

Die Michaelis-Arbusov-Reaktion als Zugang zu neuen Sauerstoff-Tripodliganden des Typs $[C_5R_5M\{P(O)(OCH_3)_2\}_3]^-$. Ligandfeldspektroskopische und koordinationschemische Charakterisierung der Liganden

Wolfgang Kläui^{*,*)}, Heiko Otto, Werner Eberspach und Elke Buchholz

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

Eingegangen am 8. Oktober 1981

Die Synthese der zweifach positiv geladenen Tris(trialkylphosphit)-Komplexe $[C_5H_5Co\{P(OC_2H_5)_3\}_3]^{2+}$ (**2a**) und $[C_5H_5Co\{P(OCH_3)_3\}_3]^{2+}$ (**2b**) wird beschrieben. **2b** und $[C_5(CH_3)_5Rh\{P(OCH_3)_3\}_3]^{2+}$ (**5**) reagieren mit Iodid und Cyanid in einer Sequenz von drei Michaelis-Arbusov-artigen Reaktionen zu den Titelkomplexen $L^- = [C_5R_5M\{P(O)(OCH_3)_2\}_3]^-$, $R = CH_3, H, M = Rh, Co$ (**1b, 8**) unter Abspaltung von 3 mol CH_3I bzw. CH_3CN . Die anionischen Komplexe L^- verhalten sich gegenüber Metall-Ionen M^{n+} in wässriger Lösung wie Sauerstoff-Tripodliganden. Es entstehen 2:1-Komplexe $[ML_2]^{(n-2)+}$, $M^{n+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}$ (**10a–e, i, 11a–e**). Die spektroskopischen Daten sprechen in allen Fällen für eine oktaedrische Koordination des Metall-Ions M^{n+} durch die 6 P=O-Sauerstoffatome der beiden Liganden L^- . Die Cyclopentadienyl-Komplexe $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2H_2O]^+$ reagieren mit L^- rasch zu NiL_2 (**9b, 10b**) bzw. FeL_2 (**9f, 10f**). Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von L^- mit $[(C_5(CH_3)_5RhCl_2)_2]$ und $[(Aromat)RuCl_2)_2]$ zu kationischen zweikernigen Sandwich-Komplexen des Typs $[(Ring)M\{P(O)R_2\}_3M'(Ring)]^+$, $Ring = C_5H_5, C_5(CH_3)_5, M = Co, Rh, R = OCH_3, OC_2H_5, M' = Rh, Ru, Ring' = C_5(CH_3)_5, C_6H_6, p\text{-Cymol}$ (z. B. **12, 13**). $L^- = [C_5H_5Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$ ergibt mit $(PPh_3)_2CuNO_3$ den Kupfer(I)-Komplex $LCuPPh_3$ (**14**). Die Elektronenspektren der 3d-Übergangsmetallkomplexe ML_2 zeigen, daß die ligandfeldspektroskopischen Eigenschaften von $L^- = [C_5R_5M\{P(O)R'_2\}_3]^-$, $R = H, CH_3, M = Co, Rh, R' = OCH_3, OC_2H_5$, praktisch unabhängig von R, M und R' sind. Es sind alles schwache und unerwartet harte Liganden. Sie stehen in der nephelauxetischen Reihe bei DMSO und Wasser. Ihre Ligandfeldstärke entspricht etwa der des Fluorid-Ions.

Synthesis of New Oxygen Tripod Ligands of the Type $[C_5R_5M\{P(O)(OCH_3)_2\}_3]^-$ via the Michaelis-Arbusov Reaction. Their Ligand Field Properties and their Coordination Chemistry

The synthesis of the dicationic tris(trialkylphosphite) complexes $[C_5H_5Co\{P(OC_2H_5)_3\}_3]^{2+}$ (**2a**) and $[C_5H_5Co\{P(OCH_3)_3\}_3]^{2+}$ (**2b**) is described. **2b** and $[C_5(CH_3)_5Rh\{P(OCH_3)_3\}_3]^{2+}$ (**5**) react with iodide or cyanide in a sequence of three Michaelis-Arbusov reactions to give the title complexes $L^- = [C_5R_5M\{P(O)(OCH_3)_2\}_3]^-$, $R = CH_3, H, M = Rh, Co$ (**1b, 8**), and 3 mol CH_3I or CH_3CN . The anionic complexes L^- react as oxygen tripod ligands with metal ions M^{n+} in aqueous solutions to form 2:1 complexes $[ML_2]^{(n-2)+}$, $M^{n+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}$ (**10a–e, i, 11a–e**). In all cases the metal ions M^{n+} can be postulated to be octa-

^{*)} Neue Adresse: Prof. Dr. W. Kläui, Institut für Anorganische Chemie der TH Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen.

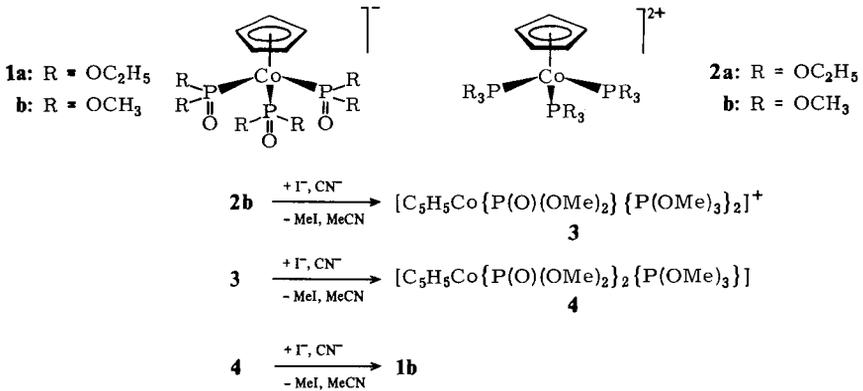
hedrally coordinated by the 6 P=O oxygen atoms of the two ligands L^- . The cyclopentadienyl complexes $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ and $[C_5H_5Fe(CO)_2H_2O]^+$ react readily with L^- to yield NiL_2 (**9b**, **10b**) and FeL_2 (**9f**, **10f**) whereas $[(C_5(CH_3)_5RhCl_2)_2]$ and $[\text{areneRuCl}_2)_2]$ form cationic dinuclear sandwich complexes of the type $[(\text{ring})M\{P(O)R_2\}_3M'(\text{ring}')^+]$, ring = C_5H_5 , $C_5(CH_3)_5$, M = Co, Rh, R = OCH_3 , OC_2H_5 , M' = Rh, Ru, ring' = $C_5(CH_3)_5$, C_6H_6 , *p*-cymene (e.g. **12**, **13**). $(PPh_3)_2CuNO_3$ reacts with $L^- = [C_5H_5Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$ to give the copper(I) complex $LCuPPh_3$ (**14**). The electronic spectra of the 3d transition metal complexes ML_2 indicate that the ligand field properties of $L^- = [C_5R_5M\{P(O)R'_2\}_3]^-$, R = H, CH_3 , M = Co, Rh, R' = OCH_3 , OC_2H_5 , are nearly independent of R, M, and R'. They are all weak and unexpectedly hard ligands. Their position in the nephelauxetic series is near DMSO and water. The ligand field strength is comparable to the one of fluoride.

