2.13 (m) CH <sub>3</sub> : 1.24–1.13 <sup>c)</sup>	6.8
7	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.60 (m)		1.82 (vt)	$\emptyset$	4.21 (d)	11.6		CH: 2.73 (m) CH <sub>3</sub> : 1.35 (d) 1.32 (d)	6.6

a) 2- und 5-H. – b) 3- und 4-H. – c) Erläuterung siehe Text. –  $\emptyset$ )  $N = 11.6$ .Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 8–12 (60 MHz;  $\delta$ -Werte, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern;  $J$  und  $N$  in Hz)

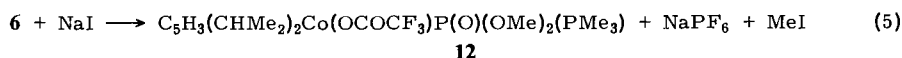
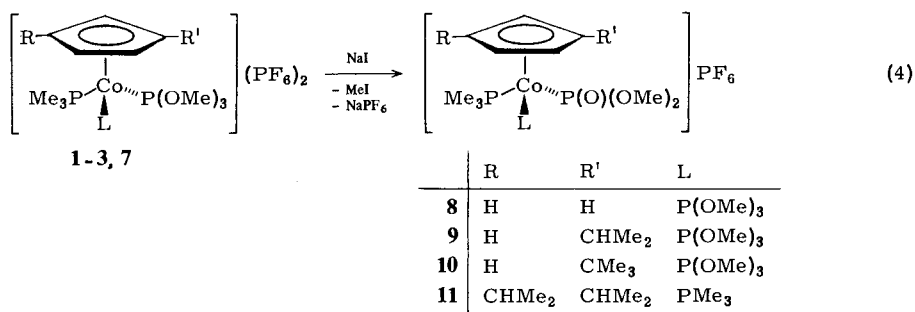
Komplex	Solvens	Ringprotonen $\delta$	$\text{PCH}_3$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{P(OCH}_3)_3$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{P(O)(OCH}_3)_2$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{R(R')}\delta$	$J_{\text{HH}}$
8	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.60 (s)	1.77 (d)	12.6	4.10 (d)	11.2	3.72 (d) 3.70 (d)	11.1		
9	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.52 (m) <sup>a)</sup> 5.33 (m) <sup>b)</sup>	1.71 (d)	12.0	4.04 (d)	11.4	3.77 (d)	11.6	CH: 2.81 (m) CH <sub>3</sub> : 1.25 (d)	6.8
10	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.56–5.31 (m) 5.15 (m)	1.73 (d)	12.0	4.02 (d)	11.2	3.77 (d)	11.4	1.32 (s)	
11	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.39 (m) <sup>c)</sup> 5.24 (m) <sup>d)</sup>	1.73 (vt)	$\emptyset$			3.79 (d)	11.4	CH: 2.77 (m) CH <sub>3</sub> : 1.23 (d) 1.19 (d)	6.8
12	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.40 (m) 5.04 (m)	1.91 (d)	11.2			3.63 (d) 3.60 (d)	10.4	CH: 2.85 (m) CH <sub>3</sub> : $\emptyset$	

a) 2- und 5-H. – b) 3- und 4-H. – c) 2-H. –  $\emptyset$ ) 4- und 5-H. –  $\emptyset$ )  $N = 12.0$ . –  $\emptyset$ )  $N = 12.0$ . –  $\emptyset$ ) Für  $\text{CH}_3$ -Protonen vier Dubletts bei  $\delta = 1.33, 1.28, 1.24$  und  $1.21$ ;  $J_{\text{HH}} = 6.8$ .

Protonen an den Kohlenstoffatomen C-4 und -5 durch Drehung des Rings um die Ring-Metall-Bindung in eine identische Umgebung zu bringen. Aus dem gleichen Grund sind auch die Protonen der beiden  $\text{CHMe}_2$ -Gruppen unterscheidbar. Da die  $\text{CH}_3$ -Reste einer Isopropylgruppe wegen der Bindung dieser prochiralen Gruppe an einen unsymmetrisch substituierten Fünfring verschiedene Umgebungen aufweisen, müssen vier verschiedene NMR-Signale für die vier  $\text{CHMe}_2$ -Methylgruppen auftreten. Ihre Aufspaltung durch das Methinproton zu Dubletts führt schließlich zu acht sich teilweise überlagernden Banden bei  $\delta = 1.13 - 1.24$ .

