

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LIX<sup>1)</sup>**Synthese und Eigenschaften von  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen des Cobalts**

Ekkehard Lindner\*, Klaus Erich Frick, Riad Fawzi, Wolfgang Hiller und Michael Stängle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 7. Dezember 1987

Durch Umsetzung von  $\text{ICo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$  (**1**, **2**) [ $\text{R} = \text{Ph}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**)] mit den sekundären Phosphansulfiden  $\text{R}_2\text{HP}=\text{S}$  erhält man in Gegenwart von  $\text{Et}(\text{iPr})_2\text{N}$  die  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe  $(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\eta^2\text{-PR}_3^2=\text{S})$  (**3a, b, d, e, i, j, k, m, n**). Die  $\text{Me}_2\text{P}=\text{S}$ - und  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$ -Verbindungen **3a, b, d** oligomerisieren leicht unter Bildung von  $[(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PR}_3^2=\text{S})]_n$  (**4a, b, d**) ( $n > 2$ ). Beim Austausch von  $\text{PR}_3^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ) in **3a, d, j, m** durch  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPhMe}_2$  und  $\text{PMe}_3$  entstehen neben den  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen **3f, g, l** die dimeren Spezies  $[(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PR}_3^2=\text{S})]_2$  (**5c, f, g, h, o**). Die Dimerisierungstendenz hängt von dem sterischen Anspruch der Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ab. Die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  in **5f, g** sind für energetisch bevorzugte Rotamere verantwortlich, die sich in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erkennen geben. Die Rotationsbarriere berechnet sich zu  $\Delta G^\ddagger = 42$  kJ/mol. Nach Röntgenstrukturanalysen kristallisieren  $(\text{OC})_2(\text{Cy}_3\text{P})\text{Co}(\eta^2\text{-PEt}_2=\text{S})$  (**3e**),  $[(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2=\text{S})]_2$  (**5c**) und  $[(\text{OC})_2(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{Co}(\mu\text{-PEt}_2=\text{S})]_2$  (**5f**) in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $P\bar{1}$  bzw.  $P2_1/c$  mit  $Z = 4, 2$  bzw.  $2$ .

**Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, LIX<sup>1)</sup>. — Synthesis and Properties of  $\eta^2$ -Thiophosphinito Complexes of Cobalt**

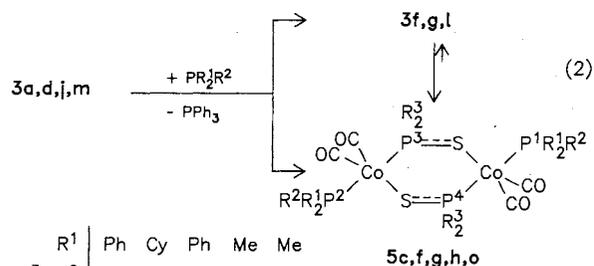
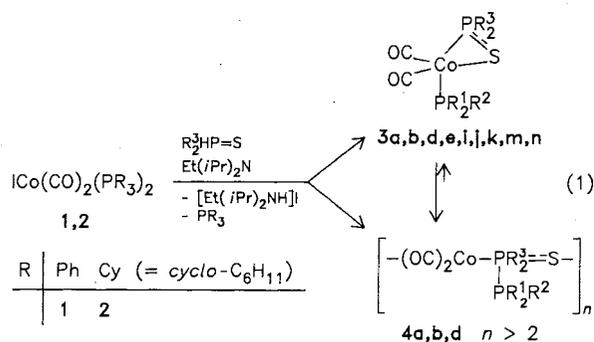
The  $\eta^2$ -thiophosphinito complexes  $(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\eta^2\text{-PR}_3^2=\text{S})$  (**3a, b, d, e, i, j, k, m, n**) are obtained by reaction of  $\text{ICo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$  (**1**, **2**) [ $\text{R} = \text{Ph}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**)] with the secondary phosphane sulfides  $\text{R}_2\text{HP}=\text{S}$  in the presence of  $\text{Et}(\text{iPr})_2\text{N}$ . The  $\text{Me}_2\text{P}=\text{S}$  and  $\text{Et}_2\text{P}=\text{S}$  compounds **3a, b, d** oligomerize easily to form  $[(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PR}_3^2=\text{S})]_n$  (**4a, b, d**) ( $n > 2$ ). Upon exchange of  $\text{PR}_3^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ) in **3a, d, j, m** by  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPhMe}_2$ , and  $\text{PMe}_3$ , in addition to the  $\eta^2$ -thiophosphinito complexes **3f, g, l** the dimeric species  $[(\text{OC})_2(\text{R}^2\text{R}_1^2\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PR}_3^2=\text{S})]_2$  (**5c, f, g, h, o**) are formed. The dimerization tendency depends on the steric demand of the substituents  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$ . The substituents  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  in **5f, g** are responsible for energetically preferred rotamers, which are indicated in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra. The barrier of rotation is calculated to give  $\Delta G^\ddagger = 42$  kJ/mol. According to X-ray structural analysis  $(\text{OC})_2(\text{Cy}_3\text{P})\text{Co}(\eta^2\text{-PEt}_2=\text{S})$  (**3e**),  $[(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2=\text{S})]_2$  (**5c**), and  $[(\text{OC})_2(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{Co}(\mu\text{-PEt}_2=\text{S})]_2$  (**5f**) crystallize in the space group  $P2_1/c$ ,  $P\bar{1}$  and  $P2_1/c$  with  $Z = 4, 2$ , and  $2$ , respectively.

Die Übergangsmetallkatalysierte Cyclootrimerisierung von Alkinen bietet einen gut untersuchten Zugang zu hochsubstituierten Benzolderivaten<sup>2–7)</sup>. Durch Cyclocotrimerisierung mit Heteroalkinen ergibt sich auch die Möglichkeit zur Synthese von Heterocyclen, insbesondere Pyridinderivaten<sup>8–12)</sup>. Aufgrund ähnlicher Kovalenzradien und vergleichbarer Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel verhält sich die  $\text{P}=\text{S}$ -Funktion, wie in mehreren Arbeiten gezeigt werden konnte, wie ein Alkin<sup>13)</sup>. Ihre Cyclocotrimerisierung mit elektronenarmen Alkinen führt zu schwer oder sonst nicht zugänglichen, hochsubstituierten phosphor- und/oder schwefelhaltigen Heterocyclen<sup>13)</sup>. Im Unterschied zu den erwähnten Pyridinsynthesen wird die zuletzt genannte Reaktion mit der die Heteroatome enthaltenden Spezies begonnen. Als solche eignen sich vor allem  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe<sup>14–16)</sup> der 3d-Übergangsmetallreihe, wie sie kürzlich mit dem sterisch und elektronisch optimal ausgestatteten  $(\text{C}_3\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexrumpf erstmals beschrieben worden sind<sup>14)</sup>. Im Hinblick auf die herausragende Bedeutung von Cobalt in der Übergangsmetallkatalysierten Pyridinsynthese lag es nahe,  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe dieses Metalls darzustellen. Zur Fixierung von  $\text{R}_2\text{P}=\text{S}$ -Liganden bietet sich der  $\text{R}_3\text{P}(\text{OC})_2\text{Co}$ -Komplexrumpf an. Er eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, durch Variation der Substituenten am  $\text{PR}_3$ -Liganden Einfluß auf

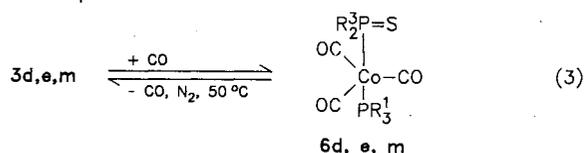
die Reaktivität und Regioselektivität der Produkte in der Cyclocotrimerisierung mit Alkinen zu nehmen.

**Resultate und Diskussion**

Versuche zur Fixierung von Thiophosphinito-Liganden an den Komplex  $\text{ICo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  führen wegen dessen Thermolabilität<sup>17,18)</sup> zu unbefriedigenden Ergebnissen. Setzt man dagegen die Dicarboxylcobalt-Komplexe **1**<sup>18,19)</sup> und **2** bei Raumtemperatur in Gegenwart der sterisch anspruchsvollen Base  $\text{Et}(\text{iPr})_2\text{N}$  mit den sekundären Phosphansulfiden  $\text{R}_2\text{HP}=\text{S}$  um, so erhält man unter Eliminierung von  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{PCy}_3$  und Bildung von  $[\text{Et}(\text{iPr})_2\text{NH}]\text{I}$  in zum Teil guten Ausbeuten die mäßig luftempfindlichen ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplexe **3a, b, d, e, i, j, k, m, n** [Gl. (1)]. **3a**, **3b** und **3d** oligomerisieren in Lösung schon während der Reaktion oder der Aufarbeitung vollständig (**3a**) oder teilweise (**3b, d**) zu den in wenig polaren Solventien schwerlöslichen Verbindungen **4a**, **4b** und **4d**. Während sich **4a** wegen seiner besonders geringen Löslichkeit auch in polaren Solventien einer detaillierten spektroskopischen Charakterisierung entzieht, lösen sich **4b, d** in Dichlormethan langsam unter Depolymerisation zu **3b, d**. Neben **4b, d** lassen sich bei der Herstellung auch die monomeren, in unpolaren Mitteln leicht löslichen Komplexe **3b, d** isolieren.



