

Ringerweiterungsreaktionen an einem neuartigen spirocyclischen Cobaltphosphazen mit Sauerstoff, Schwefel und Selen[☆]

Jochen Ellermann^{*}, Jörg Sutter, Falk A. Knoch und Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 7. Januar 1994

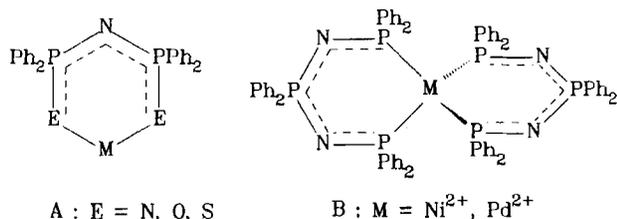
Key Words: Ring enlargement reactions / Spirocyclic cobaltphosphazene / Eight-membered carbon-free inorganic rings / Tetrahedral CoE₄ core (E = O, S, Se) / Phosphazeno skeleton

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 112^[1]. – Ring Enlargement Reactions of a Spirocyclic Cobaltphosphazene with Oxygen, Sulfur, and Selenium[☆]

The spirocyclic cobaltphosphazene **1** which contains cobalt-connected three-, five-, and six-membered rings undergoes ring enlargement reactions by treatment with O₂, S₈, and Se₈. The resulting paramagnetic spirocyclic cobalt-phosphazenooids **2a–c** (E = O, S, Se) consist of eight-membered

chelate rings connected at the spiro-cobalt(II) centre forming a tetrahedral CoE₄ core. The compounds **2a–c** have been characterized by X-ray analyses, ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} NMR, IR, Raman, UV/Vis/NIR, EI/FD mass spectroscopy, and magnetic measurements.

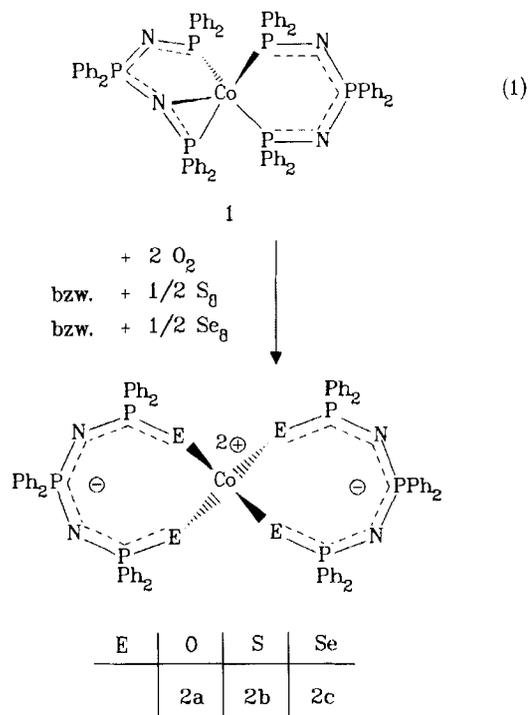
Neue Synthesen und zahlreiche Strukturbestimmungen haben im letzten Jahrzehnt das Gebiet der anorganischen (C-freien), *metallhaltigen* Heterocyclen nachhaltig belebt^[2]. Diese Verbindungsklasse stellt ein Brückenglied zwischen den klassischen Komplexverbindungen und den anorganischen Nichtmetallheterocyclen dar. Besonders metallhaltige Ringsysteme mit Phosphazen-Einheiten sind als Ausgangsverbindungen für neue Arten anorganischer Polymere interessant^[3]. Die Vielzahl bekannter metallhaltiger Ringe des Typs A^[2,4] konnten wir kürzlich durch neuartige spirocyclische Metallaphosphazene vom Typ B^[1] und 1^[5] ergänzen.



Bemerkenswert an **1** ist, daß es drei Ringe unterschiedlicher Größe enthält. Es war daher von Interesse zu untersuchen, wie sich diese Ringsysteme bei der Umsetzung von **1** mit den Chalkogenen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur verhalten.

Synthesen

Läßt man das spirocyclische Cobaltphosphazen **1** mit Sauerstoff, Schwefel und Selen im stöchiometrischen Verhältnis entsprechend Gl. (1) reagieren, so bilden sich unter Ringaufspaltung und Ringerweiterung in allen Fällen die Achtringspiroheterocyclen **2a–c**.



Die Reaktionsbedingungen sind allerdings unterschiedlich. Während **1**, in Dichlormethan gelöst, bereits bei Raumtemperatur in reiner Sauerstoffatmosphäre innerhalb von 5 Stunden quantitativ zu **2a** reagiert, wird für die Umsetzung mit Schwefel siedendes Benzol benötigt, und die Reaktion ist erst nach 6 Stunden beendet. Die Darstellung von **2c** erfordert schließlich frisch bereitetes, getrocknetes, rotes Selen, siedendes Toluol und eine dreitägige Reaktions-

zeit. Die Produkte **2a–c** werden nach Filtrieren der Reaktionslösungen, durch Fällung mit *n*-Pentan in kristalliner Form gewonnen. Trocknen im Hochvakuum führt bei **2a,b** zu solvatfreien Produkten, während **2c** nur mit ca. 1.5 Formeleinheiten Toluol erhältlich ist. Einkristalle, die zu Röntgenstrukturanalysen geeignet sind, bilden sich innerhalb von 2 Tagen direkt aus der Mutterlauge (**2a**) oder werden durch Umkristallisation aus Benzol/*n*-Pentan (**2b**) oder CH₂Cl₂/*n*-Pentan (**2c**) gewonnen. Die Verbindung **2b** kristallisiert dabei mit 1 Mol Benzol aus, während **2c** auf diese Weise CH₂Cl₂-haltig anfällt. Der Dichlormethan-Gehalt liegt aber deutlich unter 1 Mol pro Formeleinheit **2c**.

Eine Reaktion mit Tellur konnte bisher auch nicht in siedendem Xylol als Lösungsmittel und zweiwöchiger Reaktionszeit beobachtet werden.

In diesem Zusammenhang scheint es bemerkenswert, daß auch von Selen bisher nur wenige Koordinationsverbindungen mit diesem Donoratom bekannt wurden^[2]. Der Komplex **2c** mit seinem reinen, tetraedrischen CoSe₄-Koordinationspolyeder ist unseres Wissens die erste vollständig aufgeklärte Verbindung, die dieses Koordinationspolyeder enthält.

