

Methylcobaltverbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden, IV¹⁾**Monoolefinkomplexe**

Hans-Friedrich Klein^{*a)}, *Joachim Groß*, *Reinhard Hammer*
und *Ulrich Schubert*^{b)}

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 2. August 1982

Tris(trimethylphosphan)cobalt(I)halogenide bilden in Olefin-gesättigten Ethern bei tiefen Temperaturen dissoziationslabile Monoolefinkomplexe. Durch Reaktion mit Methyl- oder Phenyllithium entstehen stabilere Verbindungen der Zusammensetzung $\text{CoR}(\text{C}=\text{C})\text{L}_3$ (1–4) ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{C}=\text{C} = \text{C}_2\text{H}_4$, C_3H_6 , $\text{cyclo-C}_5\text{H}_8$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}=\text{C} = \text{C}_2\text{H}_4$; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$). In Lösung nehmen die fluktuierenden Moleküle im Grundzustand Strukturen an, die den σ -gebundenen Rest und das Olefin in benachbarten Positionen enthalten (trigonal-bipyramidal: CH_3 axial und C_2H_4 äquatorial oder C_6H_5 und C_2H_4 äquatorial). Diese letzte Anordnung wird durch die Strukturanalyse des (Ethen)phenyltris(trimethylphosphan)cobalts (**4**) für den kristallinen Zustand bestätigt. In der äquatorialen Koordinationsebene, die eine CoP-Bindung enthält, liegen außerdem nicht nur beide Ethen-C-Atome, sondern auch alle Atome der Phenylgruppe. Die Verbindung zerfällt thermisch in Biphenyl und (Ethen)tris(trimethylphosphan)cobalt(0). Keinerlei Produkte einer Olefin-Einschiebungsreaktion konnten gefunden werden.

Methylcobalt Compounds with Non-chelating Ligands, IV¹⁾**Monoolefin Complexes**

Tris(trimethylphosphane)cobalt(I) halides in ether solvents saturated with olefin at low temperatures form monoolefin complexes which are prone to dissociation. Upon reaction with methyl- or phenyllithium more stable compounds are formed of the composition $\text{CoR}(\text{C}=\text{C})\text{L}_3$ (1–4) ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{C}=\text{C} = \text{C}_2\text{H}_4$, C_3H_6 , $\text{cyclo-C}_5\text{H}_8$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}=\text{C} = \text{C}_2\text{H}_4$; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$). In solution the fluctuational molecules adopt a ground state structure containing a σ -bonded group and an olefin ligand in adjacent positions (trigonal-bipyramidal: CH_3 axial and C_2H_4 equatorial or C_6H_5 and C_2H_4 equatorial). The latter arrangement is confirmed for the crystalline state by an X-ray structure determination of (ethene)phenyltris(trimethylphosphane)cobalt (**4**). An equatorial plane of coordination along a Co–P bond not only contains both ethene-C atoms but also all the atoms of the phenyl group. The compound is thermally decomposed to give biphenyl and (ethene)tris(trimethylphosphane)cobalt(0). No products of an olefin insertion reaction are observed.

Gegenüber einer umfangreichen Chemie von Dien- und Dienylcobaltverbindungen sind Informationen über Monoolefinliganden an Cobalt-Komplexzentren spärlich²⁾.

a) Neue Anschrift: Anorganische Chemie I, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

b) Neue Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

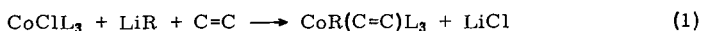
Stabile Koordination wird in niedrigen formalen Oxidationszahlen des Cobalts erwartet und beispielhaft durch die Existenz von Komplexsalzen mit dem Anion $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4^-$ ³⁾ bestätigt.

Uns hat die Frage interessiert, wie weit die Elektronendichte am Metallzentrum von sterisch wenig belasteten (Trimethylphosphan)cobalt-Komplexen erhöht werden muß, damit einfache Olefine wie Ethen, Propen oder Cyclopenten koordiniert werden.

Darstellung

Noch auf der Stufe der Cobalt(I)-halogenide CoXL_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$)⁴⁾ ist die Koordination von Ethen in Etherlösungen nur bei tiefen Temperaturen nachweisbar⁵⁾. Aber schon nach Ersetzen von Halogenid durch einen Acetonitrilliganden läßt sich ein kationischer Komplex $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{CN})\text{L}_3]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$) isolieren und strukturell charakterisieren⁶⁾. Stabilisierend wirkt auch das Einführen C-gebundener Reste.