R <sup>1</sup>	Ph	Cy	Ph	Me	Me
R <sup>3</sup>	Ph	Cy	Me	Ph	Me
Me	a	b			c
Et	d	e	f	g	h
tBu	i				
Cy	j	k			l
Ph	m	n			o



Der monomere Aufbau von **3b,d,e,i,j,k,m,n** ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren und wird bei **3e** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Um den sterischen Einfluß der Phosphane  $\text{PR}_2^1\text{R}^2$  auf die Oligo- und Dimerisierungstendenz von ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)cobalt-Komplexen zu überprüfen und die geplante Cyclocotrimerisierung der  $\text{P}=\text{S}$ -Funktion mit elektronenarmen Alkinen zu optimieren<sup>20</sup>, wurde in **3d**  $\text{PPh}_3$  durch die basischeren Liganden  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPhMe}_2$  und  $\text{PMe}_3$  ausgetauscht [Gl. (2)]. Bei dieser Umsetzung entsteht mit dem am wenigsten raumbanspruchenden Phosphan  $\text{PMe}_3$  der sechsgliedrige Heterocyclus **5h**, ohne daß die monomere Spezies **3h** nachweisbar ist. Mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{PPh}_2\text{Me}$  liefert **3d** in der Reaktionslösung zunächst **3f,g**. Beide Verbindungen lassen sich jedoch nicht isolieren, da sie sich schon während der Reaktion, spätestens jedoch bei der Aufarbeitung, in die schwerer löslichen Dimeren **5f,g** umwandeln. Dieser Prozeß kann IR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Im Gegensatz zu **5g** unterliegt **5f** in Dichlormethan, wie  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen, bei  $40^\circ\text{C}$  einer teilweisen Spaltung in **3f**.

Der Übergang von den monomeren  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexen **3** zu den sechsgliedrigen Heterocyclen **5** erfolgt aber nicht nur in Abhängigkeit vom sterischen Einfluß der Phosphanliganden  $\text{PR}_2^1\text{R}^2$ , sondern auch unter dem Einfluß der Substituenten  $\text{R}^3$  an der  $\text{P}=\text{S}$ -Funktion. Tauscht man,

wie oben bei **3d** beschrieben, in **3a,j,m**  $\text{PPh}_3$  durch  $\text{PMe}_3$  aus, so resultieren die Produkte **5c** und **5o**, ohne daß die monomeren Verbindungen **3c,o** auch nur kurzfristig auftreten. Im Gegensatz dazu wird mit den voluminösen Cyclohexylresten ausschließlich monomeres **3l** bevorzugt.

Unter geringem CO-Überdruck addieren **3d,e,m** unter Öffnung der Cobalt-Schwefel-Bindung und Bildung der Tricarbonylcobalt-Komplexe **6d,e,m**<sup>21</sup> Kohlenmonoxid [Gl. (3)]. Diese Reaktion ist reversibel; zwischen  $40$  und  $50^\circ\text{C}$  läßt sich aus Lösungen von **6d,e,m** CO mit einem Inertgasstrom wieder austreiben. **6d** eliminiert so leicht CO, daß es bisher nicht gelungen ist, diese Verbindung frei von **3d** zu isolieren. Wie am Beispiel von **5h** gezeigt werden konnte, verhalten sich die dimeren Komplexe gegenüber Kohlenmonoxid selbst bei  $60^\circ\text{C}$  indifferent.

### IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Neben den Felddesorptions-Massenspektren sind vor allem die IR-Spektren im  $5\text{-}\mu\text{m}$ -Bereich diagnostisch für den monomeren bzw. dimeren Aufbau der Thiophosphinito-Komplexe **3** bzw. **5**. Erstere zeigen zwei, letztere erwartungsgemäß vier CO-Absorptionen (Tab. 1). Anzahl und Intensität der CO-Banden in den IR-Spektren von **6d,e,m** sprechen für eine äquatoriale Anordnung der CO-Liganden mit

Tab. 1.  $\text{C}\equiv\text{O}$ - und  $\text{P}=\text{S}$ -Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **3–6**

	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		$\nu(\text{P}=\text{S})^{\text{a)}$
3a	1975 m	1916 vs <sup>b)</sup>	
3b	1969 m	1908 vs <sup>c)</sup>	529 m
3d	1978 m	1921 vs <sup>c)</sup>	528 m
3e	1965 m	1905 vs <sup>c)</sup>	529 m
3f	1971 m	1911 vs <sup>b)</sup>	
3g	1980 m	1923 vs <sup>d)</sup>	
3i	1973 s	1915 vs <sup>c)</sup>	525 m
3j	1972 m	1917 vs <sup>c)</sup>	529 m
3k	1960 m	1901 vs <sup>c)</sup>	535 m
3l	1968 s	1911 vs <sup>c)</sup>	532 m
3m	1985 m	1930 vs <sup>c)</sup>	512 m
3n	1973 m	1916 vs <sup>c)</sup>	511 m
4a	1963 s	1907 vs <sup>e)</sup>	526 m
4b	1956 s	1906 s	1892 vs <sup>e)</sup>
4d	1961 s	1905 vs <sup>e)</sup>	523 m
5c	1966 sh	1962 s	1913 vs
			1903 vs <sup>c)</sup>
5f	1950 s	1904 vs <sup>e)</sup>	521 m
5g	1978 m	1965 s	1920 vs
			1905 vs <sup>c)</sup>
5h	1975 w	1961 s	1917 vs
			1902 vs <sup>d)</sup>
5o	1973 sh	1965 s	1918 vs
			1904 vs <sup>b)</sup>
6d	2042 w	1988 vs	1964 vs <sup>b)</sup>
6e	2038 w	1981 vs	1953 vs <sup>b)</sup>
6m	2052 w	1996 vs	1976 vs <sup>b)</sup>

a) Fest/Polyethylen. — b) Toluol. — c) Cyclohexan. — d) *n*-Hexan. — e) Fest/KBr.

einer durch die unterschiedlichen P-Liganden gestörten  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die Absorption für die P=S-Valenzschwingung findet man in den Spektren von **3–5** zwischen 520 und 530  $\text{cm}^{-1}$ . Im Falle von **6d, e, m** ist sie infolge einer beträchtlichen  $\pi$ -Wechselwirkung nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der dreigliedrigen Ringsysteme **3** sind vom AB- (**3a, b, m, n**) bzw. AX-Typ (**3d–f, i–l**). Erwartungsgemäß erfahren die Signale der Liganden  $\text{PR}_2^1\text{R}^2$  und  $\text{PR}_2^3=\text{S}$  in Abhängigkeit vom Raumbedarf bei ihrer Koordinierung an das Cobalt in **3–6** eine Tieffeldverschiebung in der Größenordnung von 60–85 ppm<sup>22,23</sup>. Mit zunehmendem sterischen Anspruch von  $\text{PR}_2^1\text{R}^2$  nehmen auch die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen ab. Besonders deutlich ist dies bei einem Vergleich von **3a, d, i, j, m** ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ) mit **3b, e, k, n** ( $\text{L} = \text{PCy}_3$ ) zu erkennen.