Kristallstrukturanalysen

Tab. 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von **2a–c**, Tab. 2 die zu **2c** gehörigen Atomkoordinaten^[6].

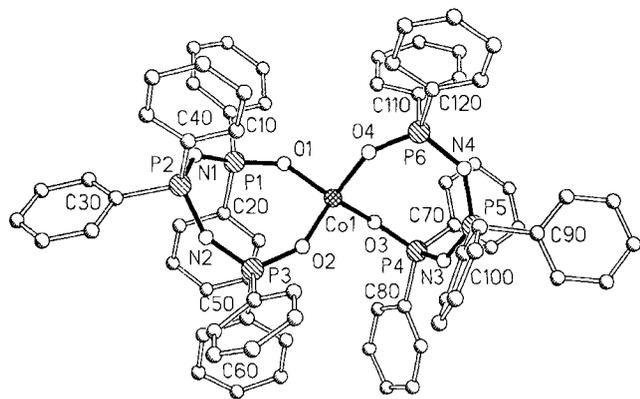


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen. – Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Co(1)–O(1) 195.7(7), Co(1)–O(2) 192.9(9), Co(1)–O(3) 198.3(8), Co(1)–O(4) 198.3(8), O(1)–P(1) 149.8(8), O(2)–P(3) 151.6(9), O(3)–P(4) 148.7(8), O(4)–P(6) 149.0(9), P(1)–N(1) 156.0(10), N(1)–P(2) 160.5(10), P(2)–N(2) 158.7(11), N(2)–P(3) 155.4(10), P(4)–N(3) 157.8(9), N(3)–P(5) 157.4(11), P(5)–N(4) 158.4(11), N(4)–P(6) 158.5(10). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–Co(1)–O(2) 108.6(3), O(1)–Co(1)–O(3) 105.6(3), O(2)–Co(1)–O(3) 117.2(4), O(1)–Co(1)–O(4) 109.9(4), O(2)–Co(1)–O(4) 106.6(3), O(3)–Co(1)–O(4) 108.8(3), Co(1)–O(1)–P(1) 145.6(6), Co(1)–O(2)–P(3) 141.0(5), Co(1)–O(3)–P(4) 132.6(4), Co(1)–O(4)–P(6) 130.7(4), O(1)–P(1)–N(1) 119.6(5), P(1)–N(1)–P(2) 132.3(6), N(1)–P(2)–N(2) 119.5(5), P(2)–N(2)–P(3) 150.5(8), O(2)–P(3)–N(2) 121.1(6), O(3)–P(4)–N(3) 118.0(5), P(4)–N(3)–P(5) 134.0(8), N(3)–P(5)–N(4) 120.0(5), P(5)–N(4)–P(6) 135.7(6), O(4)–P(6)–N(4) 121.0(6)

Die P–N-Bindungslängen liegen alle zwischen 155.4 und 160.8 pm. Sie sind somit signifikant kürzer als die Werte für Einfachbindungen (etwa 177 pm). Die Abstände deuten auf hohe Doppelbindungsanteile und Elektronendelokal-

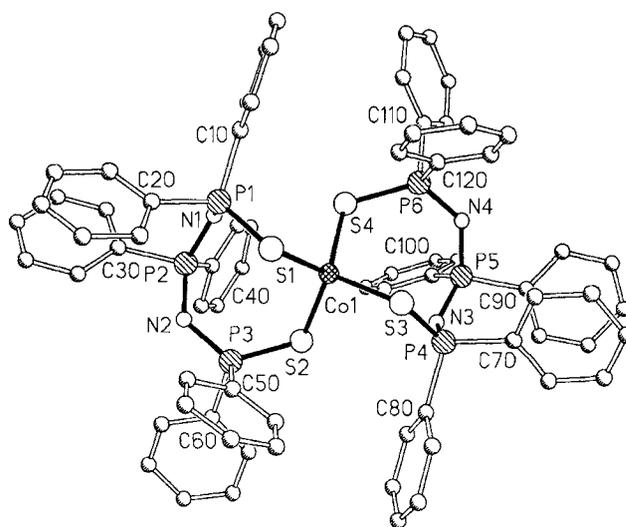


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen. – Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Co(1)–S(1) 234.4(4), Co(1)–S(2) 232.3(3), Co(1)–S(3) 231.2(3), Co(1)–S(4) 231.8(4), S(1)–P(1) 200.7(4), S(2)–P(3) 200.7(4), S(3)–P(4) 201.6(4), S(4)–P(6) 201.2(4), P(1)–N(1) 158.3(10), P(2)–N(1) 160.8(9), P(2)–N(2) 158.2(10), P(3)–N(2) 159.2(8), P(4)–N(3) 159.1(10), P(5)–N(3) 158.3(11), P(5)–N(4) 157.7(9), P(6)–N(4) 158.6(9); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: S(1)–Co(1)–S(2) 116.7(1), S(1)–Co(1)–S(3) 96.6(1), S(2)–Co(1)–S(3) 109.3(1), S(1)–Co(1)–S(4) 112.1(1), S(2)–Co(1)–S(4) 107.0(1), S(3)–Co(1)–S(4) 115.2(1), Co(1)–S(1)–P(1) 100.3(2), Co(1)–S(2)–P(3) 104.5(1), Co(1)–S(3)–P(4) 103.0(1), Co(1)–S(4)–P(6) 107.5(1), S(1)–P(1)–N(1) 116.6(3), N(1)–P(2)–N(2) 120.0(5), S(2)–P(3)–N(2) 119.1(4), S(3)–P(4)–N(3) 117.5(3), N(3)–P(5)–N(4) 119.6(5), S(4)–P(6)–N(4) 119.7(3), P(1)–N(1)–P(2) 127.7(7), P(2)–N(2)–P(3) 129.5(6), P(4)–N(3)–P(5) 129.6(5), P(5)–N(4)–P(6) 134.3(6)

sation hin und sind vergleichbar mit denen von P–N–P-Sequenzen, wie sie in cyclischen Phosphazenen auftreten^[8].

Die CoE₄-Koordinationspolyeder (E = O, S, Se) bilden jeweils verzerrte Tetraeder. Als Ursache für die Abweichungen von der idealen Tetraedersymmetrie ist sicherlich vorwiegend das sterisch anspruchsvolle Ligandensystem anzusehen.