Kürzlich wurde die Synthese des anionischen Halbsandwichkomplexes **1a** beschrieben¹⁾. Eine auffallende Eigenschaft dieses gegen Hydrolyse und Oxidationsmittel unempfindlichen Komplexes ist sein Vermögen, mit einer Vielzahl von Metall-Ionen stabile 2:1-Komplexe des Typs **9** zu bilden (siehe Lit.¹⁻³⁾ und dort zitierte Literatur). In allen bis jetzt bekannten Fällen fungiert dabei der metallorganische Komplex **1a** als symmetrischer dreizähliger Sauerstoff-Chelatligand. Vom ligandfeldspektroskopischen Standpunkt aus läßt sich **1a** als ein sehr schwacher und unerwartet harter Sauerstoff-Tripodligand charakterisieren⁴⁾. Wieweit sich diese bemerkenswerten spektroskopischen Eigenschaften des Tripodliganden **1a** durch Variation des Cyclopentadienylcobalt-Fragments steuern lassen, mußte bisher offen bleiben. Die zweistufige Synthese von **1a** geht von Bis(cyclopentadienyl)cobalt aus und läßt sich daher z. B. nicht auf die Darstellung eines homologen Rhodium- oder Iridium-Komplexes übertragen. Um die Frage nach dem Einfluß des (Cyclopentadienyl)cobalt-Fragmentes auf die Ligandeneigenschaften von **1a** zu beantworten, wurde daher nach prinzipiell anderen Wegen gesucht, auf denen anionische Phosphonatkomplexe zugänglich sind. Im folgenden wird ein solcher Syntheseweg beschrieben, auf dem ein Tripodligand mit einer (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Gruppierung anstelle einer (Cyclopentadienyl)cobalt-Einheit erhalten werden konnte. Außerdem werden neue Beispiele zur Komplexchemie von Sauerstoff-Tripodliganden vorgestellt, welche die verschiedenartigen koordinationschemischen Möglichkeiten dieses Ligandentyps aufzeigen.

1. Synthese der Verbindungen $[C_5H_5CoL_3](PF_6)_2$, $L = P(OMe)_3$, $P(OEt)_3$ sowie der Tripodliganden **1b** und **8**

Ausgehend von der erstmals von King⁵⁾ beschriebenen Verbindung $C_5H_5Co(CO)_2$ sind durch Ligandenaustausch eine Reihe neutraler und einfach positiv geladener (Cyclopentadienyl)cobalt-Halbsandwichkomplexe zugänglich. Dikationen des Typs $[C_5H_5CoL_3]^{2+}$ sind bisher lediglich für die Liganden $L = CNR$, PMe_3 und CH_3CN bekannt⁶⁻⁸⁾. Wie wir jetzt gefunden haben, lassen sich aus $C_5H_5Co(CO)_2$ unter überraschend milden Bedingungen (s. Exp. Teil) auch die bisher nicht bekannten Phosphitkomplexe $[C_5H_5Co\{P(OEt)_3\}_3]^{2+}$ (**2a**) und $[C_5H_5Co\{P(OMe)_3\}_3]^{2+}$ (**2b**) erhalten und als PF_6^- - oder BPh_4^- -Salze isolieren. Es ist hier nicht notwendig, die zu substituierenden Iodidliganden mit Ag^+ abzufangen, wie dies bei anderen Ligandenverdrängungsreak-

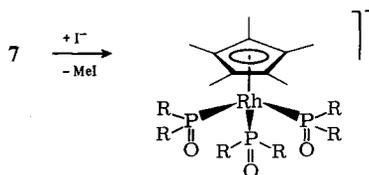
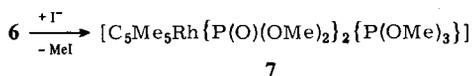
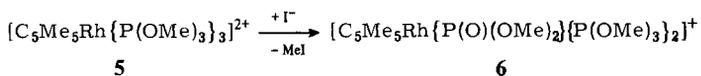
tionen an $C_5H_5Co(CO)I_2$ häufig der Fall ist. Die PF_6^- -Salze **2a** und **b** sind bei Raumtemperatur luftstabile, blaßgelbe Verbindungen, die sich leicht in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Aceton oder Nitromethan lösen. Setzt man den Trimethylphosphitkomplex **2b** mit Natriumiodid in Aceton um, so kann man im 1H -NMR-Spektrum die Bildung von Methyljodid sowie der Produkte **3**, **4** und **1b** verfolgen (s. Tab. 1).



Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz, die Bildung von **3**, verläuft bei $25^\circ C$ innerhalb von Minuten. Das Endprodukt **1b** entsteht in quantitativer Ausbeute bei $50^\circ C$ nach mehreren Stunden. Der Mechanismus der Methyljodid-Bildung wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch plausibel anzunehmen, daß es sich dabei um eine nucleophile Substitutionsreaktion am Methylkohlenstoffatom – im Sinne einer Michaelis-Arbusov-Reaktion – handelt.

Kaliumcyanid reagiert auf analoge Weise mit **2b** zu **1b** unter Eliminierung von Acetonitril. Die Verwendung von Tetrabutylammoniumiodid in Nitromethan statt Natriumiodid in Aceton hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe **3**, **4** und **1b**. Daraus kann man schließen, daß bei diesen Reaktionen dem Alkalimetall-Ion offensichtlich keine besondere Bedeutung zukommt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungen an einem anderen Trimethylphosphitkomplex, die gezeigt haben, daß dort die Methyljodid-Bildung entscheidend von der Gegenwart eines Alkali-Ions abhängt⁹⁾. Es sind aus der Literatur schon mehrere Beispiele einer Umwandlung von koordiniertem Trimethylphosphit in einen Dimethylphosphonat-Liganden bekannt⁹⁻¹²⁾. Die Sequenz **2b** \rightarrow **3** \rightarrow **4** \rightarrow **1b** ist jedoch das erste Beispiel, bei dem die Michaelis-Arbusov-Reaktion im gleichen Molekül dreimal nacheinander abläuft. Unseres Wissens ist bisher auch noch nie die Methylierung von Cyanid durch einen Trimethylphosphitkomplex beschrieben worden.