## 2. Reaktivität der kationischen (Cyclopentadienyl)(trimethylphosphit)cobalt-Komplexe gegenüber Alkalimetalliodiden

Gemäß der einleitend erläuterten Zielsetzung wurden die Trimethylphosphit-Komplexe **1–3**, **6** und **7** zunächst mit Natriumiodid in Nitromethan umgesetzt. Hierbei entstehen unter Eliminierung jeweils eines Mols Methyliodid in sehr guter Ausbeute die Dimethylphosphono-Verbindungen **8–12**.

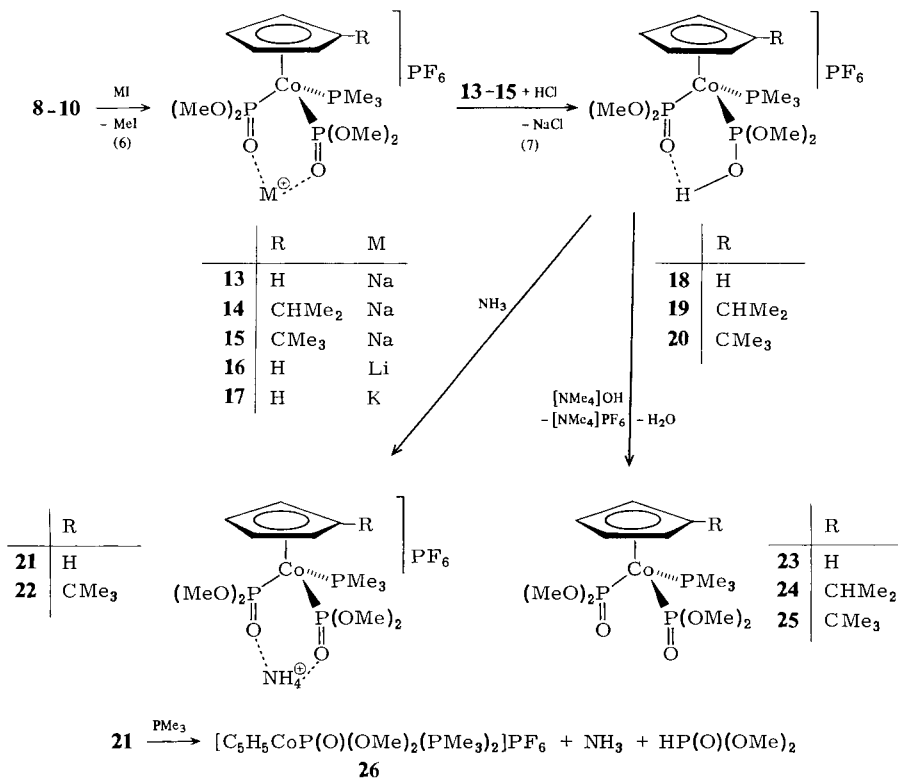


Die Hexafluorophosphate **8–11** sind gelbe, luftstabile Feststoffe, während der Neutralkomplex **12** in Form braunroter Kristalle anfällt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (siehe Tab. 2) macht sich die gegenüber den Ausgangsverbindungen **1–3**, **6** und **7** um eins verminderte positive Ladung in einer Hochfeldverschiebung aller Signale bemerkbar. Aufgrund der Chiralität der Komplexe **8–10** und **12** sind die beiden Methoxygruppen des Phosphonoliganden diastereotop; sie sollten daher jeweils zwei Signale ergeben. Diese werden jedoch nur in den Spektren von **8** und **12** beobachtet, was wahrscheinlich darauf beruht, daß im Fall von **9** und **10** der Unterschied in der chemischen Verschiebung zu gering ist. Hervorzuheben ist, daß in dem Neutralkomplex **12** zwei prochirale Liganden – der 1,3-disubstituierte Cyclopentadienylring und das Dimethylphosphono-Anion – an das chirale Cobaltatom gebunden sind. Es resultiert daher für jede der sechs  $\text{CH}_3$ -Gruppen (vier von den  $\text{CHMe}_2$ -Substituenten und zwei von dem  $\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ -Liganden) ein Signal, das durch HH- bzw. PH-Kopplung stets in ein Dublett aufgespalten ist.