Die einzelnen Co–E–P–N–P–N–P–E-Achtringe (Abb. 4) nehmen in der Reihe der Verbindungen **2a–2c** verschiedene Konformationen an. Der Spirocyclycl **2a** besteht aus zwei verknüpften Achtringen mit annähernd coplanaren P–N–P–N–P- und P–O–Co–O–P-Sequenzen. Der einzelne Ring besitzt somit eine Briefkuvert-Konformation. Die Abweichungen von der Planarität des Ringes nimmt bei **2b** und **2c** weiter zu, und die Konformation ist am besten mit Wanne (**2b**) und Twist (**2c**) zu bezeichnen.

Die anderen strukturellen Merkmale, insbesondere die P–E-Bindungsabstände, entsprechen den Erwartungen^[8,9] und erübrigen eine detaillierte Diskussion.

NMR-Spektren

Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2a–c** sind dadurch geprägt, daß sie teilweise beachtliche paramagnetische Verschiebungen aufweisen. Diese werden verursacht durch das tetraedrisch koordinierte High-Spin-Cobalt(II) mit seinen drei ungepaarten Elektronen. Außerdem beobachtet man bei Signalen, die Gruppen angehören,

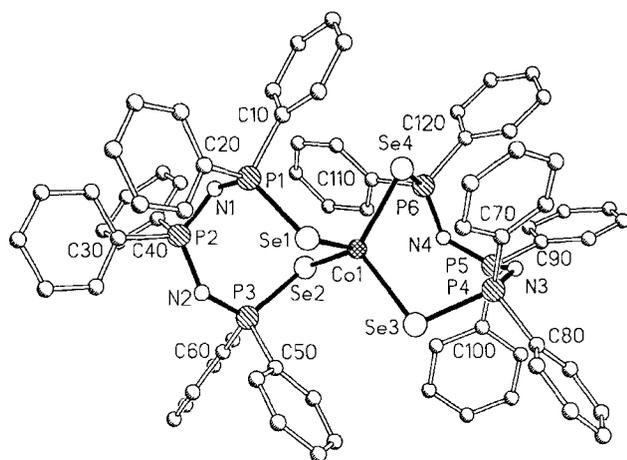


Abb. 3. Struktur von **2c** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind die H-Atome weggelassen. – Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Co(1)–Se(1) 243.6(3), Co(1)–Se(2) 244.4(3), Co(1)–Se(3) 245.5(2), Co(1)–Se(4) 244.3(2), Se(1)–P(1) 218.4(4), Se(2)–P(3) 217.7(4), Se(3)–P(4) 217.5(3), Se(4)–P(6) 216.3(4), N(1)–P(1) 157.4(13), N(1)–P(2) 160.5(10), N(2)–P(2) 159.4(10), N(2)–P(3) 159.0(10), N(3)–P(4) 160.3(13), N(3)–P(5) 158.0(14), N(4)–P(5) 159.0(11), N(4)–P(6) 158.5(10); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Se(1)–Co(1)–Se(2) 113.7(1), Se(1)–Co(1)–Se(3) 102.8(1), Se(2)–Co(1)–Se(3) 110.2(1), Se(1)–Co(1)–Se(4) 106.0(1), Se(2)–Co(1)–Se(4) 110.4(1), Se(3)–Co(1)–Se(4) 113.6(1), Co(1)–Se(1)–P(1) 102.6(1), Co(1)–Se(2)–P(3) 100.7(1), Co(1)–Se(3)–P(4) 104.8(1), Co(1)–Se(4)–P(6) 97.9(1), P(1)–N(1)–P(2) 132.4(8), P(2)–N(2)–P(3) 131.2(8), P(4)–N(3)–P(5) 133.4(6), P(5)–N(4)–P(6) 133.3(8), Se(1)–P(1)–N(1) 119.6(4), N(1)–P(2)–N(2) 119.3(5), Se(2)–P(3)–N(2) 119.3(4), Se(3)–P(4)–N(3) 119.9(4), N(3)–P(5)–N(4) 120.6(6), Se(4)–P(6)–N(4) 117.7(5)

die dem Cobalt bindungsmäßig nahestehen, Linienverbreiterungen. Sie werden zusätzlich durch den Kernspin $7/2$ von ^{59}Co und $1/2$ von ^{77}Se verstärkt. Während die Linienverbreiterungen eine Hilfe für die Signalzuordnungen sein können, erschweren die paramagnetischen Verschiebungen diese jedoch. Auch verhindern die paramagnetischen Verschiebungen in Verbund mit den Linienverbreiterungen die Aufnahme von Korrelationsspektren. Dementsprechend können die getroffenen Zuordnungen (s. exp. Teil), auch wenn sie großen Wahrscheinlichkeitswert haben, nur als versuchsweise angesehen werden.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a,b** fällt auf, daß sie, obwohl zwei Arten von Phosphor in den Molekülen enthalten sind, nur jeweils ein Singulett bei $\delta = -14.2$ bzw. -47.5 aufweisen. Daraus ist zu folgern, daß die Achtringe in **2a,b** bei Raumtemperatur sehr schnell ihre Konformation ändern und man jeweils nur einen Mittelwert mißt. Auch Tieftemperaturmessungen führten, im Rahmen der meßtechnischen Möglichkeiten, zu keiner Aufspaltung in zwei Signale. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten **2c** zeigt dagegen bereits bei Raumtemperatur zwei Singulets bei $\delta = 2.7$ (breit, Co–Se–P) und -9.5 (N–P–N) im erwartetem Intensitätsverhältnis von 2:1.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a–c** sind charakterisiert durch extreme paramagnetische Tieffeldverschiebungen der C-*ipso*-Atome der Phenylringe der [Co–E–P(Ph₂)–N]-Gruppierungen (E = O, S, Se) im Bereich von $\delta = 168 - 215$. Die C-*ipso*-Signale der Phenylringe der [N–P(Ph₂)–N]-Gruppen sind dagegen deutlich

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen der Spiroheterocyclen **2a**, **2b** · 1 C₆H₆ und **2c** · (CH₂Cl₂)_{x < 1} [a]