In den sechsgliedrigen Metallacyclen **5c, f, g, h, o** sind alle vier P-Kerne magnetisch verschieden. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

Tab. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz) von **3–6**

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P}^1\text{R}^2)$	$\delta(^{31}\text{P}^3)$	$\underline{J}$
<b>3a, b)</b>	63.2	68.9	$^2J_{\text{PP}} = 95$
<b>3b, a, b)</b>	74.4	64.4	$^2J_{\text{PP}} = 88$
<b>3d<sup>a)</sup></b>	63.6(d)	99.2(d)	$^2J_{\text{PP}} = 92$
<b>3e<sup>a)</sup></b>	74.0(d)	93.1(d)	$^2J_{\text{PP}} = 85$
<b>3f<sup>a)</sup></b>	46.9(d)	99.5(d)	$^2J_{\text{PP}} = 92$
<b>3i<sup>a)</sup></b>	64.7(d)	135.6(d)	$^2J_{\text{PP}} = 91$
<b>3j<sup>a)</sup></b>	64.7(d)	112.8(d)	$^2J_{\text{PP}} = 91$
<b>3k<sup>a)</sup></b>	74.1(d)	104.9(d)	$^2J_{\text{PP}} = 85$
<b>3l<sup>a)</sup></b>	24.1(d)	114.2(d)	$^2J_{\text{PP}} = 90$
<b>3m<sup>a, b)</sup></b>	63.4	77.2	$^2J_{\text{PP}} = 98$
<b>3n<sup>a, b)</sup></b>	73.0	75.6	$^2J_{\text{PP}} = 90$
<b>5c<sup>c)</sup></b>	21.3(m)	70.9(m)	$^2J_{\text{P}^1\text{P}^4} = 190$
<b>5f<sup>d)</sup></b>	38.9(m)	93.9(m)	$^2J_{\text{P}^1\text{P}^4} = 177$
<b>5g<sup>e)</sup></b>	31.2(m)	104.9(m)	$^2J_{\text{P}^1\text{P}^4} = 169$ $^3J_{\text{P}^1\text{P}^3} \approx 7$ $^3J_{\text{P}^3\text{P}^4} = 26$
<b>5h<sup>a)</sup></b>	22.5(m)	102.6(m)	$^2J_{\text{P}^1\text{P}^4} = 176$ $^3J_{\text{P}^1\text{P}^3} = 6$ $^3J_{\text{P}^3\text{P}^4} = 26$
<b>5o<sup>a)</sup></b>	24.9(m)	94.6(m)	$^2J_{\text{P}^1\text{P}^4} = 184$ $^3J_{\text{P}^1\text{P}^3} = 4$ $^3J_{\text{P}^3\text{P}^4} = 18$
<b>6d<sup>a)</sup></b>	51.3(d)	88.0(d)	$^2J_{\text{PP}} = 76$
<b>6e<sup>a)</sup></b>	66.8(d)	84.6(d)	$^2J_{\text{PP}} = 66$
<b>6m<sup>a)</sup></b>	52.3(d)	72.7(d)	$^2J_{\text{PP}} = 88$

<sup>a)</sup> Toluol,  $-40^\circ\text{C}$ . — <sup>b)</sup> AB-Spektrum. — <sup>c)</sup> Toluol,  $-30^\circ\text{C}$ . — <sup>d)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ . — <sup>e)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-80^\circ\text{C}$ .

NMR-Spektren führt dies zu AA'XX'-Mustern (vgl. Tab. 2). Diese sind durch kleiner werdende Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{P}^1\text{P}^4}$ ,  $^3J_{\text{P}^3\text{P}^4}$  und  $^3J_{\text{P}^1\text{P}^3}$  gekennzeichnet.  $^2J_{\text{P}^1\text{P}^4}$  ist mit 170–190 Hz etwa doppelt so groß wie  $^2J_{\text{PP}}$  in den dreigliedrigen Ringsystemen. Damit liegt ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den monomeren und dimeren Komplexen **3** und **5** vor. Aus den Röntgenstrukturanalysen von **3e, 5c** und **5f** ergibt sich, daß dieser Unterschied auf die P–Co–P-Winkel<sup>22,24</sup> ( $177^\circ$  bei **5c** und **5f**,  $154^\circ$  bei **3e**) zurückzuführen ist.

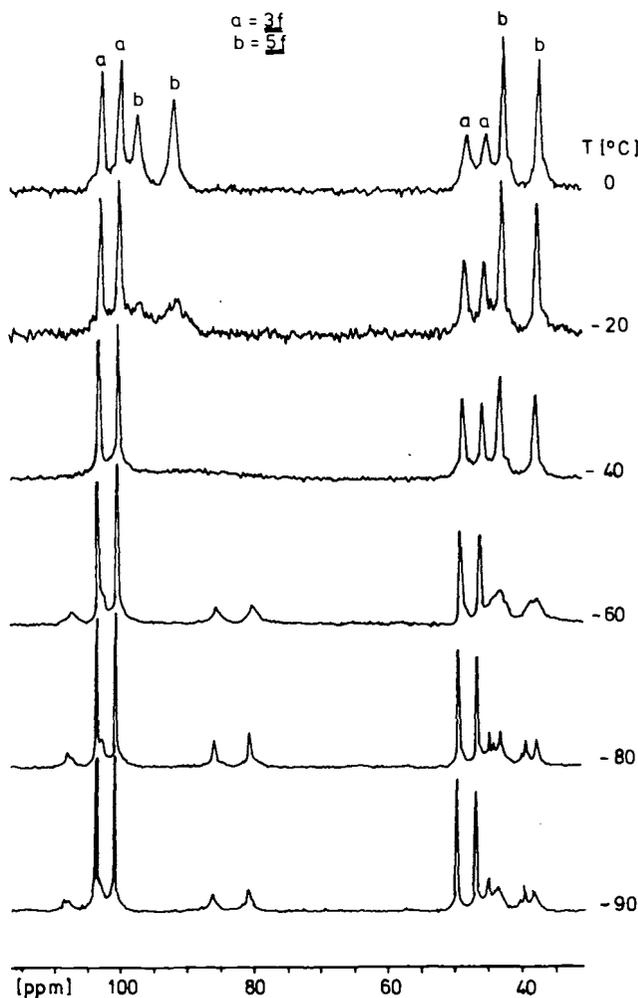


Abb. 1. Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5f** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Die verschiedenen Substituenten der Phosphane  $\text{PR}_2^1\text{R}^2$  in **5f** und **5g** sind für energetisch bevorzugte Rotamere verantwortlich, die sich in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erkennen geben<sup>25</sup>. Am günstigsten sind jeweils solche Rotamere, bei denen, wie im Festkörper von **5f**, eine Phenylgruppe des Phosphanliganden auf Lücke zu den beiden CO-Gruppen am Cobalt steht. Bei  $-80^\circ\text{C}$  sind im Spektrum von **5f** zwei AA'XX'-Spinsysteme unterscheidbar (vgl. Abb. 1), die den beiden energieärmsten zentrosymmetrischen Rotameren zuzuordnen sind, deren Phosphorsignale der P=S-Funktionen mit 22 ppm einen beachtlichen Unterschied in

der chemischen Verschiebung zeigen<sup>25</sup>). Die Freie Aktivierungsenthalpie für die Überwindung der Rotationsbarriere berechnet sich aus den beiden Koaleszenzen der Signalgruppen der P=S- und PPh<sub>2</sub>Me-Liganden zu  $\Delta G^\ddagger = 42$  kJ/mol<sup>26</sup> ( $T_c = -40^\circ\text{C}$ ,  $\delta\nu = 719$  Hz;  $T_c = -60^\circ\text{C}$ ,  $\delta\nu = 51$  Hz). Ein unsymmetrisches Rotamer mit einer auf Dekkung stehenden Anordnung des Schwefels zur Phenyl- bzw. Methylgruppe mit vergleichbarer Energie führt zu einem AMXY-Spektrum, das aufgrund der Linienbreite bei  $-80^\circ\text{C}$  unter den beiden AA'XX'-Systemen nur andeutungsweise erkennbar ist. Da in Dichlormethan gelöstes **5f** stets auch **3f** enthält, beobachtet man in den temperaturabhängigen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren immer auch die <sup>31</sup>P-Dubletts von **3f**. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in den temperaturabhängigen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **5g** vor. Von den beiden auftretenden Rotameren ist eines jedoch besonders bevorzugt (Phenylgruppe zwischen den beiden CO-Liganden). Vergleichbar mit **5f** ist die Differenz der chemischen Verschiebung (24 ppm) der <sup>31</sup>P-Kerne beider P=S-Gruppen in den verschiedenen Rotameren.