Kürzlich hat *Maitlis* gezeigt, daß ausgehend von $\{[C_5Me_5RhCl_2]_2\}$ die Verbindung $[C_5Me_5Rh\{P(OMe)_3\}_3](PF_6)_2$ (**5**) zugänglich ist¹³⁾. Da **5** eine dem dikationischen Kobaltkomplex **2b** entsprechende Struktur besitzt, wurde versucht, diesen Rhodiumkomplex auf analoge Weise wie **2b** zu einem Tripodliganden umzusetzen. Tatsächlich reagiert **5** mit Natriumiodid wie erhofft unter Abspaltung von Methyljodid und Bildung des Anions **8**.



8: R = OCH₃

Die bei der Synthese von **8** auftretenden Zwischenprodukte **6** und **7** lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch leicht nachweisen (vgl. Tab. 1). Die Zuordnung der Spektren ist eindeutig, da bei den hier diskutierten Trimethylphosphit- und Dimethylphosphonat-Komplexen generell das Erscheinungsbild „virtueller Kopplung“ beobachtet wird. So treten die OMe-Signale von **1b**, **2b**, **5** und **8** als Quartette, die P(OMe)₃-Signale von **3** und **6** und die P(O)(OMe)₂-Signale von **4** und **7** als Triplette auf. Die Interpretation wird außerdem noch dadurch erleichtert, daß bei allen Verbindungen die OMe-Signale der Phosphit-Liganden bei tieferem und die der Phosphonat-Liganden bei höherem Feld liegen.

Tab. 1. 60-MHz-¹H-NMR-Daten der (Cyclopentadienyl)cobalt- und (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-phosphit-phosphonat-Komplexe. Chemische Verschiebungen δ [ppm] relativ zu internem TMS

	C ₅ Me ₅ ^{a)} (q, 15H)	P(O)(OMe) ₂ ^{b)}	P(OMe) ₃ ^{c)}	C ₅ H ₅ (s, 5H)	Solvens
2b	—	—	4.08, virt. q, 27H	5.96	CD ₃ NO ₂
3	—	3.75, d, 6H	3.98, virt. t, 18H	5.60	CD ₃ NO ₂
4	—	3.60, virt. t, 12H	3.83, d, 9H	5.30	CD ₃ NO ₂
1b	—	3.64, virt. q, 18H	—	5.25	CD ₃ NO ₂
5	2.00	—	4.10, virt. q, 27H	—	CD ₃ NO ₂
6	1.83	3.63, d, 6H	3.90, virt. t, 18H	—	CD ₃ NO ₂
7	1.82	3.61, virt. t, 12H	3.92, d, 9H	—	CD ₃ COCD ₃
8	1.76	3.59, virt. q, 18H	—	—	CD ₃ COCD ₃

a) ⁴J(PRhCCH) ≈ 5 Hz. — b) ³J(POCH) ≈ 11 Hz. — c) ³J(POCH) ≈ 12 Hz.

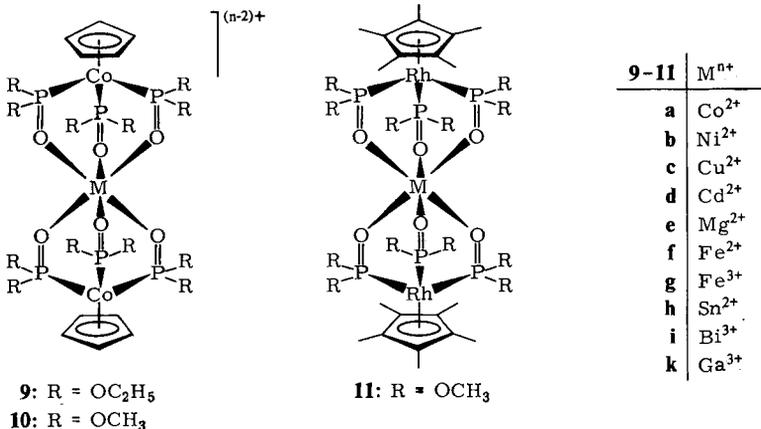
Bei der Darstellung der beiden anionischen Komplexe **1b** und **8** aus **2b** bzw. **5** in Aceton im präparativen Maßstab wurden sie als Natriumsalze durch Zugabe von überschüssigem NaI ausgefällt. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid (**1b**) bzw. Wasser (**8**) wurden sie als Tripodliganden bei den unten beschriebenen ligandfeldspektroskopischen und koordinationschemischen Untersuchungen eingesetzt.

Die Synthese des Tripodliganden **1a** ausgehend vom Triethylphosphit-Komplex **2a** über eine Sequenz von Michaelis-Arbusov-Reaktionen ist überraschend nicht gelungen.

Die Abspaltung von Ethyliodid verläuft sehr viel langsamer und ist von bis jetzt ungeklärten Konkurrenzreaktionen begleitet, so daß die Darstellung von **1a** im präparativen Maßstab auf diese Weise nicht praktikabel erscheint. Da **1a** auf einem anderen Weg¹⁾ sehr bequem zugänglich ist, wurde der Syntheseweg via **2a** nicht weiter untersucht.

2. Ligandfeldspektroskopische Charakterisierung der Tripodliganden **1a, b** und **8**

Kürzlich durchgeführte Untersuchungen^{1,2)} zur Koordinationschemie des Tripodliganden **1a** haben gezeigt, daß dieser Ligand in Wasser oder Wasser/Methanol-Gemischen mit einer großen Anzahl Metall-Ionen M_{aq}^{n+} , $n = 2,3$, zu stabilen 2:1-Komplexen des Typs **9** reagiert. Die hier beschriebenen Tripodliganden **1b** und **8** verhalten sich völlig analog. Mit den eingesetzten Metall-Ionen bilden sie die 2:1-Komplexe **10a–e** bzw. **11a–e**, in denen das zentrale M^{n+} -Ion jeweils oktaedrisch von den 6 Sauerstoffatomen der Liganden koordiniert ist. Die Formulierung der dreikernigen Komplexe **9**, **10** und **11** als „klassische“ oktaedrische MO_6 -Komplexe mit **1a, b** bzw. **8** als dreizählige Liganden mit drei O-Donorzentren wird durch magnetische Messungen und vor allem durch die Elektronenspektren der Verbindungen gerechtfertigt. Die beobachteten magnetischen Momente von **9a, f, g** sowie **10a** stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der entsprechenden Hexaqua-Ionen $[M(OH_2)_6]^{n+}$ überein^{14–16)}. In dieser Hinsicht sind die Komplexe **9** und **10** wahrscheinlich geeignete inerte Modellsubstanzen für das Studium solcher Metall-Ionen M^{n+} , deren Aqua-Ionen nicht bekannt oder z. B. wegen der Tendenz zur Bildung von Oxokomplexen nur schlecht charakterisiert sind.