	2a	2b · 1 C ₆ H ₆	2c · (CH ₂ Cl ₂) _{x < 1}
Summenformel	C ₇₂ H ₆₀ CoN ₄ O ₄ P ₆	C ₇₂ H ₆₀ CoN ₄ P ₆ S ₄ · C ₆ H ₆	C ₇₂ H ₆₀ CoN ₄ P ₆ Se ₄ · (CH ₂ Cl ₂) _{x < 1}
M _r [g/mol]	1290.0	1432.5	1541.8 [a]
Farbe, Zustand	Blaue Platten	Türkise Platten	Hellgrüne Prismen
Kristalldim. [nm ³]	0.6 × 0.4 × 0.4	0.8 × 0.7 × 0.6	0.7 × 0.6 × 0.6
P(000)	1338	1474	1546
Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$	triklin, P $\bar{1}$
a [pm]	1304.9(4)	1208.7(2)	1371.0(4)
b [pm]	1355.7(6)	1849.3(3)	1436.5(6)
c [pm]	1946.6(6)	1887.7(3)	2041.7(6)
α [°]	80.70(3)	78.55(2)	75.93(3)
β [°]	78.96(3)	70.88(2)	81.64(3)
γ [°]	76.88(3)	84.01(2)	70.73(3)
Zellvolumen V [nm ³]	3.267(2)	3.904(1)	3.672(3)
Formeleinh. Z	2	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.31	1.22	1.39 [a]
Meßtemp. [K]	293	200	293
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan	ω -scan
Winkel-Bereich [°]	3 < 2 θ < 54	3 < 2 θ < 50	3 < 2 θ < 54
Scan-Geschw. [°/min]	3.0 - 30	3.0 - 30	3.0 - 30
Zahl der Reflexe:			
gemessen	18551	13979	21002
unabhängig	14328	13429	16132
beobachtet	4112	7146	7981
σ -Kriterium	F > 4 σ (F)	F > 4 σ (F)	F > 4 σ (F)
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	4.56	4.92	23.88
Absorptionskorrektur	N/A	N/A	N/A
Strukturlösung	Direkte Meth.	Direkte Meth.	Direkte Meth.
H-Atomlagen	berechnet	berechnet	aus Differenz-Fouriersynthese
Verfeinerte Parameter	785	808	460
R/R _w	0.076/0.060	0.064/0.064	0.052/0.052 [a]
Verwendetes	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
Rechenprogramm	[7]	[7]	[7]

[a] Werte unter Vernachlässigung des in den Kristallverband eingebauten Dichlormethans berechnet.

hochfeldverschoben ($\delta = 149 - 135$); sie bilden die erwarteten Dubletts und weisen üblicherweise $^1J_{\text{C,P}}$ -Werte in der Größenordnung von 120 – 140 Hz auf^[10].

IR-, Raman-Spektren

In den IR- und Raman-Spektren (s. exp. Teil) von **2a–c** lassen sich nach Aussondern der lagekonstanten substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungsbanden^[11–13] die Absorptionen des Phosphazengerüsts relativ leicht zuordnen. Sie sind in ihrer Lage gegenüber **1**^[5] aufgrund des zunehmenden Doppelbindungscharakters im P–N–P–N–P-Gerüst etwas kurzwellig verschoben. Während sich die $\nu(\text{PO})$ -Banden von **2a** leicht und zweifelsfrei zuordnen lassen^[14], ist dies bei den

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **2c** und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$). U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Co(1)	7604(1)	262(1)	2585(1)	35(1)
Se(1)	7704(1)	1976(1)	2338(1)	43(1)
Se(2)	5848(1)	178(1)	2603(1)	41(1)
Se(3)	8255(1)	-431(1)	3717(1)	40(1)
Se(4)	8725(1)	-549(1)	1707(1)	40(1)
N(1)	5832(8)	2621(7)	1338(5)	36(4)
N(2)	4755(9)	2574(8)	2592(5)	39(4)
N(3)	9777(8)	-2582(8)	3373(6)	38(4)
N(4)	8121(8)	-2431(8)	2691(5)	35(4)
P(1)	6961(3)	2641(2)	1384(2)	35(1)
P(2)	4771(3)	2968(2)	1791(2)	32(1)
P(3)	4957(3)	1467(2)	3045(2)	31(1)
P(4)	9739(3)	-1552(2)	3564(2)	33(1)
P(5)	8915(3)	-3022(2)	3259(2)	32(1)
P(6)	8255(3)	-1895(2)	1922(2)	32(1)
C(15)	7294(13)	1688(11)	304(8)	57(7)
C(14)	7905(17)	1226(12)	-208(8)	72(8)
C(13)	8950(20)	1140(14)	-295(10)	93(10)
C(12)	9401(17)	1482(15)	115(13)	90(10)
C(11)	8804(13)	1941(12)	620(10)	70(8)
C(10)	7743(12)	2045(10)	707(7)	45(6)
C(25)	7091(13)	4428(11)	499(8)	54(7)
C(24)	6940(13)	5466(12)	337(9)	61(7)
C(23)	6690(14)	6001(11)	847(10)	65(8)
C(22)	6623(16)	5514(12)	1514(9)	72(9)
C(21)	6772(14)	4499(11)	1669(8)	60(7)
C(20)	6994(11)	3930(10)	1176(7)	41(5)
C(35)	4371(12)	4906(10)	1022(7)	49(6)
C(34)	4014(15)	5942(12)	919(10)	68(8)
C(33)	3602(17)	6415(12)	1438(13)	85(10)
C(32)	3519(18)	5855(14)	2087(12)	90(11)
C(31)	3895(14)	4813(11)	2201(8)	58(7)
C(30)	4307(10)	4329(9)	1668(7)	39(5)
C(45)	4065(13)	2017(12)	985(9)	59(7)
C(44)	3310(16)	1823(14)	716(10)	71(9)
C(43)	2290(14)	2252(14)	887(9)	61(8)
C(42)	2017(13)	2901(15)	1314(9)	67(9)
C(41)	2757(13)	3104(13)	1579(8)	59(7)
C(40)	3806(10)	2670(9)	1422(6)	37(5)
C(55)	5772(12)	2331(11)	3838(7)	46(6)
C(54)	6197(13)	2337(13)	4412(8)	59(8)
C(53)	6386(12)	1473(16)	4942(8)	63(8)
C(52)	6167(12)	636(13)	4885(8)	57(7)
C(51)	5750(11)	625(11)	4299(7)	46(6)
C(50)	5546(10)	1472(10)	3776(6)	36(5)
C(65)	3109(11)	1893(11)	3809(8)	53(6)
C(64)	2162(13)	1784(13)	4104(10)	69(8)
C(63)	1833(12)	1062(15)	3975(10)	72(8)
C(62)	2420(14)	442(15)	3547(9)	67(8)
C(61)	3375(12)	539(13)	3257(8)	55(7)
C(60)	3716(10)	1266(10)	3394(6)	36(5)
C(75)	10375(12)	26(12)	2727(9)	59(7)
C(74)	11055(16)	429(15)	2254(10)	76(9)
C(73)	11928(19)	-211(19)	2015(10)	92(12)
C(72)	12172(19)	-1236(18)	2249(13)	116(13)
C(71)	11480(14)	-1623(13)	2695(10)	75(9)
C(70)	10604(11)	-999(10)	2949(7)	39(5)
C(85)	10622(11)	-1168(11)	4579(7)	45(6)
C(84)	11037(12)	-1405(13)	5197(8)	56(7)
C(83)	11126(13)	-2323(15)	5621(8)	63(8)
C(82)	10825(15)	-3029(14)	5413(9)	70(8)
C(81)	10431(13)	-2814(11)	4801(8)	54(7)
C(80)	10320(10)	-1867(10)	4367(7)	36(5)
C(95)	9105(13)	-4777(11)	2843(8)	54(7)
C(94)	9622(17)	-5744(13)	2736(9)	69(9)
C(93)	10642(20)	-6183(13)	2883(10)	84(10)
C(92)	11155(15)	-5693(13)	3115(10)	75(8)
C(91)	10648(12)	-4725(10)	3243(8)	52(6)
C(90)	9630(11)	-4270(9)	3104(7)	42(5)
C(105)	8457(13)	-4082(12)	4534(8)	57(7)
C(104)	7811(17)	-4258(14)	5108(8)	75(9)
C(103)	6835(17)	-3630(16)	5183(9)	77(10)
C(102)	6470(14)	-2779(14)	4688(10)	71(8)
C(101)	7105(12)	-2599(11)	4100(8)	51(6)
C(100)	8098(11)	-3254(10)	4024(6)	38(5)
C(115)	6714(12)	-859(12)	1021(7)	53(7)
C(114)	5740(15)	-586(14)	801(9)	68(8)
C(113)	5047(15)	-1063(16)	1145(12)	80(10)
C(112)	5298(14)	-1777(15)	1732(11)	71(9)
C(111)	6279(12)	-2052(12)	1958(8)	53(7)
C(110)	6996(10)	-1578(10)	1605(7)	37(5)
C(125)	10195(11)	-3075(11)	1528(8)	49(6)
C(124)	10884(12)	-3806(13)	1189(9)	66(8)
C(123)	10532(16)	-4208(14)	785(10)	75(9)
C(122)	9526(16)	-3898(15)	669(11)	83(10)
C(121)	8825(13)	-3177(13)	987(10)	66(8)
C(120)	9154(10)	-2772(9)	1425(6)	37(5)