#### Strukturen von **3e**, **5c** und **5f**

Aus den Röntgenstrukturanalysen der in ihren geometrischen Abmessungen weitgehend übereinstimmenden sechsgliedrigen Heterocyclen **5c** und **5f** läßt sich ein Dimeres der die asymmetrische Einheit enthaltenden Baugruppe –Co–P–S– mit einem Symmetriezentrum im Molekülschwerpunkt entnehmen, wobei das Cobaltatom eine nahezu ideale trigonal-bipyramidale Koordination besitzt (vgl. Abb. 3 und 4). Infolge des Symmetriezentrums besitzen **5c** und **5f** eine ideale Sesselkonformation. Im Gegensatz dazu bedingt die dreigliedrige Ringstruktur im monomeren  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplex **3e** eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung des Cobalts (vgl. Abb. 2). Dieser Unterschied zwischen **5c,f** und **3e** zeigt sich in den Winkeln P(1)–Co–P(2) (vgl. Tab. 3). Während sich der P–S-Abstand in **5c** und **5f** in Übereinstimmung mit demjenigen in anderen entsprechenden Komplexen<sup>27</sup> befindet, ist er in **3e**

mit ca. 198 pm erheblich verkürzt. Diese Beobachtung ist die Folge einer  $\eta^2$ -olefinartigen Side-on-Bindung zwischen Cobalt und dem P=S-Liganden. Trotz des für eine derartige Anordnung typischen P(1)–Co–S-Winkels von  $51^\circ$ <sup>14</sup> und der in dem P(1)–Co–P(2)-Winkel zum Ausdruck kommenden Deformation des Koordinationspolyeders am Cobalt findet man für C(1)–Co–C(2) den typischen Winkel für eine trigonale Bipyramide. Deutlich unterscheiden sich auch die Co–P(1)- und Co–S-Abstände von **3e** und **5c,f**. Wie in anderen zu **3e** isolobale Bauelemente enthaltenden Dreiringen mit Cobalt<sup>28</sup>) ist die Co–P(1)-Wechselwirkung merklich verstärkt, während die entsprechenden Bindungslängen in **5c** und **5f** gut mit denen in tertiären Phosphankomplexen übereinstimmen<sup>29</sup>). Umgekehrt verhalten sich die Co–S-Distanzen (vgl. Tab. 3). Wegen der räumlichen Beanspruchung befinden sich in **5c** und **5f** die Substituenten an P(1) und P(2) jeweils auf Lücke zur SCo(CO)<sub>2</sub>-Einheit. Für den Wechsel von der Dreiring- zur Sechsringsstruktur ist der Raumbedarf der an P(2) gebundenen organischen Reste verantwortlich. Der intramolekulare Abstand zwi-

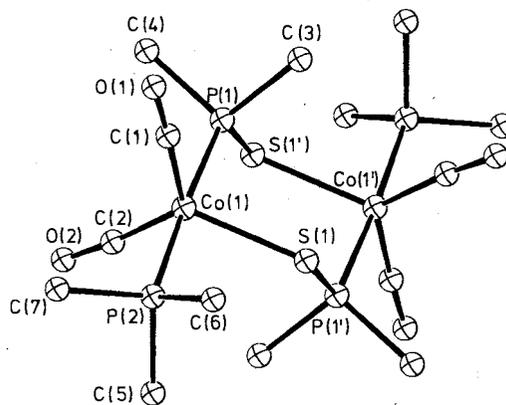


Abb. 3. ORTEP-Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **5c**

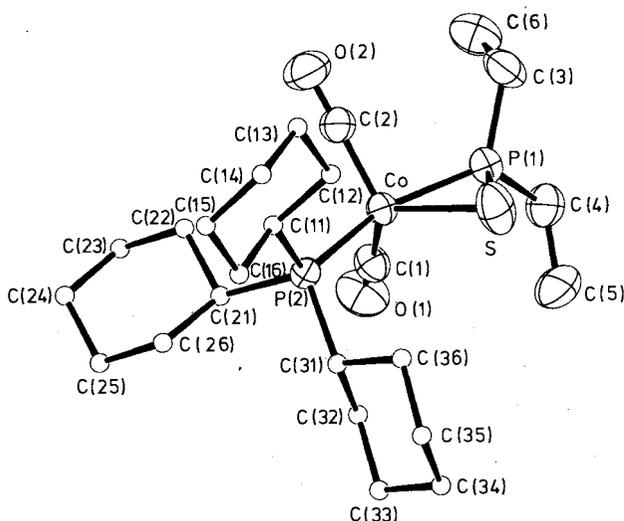


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **3e**. Die Cyclohexylgruppen sind vereinfacht dargestellt

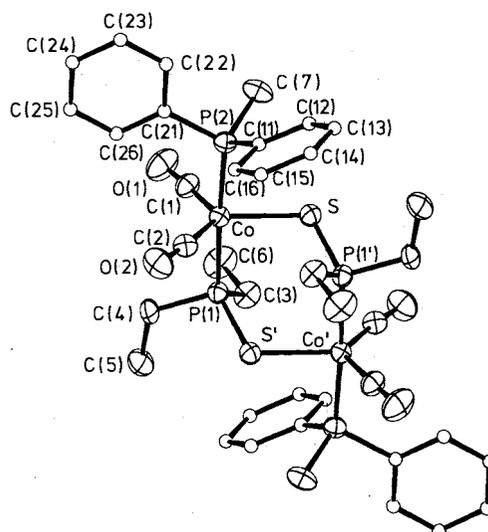


Abb. 4. ORTEP-Darstellung von **5f**. Die Phenylgruppen sind vereinfacht dargestellt

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **3e**, **5c** (nur eines der unabhängigen Moleküle) und **5f** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand		
	<u>3e</u>	<u>5c</u>	<u>5f</u>
Co(1)-P(1)	211.8(1)	220.5(2)	222.1(2)
Co(1)-P(2)	222.6(2)	220.2(2)	221.5(2)
Co(1)-S(1)	245.4(1)	232.7(2)	234.8(2)
P(1)-S(1)	197.6(2)	204.4(3)	205.5(2)
Co(1)-C(1)	172.8(4)	173.7(8)	174.1(6)
Co(1)-C(2)	174.4(4)	175.4(6)	174.3(6)
P(1)-C(3)	181.6(4)	182.2(7)	182.6(6)
P(1)-C(4)	181.7(5)	181.1(8)	184.2(6)
C(1)-O(1)	114.9(6)	113.8(10)	114.3(8)
C(2)-O(2)	114.7(5)	114.3(8)	115.0(7)

Atome	Winkel		
	<u>3e</u>	<u>5c</u>	<u>5f</u>
P(1)-Co(1)-P(2)	153.4(1)	176.6(1)	176.6(1)
P(1)-Co(1)-S(1)	50.6(1)	89.7(1)	89.2(1)
P(1)-Co(1)-C(1)	96.4(1)	89.3(3)	92.7(2)
P(1)-Co(1)-C(2)	96.1(1)	92.0(2)	88.0(2)
P(2)-Co(1)-S(1)	103.1(1)	87.2(1)	88.1(1)
P(2)-Co(1)-C(1)	95.7(1)	90.9(3)	90.2(2)
P(2)-Co(1)-C(2)	97.8(1)	90.7(2)	92.1(2)
C(1)-Co(1)-C(2)	121.0(2)	123.6(4)	121.6(3)
Co(1)-P(1)-S(1)	73.5(1)	118.4(1)	115.3(1)
Co(1)-P(1)-C(3)	123.1(2)	112.0(2)	116.8(3)
Co(1)-P(1)-C(4)	123.2(2)	111.3(3)	108.3(2)
Co(1)-S(1)-P(1)	55.9(1)	111.1(1)	110.3(1)
Co(1)-C(1)-O(1)	173.1(3)	175.1(7)	173.0(5)
Co(1)-C(2)-O(2)	174.1(4)	174.4(8)	172.6(6)

schen Schwefel und dem sich am nächsten befindlichen C(11)-Atom in **5f** beträgt ca. 360 pm, womit eine Wechselwirkung des Schwefels mit der Phenylgruppe auszuschließen ist. Eine solche ist zwischen dem kleineren  $\text{PMe}_3$  und Schwefel in **5c** noch unwahrscheinlicher. Dagegen kommen sich bei raumbeanspruchenden Liganden wie  $\text{PCy}_3$  (Tolman-Winkel  $170^\circ$ <sup>23</sup>) die freien Elektronenpaare am Schwefel und eine Cyclohexylgruppe so nahe, daß der Dreiring wie in **3e** begünstigt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturuntersuchung.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung von Kohlenmonoxid und Argon diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>30</sup>. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (8 kV,  $50^\circ\text{C}$ ). — IR-Spektren: Beckman IR 12, FT-Spektrometer Bruker IFS 114c. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.00 bzw. 80.13, 20.11 bzw. 20.15 und 32.39 bzw. 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$  oder 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000. — Mitteldruckflüssigkeitschromatographie: Lobar-Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40–63) (Fa. Merck); Duramat-Pumpe (Fa. CFG). — Röntgenstrukturanalysen von **3e** und **5c,f**: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator,  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) mit PDP-11/60-Rechner der Fa. DEC.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **3d,i,j,m**: Zu einer Lösung von **1** in 150 ml Benzol werden bei  $25^\circ\text{C}$  zunächst 30 ml einer solchen von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{N}$  in 90 ml Benzol getropft. Die restlichen 60 ml fügt man zusammen mit dem sekundären Phosphansulfid  $\text{R}_3\text{HP}=\text{S}$  innerhalb von 3 h zu. Man läßt bei **3d** ( $25^\circ\text{C}$ ) 6 h, **3j,m** ( $25^\circ\text{C}$ ) 15 h und **3i** ( $55^\circ\text{C}$ ) 30 h reagieren. Anschließend wird die Reaktionslösung dekantiert, i.Vak. auf 30 ml eingengt und langsam unter Rühren mit 120 ml *n*-Hexan versetzt. Hierbei fällt weiteres  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{NH}]\text{I}$  und nicht umgesetztes **1** aus. Aus den filtrierten (P3), auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Lösungen kristallisieren **3d,i,j,m**. Weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren.

