

Reduktive Spaltung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ und Stabilisierung der Spaltprodukte in einem monoradikalischen Dicobalt(1/2+)- und zwei Dicobalt(1+)carbonyl-Komplexen; Kristallstrukturanalysen der drei neuen Komplexe[☆]

Diana Pohl^a, Jochen Ellermann^{*a}, Falk A. Knoch^a, Matthias Moll^a und Walter Bauer^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen, Germany

Eingegangen am 29. Juni 1994

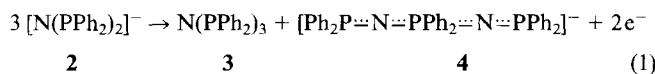
Key Words: Bis(diphenylphosphanyl)amine / P–N bond cleavage / Monoradical dicobalt-carbonyl complex / Cobalt(1+) complexes

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 115^[1]. – Reductive Cleavage of $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ and Stabilizing of the Cleavage Products in a Mono-radicalic Dicobalt(1/2+)- and Two Dicobalt(1+) Carbonyl Complexes; Crystal Structures of the Three New Complexes^{*}

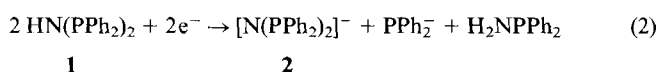
$[\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})]$ [**5**; $\text{dppa} = (\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$] reacts with dppa (**1**) in toluene at 85°C within 15 minutes primary to give $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa})_2]$ (**6**). After about one hour a reductive P–N bond cleavage of the coordinated dppa in **6** takes place, accompanied by hydrogen transfer, yielding $[(\text{Co}^{1+})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\text{dppa}^-)_2]$ (**7**), the paramagnetic dinu-

clear complex $[(\text{Co}^{1/2+})_2(\mu\text{-PPh}_2^-)(\text{CO})_2(\mu\text{-dppa})_2]$ (**8**), and $[(\text{Co}^{1+})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3(\mu\text{-PPh}_2^-)(\mu\text{-dppa}^-)\text{PPh}_2\text{NH}_2]$ (**9**). The three new compounds **7–9** have been characterized by X-ray analyses, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, IR, ESR spectroscopy, and magnetic measurements.

Bis(diphenylphosphanyl)amin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (dppa , **1**), und Lithium-bis(diphenylphosphanyl)amid, $\text{LiN}(\text{PPh}_2)_2$ [Anion = dppa^- (**2**)], beanspruchen schon seit einiger Zeit als Komplexliganden und Ausgangsmaterialien für metall- und elementorganische Synthesen besonderes Interesse^[2]. Wir fanden, daß das Anion **2** durch Metall(II)-chloride ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Pd^{2+}) oxidativ gespalten wird^[3,4] und neben Tris(diphenylphosphanyl)amin (**3**)^[5,6] ein Phosphazen-Anion (**4**) entsteht [Gl. (1)], das in Form von spirocyclischen Metallaphosphazenen komplexstabilisiert wird^[3,4].



Wir berichten nun über die *reduktive* Spaltung von **1**, die formal gemäß Gleichung (2) abläuft, sowie über die Stabilisierung der Spaltprodukte **2**, PPh_2^- und H_2NPPH_2 in Dicobalt(1/2+)- und Dicobalt(1+)-carbonyl-Komplexen.



Synthesen

Von Octacarbonyldicobalt ist bekannt, daß es in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur mit **1** $[\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4\text{dppa}]$ (**5**) bildet^[2,7,8]. Setzt man **5** · 1/2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ mit **1** im Molverhältnis von etwa 1:1 in Toluol bei 85°C

um, so bildet sich, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen (Abb. 1), innerhalb der ersten 15 Minuten fast ausschließlich das CO-brückenfreie $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{dppa})_2]$ (**6**), das auch unter anderen Bedingungen erhältlich ist^[2].