Die Verbindungen **11** und **12** sind erwartungsgemäß auch gegenüber höheren  $\text{NaI}$ -Konzentrationen stabil. Im Gegensatz dazu gehen die noch einen Trimethylphosphit-

liganden enthaltenden Kationen von **8–10** mit NaI in Aceton (in dem Natriumiodid wesentlich besser als in Nitromethan löslich ist) eine relativ rasche Reaktion ein, deren Ergebnis jedoch zunächst überrascht. Man erhält nämlich nicht die neutralen Bis(dimethylphosphono)-Komplexe  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$ , sondern direkt deren Addukte mit  $NaPF_6$ . Bei Verwendung von LiI oder KI werden (im Fall des Kaliumiodids wesentlich langsamer) die entsprechenden Verbindungen mit  $LiPF_6$  bzw.  $KPF_6$  gebildet. Die erhaltenen salzartigen Produkte **13–17** sind luftstabil und in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ether nicht, in Aceton mäßig gut löslich. In Nitromethan liegen sie als 1:1-Elektrolyte vor.

Versuche, die neutralen Bis(dimethylphosphono)-Komplexe  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$  aus den wäßrigen Lösungen der  $MPF_6$ -Addukte durch Überschichten mit Ether auszurühren, blieben erfolglos. Erst nach Säurezugabe (z. B. HCl) gelingt es, eine Abspaltung des Organometall-Liganden vom Alkalimetall-Ion zu erreichen. Dabei bilden sich jedoch nicht die Neutralkomplexe  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$ , sondern die entsprechenden protonierten Kationen, die wiederum als  $PF_6^-$ -Salze **18–20** isoliert werden.



In den  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe **18–20** sind die beiden Dimethylphosphono-Liganden nicht unterscheidbar. Dies bedeutet, daß entweder ein rascher Austausch

des Protons zwischen den beiden P – O-Sauerstoffatomen stattfindet oder das Proton symmetrisch an diese beiden Atome gebunden ist. Die gleiche Situation liegt in dem Rhodiumkomplex  $C_5H_5RhCH_3[P(O)(OMe)_2]_2H$  vor<sup>4)</sup>, in dem die Isochronie der Phosphorkerne auch durch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bestätigt wird.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **13** – **26** in  $(CD_3)_2CO$  (60 MHz;  $\delta$ -Werte, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; *J* und *N* in Hz)