Die Elektronenspektren von **9**, **10** und **11** lassen sich in erster Näherung als Summe der Spektren des MO_6 -Fragments und des Ligandchromophors $C_5H_5CoP_3$ bzw. $C_5Me_3RhP_3$ beschreiben. Die ligandinternen Übergänge liegen alle im UV-Bereich. Die längstwellige Bande des $C_5H_5CoP_3$ -Chromophors tritt in allen Komplexen der Liganden **1a** und **1b** bei $\lambda \approx 340$ nm auf ($\epsilon \approx 3000$ [l · mol⁻¹ · cm⁻¹] pro $C_5H_5CoP_3$ -Einheit). Sie ragt mit ihrem Ausläufer bis in den kurzwelligen Teil des sicht-

baren Spektrums und verursacht die gelbe Farbe der Liganden **1a**, **b** und ihrer Komplexe **9** und **10**. Der Ligand **8** ist dagegen farblos; die längstwellige Absorption des $C_5Me_5RhP_3$ -Chromophors findet sich bei $\lambda \approx 285$ nm ($\epsilon \approx 25000$ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]). Es ist charakteristisch für diese Banden, daß die Lage des Absorptionsmaximums und die Intensität praktisch unabhängig von M sind. Daneben beobachtet man bei den 2:1-Komplexen mit $M = Co^{2+}$, Ni^{2+} und Cu^{2+} als Zentral-Ion einige zusätzliche relativ in-

Tab. 2. Bandenlagen und Ligandfeldparameter Δ_0 , B [cm^{-1}] von **9a**, **10a**, **11a** und einigen vergleichbaren oktaedrischen Co^{II} -Komplexen¹⁷⁾

Verbindung	ν_1	ν_2	ν_3	ν_2/ν_1	Δ_0	B	β^c
$[Co(PyNO)_6]^{2+}$ a)	9090		18980 19960		10195	766	0.79
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	8100	16000 17480 ^{b)}	19400	1.975	9200	825	0.85
$[Co(DMSO)_6]^{2+}$	7410	14600 15980 ^{b)}	18700	1.971	8480	824	0.85
$KCoF_3$	7150	15200 15420 ^{b)}	19200	2.126	8285	877	0.91
9a	7200	14700 15400 ^{b)}	18500	2.042	8250	820	0.85
10a	7100	14600 15230 ^{b)}	18250	2.056	8130	810	0.84
11a	7200	14700 15400 ^{b)}	18500	2.042	8250	820	0.85

a) PyNO = Pyridin-*N*-oxid. – b) Berechnet aus ν_1 und ν_3 . – c) B (freies Ion) = 970 cm^{-1} .

Tab. 3. Bandenlagen und Ligandfeldparameter Δ_0 , B [cm^{-1}] von **9b**, **10b**, **11b** und einigen vergleichbaren oktaedrischen Ni^{II} -Komplexen¹⁷⁾

Verbindung	ν_1	ν_2	ν_3	Δ_0	B^c	β^d
$[Ni(PyNO)_6]^{2+}$ a)	8400	14125	25 840 (?)	8400	984 (?)	0.95 (?)
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	13 800	25 300	8500	907	0.88
$[Ni(DMSO)_6]^{2+}$	7730	12970	24 040	7730	921	0.89
$KNiF_3$	7250	12 530	23 810	7250	973	0.94
9b	7550	13 000	24 200 ^{b)}	7550	960	0.93
10b	7650	13 100	24 300 ^{b)}	7650	960	0.93
11b	7450	13 000	24 000 ^{b)}	7450	960	0.93

a) PyNO = Pyridin-*N*-oxid. – b) Berechnet, nicht beobachtbar wegen CT-Ausläufer. – c) Berechnet nach $B = (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)/15$. – d) B (freies Ion) = 1030 cm^{-1} .

Tab. 4. Bandenlagen der Komplexe **9c**, **10c**, **11c** und einiger vergleichbarer Cu^{II} -Verbindungen^{18–20)}. Angaben in cm^{-1}

Verbindung	E_g	B_{2g}	A_{1g}	Δ_0
$K_2SrCu(NO_2)_6$		16400	7600	≈ 12600
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	12 600	9400		
Sr_2CuWO_6	12 300	9900	8200	≈ 7400
CuF_2	11 400	8850		
9c	11 200	≈ 8800		
10c	11 300	≈ 8800		
11c	11 400	≈ 9400		

tensitätsschwache Banden, die den d-d-Übergängen der jeweiligen Übergangsmetall-Ionen zugeordnet werden müssen. In den Tabellen 2–4 sind die d-d-Bandenlagen und die daraus berechneten Werte der Oktaederspaltung Δ_0 , der Racah-Parameter B und der nephelauxetische Parameter β zusammen mit den Daten vergleichbarer oktaedrischer Übergangsmetallkomplexe aufgeführt.

Man sieht, daß die Sauerstoff-Tripodliganden **1a**, **b** und **8** in der *Spektrochemischen Reihe*²¹⁾ ... $\text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- \ll \text{DMSO} < \text{PyNO} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{NH}_3 \ll \text{NO}_2^-$... in der Nähe von F^- liegen, d. h. recht schwache Sauerstoffliganden sind.

In der *Nephelauxetischen Reihe*²¹⁾ $\text{F}^- > \text{H}_2\text{O} \approx \text{DMSO} > \text{PyNO} > \text{NH}_3 > \text{oxalat}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{N}_3^-$... sind **1a**, **b** und **8** bei DMSO und H_2O einzuordnen. Das ist der Bereich, der für die Phosphoryl-Gruppierung, z. B. in R_3PO , zu erwarten ist. Dieser Befund ist überraschend. Er bedeutet, daß die hier beschriebenen Tripodliganden sehr harte Liganden sind, daß also die Fragmente $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoP}_3$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhP}_3$ kaum nennenswerte Möglichkeiten zur Delokalisierung der d-Elektronen von M bieten.