Nach einer Reaktionszeit von etwa 1 Stunde treten dann Spaltungsreaktionen am koordinierten dppa , möglicherweise aber auch an noch unumgesetzten dppa , auf. Sie müssen, wie aus den nach einer Reaktionszeit von insgesamt 9 Stunden isolierten drei Endprodukten **7**, **8** · C_6H_6 und **9** · 1/2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ · 1/2 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ hervorgeht, von Wasserstoff-Übertragungsreaktionen begleitet werden. Obwohl die Ausbeute an den Verbindungen **7–9** insgesamt etwa 85% beträgt, läßt sich dennoch für die Bildung der drei Komplexe keine einfache, stöchiometrische Gleichung formulieren.

Erhitzt man **6**^[2] 8 Stunden in Toluol auf 85°C, so erhält man nur **7** und **9**.

Während **7** aus THF/*n*-Hexan solvensfrei auskristallisiert und für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bildet, enthält **8** nach Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol ein Mol Solvens. Röntgenographisch verwertbare Kristalle werden von **9** aus Toluol/*n*-Hexan in Form des Doppel-Hemisolvats **9** · 1/2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ · 1/2 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ gewonnen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Molekülstrukturen von **7**, **8** · C_6H_6 und **9** · 1/2 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ · 1/2 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ finden sich in Abb. 2–4. In **8** ·

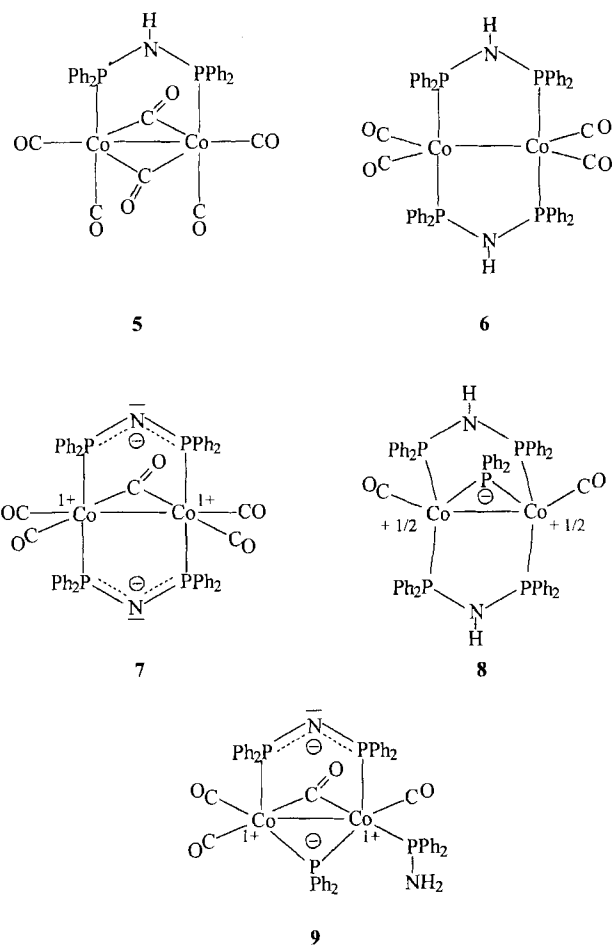
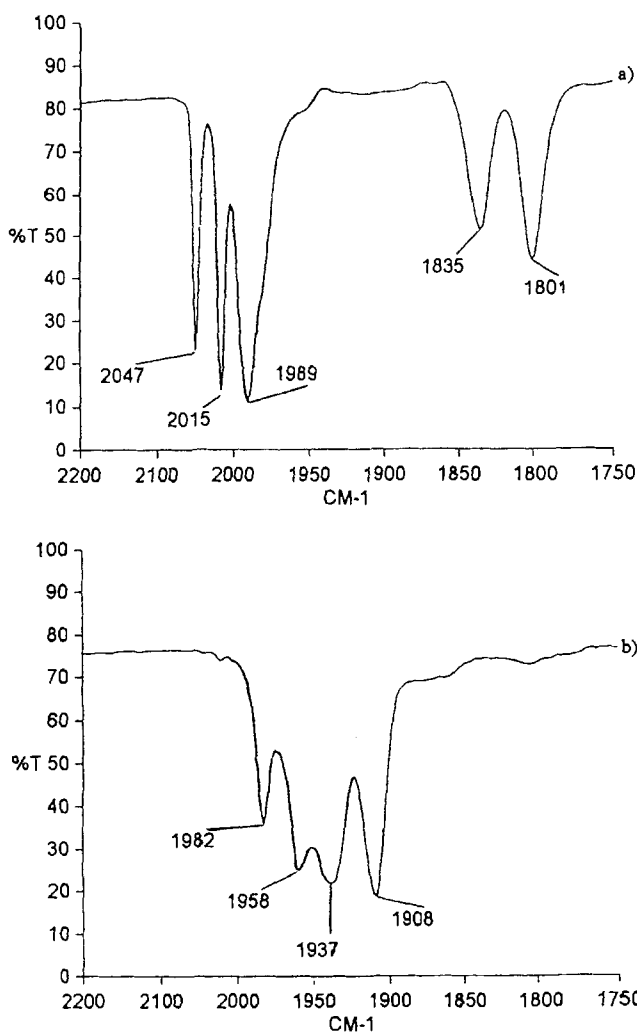