Kom- plex	Ringprotonen $\delta$	PCH <sub>3</sub> $\delta$	<i>J</i> <sub>PH</sub>	POCH <sub>3</sub> $\delta$	<i>N</i>	POH $\delta$	R $\delta$
<b>13</b>	5.33 (m)	1.70 (d)	11.6	3.65 (vt) 3.71 (vt)	10.9		
<b>14</b>	5.30 (m) <sup>a)</sup> 5.10 (m) <sup>b)</sup>	1.68 (d)	11.3	3.75 (vt) 3.67 (vt)	10.5		CH: 2.84 (m) CH <sub>3</sub> : 1.21 (d) <sup>h)</sup>
<b>15<sup>c)</sup></b>	5.22 (m) <sup>a)</sup> 5.06 (m) <sup>b)</sup>	1.65 (d)	11.6	3.69 (vt) 3.66 (vt)	11.2		1.27 (s)
<b>16</b>	5.39 (m)	1.73 (d)	11.6	3.73 (vt) 3.70 (vt)	11.1		
<b>17</b>	5.28 (m)	1.70 (d)	11.6	3.72 (vt) 3.59 (vt)	10.8		
<b>18</b>	5.65 (dt) <sup>d)</sup>	1.76 (d)	11.6	3.88 (vt) 3.84 (vt)	11.6	11.82 (s)	
<b>19</b>	5.54 (d) <sup>e)</sup>	1.74 (d)	11.4	3.87 (vt) 3.84 (vt)	11.6	11.08 (s)	CH: 2.90 (m) CH <sub>3</sub> : 1.29 (d) <sup>i)</sup>
<b>20<sup>c)</sup></b>	5.36 (m)	1.70 (d)	11.9	3.92 (vt) 3.82 (vt)	11.6	10.32 (s)	1.33 (s)
<b>21</b>	5.36 (m)	1.72 (d)	12.0	3.71 (vt)	11.6		
<b>22<sup>c)</sup></b>	5.28 (m)	1.67 (d)	11.8	3.80 (vt) 3.76 (vt)	11.8		1.32 (s)
<b>23</b>	5.19 (s)	1.67 (d)	11.7	3.62 (vt) 3.59 (vt)	10.6		
<b>24</b>	5.23 (m) <sup>a)</sup> 4.91 (m) <sup>b)</sup>	1.68 (d)	11.5	3.59 (vt) 3.57 (vt)	10.4		CH: 3.08 (sep) CH <sub>3</sub> : 1.19 (d) <sup>j)</sup>
<b>25</b>	5.23 (m) <sup>a)</sup> 4.87 (m) <sup>b)</sup>	1.68 (d)	11.8	3.59 (vt) 3.57 (vt)	10.7		1.32 (s)
<b>26</b>	5.58 (s)	1.83 (vt)	f)	3.76 (d)	g)		

a) 2- und 5-H. – b) 3- und 4-H. – c) In  $CD_3NO_2$ . – d) *J*<sub>PH</sub> = 0.9; *J*<sub>P'H</sub> = 0.3. – e) *J*<sub>PH</sub> = 0.9. – f) *N* = 11.8. – g) *J*<sub>PH</sub> = 11.4. – h) *J*<sub>HH</sub> = 7.2. – i) *J*<sub>HH</sub> = 7.6. – j) *J*<sub>HH</sub> = 6.8.

Die Kationen der PF<sub>6</sub>-Salze **18** – **20** sind in Wasser mittelstarke Säuren; ihre p*K*<sub>s</sub>-Werte sind  $\leq 2$ . Aus diesem Grund sollte man erwarten, daß die Darstellung der Neutralkomplexe  $(C_5H_4R)Co[P(O)(OMe)_2]_2PMe_3$  (die ja die korrespondierenden Basen der Kationen von **18** – **20** sind) durch einfache Deprotonierung gelingt. Bei Verwendung von Alkalimetallhydroxiden entstehen jedoch wieder die MPF<sub>6</sub>-Addukte **13** – **17**, die auf diese Weise in sehr reiner Form dargestellt werden können. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge NH<sub>3</sub> zu den wäßrigen Lösungen von **18** und **20** erhält man die gelben luftstabilen Verbindungen **21** und **22**, in denen möglicherweise Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den P – O-Sauerstoffatomen und den NH<sub>4</sub>-Protonen vorliegen. Ein Überschuß an NH<sub>3</sub> führt zur Spaltung der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R – Co-Bindung und damit zur Zersetzung.

Wäßrige Lösungen der Verbindung **21** sind nur eine begrenzte Zeit stabil. Nach einigen Tagen fällt ein gelber Feststoff aus, dem aufgrund der analytischen und NMR-spektroskopischen Daten eine Zusammensetzung gemäß **26** zuzuschreiben ist. Das zu seiner Bildung benötigte Trimethylphosphan wird wahrscheinlich bei der Zersetzung eines zweiten Kations von **21** frei.

Die Neutralkomplexe **23–25** sind ausgehend von **18–20** erst bei Verwendung von  $[\text{NMe}_4]\text{OH}$  als Deprotonierungsreagenz zugänglich. Sie können leicht von dem mitgebildeten Salz  $[\text{NMe}_4]\text{PF}_6$  abgetrennt werden.