1. Dicarbonyl( $\eta^2$ -diethylthiophosphinito)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**3d**): Einwaage 2.00 g (2.61 mmol) **1**, 405 mg (3.13 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{N}$  und 319 mg (2.61 mmol)  $\text{Et}_2\text{HP}=\text{S}$ . Umkristallisiert wird aus Toluol/*n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ausb. 754 mg (58%), Zers.-P.  $104^\circ\text{C}$ . — MS:  $m/z = 498 (\text{M}^+)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.8-1.3$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.5-2.1$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $6.9-8.0$  (m, 15H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ),  $24.9$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 26.0$  Hz;  $\text{CH}_2$ ),  $128.5$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz; C-3,5, Ph),  $130.2$  (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz; C-4, Ph),  $133.9$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.5$  Hz; C-2,6, Ph),  $136.2$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 45.7$  Hz; C-1, Ph).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{S}$  (498.4) Ber. C 57.84 H 5.06 Co 11.82 S 6.43  
Gef. C 57.51 H 5.29 Co 11.95 S 6.95

2. Dicarbonyl( $\eta^2$ -di-tert-butylthiophosphinito)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**3i**): Einwaage 2.00 g (2.61 mmol) **1**, 405 mg (3.13 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{N}$  und 465 mg (2.61 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{HP}=\text{S}$ . Umkristallisiert wird aus Toluol/*n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ausb. 535 mg (37%), Zers.-P.  $130^\circ\text{C}$ . — MS:  $m/z = 554 (\text{M}^+)$ , 526 (M - CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.35$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 16.0$  Hz; 18H,  $\text{CH}_3$ ),  $6.9-8.0$  (m, 15H, Ph). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30.7$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.82$  Hz;  $\text{CH}_3$ ),  $40.0$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $128.5$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz; C-3,5, Ph),  $130.2$  (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz; C-4, Ph),  $133.8$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.1$  Hz; C-2,6, Ph),  $136.2$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 43.9$  Hz; C-1, Ph).

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{CoO}_2\text{P}_2\text{S}$  (554.5) Ber. C 60.65 H 6.00 Co 10.63 S 5.78  
Gef. C 60.79 H 6.25 Co 10.55 S 5.56

3. Dicarbonyl( $\eta^2$ -dicyclohexylthiophosphinito)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**3j**): Einwaage 2.00 g (2.61 mmol) **1**, 405 mg (3.13 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{N}$  und 601 mg (2.61 mmol)  $\text{Cy}_2\text{HP}=\text{S}$ . Umkristallisiert wird aus Ethylacetat/*n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ausb. 1096 mg (69%), Zers.-P.  $96^\circ\text{C}$ . — MS:  $m/z = 606 (\text{M}^+)$ . —  $^1\text{H-NMR}$

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.9-2.4$  (m, 22H, Cy), 6.9–8.0 (m, 15H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 26.2$  (s, C-4, Cy), 27.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 14.3 Hz; C-3, Cy), 27.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 13.0 Hz; C-5, Cy), 29.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.9 Hz; C-2, Cy), 30.2 (s, C-6, Cy), 40.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 19.5 Hz; C-1, Cy), 128.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz; C-3,5, Ph), 130.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz; C-4, Ph), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.3 Hz; C-2,6, Ph), 136.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 44.1 Hz; C-1, Ph), 204.1 (m, CO).

C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (606.6) Ber. C 63.36 H 6.15 Co 9.72 S 5.29  
Gef. C 63.24 H 6.20 Co 9.35 S 5.17

4. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -diphenylthiophosphinito)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**3m**): Einwaage 2.00 g (2.61 mmol) **1**, 405 mg (3.13 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N und 570 mg (2.61 mmol) Ph<sub>2</sub>HP=S. Umkristallisiert wird aus Ethylacetat/*n*-Hexan bei –30°C. Ausb. 978 mg (63%), Zers.-P. 104°C. – MS: *m/z* = 594 (M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.9-8.0$  (m, 25H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 128.9$  (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz; C-3,5, PPh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>), 130.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz; C-4, PPh<sub>3</sub>), 131.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz; C-4, PPh<sub>2</sub>), 132.8 (m, C-2,6, PPh<sub>2</sub>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.3 Hz; C-2,6, PPh<sub>3</sub>), 134.6 (m, C-1, PPh<sub>2</sub>), 135.9 (m, C-1, PPh<sub>3</sub>), 202.6 (m, CO).

C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (594.5) Ber. C 64.65 H 4.34 Co 9.91 S 5.39  
Gef. C 64.55 H 4.69 Co 9.75 S 5.83

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **3e, k, n**: Zu einer Lösung von **2** in 100 ml Toluol werden bei 25°C zunächst 15 ml einer solchen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N in 45 ml Toluol getropft. Die restlichen 30 ml fügt man zusammen mit dem sekundären Phosphansulfid R<sub>3</sub>HP=S innerhalb von 2 h zu. Man läßt weitere 15 h reagieren, dekantiert die Reaktionslösung und entfernt das Solvens i. Vak. vollständig. Den Rückstand nimmt man in 20 ml *n*-Hexan auf, filtriert die Lösung (P3) von ungelöstem [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH]I und nicht umgesetztem **2** ab und läßt **3e, k, n** bei –5°C kristallisieren. Weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren.

5. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -diethylthiophosphinito)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I) (**3e**): Einwaage 1.50 g (1.87 mmol) **2**, 290 mg (2.24 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N und 228 mg (1.87 mmol) Et<sub>2</sub>HP=S. Umkristallisiert wird aus *n*-Hexan bei –5°C. Ausb. 627 mg (65%), Zers.-P. 67°C. – MS: *m/z* = 516 (M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.8-2.4$  (m, 10H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 33H, Cy). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.9$  (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz; CH<sub>3</sub>), 24.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 25.8 Hz; PCH<sub>2</sub>), 26.7 (s, C-4, Cy), 28.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz; C-3,5, Cy), 30.5 (s, C-2,6, Cy), 37.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 19.4 Hz; C-1, Cy), 203.5 (m, CO).

C<sub>24</sub>H<sub>43</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (516.5) Ber. C 55.81 H 8.39 Co 11.44 S 6.21  
Gef. C 57.87 H 8.77 Co 11.28 S 6.19

6. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -dicyclohexylthiophosphinito)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I) (**3k**): Einwaage 1.50 g (1.87 mmol) **2**, 290 mg (2.24 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N und 431 mg (1.87 mmol) Cy<sub>2</sub>HP=S. Umkristallisiert wird aus *n*-Hexan bei –5°C. Ausb. 432 mg (37%), Zers.-P. 110°C. – MS: *m/z* = 624 (M<sup>+</sup>), 596 (M – CO). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.9-2.5$  (m, 55H, Cy).

C<sub>32</sub>H<sub>55</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (624.7) Ber. C 61.92 H 8.80 Co 9.43 S 5.13  
Gef. C 62.01 H 9.62 Co 8.99 S 4.83

7. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -diphenylthiophosphinito)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I) (**3n**): Einwaage 1.50 g (1.87 mmol) **2**, 290 mg (2.24 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N und 408 mg (1.87 mmol) Ph<sub>2</sub>HP=S. Umkristallisiert wird aus *n*-Hexan bei –5°C. Ausb. 813 mg (71%), Zers.-P. 118°C. – MS: *m/z* = 612 (M<sup>+</sup>), 584 (M – CO). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.8-2.4$  (m, 33H, Cy), 6.9–8.0 (m, 10H, Ph). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 26.6$  (s, C-4, Cy), 27.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz; C-3,5, Cy), 30.6 (s, C-2,6, Cy), 37.8 (m, C-1, Cy), 128.6 (m, C-3,5, Ph), 130.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz; C-4, Ph), 132.5 (m, C-2,6, Ph), 135.0 (m, C-1, Ph), 203.4 (m, CO).