Aus Chlorotris(trimethylphosphan)cobalt in Olefin-gesättigter Etherlösung werden mit Methyl- oder Phenyllithium bei -70°C in glatter Reaktion Alkyl- oder Phenylcobaltverbindungen mit Olefinliganden gebildet.



| | | | |
|--------------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|
| $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ | | R | C=C |
| | | 1 CH ₃ | C ₂ H ₄ |
| | | 2 CH ₃ | C ₃ H ₆ |
| | | 3 CH ₃ | C ₅ H ₈ |
| | | 4 C ₆ H ₅ | C ₂ H ₄ |

Geringere Ausbeuten werden bei Verwendung entsprechender Grignardverbindungen RMgBr oder RMgI erzielt.

Aus stark eingeeengten Lösungen in Pentan kristallisieren die Verbindungen **1–4** bei -50 bis -100°C nur unvollständig, und schon bei gelindem Erwärmen lösen sie sich im anhaftenden Solvens. In Lösung und in kristalliner Form sind sie luftempfindlich bis zum spontanen Entzünden; Feuchtigkeit und auch schwache Protonensäuren wie Alkohole zersetzen sie augenblicklich.

Mit Ausnahme von **4** sind alle Substanzen unter Argon oder Stickstoff bei Raumtemperatur lange Zeit haltbar, vorausgesetzt man sorgt für die Anwesenheit des gebundenen Olefins auch im Gasraum (ca. 1 Vol.-%). Eine leichte Abspaltung des Olefins ist auch der Grund für die langsame Zersetzung im Vakuum.

Spektroskopische Daten

In den dynamischen NMR-Spektren der Methylcobaltverbindung **1** weist ein Vergleich der winkelabhängigen Kopplungsparameter mit denen bekannter Methylcobaltkomplexe (Tab. 1) auf einen trigonal-bipyramidalen Aufbau mit axialer CoCH_3 -Gruppe im Grundzustand. Pseudodublett und -triplett der axialen bzw. äquatorialen Trimethylphosphanprotonen überlagern die CH_2 -Resonanzen des Ethenliganden, dem also eine äquatoriale Position zufiele. In Übereinstimmung damit zeigt das ³¹P-NMR-Spek-

trum, allerdings erst bei -90°C , zwei unterschiedliche Signale komplex gebundener Trimethylphosphanliganden mit den gerade erkennbaren Multiplizitäten eines A_2B -Spinsystems.

Demgegenüber weisen **2** und **3** im ^{31}P -NMR nur ein etwas verbreitertes Singulett auf (**2**: $\delta\text{P} = -4.86$ ppm; **3**: $\delta\text{P} = -4.94$ ppm). Wir führen dies auf den größeren Raumbedarf der Propen- bzw. Cyclopentenliganden zurück, der die trigonal-bipyramidale Anordnung stärker verzerrt und die Pseudorotation und die an sie gekoppelte Drehbewegung des Olefins⁷⁾ gegenüber **1** beschleunigt. Diese Bewegungsvorgänge sind mit dynamischem NMR schwer zu verfolgen, da auch in den Spektren von **2** und **3** die Olefin-Resonanzen von PCH_3 -Multipletts verdeckt sind.

Anders als bei den Methylcobaltverbindungen (Tab. 1) zeigt die Phenylcobaltverbindung **4** im ^{31}P -NMR das Signal des singulären Trimethylphosphans bei höherem Feld als das der übrigen. Damit nimmt **4** im Grundzustand auch in Lösung die Struktur an, die die Moleküle im Kristall besitzen: Ethen und Phenylgruppe in äquatorialen Positionen.

Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten der Cobaltkomplexe **1** und **4** ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$; $[\text{D}_8]$ Toluol, -70°C) im Vergleich mit bekannten Methylcobaltverbindungen. ^1H : Chemische Verschiebungen gegen $\text{C}_7\text{D}_7\text{H}$, umgerechnet auf TMS als inneren Standard (60 MHz); ^{31}P : H_3PO_4 als externer Standard (36.4 MHz)

| ^1H -NMR | $\text{CoCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_3$ 1 | CoCH_3L_4 Lit. ¹⁶⁾ | $\text{CoCH}_3(\text{CO})\text{L}_3$ Lit. ¹⁶⁾ | CoC_6H_5 - $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_3$ 4 |
|--|---|--|---|---|
| δCoCH_3 [ppm] | -1.00 dt | -0.61 q | -0.46 q | - |
| $^3J(\text{P}_{\text{ax}}\text{H})$ [Hz] | 1.7 | <0.3 | - | - |
| $^3J(\text{P}_{\text{eq}}\text{H})$ [Hz] | 12.4 | 13.2 | 14.0 | - |
| ^{31}P -NMR (^1H -entkoppelt) | | | | |
| $\delta\text{P}_{\text{ax}}$ [ppm] | 9.88 m(br) | 24.00 q | - | 17.15 d |
| $\delta\text{P}_{\text{eq}}$ [ppm] | -32.00 m(br) | -5.40 d | 3.20 s | -3.56 t |
| $^2J(\text{PP})$ [Hz] | <40 | 48 | - | 31.5 |

Struktur von $\text{CoC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (**4**)

4 zeichnet sich durch kristallographische Spiegelsymmetrie aus. Die Spiegelebene bildet die Äquatorebene für das verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder des Cobaltatoms und enthält außer dem Metallatom die Kohlenstoffatome des Ethenliganden (C7, C8), alle Atome des Phenylrestes und das Phosphoratom (P 2) sowie ein Methylkohlenstoffatom (C21) eines Phosphanliganden. Die beiden übrigen Phosphanliganden nehmen die axialen Positionen ein und sind spiegelbildlich zueinander. Komplex **4** ist stark in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Koordination mit P2 in der apicalen Position verzerrt, der Winkel $\text{P1}-\text{Co}-\text{P1}^*$ ist deutlich verkleinert ($160.32(6)^{\circ}$) und $\text{C1}-\text{Co}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mitte}$ zwischen C7 und C8) ist aufgeweitet ($137.8(2)^{\circ}$). Die beiden anderen Winkel in der Äquatorebene sind etwa gleich groß ($\text{P2}-\text{Co}-\text{C1}$ $111.7(1)^{\circ}$, $\text{P2}-\text{Co}-\text{M}$ $110.5(2)^{\circ}$).

Vergleicht man **4** mit verwandten Komplexen $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{MeCN})(\text{Me}_3\text{P})_3]^+$ (zwei Me_3P -Liganden axial)⁶⁾ und $[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{MeCN})(\text{Me}_3\text{P})_3]^+$ (Me_3P und MeCN axial)⁸⁾,

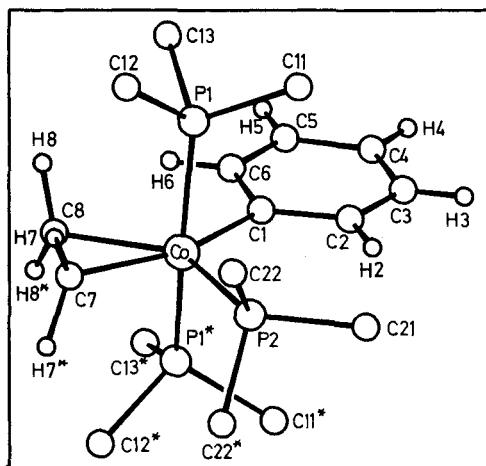


Abb. 1. Molekülstruktur von 4. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 2. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in 4