(PS)- und (PSe)-Valenzschwingungsabsorptionen von **2b,c** nur teilweise möglich. In beiden Fällen ist aufgrund der zu-

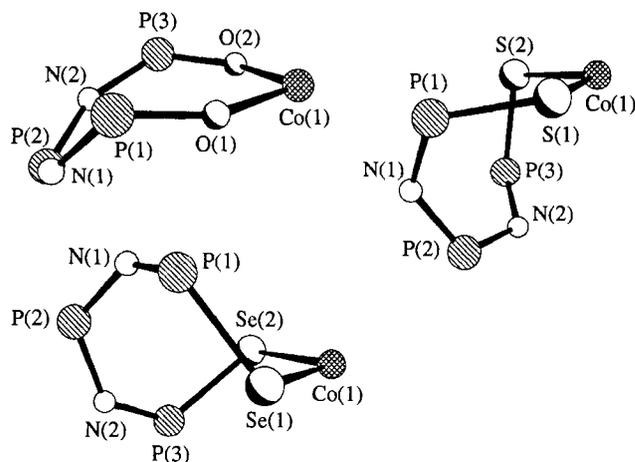


Abb. 4. Konformation der anorganischen Achtringssysteme in **2a-c**

nehmenden Intensität einzelner Banden im $\gamma(\text{P-N-P})$ -Bereich ($525 - 575 \text{ cm}^{-1}$) anzunehmen, daß jeweils eine $\nu(\text{PS})$ - (**2b**) bzw. $\nu(\text{PSe})$ -Absorption (**2c**) in diesem Gebiet auftritt und mit $\gamma(\text{P-N-P})$ -Schwingungen koppelt. Dementsprechend dürften die sehr intensiven Banden bei 571 (2b) und $546 \text{ cm}^{-1} \text{ (2c)}$ (s. exp. Teil) erheblichen $\nu(\text{PS})$ -^[15-17] bzw. $\nu(\text{PSe})$ -Anteil^[16,17] haben. Die $\delta(\text{E-P-N})$ -Absorptionen ($\text{E} = \text{O, S, Se}$) unterhalb 425 cm^{-1} zeigen den erwarteten massenabhängigen Gang. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß bisher nur wenige Daten über die Lage von (PSe)-Absorptionen bekannt wurden^[16-18].

Elektronenspektren und magnetische Eigenschaften

Tab. 3 enthält die Daten der optischen Spektren von **2a-c**, die Ligandenfeldparameter und die magnetischen Momente.

Die Elektronenspektren von **2a-c** sind charakteristisch für tetraedrische Cobalt(II)-Komplexe. Es werden jeweils zwei Bandensysteme, die ihrerseits erwartungsgemäß aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen dreifach aufgespalten sind, registriert. Dabei sind den Bandensystemen zwischen 5400 und 7600 cm^{-1} $\nu_2 [^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})]$ und zwischen 12600 und 18100 cm^{-1} $\nu_3 [^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})]$ zuzuordnen. Der Übergang niedrigster Energie $\nu_1 [^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})]$ konnte spektroskopisch nicht lokalisiert werden, da er bei Komplexverbindungen mit idealer Tetraedersymmetrie verboten ist (geringe Intensität). Außerdem liegt der Erwartungsbereich für die Lage der Energiebande ($3000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Bereich der elektromagnetischen Strahlung, so daß häufig Überlagerungen mit Schwingungsbanden auftreten^[19,20]. Aus ν_2 mit ν_3 können jedoch die Tetraederaufspaltung $\Delta_t \triangleq \nu_1 \triangleq 10 \text{ Dq}$, der Racah-Parameter B' und das nephelauxetische Verhältnis β sowie der magnetische Moment der einzelnen Komplexverbindung berechnet werden^[21].