Aus dem Vergleich der NMR-Daten (siehe Tab. 3) von **23–25** mit denen der  $\text{MPF}_6$ -Addukte **13–17** geht hervor, daß die meisten Signale der Neutralkomplexe hochfeldverschoben sind. Dieser Befund macht deutlich, daß auch in Lösung eine Wechselwirkung der P–O-Sauerstoffatome von **13–17** mit den Alkalimetall-Ionen vorliegt, d. h. daß die  $\text{MPF}_6$ -Addukte nicht nur im Festzustand stabil sind. Nimmt man die Verschiebung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals als Richtwert für die Stabilität der Bindung von **23** an  $\text{M}^+$ , so scheint eine Abnahme der Stabilität gemäß  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  vorzuliegen. Der gleiche Trend wird bei den Komplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PO}(\text{OEt})_2)_3]\text{M}$  gefunden<sup>12)</sup>. Die Ursache ist vermutlich in der Zunahme des kovalenten PO–M-Bindungsanteils mit kleiner werdendem Ionenradius des Alkalimetall-Ions zu suchen, womit auch in Einklang steht, daß für das protonierte Kation von **18** die größte Tieffeldverschiebung des Cyclopentadienylsignals zu beobachten ist.

Inwieweit die metallorganischen Chelatliganden  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2\text{PMe}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2\text{P}(\text{OMe})_3$ <sup>5)</sup> in der Lage sind, auch Übergangsmetall-Ionen zu komplexieren, soll in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Frau E. Ullrich und Fräulein R. Schedl für die Elementaranalysen und schließlich der *BASF AG*, Ludwigshafen, für zahlreiche Chemikalienspenden zu besonderem Dank verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  wurden nach Literaturvorschrift dargestellt<sup>6)</sup>. – NMR: Varian T 60. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Leitfähigkeit (in Nitromethan): Gerät LF 39 T mit Meßzelle LTA 100 (Zellkonstante 1.075).

*Darstellung der Komplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{L})_2\text{PMe}_3](\text{PF}_6)_2$  (**1–5**):* 1.0 mmol  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  wird in 5 ml einer gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol gelöst und mit 2.0 mmol des Liganden L versetzt. (Für L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$  empfiehlt sich die Verwendung eines Überschusses.) Es fällt sofort (für L =  $\text{PMe}_3$ ) bzw. in wenigen min (für L =  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) ein hellgelber Niederschlag aus, dessen Menge durch Zugabe von 5 ml Wasser noch erhöht wird. Nach Abfiltrieren und Trocknen wird der Niederschlag aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 90–95%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 4. (Da das Bis(tetrafluoroborat) des Kations von **4** bereits genau analysiert wurde<sup>7)</sup>, wurde **4** nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.)

*(1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)(trifluoracetato)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**6**):* 510 mg  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$  (1.0 mmol) wer-



den in 5 ml einer gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol gelöst und mit einem 5fachen Überschuß  $\text{P}(\text{OMe})_3$  versetzt. Nach 1 h Rühren fällt man durch Zugabe von 10 ml Wasser einen roten Feststoff aus, der nach Abfiltrieren und Trocknen aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 566 mg (85%) (Tab. 4).

Tab. 4. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte  $\lambda$  (in  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Komplexe 1–3, 5–22 und 26