| | | | |
|-----------|-----------|-------------|-----------|
| Co-P1 | 219.2(2) | Co-C1 | 199.8(5) |
| Co-P2 | 221.4(2) | Co-C7 | 203.4(7) |
| P1-C11 | 182.4(6) | Co-C8 | 205.2(7) |
| P1-C12 | 180.3(6) | C7-C8 | 142.2(10) |
| P1-C13 | 181.0(5) | C7-H7 | 104(5) |
| P2-C21 | 184.7(6) | C8-H8 | 96(6) |
| P2-C22 | 182.6(6) | | |
| P1-Co-P1* | 160.32(6) | Co-P1-C11 | 116.9(2) |
| P1-Co-P2 | 97.88(6) | Co-P1-C12 | 118.0(2) |
| P1-Co-C1 | 81.6(1) | Co-P1-C13 | 118.4(2) |
| P1-Co-C7 | 95.9(2) | C11-P1-C12 | 102.2(3) |
| P1-Co-C8 | 89.3(2) | C11-P1-C13 | 100.5(3) |
| P2-Co-C1 | 111.7(1) | C12-P1-C13 | 97.5(3) |
| P2-Co-C7 | 90.1(2) | Co-P2-C21 | 124.4(2) |
| C1-Co-C8 | 117.5(2) | Co-P2-C22 | 117.2(2) |
| C7-Co-C8 | 40.8(2) | C21-P2-C22 | 98.0(2) |
| Co-C7-H7 | 113(3) | C22-P2-C22* | 96.7(3) |
| H7-C7-H7* | 117(4) | | |
| Co-C8-H8 | 109(3) | | |
| H8-C8-H8* | 123(4) | | |

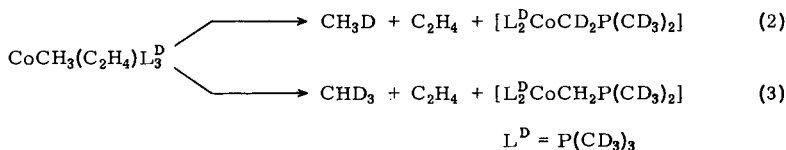
* Symm.op. 0.5-x,y,z

dann fällt auf, daß diese von einer ideal trigonal-bipyramidalen Koordination weit weniger abweichen als **4** ($P-Co-P$ 171.50(7)⁶) bzw. $P-Co-N$ 172.4(2)⁸). Die Tatsache, daß in diesen beiden Komplexen der Austausch des Ethen- gegen einen Tolanliganden einen Platzwechsel des Acetonitrilliganden von der äquatorialen in die axiale Position bewirkt, ist vergleichbar mit dem Konfigurationswechsel beim Übergang von **1** (Me_3P und Me axial) zu **4** (zwei Me_3P axial). Die Verzerrung des Koordinationspolyeders von **4** und der leichte Konfigurationswechsel sind ein Hinweis auf die Weichheit der Energiehyperfläche für Umlagerungen derartiger Komplexe⁹. Sterische Gründe dürften demnach für die jeweils zu beobachtende Konfiguration eine wichtige Rolle spielen. Allerdings fällt auf, daß der Olefinligand (wie auch der Acetylenligand) in allen Komplexen jeweils in der Äquatorebene der trigonalen Bipyramide liegt, was mit theoretischen Vorstellungen im Einklang ist¹⁰. Die Orientierung des Phenylrings innerhalb der Äquatorebene führt zu einer Aufweitung des $Co-P2-C21$ -Winkels der zum Phenylrest hin gerichteten Methylgruppe auf 124.4(2)°. Ob sterische Wechselwirkungen auch für die leicht unterschiedlichen Abstände des Cobalts zu den Kohlenstoffatomen des Ethenliganden ($Co-C7$ 203.4(7), $Co-C8$ 205.2(7) pm) verantwortlich sind oder aber ein verschieden starker *trans*-Einfluß des Phenylrestes bzw. des äquatorialen Phosphanliganden, läßt sich nicht entscheiden. Der C-C-Abstand des koordinierten Ethens ist erwartungsgemäß aufgeweitet, und die Wasserstoffatome sind vom Metall stark weggebogen (Winkel zwischen den beiden CH_2 -Einheiten des Olefins 50°). Die $Co-C$ (Ethen)-Bindungslängen entsprechen denen in $[Co(C_2H_4)(MeCN)(Me_3P)_3]^+$ ⁶.

Thermolyse

Die Monoolefinkomplexe **1–4** zersetzen sich in Toluollösung bei 60–90°C. **1** verfärbt sich erst bei 90°C unter schwacher Gasentwicklung (Methan und Ethen) im Verlauf einer halben Stunde langsam nach dunkelbraun. Ein braunschwarzer, harziger Rückstand war nicht zu identifizieren. Sein Infrarotspektrum enthält aber alle charakteristischen Banden der μ -Phosphidverbindungen $L_2Co(\mu-PMMe_2)_2CoL_2$ ¹¹) und $L_2Co(\mu-PMMe_2)(\mu-CH_2PMe_2)CoL_2$ ¹²).