Abb. 1. a) IR-Spektrum von $5 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ in Toluol bei 20°C ; b) IR-Spektrum von 6 in Toluol, entstanden nach 15min. Erhitzen von 5 in Toluol auf 85°C

C_6H_6 ist der anionische Ligand PPh_2^- nur einmal enthalten. Daher könnte die Verbindung formal als Mixed-Valence-Cobalt(0)[d^9]-Cobalt(1+)[d^8]-Komplex bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit der ungeraden Elektronenzahl weist $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ einen Paramagnetismus von $1.90 \pm 0.03 \text{ BM}$ auf. Die Kristallstrukturanalyse zeigt aber, daß $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (Abb. 3) eine zweizählige Symmetrieachse besitzt und die beiden Cobaltatome gleichwertig und hinsichtlich ihrer Koordinationsverhältnisse identisch sind. Auch das 15-Linien-ESR-Spektrum ($8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ gelöst in THF bei 100 K) oder das nicht vollständig aufgelöste 9-Linien-ESR-Spektrum ($8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ gelöst in THF bei 293 K) mit $g = 2.044$ beweist das Vorliegen von einem ungepaarten Elektron und zwei äquivalenten Co-Atomen (^{59}Co : $I = 7/2$), die in gleicher Weise mit dem ungepaarten Elektron wechselwirken^[9,10]. Weitergehende Hyperfeinaufspaltungen, wie sie aufgrund der noch vorhandenen Kerne ^{31}P ($I = 1/2$), ^{14}N ($I = 1$) und ^1H ($I = 1/2$) zu erwarten sind, konnten auch bei tieferer Temperatur (100 K) nicht aufgelöst werden. Wegen der Äquivalenz der beiden Cobaltatome erscheint es sinnvoll, $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ als monoradikalischen Dicobalt($1/2+$)-

Komplex anzusprechen. Komplexe dieses Typs sind selten^[11,12].

Tab. 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen von $7-9 \cdot 1/2 \text{ Toluol} \cdot 1/2 n\text{-Hexan}$ ^[13].