Zur Bestimmung der magnetischen Momente wurden die Verbindungen bei Raumtemperatur in Festsubstanz auf einer magnetischen Suszeptibilitätswaage vermessen. Die ermittelten Werte stimmen mit den aus den Elektronenspektren berechneten Momenten gut überein und zeigen auch

Tab. 3. Elektronenspektren und Magnetismus von $[\text{Co}\{\text{EP}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)\text{E}\}_2]$ (E = O, S, Se) (**2a-c**); (Werte für ν_1 , ν_2 , ν_3 und B' in cm^{-1} , mol. Extinktionskoeffizient (ϵ); Lösungsmittel CH_2Cl_2)

	E = O (2a)	E = S (2b)	E = Se (2c)
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})^{[a]}$	3800	3715	3613
$\Delta \nu_1 \Delta 10 \text{ Dq} \Delta \Delta_i$			
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$	5787 (59)	5599 (82)	5447 (60)
$\Delta \nu_2$	6494 (75)	6545 (61)	6394 (49)
	7321 (80)	7530 (50)	7184 (38)
${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$	15823 (442)	13228 (411)	12626 (307)
$\Delta \nu_3$	17007 (368)	14451 (364)	13699 (266)
	18051 (258)	15528 (324)	14881 (259)
$B'^{[a]}$	799	638	603
$\beta = \frac{B'}{B}^{[b]}$	0.823	0.657	0.621
$\mu_{\text{eff. ber.}}^{[c]}$	4.56 BM	4.58 BM	4.60 BM
$\mu_{\text{eff. gef.}}^{[d]}$	4.53 BM	4.54 BM	4.57 BM

^[a] Werte berechnet nach Lit.^[21]; als Lage der Banden ν_2 und ν_3 wurde das nach Extinktionskoeffizienten gewichtete Mittel des Bandensystems verwendet. – ^[b] $B = 971 \text{ cm}^{-1}$ nach Lit.^[23]. – ^[c] $\mu_{\text{eff. ber.}} = \mu_0 (1 - 4\lambda/10 \text{ Dq})$; $\mu_0 = 3.87 \text{ BM}$, $\lambda = -170 \text{ cm}^{-1}$ nach Lit.^[19,22]. – ^[d] Die Festsubstanz wurde vermessen.

den ansteigenden Trend in der Reihe **2a-c**. Sowohl berechnete als auch experimentell gefundene Werte liegen im Intervall von 4.5 – 4.6 BM [Erwartungsbereich für tetraedrisch koordiniertes Cobalt(II) 4.4 – 4.8 BM] und grenzen sich somit deutlich von oktaedrischen Komplexen mit magnetischen Momenten zwischen 4.8 und 5.2 BM ab^[22]. Die Abnahme von β ist mit der von Sauerstoff über Schwefel zu Selen ansteigenden Polarisierbarkeit des Donoratoms erklärbar.

Sowohl Magnetismus als auch die Elektronenspektren bestätigen in vollem Umfang die durch Röntgenstrukturuntersuchungen abgesicherten tetraedrischen Koordinationen des Cobalts in **2a-c**.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, Frankfurt/Main, und hier insbesondere Herrn Prof. Dr. K. Kühlein, sowie der Riedel de Haen AG, Seelze, für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die Unterstützung bei den Röntgenstrukturbestimmungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Stickstoff. Die Lösungsmittel waren entwässert und N_2 -gesättigt. Die Verbindung **1** ist gemäß Lit.^[5] erhältlich; rotes Selen wurde durch Reduktion von Na_2SeO_3 mit Na_2SO_3 in wäßriger Lösung erhalten und 5 d im Hochvakuum getrocknet; alle übrigen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsprodukte, die vor Gebrauch gereinigt und getrocknet wurden.

Elementaranalysen: Modelle 1106 (C,H,N) und 1108 (C,H,N,S) der Fa. Erba Science. – MS: Varian MAT 212, Ionisation durch Elektronenstoß oder Felddesorption. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – NMR: 5-mm-Röhrchen, Jeol JNM-GX-270 FT-NMR-Spektrometer; Meßfrequenzen: 270 (${}^1\text{H}$ -NMR), 67.94 (${}^{13}\text{C}$ -NMR) und 109.4 MHz (${}^{31}\text{P}$ -NMR). Die δ -Werte sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und wurden auf TMS umgerechnet, mit positiven δ -Werten bei tiefem Feld. ${}^{31}\text{P}$ -NMR: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – IR-Perkin-Elmer 983-Spektrometer. –

Raman: Spektrometer XY der Fa. Dilor, Ar-Ionenlaser (Spectra Physics, Modell Stabilität 2014, Erregerlinie $\lambda = 514.53 \text{ nm}$). Die Substanzen wurden in Glaskapillaren vermessen. – UV-Vis-NIR: Shimadzu UV-3101 PC. – Magnetische Messungen: Johnson Matthey Magnetic Susceptibility Balance. – Schmelzpunkte (unkorrigiert, in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Electrothermal IA 6304. – Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit, sf = scharf.