Eine Entscheidung, ob das Methan aus der Cobalt-ständigen Methylgruppe nach Gl. (2) oder nach Gl. (3) aus PCH_3 -Gruppen stammt, sollte die Thermolyse der analogen Perdeuteriophosphanverbindung zeigen.



Die massenspektroskopische Untersuchung des Gasraums ergab jedoch Peak-Intensitäten (Tab. 4), die keinen Rückschluß auf den Reaktionsablauf zulassen. CD_4 als Hauptkomponente ($m/e = 20$) des Gasgemisches kann eine PC-Bindungsspaltung des Liganden am koordinativ ungesättigten Cobaltzentrum bedeuten, während CH_4 ($m/e = 16$) eine Beteiligung des Lösungsmittels und damit wohl einen radikalischen Reaktionspfad signalisiert.

Methyl(propen)tris(trimethylphosphan)cobalt (2): 660 mg braune Kristalle (57%), Zers. > 135°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, –70°C, H_3PO_4 externer Standard); δP – 4.86 ppm s. – Charakteristische IR-Banden: 1208 st $\nu_{\text{C}=\text{C}}$; 435 cm^{-1} m ν_{CoCC} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{CoP}_3$ (344.3) Ber. C 45.35 H 10.54 Gef. C 44.55 H 10.14

(Cyclopenten)methyltris(trimethylphosphan)cobalt (3): 475 mg olivgrüne Kristalle (43%), Zers. > 130°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-NMR ($[\text{D}_8]$ Toluol, –70°C, H_3PO_4 externer Standard): δP – 4.94 ppm s. – Charakteristische IR-Banden: 1135 m $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ + δ_{CH_2} ; 430 cm^{-1} m ν_{CoCC} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{CoP}_3$ (370.3) Ber. C 48.65 H 10.34 Gef. C 47.39 H 10.08

Tab. 3. Atomparameter von 4. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4 \cdot (h^2 a^* B_{11} + k^2 b^* B_{22} + l^2 c^* B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4pm^2

| Atom | x/a | y/b | z/c | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|------|-----------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co | 0.25 | 0.44745(5) | 0.12981(3) | 2.8(1) | 1.86(3) | 2.33(3) | 0 | 0 | 0.09(2) |
| P1 | 0.0891(2) | 0.43841(8) | 0.11513(4) | 2.6(2) | 3.90(5) | 3.57(5) | -0.75(6) | 0.13(7) | -0.18(4) |
| C11 | 0.0264(5) | 0.5571(4) | 0.0952(2) | 1.5(5) | 6.8(3) | 8.0(3) | 0.7(3) | -0.9(3) | 0.8(3) |
| C12 | 0.0111(5) | 0.3922(4) | 0.1704(2) | 3.6(5) | 7.3(3) | 5.7(3) | -2.1(4) | 1.3(3) | -0.6(2) |
| C13 | 0.0444(5) | 0.3524(4) | 0.0619(2) | 3.5(5) | 7.9(3) | 4.8(2) | -2.4(3) | -0.4(2) | -0.8(2) |
| P2 | 0.25 | 0.5869(1) | 0.18221(6) | 3.4(2) | 2.45(6) | 2.83(7) | 0 | 0 | -0.34(5) |
| C21 | 0.25 | 0.7198(4) | 0.1554(3) | 5.2(7) | 2.3(2) | 4.5(3) | 0 | 0 | -0.6(2) |
| C22 | 0.3517(5) | 0.6006(4) | 0.2317(2) | 5.0(5) | 5.6(2) | 4.4(2) | 1.4(3) | -1.8(3) | -1.9(2) |
| C1 | 0.25 | 0.4828(4) | 0.0496(2) | 2.1(6) | 2.9(2) | 2.3(2) | 0 | 0 | 0.4(2) |
| C2 | 0.25 | 0.5832(4) | 0.0288(2) | 4.9(7) | 3.1(3) | 2.7(3) | 0 | 0 | 0.3(2) |
| C3 | 0.25 | 0.6061(5) | -0.0262(3) | 5.4(7) | 4.4(3) | 3.5(3) | 0 | 0 | 1.4(2) |
| C4 | 0.25 | 0.5288(6) | -0.0645(3) | 3.8(7) | 7.2(5) | 2.7(3) | 0 | 0 | 1.1(3) |
| C5 | 0.25 | 0.4275(5) | -0.0467(3) | 2.5(7) | 6.1(4) | 3.2(3) | 0 | 0 | -1.5(3) |
| C6 | 0.25 | 0.4058(4) | 0.0088(2) | 3.6(6) | 3.2(3) | 3.2(3) | 0 | 0 | -0.1(2) |
| C7 | 0.25 | 0.3575(5) | 0.1985(3) | 5.8(9) | 2.9(3) | 3.1(3) | 0 | 0 | 0.7(2) |
| C8 | 0.25 | 0.2945(5) | 0.1505(3) | 3.5(9) | 2.9(3) | 4.7(3) | 0 | 0 | 0.7(2) |
| H7 | 0.184(4) | 0.363(4) | 0.221(2) | 4.5(14) | | | | | |
| H5 | 0.187(4) | 0.265(4) | 0.140(2) | 5.9(15) | | | | | |