Die Co-Co-Bindungslängen nehmen von 7 (Abb. 2, 265.8 pm) über $8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (Abb. 3, 255.7 pm) zu $9 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (Abb. 4, 247.2 pm) ab, befinden sich aber im Normalbereich für kovalente Co-Co-Bindungen (244–271 pm)^[2,7,14,15]. Daraus folgt, daß offenbar die Oxidationsstufen des Cobalts ohne größeren Einfluß auf die Co-Co-Bindungslängen sind. Desgleichen scheint es unwesentlich zu sein, ob ein dppa oder ein dppa^- die beiden Cobaltatome in den Verbindungen $7-9 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ überbrückt. Dagegen beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit des Cobalt-Cobalt-Abstandes von den Molekülen oder Molekül-Ionen, die die beiden Cobaltatome dreiecksförmig verknüpfen. Es ist bekannt, daß Brücken-CO-Gruppen zu einer Verkürzung von Metall-Metall-Abständen führen^[15]. Sie ist bei einer PPh_2 -Brücke offensichtlich noch stärker ($8 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$) und bei gleichzeitigem Vorliegen einer CO- und PPh_2 -Brücke ($9 \cdot 1/2 \text{ CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) am stärksten ausgeprägt.

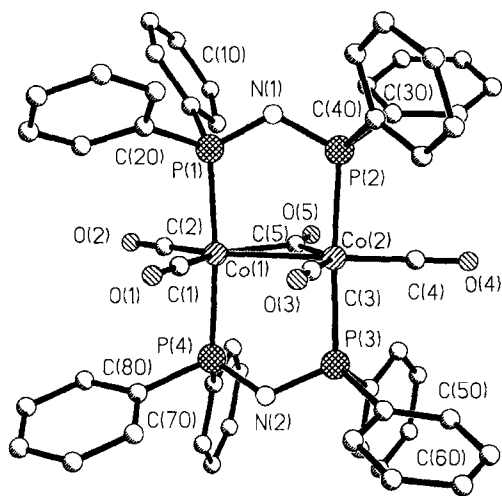


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co1–Co2 265.8(1), Co1–P4 227.0(2), Co1–C2 175.5(5), Co2–C3 180.3(5), Co2–C5 192.5(5), P2–N1 159.9(4), P4–N2 161.7(4), Co1–P1 226.7(2), Co1–C1 180.9(5), Co1–C5 197.8(5), Co2–P3 226.3(2), Co2–C4 174.9(5), P1–N1 160.7(4), P3–N2 162.2(8), C1–O1 112.7(6), C5–O5 116.9(6); Co2–Co1–P1 92.3(1), P1–Co1–P4 173.9(1), P1–Co1–C1 89.5(2), Co2–Co1–C2 150.3(2), P4–Co1–C2 89.4(2), Co2–Co1–C5 46.3(1), P4–Co1–C5 95.1(1), C2–Co1–C5 104.1(2), Co1–P1–N1 114.8(2), Co1–P4–N2 112.1(1), P1–N1–P2 125.2(3), Co2–Co1–P4 91.8(1), Co2–Co1–C1 94.5(2), P4–Co1–C1 85.7(2), P1–Co1–C2 89.2(2), C1–Co1–C2 115.2(2), P1–Co1–C5 91.0(1), C1–Co1–C5 140.7(2), P3–N2–P4 116.7(2)