C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (612.6) Ber. C 62.74 H 7.40 Co 9.62 S 5.23  
Gef. C 63.16 H 7.55 Co 9.39 S 5.43

8. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -dimethylthiophosphinito)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I) (**3b**): Zu einer Lösung von 1.50 g (1.87 mmol) **2** in 200 ml Toluol gibt man 264 mg (2.81 mmol) Me<sub>2</sub>HP=S und tropft bei 25°C innerhalb 2 h 290 mg (2.24 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N in 30 ml Toluol zu. Nach 8 h wird die Reaktionslösung dekantiert, bis auf 10 ml i. Vak. eingengt, mit 60 ml *n*-Hexan versetzt und erneut dekantiert. Den bei –30°C ausfallenden Niederschlag filtriert man ab (P4) und suspendiert ihn in 20 ml Toluol. Die Suspension (**4b**) wird filtriert (P4), und zur Lösung fügt man 60 ml *n*-Hexan. **3b** kristallisiert aus der auf –30°C gekühlten Lösung. Ausb. 420 mg (46%), Zers.-P. 102°C. – MS: *m/z* = 488 (M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.0-2.5$  (m, 33H, Cy), 1.53 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (488.5) Ber. C 54.09 H 8.05 Co 12.06 S 6.56  
Gef. C 53.29 H 8.31 Co 11.73 S 6.57

9. *Dicarbonyl*( $\eta^2$ -dicyclohexylthiophosphinito)(trimethylphosphan)cobalt(I) (**3l**): Zu einer Lösung von 1.00 g (1.64 mmol) **3j** in 50 ml Toluol gibt man 150 mg (1.97 mmol) PMe<sub>3</sub>, rührt 15 h bei 25°C und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. vollständig. Zweimalige Umkristallisation des Rückstandes aus *n*-Pentan bei –30°C liefert **3l**. Ausb. 158 mg (23%), Zers.-P. 63°C. – MS: *m/z* = 420 (M<sup>+</sup>), 392 (M – CO). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.9-2.4$  (m, 22H, Cy), 1.26 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (420.4) Ber. C 48.57 H 7.43 Co 14.02 S 7.63  
Gef. C 48.72 H 7.57 Co 13.83 S 7.59

10. *Oligomeres Dicarbonyl*( $\mu$ -dimethylthiophosphinito-*P,S*)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**4a**): Eine Lösung von 198 mg (2.1 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HP=S und 270 mg (2.1 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N in 50 ml Benzol wird bei 25°C zu einer solchen von 1530 mg (2.0 mmol) **1** in 100 ml Benzol getropft. Nach 15 h filtriert man vom orangefarbenen Niederschlag ab (P4), löst [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH]I mit dreimal 20 ml Methanol heraus und wäscht den Rückstand mit dreimal 25 ml Ether nach. Ausb. 620 mg (66%), Zers.-P. 155°C.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (470.4) Ber. C 56.18 H 4.50 Co 12.53 S 6.82  
Gef. C 56.56 H 5.07 Co 12.67 S 7.27

11. *Oligomeres Dicarbonyl*( $\mu$ -dimethylthiophosphinito-*P,S*)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I) (**4b**) entsteht aus konzentrierten Lösungen bei der Darstellung von **3b** und fällt aus *n*-Hexanlösungen dieser Verbindung aus (siehe 8.). Nach Abfiltrieren wird der gelbe Niederschlag mit je 50 ml Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Einwaage 1.50 g (1.87 mmol) **2**, 264 mg (2.81 mmol) Me<sub>2</sub>HP=S, 290 mg (2.24 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N. Ausb. 141 mg (15%), Zers.-P. 128°C.

C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (488.5) Ber. C 54.09 H 8.05 Co 12.06 S 6.56  
Gef. C 53.84 H 8.13 Co 11.74 S 6.28

12. *Oligomeres Dicarbonyl*( $\mu$ -diethylthiophosphinito-*P,S*)(triphenylphosphan)cobalt(I) (**4d**): Eine Lösung von 1.00 g (2.01 mmol) **3d** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 25°C 10 h gerührt und anschließend filtriert (P4). Der orangefarbene Niederschlag wird mit je 50 ml Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Ausb. 210 mg (21%), Zers.-P. 126°C.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>CoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (498.4) Ber. C 57.84 H 5.06 Co 11.82 S 6.43  
Gef. C 56.61 H 5.08 Co 11.26 S 6.01

13. *Bis*[dicarbonyl( $\mu$ -dimethylthiophosphinito-*P,S*)(trimethylphosphan)cobalt(I)] (**5c**): Zu einer Lösung von 2.00 g (2.61 mmol) **1** in 400 ml Benzol gibt man 319 mg (3.39 mmol) Me<sub>2</sub>HP=S und tropft bei 25°C innerhalb 2 h 405 mg (3.13 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>N in 50 ml Benzol zu. Nach 12 h werden 218 mg (2.87 mmol) PMe<sub>3</sub> zugegeben. Die Lösung wird 6 h gerührt, anschließend dekantiert, bis auf etwa 5 ml i. Vak. eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (20 cm × 2.5 cm) an Kieselgel vorgereinigt (Merck Si 60, 60–200  $\mu$ m, Akt. I, Elutionsmittel *n*-Hexan/Ethyl-

acetat 6:1). Die weitere mitteldrucksäulenchromatographische Reinigung der goldgelben Vorfraktion an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (6:1) liefert als 3. Fraktion, nach Einengen der Lösung i. Vak. und Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , analysenreines **5c**. Ausb. 67 mg (9%), Zers.-P.  $99^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z = 568$  ( $\text{M}^+$ ), 539 ( $\text{M} - \text{CO} - \text{H}$ ), 284 ( $\text{M}^+/2$ ), 256 ( $\text{M}/2 - \text{CO}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.08$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_2$  (568.3) Ber. C 29.59 H 5.32 Co 20.74 S 11.28  
Gef. C 30.44 H 5.65 Co 19.94 S 11.53

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 5h,o:** Zu einer Lösung von **3d,m** in 50 ml Toluol gibt man  $\text{PMe}_3$ , rührt 15 h bei  $25^{\circ}\text{C}$ , dekantiert die Reaktionslösung, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. vollständig und suspendiert den Rückstand in 40 ml *n*-Pentan (**5h**) bzw. je 20 ml Ethylacetat und *n*-Hexan (**5o**). Beide Suspensionen werden filtriert (P4) und **5o** durch Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Hexan bei  $-5^{\circ}\text{C}$  und **5h** mitteldrucksäulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel *n*-Hexan/Ethylacetat 6:1) gereinigt. Analysenreines **5h** läßt sich durch Umkristallisieren aus dem Elutionsmittel bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gewinnen.

14. *Bis[dicarbonyl( $\mu$ -diethylthiophosphinito-*P,S*)(trimethylphosphan)cobalt(I)]* (**5h**): Einwaage: 748 mg (1.5 mmol) **3d**, 126 mg (1.65 mmol)  $\text{PMe}_3$ . Ausb. 197 mg (42%), Zers.-P.  $102^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z = 624$  ( $\text{M}^+$ ), 596 ( $\text{M} - \text{CO}$ ), 568 ( $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 312 ( $\text{M}^+/2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.1 - 1.5$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 2.1 - 2.7 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.4$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 16.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 31.6$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ), 30.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 25.4$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_2$  (624.4) Ber. C 34.63 H 6.13 Co 18.88 S 10.97  
Gef. C 34.12 H 5.58 Co 19.37 S 10.08

15. *Bis[dicarbonyl( $\mu$ -diphenylthiophosphinito-*P,S*)(trimethylphosphan)cobalt(I)]* (**5o**): Einwaage: 892 mg (1.5 mmol) **3m**, 126 mg (1.65 mmol)  $\text{PMe}_3$ . Ausb. 233 mg (38%), Zers.-P.  $116^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z = 816$  ( $\text{M}^+$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.06$  (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 6.9 - 8.5 (m, 20H, Ph).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_2$  (816.6) Ber. C 50.01 H 4.69 Co 14.43 S 7.85  
Gef. C 50.71 H 4.85 Co 13.98 S 9.11

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 5f,g:** Zu einer Lösung von **3d** in 80 ml Toluol gibt man die Phosphane  $\text{PR}_2\text{R}'^2$ , rührt 15 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bis auf 20 ml. Man gibt 70 ml (**5f**) bzw. 20 ml (**5g**) *n*-Hexan zu, wobei **5f** sofort als gelbes Kristallpulver ausfällt, während **5g** erst aus der auf  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung analysenrein kristallisiert. **5f** wird nach Kühlung der Mischung auf  $-5^{\circ}\text{C}$  abfiltriert (P4) und durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  weiter gereinigt.