Name	$\lambda$	Summenformel (Molmasse)	C	H	Co	M bzw. N
1 (Cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat)	183.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CoF}_{12}\text{O}_6\text{P}_5$ (738.2)	Ber. 22.78 Gef. 22.95	4.37 4.67	7.98 7.85	
2 (Isopropylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat)	180.0	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{CoF}_{12}\text{O}_6\text{P}_5$ (780.3)	Ber. 26.17 Gef. 25.90	4.91 5.00	7.55 7.03	
3 ( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat)	182.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{CoF}_{12}\text{O}_6\text{P}_5$ (794.3)	Ber. 27.22 Gef. 27.10	5.08 5.08	7.42 7.14	
5 (Isopropylcyclopentadienyl)tris(trimethylphosphan)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat)	187.3	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{CoF}_{12}\text{P}_5$ (684.3)	Ber. 29.84 Gef. 29.07	5.60 5.45	8.61 8.72	
6 (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)(trifluoracetato)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat	78.8	$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{CoF}_9\text{O}_5\text{P}_3$ (666.3)	Ber. 34.25 Gef. 33.41	5.29 5.24	8.84 9.13	
7 (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat)	186.9	$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{CoF}_{12}\text{O}_3\text{P}_5$ (774.4)	Ber. 31.02 Gef. 30.78	5.73 5.76	7.61 6.92	
8 (Cyclopentadienyl)(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat	97.5	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{CoF}_6\text{O}_6\text{P}_4$ (578.2)	Ber. 27.01 Gef. 27.08	5.06 5.00	10.19 9.43	
9 (Dimethylphosphono)(isopropylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat	92.2	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{CoF}_6\text{O}_6\text{P}_4$ (620.3)	Ber. 30.98 Gef. 31.17	5.69 5.83	9.50 9.24	
10 ( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat	93.0	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{CoF}_6\text{O}_6\text{P}_4$ (634.3)	Ber. 32.19 Gef. 32.02	5.88 5.78	9.29 9.13	
11 (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-hexafluorophosphat	89.7	$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{CoF}_6\text{O}_6\text{P}_4$ (662.3)	Ber. 37.15 Gef. 36.88	6.73 6.53	9.59 9.31	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	$\lambda$	Summenformel (Molmasse)	C	H	Co	M bzw. N
12 (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)(dimethylphosphono)-(trifluoracetato)(trimethylphosphan)cobalt(III)		$C_{18}H_{35}CoF_3O_5P_2$ (506.3)	Ber. 42.70 Gef. 42.32	6.37 6.21	11.64 11.09	
13 (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Natriumhexafluorophosphat (1/1)	92.2	$C_{12}H_{26}CoF_6NaO_6P_4$ (586.1)	Ber. 24.59 Gef. 23.76	4.47 4.31	10.05 9.92	Na 3.92 Na 4.11
14 Bis(dimethylphosphono)(isopropylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Natriumhexafluorophosphat (1/1)	89.0	$C_{15}H_{32}CoF_6NaO_6P_4$ (628.2)	Ber. 28.68 Gef. 28.43	5.13 5.02	9.38 9.11	Na 3.66 Na 3.89
15 ( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)-bis(dimethylphosphono)-(trimethylphosphan)-cobalt(III)-Natriumhexafluorophosphat (1/1)	93.4	$C_{16}H_{34}CoF_6NaO_6P_4$ (642.2)	Ber. 29.92 Gef. 29.54	5.34 5.21	9.18 8.89	Na 3.58 Na 3.75
16 (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Lithiumhexafluorophosphat (1/1)	93.0	$C_{12}H_{26}CoF_6LiO_6P_4$ (570.1)	Ber. 25.28 Gef. 24.77	4.60 4.48	10.34 10.03	Li 1.22 Li 1.34
17 (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Kaliumhexafluorophosphat (1/1)	94.6	$C_{12}H_{26}CoF_6KO_6P_4$ (606.2)	Ber. 23.93 Gef. 24.21	4.35 4.45	9.79 9.70	K 6.49 K 6.11
18 (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Hydrogenhexafluorophosphat (1/1)	87.0	$C_{12}H_{27}CoF_6O_6P_4$ (564.1)	Ber. 25.55 Gef. 25.15	4.82 4.77	10.45 10.16	
19 Bis(dimethylphosphono)(isopropylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Hydrogenhexafluorophosphat (1/1)	90.0	$C_{15}H_{33}CoF_6O_6P_4$ (606.2)	Ber. 29.72 Gef. 29.68	5.49 5.66	9.72 9.38	
20 ( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)-bis(dimethylphosphono)-(trimethylphosphan)-cobalt(III)-Hydrogenhexafluorophosphat (1/1)	87.9	$C_{16}H_{35}CoF_6O_6P_4$ (620.2)	Ber. 30.98 Gef. 30.53	5.69 5.72	9.50 9.07	
21 (Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)cobalt(III)-Ammoniumhexafluorophosphat (1/1)	92.6	$C_{12}H_{30}CoF_6NO_6P_4$ (581.1)	Ber. 24.80 Gef. 24.63	5.20 5.13	10.14 9.98	N 2.41 N 2.33
22 ( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)-bis(dimethylphosphono)-(trimethylphosphan)-cobalt(III)-Ammoniumhexafluorophosphat (1/1)	90.5	$C_{16}H_{38}CoF_6NO_6P_4$ (637.3)	Ber. 30.16 Gef. 29.86	6.01 5.87	9.25 8.79	N 2.20 N 2.13
26 (Cyclopentadienyl)-(dimethylphosphono)bis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat	94.8	$C_{13}H_{29}CoF_6O_3P_4$ (530.2)	Ber. 29.45 Gef. 29.32	5.51 5.62	11.12 11.41	