2,2,4,4,6,6,10,10,12,12,14,14-Dodecaphenyl-1,7,9,15-tetraoxa-3,5,11,13-tetraaza-2,4,6,10,12,14-hexaphospha-8-cobaltaspiro[7.7]-pentadecan (2a): Eine Lösung von 1.23 g (1.00 mmol) $\text{Co}[\text{Ph}_2\text{NP}(\text{Ph}_2)\text{NPPPh}_2]_2$ (**1**) in 50 ml CH_2Cl_2 wird 5 h unter reinem Sauerstoff gerührt. Es findet dabei ein Farbumschlag von Tiefrot über Grün nach Blau statt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck bis auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und mit 50 ml *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb von 2 d kristallisiert das analytisch reine Produkt **2a** in blauen Prismen aus und wird nach Dekantieren der Mutterlauge 2 d im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.12 g **2a** (87%), Schmp. 197°C. – Röntgenfähige Kristalle von **2a** bilden sich aus der Mutterlauge nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. – ${}^1\text{H}$ -NMR (22°C, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (s, 20H, Ph), 7.70 (s, br, 20H, Ph), 6.84 (s, 4H, Ph), 6.60 (s, 16H, Ph). – ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (38°C, CDCl_3): $\delta = 168.5$ [s, 8 C, C-*i*, $\text{OP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 149.0 [d, ${}^1J_{\text{C,P}} = 122 \text{ Hz}$, 4 C, C-*i*, $\text{NP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 140.0 (s), 132.75 (s), 133.5 (s), 128.15 (s), 128.05 (s) (restliche C, Ph). – ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (22°C, CDCl_3): $\delta = -14.2$ (s). – IR (KBr)^[11-13]: $\tilde{\nu} = 3079 \text{ cm}^{-1}$ w-m, 3050 m, 3015 w-m [$\nu(\text{CH})$]; 1227 vs, br [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1176 m [$\nu(\text{P}=\text{N})/\delta(\text{CH})\text{a}$]; 1156 w-m [$\nu(\text{P}=\text{N})/\delta(\text{CH})\text{c}$]; 1125 vs [P-sens. q, Ph]; 1077 m-s, 1065 s [$\nu(\text{P}=\text{O})$]^[4]; 828 w-m, br [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 722 vs [P-sens. r, Ph]; 693 vs [$\Phi(\text{CC})\nu$, Ph]; 563 s, 552 s [$\gamma(\text{PNP})$]; 525 sh + 515 s [P-sens. y, Ph]; 456 w [P-sens. t, Ph]; 421 m [$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{N})$]. – Raman (fest): $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$ w-m [$\nu(\text{CH})$]; 1158 w [$\nu(\text{P}=\text{N})/\delta(\text{CH})\text{c}$]; 1113 w [P-sens. q, Ph]; 999 vs [γ ring, Ph]; 810 w, br [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 457 m, br [P-sens. t, Ph]. – UV/Vis/NIR (siehe Tab. 3). – MS (70 eV, EI: Quellentemp. 150°C, Einlaßtemp. 250°C), *m/z*: 1289 [M^+], 1088 [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$], 674 [$\text{CoO}_2(\text{PPh}_2)_3\text{N}_2^+$], 615 [$\text{O}_2(\text{PPh}_2)_3\text{N}_2^+$], 599 [$\text{O}(\text{PPh}_2)_3\text{N}_2^+$]. – $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{P}_6$ (1290.1): ber. C 67.03, H 4.69, N 4.34; gef. C 66.75, H 4.50, N 3.93. – Molmasse 1289 (FD-MS; CH_2Cl_2).

2,2,4,4,6,6,10,10,12,12,14,14-Dodecaphenyl-1,7,9,15-tetrathia-3,5,11,13-tetraaza-2,4,6,10,12,14-hexaphospha-8-cobaltaspiro[7.7]-pentadecan (2b): Eine Lösung von 1.23 g (1.00 mmol) **1** in 50 ml Benzol wird mit 130 mg S_8 (4.05 mmol) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es tritt ein Farbwechsel von Rot über Grün nach Türkis ein. Die erkaltete Lösung wird mit 100 ml *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb von 3 d kristallisiert das Produkt **2b** · 1 C_6H_6 in türkisfarbigen Prismen aus. Diese werden in einer Fritte gesammelt und 2 d im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.15 g **2b** (85%), Schmp. 295°C. – Röntgenfähige Kristalle von **2b** · 1 C_6H_6 wurden durch Umkristallisation aus Benzol/*n*-Pentan bei Raumtemp. erhalten. – ${}^1\text{H}$ -NMR (20°C, CDCl_3): $\delta = 8.90$ (s, 18H, Ph), 8.05 (s, 8H, Ph), 7.72 (s, 5H, Ph), 7.25 (s, br, 6H, Ph), 5.98 (s, 8H, Ph), 4.90 (s, br, 15H, Ph). – ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (22°C, CDCl_3): $\delta = 208.5$ [s, br, 8 C, C-*i*, $\text{SP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 145.2 [s, 16 C, C-*o*, $\text{SP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 144.9 [s, 16 C, C-*m*, $\text{SP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 137.7 [d, ${}^1J_{\text{P,C}} = 136 \text{ Hz}$, 4 C, C-*i*, $\text{NP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 137.4 [s, 8 C, C-*p*, $\text{SP}(\text{Ph}_2)\text{N}$], 131.2 (s), 131.1 (s), 130.9 (s) [C-*o*, C-*m*, C-*p*, $\text{NP}(\text{Ph}_2)\text{N}$]. – ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR (22°C, CDCl_3): $\delta = -47.5$ (s). – IR (KBr)^[11-13]: $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ w-m, 3055 m, 3020 w, 3010 w, [$\nu(\text{CH})$]; 1213 s, 1195 s [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1175 m-s [$\nu(\text{P}=\text{N})/\delta(\text{CH})\text{a}$]; 1115 m, sh, 1108 m-s [P-sens. q, Ph]; 823 m [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 720 m [P-sens. r, Ph]; 699 s [$\Phi(\text{CC})\nu$, Ph]; 689 s, 673 m [$\nu(\text{P}=\text{S})$]; 571 vs, 549 m [$\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P}=\text{S})$]; 529 w-m, 510 m + 500 m, br [P-sens. y, Ph]; 459 w-m, 440 vw [P-sens. t, Ph]; 396 m [$\delta(\text{S}-\text{P}-\text{N})$]. – Raman (fest):

$\tilde{\nu} = 3053 \text{ cm}^{-1}$ w [v(CH)]; 1154 w [v(P \equiv N)/ δ (CH)c]; 1115 w-m [P-sens. q, Ph]; 999 vs [γ ring, Ph]; 680 vw [v(P \equiv S)]; 587 m [v(P \equiv S)]; 531 w [P-sens. q, Ph]. – UV/Vis/NIR (siehe Tab. 3). – MS (70 eV, EI: Quellentemp. 150°C, Einlaßtemp. 300°C), *m/z*: 1353 [M⁺], 738 [CoS₃(PPh₂)₃N₂⁺], 706 [CoS₂(PPh₂)₃N₂⁺], 647 [S₂(PPh₂)₃N₂⁺], 615 [S(PPh₂)₃N₂⁺], 583 [(PPh₂)₃N₂⁺]. – C₇₂H₆₀CoN₄P₆S₄ (1354.3): ber. C 63.85, H 4.47, N 4.14, S 9.47; gef. C 63.53, H 4.31, N 4.13, S 9.24. Molmasse 1353 (FD-MS; Toluol).