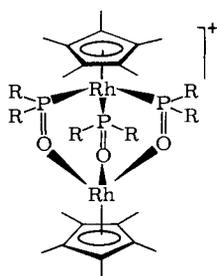
Die d-d-Bandenlagen der Komplexe **9**–**11** sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch gleich. Die identischen ligandfeldspektroskopischen Eigenschaften von **1a** und **b** können damit erklärt werden, daß die Substituenten $\text{R} = \text{OMe}$ und OEt einen sehr ähnlichen elektronischen Effekt ausüben und sich auch in ihrem sterischen Einfluß auf den M–O-Abstand nur unbedeutend unterscheiden. Es ist jedoch sehr bemerkenswert, daß die Anionen **1** und **8** so große Ähnlichkeit in ihren ligandfeldspektroskopischen Eigenschaften zeigen. Häufig beobachtet man nämlich auffällige Unterschiede im Verhalten von Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen²²⁾.

3. Präparative Untersuchungen zur Koordinationschemie der Tripodliganden **1** und **8**

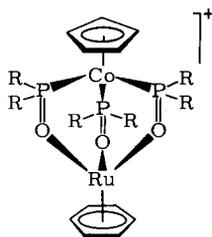
Kürzlich wurde berichtet, daß der Ligand **1a** mit Sn^{2+} den 2:1-Komplex **9h** bildet³⁾, den ersten Sn^{II} -Komplex mit 6 gleichen Sauerstoffliganden. Wir konnten den analogen Sn^{II} -Komplex **10h** bis jetzt noch nicht in reiner Form fassen. Dagegen ist es gelungen, die zu Sn^{II} isoelektronischen Bi^{III} -Komplexe **9i** und **10i** als PF_6^- -Salze zu isolieren. Thermogravimetrische und ^1H -NMR-spektroskopische Messungen haben gezeigt, daß die luftstabilen Salze kein koordiniertes Wasser enthalten. Thermische Zersetzung tritt erst oberhalb etwa 200–250°C ein. Aus den ^1H -NMR-Spektren folgt, daß – zumindest auf der NMR-Zeitskala – alle P=O-Sauerstoffatome gleichstark an das Bismut(III)-Ion koordiniert sind. Es gibt abgesehen von den Halogenokomplexen nur sehr wenige Bi^{III} -Komplexe mit 6 gleichen Liganden. Dies sind hauptsächlich Verbindungen mit BiS_6^- - und BiSe_6^- -Koordinationspolyedern²³⁾. Regulär oktaedrisch koordinierte Bi^{III} -Ionen hat man kürzlich im Thioharnstoffkomplex $[\text{Bi}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_6]^{3+}$ gefunden²⁴⁾. **9i** und **10i** sind zwei seltene Beispiele für sechsfach sauerstoffkoordinierte Bismut(III)-Komplexe. Die IR-aktive P=O-Streckschwingung, die in den meisten Verbindungen eine empfindliche Sonde bezüglich der Geometrie des Zentral-Ions M^{n+} darstellt²⁵⁾, fällt bei den Bi^{III} -Komplexen **9i** und **10i** (wie z. B. auch bei **9k**¹⁾) in den Bereich der P–O–C-Streckschwingungen und ist daher nicht eindeutig zuzuordnen. Wegen der großen Ähnlichkeit der IR-Spektren von **9i** und **10i** mit denen analoger Komplexe mit

dreiwertigen Zentral-Ionen M ist jedoch anzunehmen, daß sich die Liganden **1a** und **b** auch gegenüber Bi^{III} als symmetrische dreizählige Liganden verhalten.

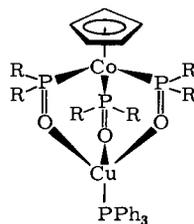
Die Koordinationschemie der Tripodliganden zeichnet sich durch ein gleichförmiges Verhalten gegenüber allen untersuchten zwei- und dreiwertigen Metall-Ionen aus. Es wurden bei der Reaktion mit M^{n+} ($n = 2, 3$) in wäßriger Lösung bis jetzt ausschließlich Komplexe des Typs **9**, **10** und **11** isoliert. In keinem Fall gelang es, 1:1-Komplexe zu isolieren, obwohl diese intermediär entstehen und bei der Messung der Komplexbildungskonstanten auch beobachtet wurden²⁶). Läßt man die Tripodliganden **1a** oder **b** statt mit Aqua-Ionen mit den metallorganischen Komplexen $[C_5H_5Fe(CO)_2H_2O]^+$ oder $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ in Aceton oder Nitromethan reagieren, so beobachtet man sofort die Bildung der 2:1-Komplexe **9f, b** bzw. **10f, b**. Die Umsetzung bleibt auch hier nicht bei den wahrscheinlich zunächst gebildeten 1:1-Verbindungen $[(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3 - Fe(C_5H_5)]$ bzw. $[(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3Ni(C_5H_5)]$ stehen. Komplexe dieser Art sind jedoch in bestimmten Fällen isolierbar, wie wir jetzt gefunden haben. Die Tripodliganden **1a, b** und **8** reagieren mit dem zweikernigen Rhodiumkomplex $[(C_5Me_5RhCl_2)_2]$ unter Spaltung des dimeren Moleküls und Substitution aller Chloridliganden. Die Rhodium-Ring-Bindung bleibt unter den Reaktionsbedingungen intakt; es entstehen kationische Komplexe des Typs $[(Tripod)Rh(C_5Me_5)]^+$ (s. z. B. **12**), die als PF_6^- -Salze isoliert werden können. Interessanterweise tritt auch bei der Umsetzung der Tripodliganden mit Ruthenium(II)-Komplexen der Art $[(Aromat)RuCl_2]_2$ in Wasser keine Ringligandenverdrängung ein. Es bilden sich Sandwichkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(C_5R_5)M\{P(O)R'_2\}_3Ru(Aromat)]^+$, $R = H, Me$; $M = Co, Rh$; $R' = OMe, OEt$; Aromat = Benzol, *p*-Cymol (siehe z. B. **13**), die mit NH_4PF_6 in quantitativer Ausbeute gefällt werden können.