16. *Bis[dicarbonyl( $\mu$ -diethylthiophosphinito-*P,S*)(methylidiphenylphosphan)cobalt(I)]* (**5f**): Einwaage: 1.00 g (2.01 mmol) **3d**, 678 mg (3.01 mmol)  $\text{PPh}_2\text{Me}$ . Ausb. 342 mg (39%), Zers.-P.  $118^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z = 872$  ( $\text{M}^+$ ), 436 ( $\text{M}^+/2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.7$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 13.6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 34.2$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ), 30.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 22.2$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_2$  (872.7) Ber. C 52.30 H 5.31 Co 13.51 S 7.34  
Gef. C 51.94 H 5.38 Co 13.59 S 7.57

17. *Bis[dicarbonyl( $\mu$ -diethylthiophosphinito-*P,S*)(dimethylphenylphosphan)cobalt(I)]* (**5g**): Einwaage: 1.00 g (2.01 mmol) **3d**, 305 mg (2.21 mmol)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Ausb. 346 mg (46%), Zers.-P.  $68^{\circ}\text{C}$ . – MS:  $m/z = 748$  ( $\text{M}^+$ ), 720 ( $\text{M} - \text{CO}$ ), 374 ( $\text{M}^+/2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14 - 1.62$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (m, 12H,  $\text{PCH}_3$ ), 2.12 - 2.72 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.6$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 16.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 31.6$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ), 31.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} =$

25.2 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 128.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.3$  Hz; C-3,5, Ph), 129.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz; C-4, Ph), 130.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.7$  Hz; C-2,6, Ph), 137.3 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 43.3$  Hz; C-1, Ph).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_2$  (748.5) Ber. C 44.93 H 5.66 Co 15.75 S 8.57  
Gef. C 45.13 H 5.77 Co 15.48 S 8.81

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 6e,m:** Eine Lösung von **3e** bzw. **3m** in 20 ml *n*-Hexan bzw. 20 ml Toluol wird 5 h unter CO-Gas (1.06 bar) bei  $25^{\circ}\text{C}$  kräftig gerührt. **6e,m** scheiden sich als gelbe Niederschläge ab, die unter CO als Schutzgas abfiltriert (P4) und zunächst im CO-Strom, dann i. Vak. kurz getrocknet werden.

18. *Tricarbonyl(diethylthiophosphinito-*P*)(tricyclohexylphosphan)cobalt(I)* (**6e**): Einwaage 258 mg (0.50 mmol) **3e**. Ausb.

Tab. 4. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome von **3e** (Standardabweichungen in Klammern);  
 $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co	0.26123(5)	0.01950(3)	0.74571(3)	0.0355(2)
S	0.4328(1)	-0.05373(8)	0.84914(8)	0.0700(8)
P(1)	0.2161(1)	-0.07145(6)	0.81960(6)	0.0459(5)
P(2)	0.4078(1)	0.10773(5)	0.70807(5)	0.0333(5)
O(1)	0.0443(3)	0.1262(2)	0.7795(2)	0.079(2)
O(2)	0.1760(4)	-0.0656(2)	0.5984(2)	0.074(2)
C(1)	0.1373(4)	0.0857(2)	0.7696(2)	0.047(2)
C(2)	0.2173(4)	-0.0331(2)	0.6572(2)	0.047(2)
C(3)	0.1605(5)	-0.1684(2)	0.7829(3)	0.068(3)
C(4)	0.1196(5)	-0.0565(3)	0.8993(3)	0.074(3)
C(5)	0.1852(7)	0.0082(3)	0.9564(3)	0.098(4)
C(6)	0.0011(6)	-0.1727(3)	0.7388(4)	0.089(4)
C(11)	0.5359(4)	0.0686(2)	0.6484(2)	0.040(2)
C(12)	0.5924(4)	-0.0134(2)	0.6722(2)	0.051(2)
C(13)	0.6758(4)	-0.0470(3)	0.6130(3)	0.059(3)
C(14)	0.8032(4)	0.0057(3)	0.6038(3)	0.081(3)
C(15)	0.7494(4)	0.0871(3)	0.5819(3)	0.069(3)
C(16)	0.6677(4)	0.1221(2)	0.6423(2)	0.055(2)
C(21)	0.2943(4)	0.1820(2)	0.6431(2)	0.038(2)
C(22)	0.1853(5)	0.1455(2)	0.5730(2)	0.050(2)
C(23)	0.0796(5)	0.2062(3)	0.5259(3)	0.059(3)
C(24)	0.1598(5)	0.2727(3)	0.4995(3)	0.075(3)
C(25)	0.2644(6)	0.3096(3)	0.5688(3)	0.083(4)
C(26)	0.3745(5)	0.2492(3)	0.6145(3)	0.085(3)
C(31)	0.5251(4)	0.1668(2)	0.7873(2)	0.037(2)
C(32)	0.4339(4)	0.2110(3)	0.8372(2)	0.053(2)
C(33)	0.5340(5)	0.2630(3)	0.8987(3)	0.063(2)
C(34)	0.6563(5)	0.2168(3)	0.9517(3)	0.066(3)
C(35)	0.7460(5)	0.1728(3)	0.9033(2)	0.055(3)
C(36)	0.6457(4)	0.1195(2)	0.8427(2)	0.048(2)

183 mg (67%), Zers.-P. 108°C. — MS:  $m/z = 544$  ( $M^+$ ), 516 ( $M - CO$ ).

$C_{33}H_{25}CoO_3P_2S$  (544.6) Ber. C 55.14 H 7.69 Co 10.82 S 5.89  
Gef. C 55.39 H 8.16 Co 10.29 S 5.61

19. *Tricarbonyl(diphenylthiophosphinito-P)(triphenylphosphan)cobalt(I)* (**6m**): Einwaage 297 mg (0.50 mmol) **3m**. Ausb. 181 mg (58%), Zers.-P. 114°C. — MS:  $m/z = 622$  ( $M^+$ ), 594 ( $M - CO$ ).

$C_{33}H_{25}CoO_3P_2S$  (622.5) Ber. C 63.67 H 4.05 Co 9.47 S 5.15  
Gef. C 63.51 H 4.13 Co 9.90 S 4.91

**Röntgenstrukturanalysen von 3e, 5c und 5f**<sup>31</sup>): Einkristalle von **3e**, **5c** und **5f** mit den Abmessungen  $0.25 \times 0.2 \times 0.4$ ,  $0.15 \times 0.2 \times 0.2$  bzw.  $0.1 \times 0.2 \times 0.2$  mm wurden aus *n*-Hexan, *n*-Hexan/Ethylacetat bzw. Dichlormethan erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

**3e**: Formel  $C_{24}H_{43}CoO_2P_2S$ , Molmasse 516.55, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Gitterkonstanten  $a = 923.9(4)$ ,  $b = 1719.9(5)$ ,  $c = 1726.9(5)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.95(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Zellvolumen  $V = 2674.5 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte  $d_{ber.} = 1.283$  g/cm<sup>3</sup>, Formeleinheiten  $Z = 4$ ,  $F(000)$

Tab. 5. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome von **5c** (Standardabweichungen in Klammern);  $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co(1)	0.48455(8)	0.64958(8)	0.39958(8)	0.0463(4)
Co(2)	1.10379(8)	0.15692(8)	0.01017(9)	0.0383(4)
S(1)	0.3417(2)	0.6285(2)	0.5306(2)	0.0399(9)
S(2)	0.9993(2)	-0.0337(2)	0.1617(2)	0.0422(9)
P(1)	0.6409(2)	0.5565(2)	0.4967(2)	0.0360(8)
P(2)	0.3214(2)	0.7455(2)	0.3128(2)	0.0423(9)
P(21)	0.9846(2)	0.1399(2)	0.1520(2)	0.0353(9)
P(22)	1.2197(2)	0.1708(2)	-0.1364(2)	0.0521(9)
O(1)	0.5811(6)	0.8714(5)	0.5008(6)	0.081(4)
O(2)	0.5657(6)	0.4643(6)	0.1432(6)	0.075(4)
O(21)	1.3329(5)	0.0549(5)	0.1224(6)	0.079(4)
O(22)	0.9976(7)	0.4251(5)	0.1077(7)	0.097(5)
C(1)	0.5384(7)	0.7864(6)	0.4642(7)	0.050(4)
C(2)	0.5297(7)	0.5340(7)	0.2448(7)	0.079(4)
C(3)	0.6449(7)	0.6448(7)	0.6724(7)	0.052(5)
C(4)	0.7918(7)	0.5540(6)	0.4395(8)	0.052(4)
C(5)	0.2177(8)	0.6474(8)	0.2154(9)	0.067(5)
C(6)	0.2165(8)	0.8785(7)	0.4281(8)	0.058(5)
C(7)	0.3590(9)	0.8091(8)	0.1975(8)	0.079(5)
C(21)	1.2409(7)	0.0901(6)	0.0757(7)	0.051(4)
C(22)	1.0363(7)	0.3174(7)	0.0632(7)	0.057(4)
C(23)	1.0230(7)	0.2285(7)	0.3199(7)	0.049(4)
C(24)	0.8202(7)	0.2096(7)	0.1377(7)	0.045(4)
C(25)	1.3090(8)	0.2878(9)	-0.071(1)	0.102(6)
C(26)	1.3364(8)	0.0303(8)	-0.2196(8)	0.060(5)
C(27)	1.1334(9)	0.2112(8)	-0.2710(8)	0.089(6)