| Atom | x/a | y/b | z/c | B | Atom | x/a | y/b | z/c | B |
|------|---------|--------|---------|-----|------|---------|--------|--------|-----|
| H2 | 0.25 | 0.6384 | 0.0560 | 5.0 | H113 | -0.0485 | 0.5512 | 0.0954 | 5.0 |
| H3 | 0.25 | 0.6773 | -0.0393 | 5.0 | H131 | -0.0295 | 0.3491 | 0.0609 | 5.0 |
| H4 | 0.25 | 0.5426 | -0.1032 | 5.0 | H132 | 0.0655 | 0.3724 | 0.0262 | 5.0 |
| H5 | 0.25 | 0.3727 | -0.0747 | 5.0 | H133 | 0.0662 | 0.2829 | 0.0682 | 5.0 |
| H6 | 0.25 | 0.3345 | 0.0222 | 5.0 | H211 | 0.3217 | 0.7407 | 0.1341 | 5.0 |
| H121 | -0.0647 | 0.3897 | 0.1628 | 5.0 | H212 | 0.25 | 0.7607 | 0.1805 | 5.0 |
| H122 | 0.0277 | 0.3213 | 0.1805 | 5.0 | H221 | 0.3399 | 0.6686 | 0.2571 | 5.0 |
| H123 | 0.0181 | 0.4316 | 0.2036 | 5.0 | H222 | 0.3614 | 0.5488 | 0.2620 | 5.0 |
| H111 | 0.0391 | 0.6113 | 0.1228 | 5.0 | H223 | 0.4133 | 0.5972 | 0.2103 | 5.0 |
| H112 | 0.0452 | 0.5817 | 0.0611 | 5.0 | | | | | |

(Ethen)phenyltris(trimethylphosphan)cobalt (4): Zu einer Suspension von 470 mg $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ (1.46 mmol) in 20 ml Ether werden bei -78°C unter 1 bar Ethen 1.62 ml einer 0.90 M Lösung von LiC_6H_5 in Ether (LiBr-frei¹⁸) pipettiert. Unter Rühren wird auf 20°C erwärmt und dann wie oben beschrieben aufgearbeitet. Aus 10 ml Pentanlösung wachsen beim langsamen Abkühlen über Trockeneis 310 mg orangefelbe Kristalle (55%), Zers. $> 60^\circ\text{C}$. – Charakteristische IR-Banden ($1300 - 600 \text{ cm}^{-1}$): $1142 \text{ st } \nu_{\text{C}=\text{C}} + \delta_{\text{CH}_2}$; 903 m, 785 st, $716 \text{ cm}^{-1} \text{ st } \gamma_{\text{C}-\text{H}}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{CoP}_3$ (392.3) Ber. C 52.04 H 9.25 Co 15.02 Gef. C 49.71 H 9.12 Co 14.30

Thermolyse von 1: 200 mg 1 (bzw. der 1 analogen Verbindung mit $\text{P}(\text{CD}_3)_3$ -Liganden) in 5 ml Toluol werden unter 1 bar Ar in einem 100-ml-Schlenkrohr mit zwei Hähnen 1 h bei 90°C gehalten. Dann wird die Gasphase über den zweiten Hahn in einen evakuierten Rezipienten expandiert und dieser an den Probenkopf des Massenspektrometers bzw. an den Gaschromatographen angeschlossen.