12: $R = OCH_3$



13: $R = OCH_3$



14: $R = OC_2H_5$

Die Tripodliganden bilden auch mit einwertigen Metall-Ionen sehr stabile Komplexe. Z. B. haben sich die als Na-Salze von **1a, b** bzw. **8** bezeichneten Verbindungen als unerwartet stabile 1:1-Komplexe erwiesen. Die Stabilitätskonstante von $Na^+[1a]^-$ ist höher als die aller bis jetzt bekannten Kronenether- Na^+ -Komplexe²⁶). Anionische 2:1-Komplexe des Typs $[M\{Tripod\}_2]^-$ konnten wir unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachten. Ausgehend von **1a** und $(PPh_3)_2CuNO_3$ haben wir jetzt **14**, eine neue stabile Cu^I -Verbindung, fassen können. Das Cu^I -Ion ist in **14** tetraedrisch koordiniert – wie in vielen anderen Cu^I -Komplexen auch²⁷). Unseres Wissens ist **14** aber das erste Beispiel für die Ligandatombkombination $Cu(P)(O)(O)(O)$.

Schlußbemerkung

Die Synthese der Tripodliganden **1b** und **8** ist das erste Beispiel für eine Sequenz von drei Michaelis-Arbusov-Reaktionen am gleichen Molekül. Sie eröffnet möglicherweise den Weg zu einer ganzen Reihe von mehrzähligen Sauerstoffliganden. Die hier vorgestellten dreizähligen Sauerstoffliganden bilden stabile und inerte Komplexe mit den verschiedenartigsten Metall-Ionen und Metall-Ligand-Fragmenten. Dabei scheint es von untergeordneter Bedeutung zu sein, ob die Reaktionspartner harte oder weiche Lewis-Säuren darstellen. Da **1a, b** und **8** die einzigen monoanionischen Sauerstoff-Tripodliganden sind, die man bis heute kennt, läßt sich die Stabilität der Komplexe nicht anhand von vergleichbaren Verbindungen diskutieren. Die ersten Messungen der Thermodynamik der Komplexbildung von **1a** haben gezeigt, daß die Stabilitätskonstanten nicht der *Irving-Williams-Reihe* folgen²⁶). Eingehendere Untersuchungen sollen zu einem besseren Verständnis der vielseitigen koordinationschemischen Möglichkeiten dieses neuen Ligandentyps führen.

Unser Dank richtet sich an Fräulein *A. Günther* und Frau *I. Peuser* für geschickte experimentelle Mitarbeit sowie an Frau *E. Ullrich*, Frau *M. Rothenburger* und Fräulein *R. Schedl* für die Durchführung von Elementaranalysen. Die Firmen *Bayer*, *Degussa* und *Heraeus* haben diese Arbeit durch wertvolle Chemikalienspenden gefördert. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die finanzielle Unterstützung zu tiefem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen **1a**, Na-Salz¹⁾, **5**¹³⁾, **9a**, **10a**²⁸⁾, **9b**, **9c**, **9d**²⁾, $[(C_6H_6RuCl_2)_2]$, $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ ²⁹⁾ und $(PPh_3)_2CuNO_3$ ³⁰⁾ erfolgte nach Literaturangaben. – 60-MHz-¹H-NMR-Spektren: Varian T 60-Gerät. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 283. – UV/VIS/NIR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 340. – Thermogravimetrie: DuPont Thermoanalyzer Mod. 951/990. – Leitfähigkeitsmessungen: Schott Konduktometer CG 851 mit Leitfähigkeitsmeßzelle LF 1050 (Zellkonstante 0.5 cm^{-1}).

(Cyclopentadienyl)tris(trimethylphosphit)cobalt(2+)-hexafluorophosphat (**2b**, PF₆-Salz): 347 mg (0.85 mmol) C₅H₅Co(CO)I₂ werden unter Stickstoff in einer Lösung von 1.39 g (8.5 mmol) NH₄PF₆ in 10 ml absol. Methanol suspendiert. Beim Zutropfen von 650 mg (5.1 mmol) Trimethylphosphit entsteht sofort ein grünlich-gelber Niederschlag. Nach einigen min wird die Fällung abfiltriert, mehrmals mit absol. Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Der Niederschlag wird in 20 ml absol. Chloroform über Nacht gerührt, das unlösliche Produkt abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 500 mg feine blaßgelbe Kristalle (0.64 mmol, 75%). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.17 (virt. q, ³J(POCH) ≈ 12 Hz; 27H, OCH₃), 6.20 (s; 5H, C₅H₅).

(Cyclopentadienyl)tris(triethylphosphit)cobalt(2+)-hexafluorophosphat (**2a**, PF₆-Salz) wird analog zur Vorschrift für **2b** dargestellt. Wegen der besseren Löslichkeit in Methanol muß **2a** aus wäßrigem Methanol mit einem größeren Überschuß von NH₄PF₆ ausgefällt werden. Ausb. ca. 40%. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.47 (t, ³J(HCC) = 7 Hz; 27H, CH₃), 4.53 (mc, q bei ³¹P-Entkopplung; 18H, OCH₂), 6.07 (s; 5H, C₅H₅).

Mit Tetraphenylborat als Gegen-Ion lassen sich der Trimethylphosphit- und der Triethylphosphit-Komplex in quantitativer Ausbeute isolieren.

Natrium-(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobaltat(1-) (**1b**, Na-Salz): 500 mg (0.64 mmol) **2b**, PF_6^- -Salz, werden in wenig Aceton gelöst. Nach Zugabe von Natriumiodid bis zur Sättigung läßt man die Lösung über Nacht stehen. Das Natriumsalz von **1b** kristallisiert in derben gelben Kristallen aus. Zur Abtrennung des überschüssigen Natriumiodids wird das Produkt aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 94 mg (0.20 mmol, 31%). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 3.65$ (virt. q, $^3J(POCH) \approx 12$ Hz; 18H, OCH_3), 5.22 (s; 5H, C_5H_5). – IR (KBr): 1171 cm^{-1} ($P=O$).

$C_{11}H_{23}CoNaO_9P_3$ (474.1) Ber. C 27.86 H 4.89 Co 12.43 Na 4.85 P 19.60
Gef. C 28.06 H 4.83 Co 12.61 Na 4.97 P 19.32

Natrium-tris(dimethylphosphito-P)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodat(1-) (**8**, Na-Salz): In 5 ml Aceton suspendiert man 704 mg (0.78 mmol) **5** und 1055 mg (7.04 mmol) Natriumiodid. Nach wenigen min Rühren entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der nach 2 h ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 2 Tagen zentrifugiert man ab, wäscht zweimal mit wenig Aceton, trocknet den Niederschlag i. Hochvak., löst ihn in Wasser und filtriert die leicht trübe Lösung. Beim Einengen i. Vak. fallen farblose feine Kristalle aus. Ausb. nach Trocknen i. Hochvak. 353 mg (0.60 mmol, 77%). – 1H -NMR (D_2O): $\delta = 1.81$ (q, $^4J(PRhCCH) = 4.1$ Hz; 15H, C_5Me_5), 3.60 (virt. q, $^3J(POCH) = 11.0$ Hz; 18H, OCH_3). – IR (KBr): 1168 cm^{-1} ($P=O$).