2,2,4,4,6,6,10,10,12,12,14,14-Dodecaphenyl-1,7,9,15-tetraseleno-3,5,11,13-tetraaza-2,4,6,10,12,14-hexaphospha-8-cobaltaspiro[7.7]-pentadecan (**2c**): Eine Suspension von 1.23 g (1.00 mmol) **1** in 100 ml Toluol wird mit 0.32 g (4.05 mmol) rotem Selen versetzt und 3 d bei 111°C gerührt. Dabei klart die tiefrote Suspension unter Bildung einer smaragdgrünen Lösung zunehmend auf. Die Lösung wird auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingengenget und mit 50 ml *n*-Pentan versetzt. Das Produkt **2c** fällt hierbei als mikrokristalliner grünelber Feststoff aus, der nach Abfiltrieren 2 d im Hochvakuum getrocknet wird. Die Verbindung **2c** baut ca. 1.5 Moleküle Toluol pro Formeleinheit in den Kristallverband ein, das auch nach längerer Trocknungszeit nicht vollständig entfernt werden kann [Elementaranalyse, ¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR-Daten]. Ausb. 1.52 g **2c** · 1.5 Toluol (90%), Zers.-P. 230°C. – Kristalle von **2c** · (CH₂Cl₂)_{x<1} für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten der Lösung in CH₂Cl₂ mit *n*-Pentan bei Raumtemp. erhalten. Diese Kristalle wurden auch zur Anfertigung der IR- und Ramanspektren verwendet. – ¹H-NMR (24°C, CD₂Cl₂): $\delta = 8.57$ (s, 10H, Ph), 8.25 (s, 20H, Ph), 7.82 (s, br, 6H, Ph), 7.20 (m, 7.5H, Ph, Toluol), 5.82 (s, 9H, Ph, paramagnetisch verschoben), 2.36 (s, 4.5H, CH₃, Toluol), 2.18 (s, br, 15H, Ph, paramagnetisch verschoben). – ¹³C{¹H}-NMR (25°C, CD₂Cl₂): $\delta = 213.5$ [m, 8 C, C-*i*, SeP(Ph₂)N], 145.75 [s, 16 C, C-*o*, SeP(Ph₂)N], 141.50 [s, 16 C, C-*m*, SeP(Ph₂)N], 138.15 [m, C-*p*, SeP(Ph₂)N und C-*i*, Solvat-Toluol], 135.35 [d, ¹J_{PC} = 142 Hz, 4 C, C-*i*, NP(Ph₂)N], 130.15 (s), 130.5 (s), 129.0 (s) [C-*o*, C-*m*, C-*p*, NP(Ph₂)N], 127.55 (s, C-*o*, Toluol), 126.75 (s, C-*m*, Toluol), 124.5 (s, C-*p*, Toluol), 20.0 (s, CH₃, Toluol). – ³¹P{¹H}-NMR (22°C, CD₂Cl₂): $\delta = 2.7$ (s, br, 4 P, PSeCo), 9.5 (s, sf, 2 P, NPN). – IR (KBr)^[11–13]: $\tilde{\nu} = 3071 \text{ cm}^{-1}$ w-m, 3052 m, 3025 vw, 3007 w [v(CH)]; 2957 w, 2920 w, 2870 w [v(CH₂), CH₂Cl₂]; 1225 vs + 1195 vs, br [v(P \equiv N)] + 1175 s, sh [v(P \equiv N)/ δ (CH)a] + 1160 m-s, sh [v(P \equiv N)/ δ (CH)c]; 1115 m-s, 1107 m-s, 1101 s [P-sens. q, Ph]; 819 m-s [v(P–N)]; 720 s [P-sens. r, Ph]; 689 vs [Φ (CC)v, Ph]; 663 m-s [v(C–Cl), CH₂Cl₂]; 546 vs + 528 s [γ (PNP)/v(P \equiv Se)]; 516 m-s, 504 s [P-sens. y, Ph]; 492 s [v(P \equiv Se)]; 461 m [P-sens. t, Ph]; 436 m [v(P \equiv Se)]; 384 m [δ (Se–P–N)]. – Raman (fest): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ w-m [v(CH)]; 1177 w [v(P \equiv N)/ δ (CH)a]; 1113 w-m, 1103 w-m [P-sens. q, Ph]; 999 vs [γ ring, Ph]; 785 vw [v(P–N)]; 667 w [v(C–Cl), CH₂Cl₂]; 558 w, 530 w [γ (PNP)]; 438 w [v(P \equiv Se)]; 381 vw [δ (Se–P–N)]. – UV/Vis/NIR (siehe Tab. 3). – MS (70 eV, EI: Quellentemp. 150°C, Einlaßtemp. 300°C, bez. auf ⁸⁰Se): *m/z*: 802

[CoSe₂(PPh₂)₃N₂⁺], 743 [Se₂(PPh₂)₃N₂⁺], 663 [Se(PPh₂)₃N₂⁺], 583 [(PPh₂)₃N₂⁺], 398 [(PPh₂)₂N₂⁺]. – C₇₂H₆₀CoN₄P₆Se₄ (1541.9) · 1.5 Toluol (138.2): ber. C 58.98, H 4.32, N 3.33; gef. C 58.70, H 4.22, N 3.02. – Molmasse 1545 (FD-MS; CH₂Cl₂, bez. auf ⁸⁰Se).

* Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] 111. Mitteilung: J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 2006.
- [2] Übersichtsartikel: I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 74, 127.
- [3] H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 493.
- [4] I. Haiduc, C. Silvestru, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Polyhedron* **1993**, 12, 69, und die dort zitierte Literatur.
- [5] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 700.
- [6] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400520 für **2a**, CSD-400518 für **2b** · C₆H₆ und CSD-400519 für **2c** · (CH₂Cl₂)_{x<1}, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS* for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.11/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison Wisconsin, **1990**.
- [8] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**, Kapitel 3.
- [9] D. G. Gilheany in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Bd.1 (Hrsg.: F. R. Hartley), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1992**, Kapitel 1.
- [10] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, S. 533.
- [11] Bezeichnung nach D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- [12] E. Maslowsky Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Verlag John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto **1977**, S. 399.
- [13] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, 35, 64.
- [14] J. Ellermann, M. Thierling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 411, 28.
- [15] E. Lindner, T. Schlenker, R. Fawzi, C. Maichle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 303.
- [16] J. Ellermann, D. Schirmacher, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2220.
- [17] J. Ellermann, A. A. M. Demuth, W. Bauer, *Z. Naturforsch., Teil B.*, **1986**, 41, 863.
- [18] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**, S. 167.
- [19] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Bd. 3, 1. Aufl., Pergamon Press, **1973**, S. 1087–1093.
- [20] D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill Ltd., London, **1968**, S. 188.
- [21] R. S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall Ltd., London, **1965**, S. 411–413.
- [22] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 1449f.
- [23] Lit.^[20], S. 60.

[6/94]