1104,  $\mu(Mo-K_\alpha)$  8.49 cm<sup>-1</sup>, Strahlung Mo- $K_\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max}$  23°, Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0 → 10, 0 → 18, -19 → 19, Gesamtzahl der Reflexe 4118, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  2949, verfeinerte Parameter 272, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

**5c**: Formel  $C_{14}H_{30}Co_2O_4P_4S_2$ , Molmasse 568.28, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten  $a = 1098.9(4)$ ,  $b = 1175.2(5)$ ,  $c = 1093.2(5)$  pm,  $\alpha = 111.42(3)^\circ$ ,  $\beta = 94.84(4)^\circ$ ,  $\gamma = 75.27(4)^\circ$ , Zellvolumen  $V = 1270.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte  $d_{ber.} = 1.485$  g/cm<sup>3</sup>, Formeleinheiten  $Z = 2$ ,  $F(000)$  584,  $\mu(Mo-K_\alpha)$  17.25 cm<sup>-1</sup>, Strahlung Mo- $K_\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max}$  24°, Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0 → 12, -13 → 13, -12 → 12, Gesamtzahl der Reflexe 4216, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  2301, verfeinerte Parameter 236, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

**5f**: Formel  $C_{19}H_{23}CoO_2P_2S$ , Molmasse 436.34, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Gitterkonstanten  $a = 871.5(3)$ ,  $b = 1577.5(4)$ ,  $c = 1495.1(4)$  pm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 97.11(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Zellvolumen  $V = 2039.8 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Dichte  $d_{ber.} = 1.421$  g/cm<sup>3</sup>, Formeleinheiten  $Z = 2$ ,  $F(000)$  904,  $\mu(Mo-K_\alpha)$  11.01 cm<sup>-1</sup>, Strahlung Mo- $K_\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max}$  24°, Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0 → 12, -13 → 13, -12 → 12, Gesamtzahl der Reflexe 4216, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  2301, verfeinerte Parameter 236, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Tab. 6. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome von **5f** (Standardabweichungen in Klammern);  $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co	0.52211(8)	0.94980(5)	0.14894(5)	0.0296(4)
S	0.4679(2)	1.08563(9)	0.0891(1)	0.0357(7)
P(1)	0.4143(2)	0.89410(9)	0.0198(1)	0.0311(7)
P(2)	0.6348(2)	1.0115(1)	0.2731(1)	0.0335(8)
O(1)	0.2954(5)	0.8784(3)	0.2518(3)	0.068(3)
O(2)	0.7906(5)	0.8464(3)	0.1329(3)	0.059(3)
C(1)	0.3783(7)	0.9099(4)	0.2084(4)	0.039(3)
C(2)	0.6879(7)	0.8916(4)	0.1361(4)	0.038(3)
C(3)	0.2138(6)	0.9234(4)	-0.0174(4)	0.042(4)
C(4)	0.4105(8)	0.7780(4)	0.0327(4)	0.042(4)
C(5)	0.3313(9)	0.7280(4)	-0.0494(5)	0.060(5)
C(6)	0.0931(7)	0.8940(5)	0.0427(5)	0.063(5)
C(7)	0.5055(7)	1.0836(4)	0.3243(4)	0.050(4)
C(11)	0.8075(6)	1.0734(4)	0.2609(4)	0.034(3)
C(12)	0.8064(7)	1.1625(4)	0.2623(4)	0.073(3)
C(13)	0.9390(8)	1.2071(4)	0.2488(5)	0.053(4)
C(14)	1.0718(8)	1.1645(5)	0.2337(5)	0.056(4)
C(15)	1.0742(7)	1.0762(5)	0.2310(4)	0.050(4)
C(16)	0.9410(7)	1.0307(4)	0.2453(4)	0.042(4)
C(21)	0.7066(7)	0.9424(4)	0.3671(4)	0.054(4)
C(22)	0.7789(9)	0.9788(5)	0.4467(4)	0.060(5)
C(23)	0.8353(9)	0.9275(6)	0.5194(5)	0.073(6)
C(24)	0.8219(9)	0.8398(6)	0.5127(5)	0.068(5)
C(25)	0.7507(9)	0.8031(5)	0.4337(5)	0.062(5)
C(26)	0.6926(8)	0.8545(4)	0.3608(4)	0.048(4)

mator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Meßbereich  $\Theta_{\max} 23^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l 0 \rightarrow 9, 0 \rightarrow 17, -16 \rightarrow 16$ , Gesamtzahl der Reflexe 3165, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  2240, verfeinerte Parameter 227, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Bei **3e** und **5f** ließ sich aus den gefundenen Auslöschungen die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  ableiten. Bei **5c** wurde  $P\bar{1}$  als triklinische Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. **5c** kristallisiert mit zwei unabhängigen, in ihren Abmessungen weitgehend übereinstimmenden Molekülen A und B in der asymmetrischen Einheit.

Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden<sup>32)</sup> und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen<sup>33)</sup> vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>34)</sup> durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige  $R$ -Wert für **3e**, **5c** bzw. **5f** von 0.035 ( $R_w = 0.037$ ), 0.04 ( $R_w = 0.043$ ) bzw. 0.028 ( $R_w = 0.031$ ). Die Lageparameter von **3e**, **5c** und **5f** sind in Tab. 4–6 zusammengestellt.

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 14767-53-4 / **2**: 112792-41-3 / **3a**: 112792-42-4 / **3b**: 112792-43-5 / **3d**: 112792-44-6 / **3e**: 112792-45-7 / **3f**: 112792-51-5 / **3g**: 112792-52-6 / **3i**: 112792-46-8 / **3j**: 112792-47-9 / **3k**: 112792-48-0 / **3l**: 112792-53-7 / **3m**: 112792-49-1 / **3n**: 112792-50-4 / **5c**: 112792-54-8 / **5f**: 112792-55-9 / **5g**: 112792-56-0 / **5h**: 112792-57-1 / **5o**: 112792-58-2 / **6d**: 112792-59-3 / **6e**: 112792-60-6 / **6m**: 112792-61-7

- <sup>1)</sup> LVIII. Mitteilung: E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **7** (1988) 402.
- <sup>2)</sup> K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539.
- <sup>3)</sup> Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1907; H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 157.
- <sup>4)</sup> A. Mantovani, A. Marcomini, U. Belluco, *J. Mol. Catal.* **30** (1985) 73.
- <sup>5)</sup> A. Borini, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, G. Serra, *J. Mol. Catal.* **30** (1985) 181.
- <sup>6)</sup> M. E. E. Meijer-Veldman, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) 199.
- <sup>7)</sup> R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 161.
- <sup>8)</sup> Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2715.
- <sup>9)</sup> H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248; H. Bönemann, W. Brijoux, *Bull. Soc.*

- Chim. Belg.* **94** (1985) 635; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1616; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. v. Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231.
- <sup>10)</sup> P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Ronca, *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 337.
- <sup>11)</sup> P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, A. Minutillo, *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 359.
- <sup>12)</sup> G. P. Chiusoli, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 75.
- <sup>13)</sup> E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.
- <sup>14)</sup> E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 523; *Chem. Ber.* **118** (1985) 1398.
- <sup>15)</sup> E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *Angew. Chem.* **93** (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 787; *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41; *Chem. Ber.* **114** (1981) 3281.
- <sup>16)</sup> E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **116** (1983) 46.
- <sup>17)</sup> W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.* **95** (1962) 273.
- <sup>18)</sup> W. Hieber, H. Duchatsch, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2530.
- <sup>19)</sup> M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 227.
- <sup>20)</sup> E. Lindner, K. E. Frick, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>21)</sup> E. Lindner, C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 65; V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 237; J. Grobe, R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534** (1986) 121.
- <sup>22)</sup> P. S. Pregosin, R. W. Kunz, <sup>31</sup>P und <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Verlag Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1979.
- <sup>23)</sup> C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 313; T. Bartik, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 343.
- <sup>24)</sup> D. L. DuBois, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 3076.
- <sup>25)</sup> C. H. Bushweller, C. D. Rithner, D. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1967.
- <sup>26)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2nd ed., Thieme, Stuttgart, New York 1983.
- <sup>27)</sup> E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) C37; E. Lindner, C.-P. Krieg, S. Hoehne, A. Rau, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1487; A. F. M. M. Rahman, C. Ceccarelli, J. P. Oliver, B. Messbauer, H. Meyer, B. Walther, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2355.
- <sup>28)</sup> E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **5** (1986) 2030.
- <sup>29)</sup> R. A. Jones, M. H. Seeberger, A. L. Stuart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Acta Crystallogr., Sect. C.* **42** (1986) 399.
- <sup>30)</sup> H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- <sup>31)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52780, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>32)</sup> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- <sup>33)</sup> *Structure Determination Package (SDP)* von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- <sup>34)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A.* **39** (1983) 158.

[337/87]