Bis[(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']metall(II) (**10a-e**) und *Bis[tris(dimethylphosphito-P)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-O,O',O'']metall(II)* (**11a-e**): Man gibt jeweils im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 zu einer wäßrigen Lösung des Liganden **1b** bzw. **8** das M^{2+} -Salz (als Chlorid, Sulfat oder Nitrat). Der sofort entstehende Niederschlag wird abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man das feine Pulver i. Hochvak. und kristallisiert aus Methylenchlorid oder CCl_4 um. Ausb. 80–95%. Die Komplexe **10a-e** sind wie die Verbindungen **9²** einheitlich gelb. **11a** ist schwach rosa, **11b** blaßgrün, **11c** hellblau. **11d** und **e** sind farblos. – 1H -NMR (CCl_4): **10d,e** $\delta = 3.58$ (virt. q, $^3J(POCH) = 10.5$ Hz; 36H, OCH_3), 4.97 (s; 10H, C_5H_5). **11d** $\delta = 1.77$ (q, $^4J(PRhCCH) = 3.5$ Hz; 30H, C_5Me_5), 3.60 (virt. q, $^3J(POCH) = 11.0$ Hz; 36H, OCH_3). **11e** $\delta = 1.77$ (qd, $^4J(PRhCCH) = 3.5$, $^3J(RhCCH) = 0.4$ Hz; 30H, C_5Me_5), 3.53 (virt. q, $^3J(POCH) = 11.0$ Hz; 36H, OCH_3). – IR (KBr, $P=O$ -Streckschwingung): **10a** 1127, **10b** 1127, **10c** 1142 + 1104, **10d** 1127, **10e** 1143, **11a** 1131, **11b** 1131, **11c** 1145 + 1111, **11d** 1130, **11e** 1148 cm^{-1} .

Bis[(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']bismut(1+)-hexafluorophosphat (**10i**, PF_6^- -Salz): Zu einer Lösung von 300 mg (0.63 mmol) **1b**, Na-Salz, in Wasser gibt man eine wäßrige Suspension von 139 mg (0.29 mmol) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$. Unter Rühren fügt man eine konzentrierte NH_4PF_6 -Lösung zu, bis keine flockige, hellgelbe Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser mehrfach gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus dem Rückstand wird **10i** mit Methylenchlorid extrahiert und durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Der zunächst ölige Niederschlag kristallisiert nach kurzer Zeit an der Glaswand. Nach Trocknen i. Vak. 257 mg (0.21 mmol, 72%) hellgelbes Pulver. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 3.75$ (virt. q, $^3J(POCH) = 11.3$ Hz; 36H, OCH_3), 5.25 (s; 10H, C_5H_5). – Molare Leitfähigkeit $\Lambda = 77\text{ [cm}^2\text{ } \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{]}$ einer $1.0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ Lösung in Nitromethan bei $25^\circ C$.

$C_{22}H_{46}BiCo_2F_6O_{18}P_7$ (1238.3) Ber. C 21.34 H 3.74 Gef. C 21.01 H 3.70

Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']bismut(1+)-hexafluorophosphat (**9i**, PF_6^- -Salz): Aus 300 mg (0.54 mmol) **1a**, Na-Salz, und 130 mg (0.27 mmol) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ wie vorstehend. Ausb. 271 mg (0.19 mmol, 71%) hellgelbes Pulver. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 1.27$ (t, $^3J(HCCH) = 7$ Hz; 36H, CH_3), 4.14 (mc, q bei ^{31}P -Entkopplung; 24H, OCH_2), 5.23

(s; 10H, C₅H₅). – Molare Leitfähigkeit $\Lambda = 78 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ einer $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung in Nitromethan bei 25°C.

C₃₄H₇₀BiCo₂F₆O₁₈P₇ (1424.6) Ber. C 28.67 H 4.95 Gef. C 28.98 H 5.08

[(Tris(dimethylphosphito-P)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-O,O',O'][(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(1+)-hexafluorophosphat (12, PF₆-Salz): Wäßrige Lösungen von 130 mg (0.22 mmol) **8**, Na-Salz, und 50 mg (0.081 mmol) [C₅Me₅RhCl₂]₂] werden zusammengegeben und nach Filtrieren mit überschüssigem NH₄PF₆ versetzt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abzentrifugiert und aus Chloroform/Pentan umkristallisiert. Ausb. 80 mg (0.084 mmol, 52%). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 1.72$ (s; 15H, C₅Me₅RhO₃), 1.77 (q, ⁴J(PRhCCH) = 3.5 Hz; 15H, C₅Me₅RhP₃), 3.70 (virt. q, ³J(POCH) = 11 Hz; 18H, OCH₃).

[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(1+)-hexafluorophosphat: Aus 185 mg (0.33 mmol) **1a**, Na-Salz, und 100 mg (0.16 mmol) [C₅Me₅RhCl₂]₂] entsprechend der Vorschrift für **12**, PF₆-Salz. Ausb. 115 mg (0.125 mmol, 39%). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (t, ³J(HCCH) = 7 Hz; 18H, OCH₂CH₃), 1.54 (s; 15H, C₅Me₅), 4.07 (mc, q bei ³¹P-Entkopplung; 12H, OCH₂), 4.93 (s; 5H, C₅H₅).

C₂₇H₅₀CoF₆O₉P₄Rh (918.4) Ber. C 35.31 H 5.49 Co 6.42 F 12.41
Gef. C 35.39 H 5.46 Co 6.34 F 12.22

(Benzol)[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O']ruthenium(1+)-hexafluorophosphat (13, PF₆-Salz): Zu einer klaren wäßrigen Lösung von 284 mg (0.60 mmol) **1b**, Na-Salz, gibt man 150 mg (0.30 mmol) [C₆H₆RuCl₂]₂. Unter Rühren und leichtem Erwärmen fügt man Wasser hinzu, bis sich alles gelöst hat. Die gelbe Lösung (ca. 40 ml) wird mit NH₄PF₆ versetzt, wobei sich ein voluminöser gelber Niederschlag bildet. Man filtriert, wäscht den Rückstand mehrfach mit wenig Wasser und trocknet i. Hochvak. Nach Rekrystallisation aus CH₂Cl₂/Ether 320 mg orangegelbes Pulver (0.41 mmol, 69%). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.75$ (virt. q, ³J(POCH) = 11 Hz; 18H, OCH₃), 4.95 (s; 5H, C₅H₅), 5.67 (s; 6H, C₆H₆). – Molare Leitfähigkeit $\Lambda = 86 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ einer $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung in Nitromethan bei 25°C.