(1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)cobalt(III)-bis(hexafluorophosphat) (7): 666 mg **6** (1.0 mmol) werden in 5 ml einer gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Methanol gelöst und mit einer äquimolaren Menge  $\text{PMe}_3$  versetzt. Nach kurzem Rühren scheiden sich aus der roten Lösung gelbe Kristalle ab. Ihre Fällung wird (nach weiteren 30 min Rühren) durch Zugabe von 10 ml Wasser vervollständigt. Die Umkristallisation aus Nitromethan/Ether ergibt einen gelben, luftstabilen Feststoff. Ausb. 658 mg (85%) (Tab. 4).

*Darstellung der Komplexe*  $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoL}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{PF}_6$  (**8–11**): Eine Lösung von 1.0 mmol **1–3** oder **7** in 5 ml Nitromethan wird mit 225 mg NaI (1.5 mmol) 1 h gerührt. Nach Filtrieren engt man die gelbe Lösung auf wenige ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe der 10–20fachen Menge Ether aus. Umkristallisation aus Nitromethan/Ether. Ausb. 80–90% (Tab. 4).

(1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)(dimethylphosphono)(trifluoracetato)(trimethylphosphan)cobalt(III) (**12**): 666 mg **6** (1.0 mmol) werden in 5 ml Aceton gelöst und mit 150 mg NaI (1.0 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren zieht man das Solvens ab und extrahiert den Rückstand mit 10–15 ml Ether/THF (10:1). Die Extrakte werden filtriert, das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der ölige Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält braunrote Kristalle. Ausb. 330 mg (65%) (Tab. 4).

*Darstellung der Komplexe*  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\text{M})\text{PF}_6$  (**13–17**): Eine Lösung von 1.0 mmol **1–3** in 10 ml Aceton wird mit einem Überschuß (ca. 10 mmol) Alkalimetalliodid MI im Fall M = Li und Na 2–3 h, im Fall M = K 1 d gerührt. Um das gebildete Methyliodid zu entfernen, wird während des angegebenen Zeitraums die gelbe Reaktionslösung dreimal fast bis zur Trockne eingengt und mit frischem Aceton versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Solvens im Hochvak. abgezogen und der Rückstand mit Nitromethan extrahiert. Die erhaltene Lösung wird nach 2 h filtriert, das Filtrat auf ca. 3–4 ml eingengt und das Konzentrat unter kräftigem Rühren tropfenweise mit Ether versetzt. Dabei fällt aus der gelben Lösung ein farblosler Niederschlag aus. Diesen läßt man nach Zugabe von jeweils 3–5 Tropfen Ether absitzen, und es wird dann durch Zugabe eines weiteren Tropfens Ether geprüft, ob immer noch ein farblosler oder schon ein gelber Feststoff ausfällt. Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird erneut abfiltriert und das Filtrat mit einem Überschuß an Ether versetzt. Es entstehen jetzt gelbe Kristalle, die durch Dekantieren isoliert und im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 55–70% (Tab. 4). – Die Darstellung der Komplexe **13–17** gelingt auch durch Umsetzung von **18–20** mit der äquimolaren Menge MOH in Wasser. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. praktisch quantitativ.