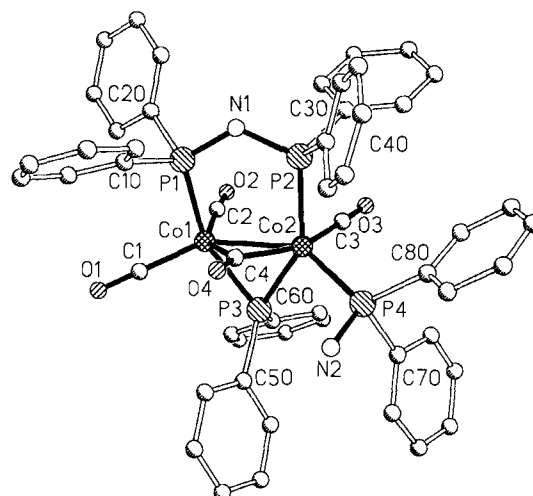


Abb. 4. Struktur von **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 *n*-C₆H₁₄ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co1–Co2 247.2(1), Co1–C1 174.5(5), Co1–C2 181.1(6), C1–O1 112.0(6), Co1–C4 195.9(4), Co1–P1 222.5(1), Co1–P3 218.1(2), C2–O2 113.2(7), Co2–C3 179.8(5), Co2–C4 189.7(5), Co2–P2 229.7(1), C3–O3 113.1(7), Co2–P3 221.6(1), Co2–P4 221.4(2), P1–N1 160.3(3), C4–O4 118.7(6), P2–N1 163.1(4), P4–N2 166.9(4); Co2–Co1–C1 147.2(2), Co2–Co1–C2 98.7(2), C1–Co1–C2 108.2(2), Co2–Co1–C4 49.0(1), Co2–Co1–P1 97.3(1), C3–Co2–P2 90.0(1), C2–Co1–P1 92.0(2), Co2–Co1–P3 56.5(1), P1–Co1–P3 153.7(1), Co1–Co2–P2 92.1(1), P2–Co2–P3 147.0(1), Co1–Co2–P4 140.8(1), C3–Co2–P4 104.2(2), C4–Co2–P4 99.3(1), P2–Co2–P4 111.2(1), Co1–C4–Co2 79.7(2), C4–Co1–P1 81.9(1), P3–Co2–P4 98.9(1), Co1–P1–N1 112.4(2), Co2–P2–N1 113.7(1), Co1–P3–Co2 68.4(1), Co2–P4–N2 113.2(2), P1–N1–P2 123.7(2)

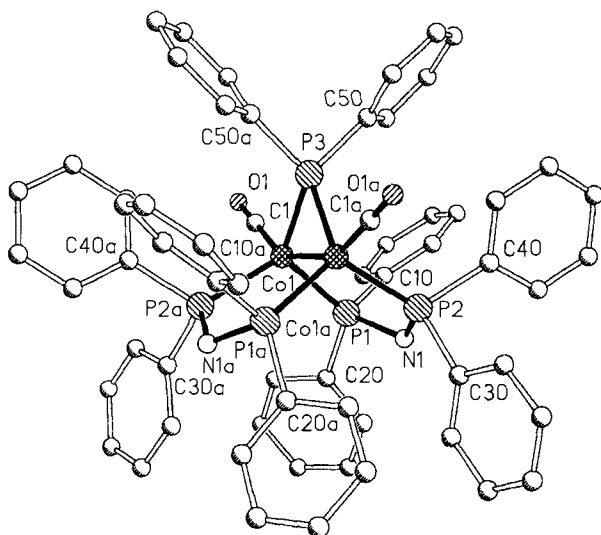


Abb. 3. Struktur von **8** · C₆H₆ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co1–P1 219.5(2), Co1–C1 173.9(5), Co1–P2a 219.6(2), C1–O1 114.7(7), P2–N1 171.2(4), Co1–P3 216.9(2), Co1–Co1a 255.7(1), P1–N1 168.5(3), P2–Co1a 219.6(2), P3–Co1a 217.0(2); P1–Co1–P3 122.6(1), P3–Co1–C1 100.5(2), P3–Co1–Co1a 53.9(1), P1–Co1–P2a 112.8(1), C1–Co1–P2a 100.8(2), Co1–P1–N1 114.2(2), P1–N1–P2 119.7(2), P1–Co1–C1 97.8(2), P1–Co1–Co1a 95.4(1), C1–Co1–Co1a 154.3(2), P3–Co1–P2a 116.3(1), Co1a–Co1–P2a 94.2(1), N1–P2–Co1a 113.8(1), Co1–P3–Co1a 72.2(1), Co1–C1–O1 179.3(5)