Tab. 4. Isotopenverteilung im deuterierten Methan aus dem Massenspektrum

| Massenpeak (<i>m/e</i>) | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---------------------------|----|----|----|----|-----|
| rel. Intensität | 26 | 9 | 9 | 18 | 100 |

Thermolyse von 4: 350 mg 4 (0.90 mmol) in 5 ml Toluol werden unter 1 bar C_2H_4 30 min bei 60°C gehalten. Danach wird zur Trockne evakuiert und aus dem Rückstand bei $25^\circ\text{C}/0.1 \text{ mbar}$ an einen Kühlfinger (-70°C) sublimiert: 65 mg Biphenyl (IR) in farblosen Plättchen (94%).

Röntgenstrukturanalyse von 4*)

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{CoP}_3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Cmca$, $a = 1342(1)$, $b = 1301(4)$, $c = 2423(4)$ pm, $V = 4230 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $d(\text{ber.}) = 1.23 \text{ g/cm}^3$.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ wurden 1139 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ gemessen (Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Kristallgröße ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur (keine Absorptionskorrektur, $\mu = 10.6 \text{ cm}^{-1}$) wurde die Struktur durch die Patterson-Methode gelöst. Alle Atome, einschließlich der Wasserstoffatome, konnten durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren, die Wasserstoffatome H 7 und H 8 mit isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Atomformfaktoren für ungeladene Atome laut International Tables). Die übrigen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Die R -Werte konvergierten gegen $R_1 = 0.048$ und $R_w = 0.046$ unter Verwendung aller Strukturfaktoren. In Tab. 3 sind die Atomkoordinaten, in Tab. 2 wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben. Die hier angegebenen Werte differieren in nicht signifikanter Weise mit den in der vorläufigen Veröffentlichung dieser Struktur¹⁹⁾ angegebenen aufgrund einer inzwischen erfolgten verbesserten Verfeinerung der Parameter. Für die Elementarzelle wurde ein anderer Ursprung als in den International Tables verwendet: Symmetrie-Operationen x, y, z ; $0.5 - x, y, z$; $x, -y, 0.5 + z$; $0.5 - x, -y, 0.5 + z$.

*1) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50264, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) III. Mittell.: H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 1453 (1976).

2) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 5, Teil 1, Kobalt-Organische Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

3) Studiengesellschaft Kohle m. b. H. (Erf. K. Jonas), D. O. S. 2724111 (1978) [Chem. Abstr. 90, 121804g (1978)].

- 4) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, *Inorg. Chem.* **14**, 473 (1975).
- 5) *H.-F. Klein*, *R. Hammer*, *J. Wenninger* und *J. Groß* in *B. Pullman*, *Catalysis in Chemistry and Biochemistry*, Vol. 12, S. 285 ff., D. Reidel, Dordrecht 1979.
- 6) *B. Capelle*, *A. L. Beauchamp*, *M. Dartiguenave*, *Y. Dartiguenave* und *H.-F. Klein*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3891 (1982).
- 7) *T. A. Albright*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 149 (1982).
- 8) *B. Capelle*, *A. L. Beauchamp*, *M. Dartiguenave* und *Y. Dartiguenave*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 566.
- 9) *D. L. Thorn* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2079 (1978).
- 10) *A. R. Rossi* und *R. Hoffmann*, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975).
- 11) *H. H. Karsch*, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
- 12) *H.-F. Klein*, *J. Wenninger* und *U. Schubert*, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1391 (1979).
- 13) *H. E. Bryndza*, *E. R. Evitt* und *R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4948 (1980).
- 14) *H.-F. Klein*, *R. Hammer*, *J. Wenninger*, *P. Friedrich* und *G. Huttner*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1267 (1978).
- 15) *H.-F. Klein*, *Angew. Chem.* **82**, 885 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 903 (1970).
- 16) *H.-F. Klein* und *H. H. Karsch*, *Chem. Ber.* **108**, 944 (1975).
- 17) *H. H. Karsch*, *H.-F. Klein* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **110**, 2200 (1977).
- 18) *W. J. Trepka* und *R. J. Sonnenfeld*, *J. Organomet. Chem.* **16**, 317 (1969).
- 19) *H.-F. Klein*, *R. Hammer*, *J. Groß* und *U. Schubert*, *Angew. Chem.* **92**, 833 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 809 (1980).

[245/82]