*Darstellung der Komplexe*  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\text{H})\text{PF}_6$  (**18–20**): Eine Lösung von 1.0 mmol **13**, **14** oder **15** in 5 ml Wasser wird unter Rühren tropfenweise mit einer äquimolaren Menge Salzsäure (37% p.a.) versetzt. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der nach 10 min Rühren filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 90–95% (Tab. 4).

*Darstellung der Komplexe*  $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\text{NH}_4)\text{PF}_6$  (**21**, **22**): Eine Lösung von 1.0 mmol **18** oder **20** in 5 ml Wasser wird mit einer äquimolaren Menge einer wäßrigen Ammoniaklösung versetzt und 10 min gerührt. Danach zieht man das Solvens im Hochvak. ab und extrahiert den Rückstand mit 5 ml Nitromethan. Die filtrierte Lösung wird auf ca. 2 ml eingengt und das Produkt durch tropfenweise Zugabe von Ether ausgefällt. Ausb. 60–70% (Tab. 4).

(Cyclopentadienyl)(dimethylphosphono)bis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**26**): Eine gesättigte Lösung von 635 mg **21** (1.0 mmol) in ca. 8–10 ml Wasser wird mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Es kristallisiert langsam ein gelber Feststoff aus, der abfil-

triert, mit wenig Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 202 mg (38%) Tab. 4).

*Darstellung der Komplexe (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R)Co[P(O)(OMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub> (23–25):* Eine Lösung von 1.0 mmol **18**, **19** oder **20** in 5 ml Methanol wird mit der methanolischen Lösung einer äquimolaren Menge [NMe<sub>4</sub>]OH versetzt. Nach 5 min Rühren engt man die Lösung auf ca. 2 ml ein, versetzt mit 40–50 ml Ether und filtriert vom ausgefallenen farblosen Niederschlag ab. Das gelbe Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Ausb. 75–85%. Analytische und massenspektroskopische Daten: Tabellen 5, 6.

Tab. 5. Analytische Daten und Schmelzpunkte der Komplexe 23–25

	-cobalt(III)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Co
<b>23</b>	(Cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)	102	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> CoO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> (418.1)	Ber. 34.47 Gef. 34.37	6.27 6.35	14.09 13.77
<b>24</b>	Bis(dimethylphosphono)(isopropylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)	115	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> CoO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> (460.2)	Ber. 39.14 Gef. 38.20	7.01 6.95	12.80 12.50
<b>25</b>	( <i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)bis(dimethylphosphono)(trimethylphosphan)	123	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> CoO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> (474.2)	Ber. 40.52 Gef. 39.35	7.23 7.06	12.43 12.37

Tab. 6. Massenspektroskopische Daten der Komplexe 23–25 (*m/e*; *I<sub>r</sub>*)

	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
M <sup>+</sup>	418; 2	460; 1	474; 4
M <sup>+</sup> – PMe <sub>3</sub>	342; 100	384; 100	398; 100
M <sup>+</sup> – P(O)(OMe) <sub>2</sub>	309; 26	351; 19	365; 73
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> RCo[P(O)(OMe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	233; 33	275; 23	289; 71
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> RCo(PMe <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	200; 36	242; 31	256; 62
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> RCo <sup>+</sup>	124; 37	166; 27	180; 39

- 1) III. Mitteil.: H. Werner, Tri Ngo Khac, C. Friebel, P. Köhler und D. Reinen, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 322 (1981).
- 2) J. Clemens, H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta **57**, 2000 (1974).
- 3) H. Neukomm und H. Werner, J. Organomet. Chem. **108**, C26 (1976).
- 4) H. Werner und R. Feser, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 301 (1979).
- 5) H. Werner und B. Juthani, J. Organomet. Chem. **209**, 211 (1981); siehe auch B. Juthani, Dissertation, Univ. Würzburg 1980.
- 6) W. Hofmann und H. Werner, Chem. Ber. **115**, 119 (1982), vorstehend.
- 7) H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- 8) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970); Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
- 9) H. Werner und B. Juthani, J. Organomet. Chem. **129**, C39 (1977).
- 10) H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **114**, 2681 (1981).
- 11) R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. **9**, 2030 (1970).
- 12) W. Kläui, persönliche Mitteilung.

[148/81]