C₁₇H₂₉CoF₆O₉P₄Ru (775.3) Ber. C 26.34 H 3.77 Gef. C 26.43 H 3.68

[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(p-cymol)ruthenium(1+)-hexafluorophosphat: Eine gesättigte Lösung von 100 mg (0.16 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂] in Wasser wird mit einem Überschuß von NH₄PF₆ versetzt. Man gibt portionsweise **1a**, Na-Salz, dazu, bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 290 mg (0.32 mmol, 97%) gelbes, wasserunlösliches Pulver. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (t, ³J(HCCH) = 7 Hz; 18H, OCH₂CH₃), 1.34 (d, ³J(HCCH) = 7 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 2.14 (s; 3H, C₆H₄CH₃), 2.79 (sept, ³J(HCCH) = 7 Hz; 1H, CH(CH₃)₂), 4.11 (mc, q bei ³¹P-Entkopplung; 12H, OCH₂), 4.88 (s; 5H, C₅H₅), 5.36 (mc; 4H, C₆H₄). – Molare Leitfähigkeit $\Lambda = 81 \text{ [cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ einer $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung in Nitromethan bei 25°C.

C₂₇H₄₉CoF₆O₉P₄Ru (915.6) Ber. C 35.42 H 5.39 Gef. C 35.43 H 5.49

[(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'][(triphenylphosphan)kupfer(I) (14): 560 mg (1.00 mmol) **1a**, Na-Salz, und 650 mg (1.00 mmol) (PPh₃)₂CuNO₃ werden in 7 ml wasserfreiem Methylchlorid 1.5 h gerührt. Der entstehende farblose Niederschlag (vermutlich NaNO₃) wird abzentrifugiert und die klare gelbe Lösung im leichten Stickstoffstrom eingeengt. Nach Zugabe von Hexan fällt die Hauptmenge des freigesetzten Triphenylphosphans aus. Die überstehende Lösung wird eingeengt und das Produkt durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Pentan bei -25°C vom restlichen Triphenylphosphan abgetrennt. Nach Trocknen i. Vak. 125 mg gelbe Kristalle (0.145 mmol, 14.5%). Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Me-

thylenchlorid, aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln; sie zersetzt sich in Tetrachlormethan. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 1.22$ (t, $^3J(HCCH) = 7$ Hz; 18H, CH_3), 4.14 (mc, q bei ^{31}P -Entkopplung; 12H, OCH_2), 5.04 (s; 5H, C_5H_5), 7.2–7.9 (m; 15H, Aromaten-H).

$C_{35}H_{50}CoCuO_9P_4$ (861.2) Ber. Co 6.84 Cu 7.38 Gef. Co 6.52 Cu 7.54

- 1) *W. Kläui*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1403 (1979).
- 2) *W. Kläui* und *K. Dehnicke*, *Chem. Ber.* **111**, 451 (1978).
- 3) *W. Kläui*, *J. Organomet. Chem.* **184**, 49 (1980).
- 4) *W. Kläui*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 700; *P. Gütlich*, *B. R. McGarvey* und *W. Kläui*, *Inorg. Chem.* **19**, 3704 (1980).
- 5) *R. B. King*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **19**, 1160 (1964).
- 6) *E. W. Powell* und *M. J. Mays*, *J. Organomet. Chem.* **66**, 137 (1974).
- 7) *H. Werner* und *W. Hofmann*, *Chem. Ber.* **110**, 3481 (1977).
- 8) *U. Koelle*, *J. Organomet. Chem.* **184**, 379 (1980).
- 9) *H. Werner* und *R. Feser*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458**, 301 (1979).
- 10) *R. J. Haines*, *A. L. du Preez* und *I. L. Marais*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 405 (1971).
- 11) *P. J. Toscano* und *L. G. Marzilli*, *Inorg. Chem.* **18**, 421 (1979), und dort zitierte Literatur.
- 12) *W. Malisch* und *R. Janta*, *Angew. Chem.* **90**, 221 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 211 (1978).
- 13) *S. J. Thompson*, *C. White* und *P. M. Maitlis*, *J. Organomet. Chem.* **136**, 87 (1977).
- 14) *V. Harder*, *E. Dubler* und *H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **71**, 427 (1974).
- 15) *N. El Murr*, *A. Chaloyard* und *W. Kläui*, *Inorg. Chem.* **18**, 2629 (1979).
- 16) Die Liganden **1a** und **b** enthalten ein Co^{III-d^6} -low-spin-Zentral-Ion und sind daher diamagnetisch. Dies ist auch auf Grund experimenteller Daten von vergleichbaren Komplexen wie z. B. $[(C_5H_5)_3Co(CN)_3]^-$ zu erwarten.
- 17) *A. B. P. Lever*, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1968.
- 18) *J. Grefer* und *D. Reinen*, *Z. Naturforsch.*, Teil A **28**, 464 (1973).
- 19) *C. K. Jørgensen*, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962.
- 20) *O. Schmitz-DuMont* und *D. Grimm*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 280 (1967).
- 21) *C. K. Jørgensen*, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- 22) *R. B. King*, *Coord. Chem. Rev.* **20**, 155 (1976).
- 23) *S. L. Lawton*, *C. J. Fuhrmeister*, *R. G. Haas*, *C. S. Jarman jr.* und *F. G. Lohmeyer*, *Inorg. Chem.* **13**, 135 (1974).
- 24) *L. P. Battaglia*, *A. Bonamartini Corradi*, *G. Pelizzi* und *M. E. Vidoni Tani*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1141.
- 25) Siehe z. B. die Verdopplung der $\nu P=O$ -Bande in den Cu^{II} -Komplexen **9c**, **10c** und **11c** gegenüber den anderen Verbindungen **9**, **10** und **11** (Lit.²⁾ und Exp. Teil dieser Arbeit).
- 26) *G. Anderegg* und *W. Kläui*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 949 (1981).
- 27) *F. H. Jardine* in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Bd. 17, S. 115, Academic Press, New York 1975.
- 28) *W. Kläui*, *H. Neukomm*, *H. Werner* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **110**, 2283 (1977).
- 29) *M. A. Bennett* und *A. K. Smith*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
- 30) *H. J. Gysling* in *Inorganic Syntheses*, Bd. XIX, S. 93, John Wiley, New York 1979.

[357/81]