Die P–N-Bindungslängen in **8** · C₆H₆ betragen durchschnittlich 170 pm und sind charakteristisch für dppa^[2,7]. Sie liegen etwas unter den Werten für P–N-Einfachbindungen^[17] und beweisen, daß die P–N-Bindungen in **8** · C₆H₆

nur einen geringfügigen Doppelbindungsanteil besitzen. Deutlich kürzere P–N-Bindungslängen werden erwartungsgemäß für das in **7** und in **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 *n*-C₆H₁₄ enthaltene dppa⁻ gefunden. Sie liegen bei etwa 160 pm – zeigen einen erhöhten P–N-Doppelbindungsanteil an – und sind charakteristisch für dppa⁻^[2]. Etwas länger ist der P–N-Abstand in dem koordinierten Neutralliganden Ph₂P–NH₂ (Abb. 4).

In **7** (Abb. 2) ist der (Co1–Co2–P2–N1–P1)-Ring nahezu planar, während im (Co1a–Co2–P3–N2–P4)-Ring das N2-Atom aus der Ebene herausragt und dem Fünfring eine Envelope-Struktur verleiht. Dagegen treten in **8** · C₆H₆ (Abb. 3) zwei ebene Fünfringe Co1–P1a–N1a–P2a–Co1 und Co1–P1–N1–P2–Co1a auf, welche bedingt durch die *cis*-Anordnung der dppa-Liganden einen Faltungswinkel von 113° aufweisen. In **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 *n*-C₆H₁₄ (Abb. 4) bilden die Atome Co1, P1, N1, P2, Co2 und P3 einen nahezu planaren Sechsering, auf dem der Dreiring Co1–C4–Co2 in etwa senkrecht steht.

Die wichtigsten spektroskopischen Daten von **7–9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 *n*-C₆H₁₄ sind im Exp. Teil zusammengestellt. Sie bedürfen kaum einer Diskussion. Lediglich bei **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 *n*-C₆H₁₄ erweisen sich die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren als komplex. Dennoch lassen sie sich nach den Regeln erster Ordnung gut interpretieren. Die Bezeichnung der Kopplungskonstanten und die dabei verwendeten Atombezeichnungen beziehen sich auf die entsprechenden Numerierungen in der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4). Die Signalzuordnungen folgen aus den Aufspaltungsmu-

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexe **7**, **8** · C₆H₆ und **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 n-C₆H₁₄

	7	8 · C ₆ H ₆	9 · 1/2 CH ₃ C ₆ H ₅ · 1/2 n-C ₆ H ₁₄
Summenformel	C ₅₃ H ₄₀ Co ₂ N ₂ O ₅ P ₄	C ₆₈ H ₅₈ Co ₂ N ₂ O ₂ P ₅	C _{58,5} H ₅₃ Co ₂ N ₂ O ₄ P ₄
M _r [g/mol]	1026.6	1207.9	1089.8
Farbe, Zustand	Rote Blöcke	Rot-schwarze Nadeln	Dunkelrote Platten
Kristalldim.			
[mm ³]	0.5 x 0.5 x 0.5	0.6 x 0.3 x 0.3	0.8 x 0.4 x 0.4
F(000)	2104	2500	1130
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	P1
a [pm]	1206.6(2)	1254.2(4)	1013.6(2)
b [pm]	2297.8(5)	2471.3(8)	1243.7(3)
c [pm]	1758.0(3)	1938.6(5)	2266.3(6)
α [°]	90	90	100.14(2)
β [°]	103.88(2)	104.15(2)	101.72(2)
γ [°]	90	90	102.54(2)
Zellvolumen V [nm ³]	4.732(1)	5.826(3)	2.657(1)
Formeleinh. Z	4	4	2
ρ _{ber.} [g/cm ³]	1.44	1.38	1.36
Meßtemp. [K]	293	293	293
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
Meßverfahren	ω-scan	ω-scan	ω-scan
2θ-Bereich [°]	3 - 54	3 - 49	3 - 54
Scan-Geschw. [°/min]	3.0 - 30	3.0 - 30	3.0 - 30
Zahl der Reflexe:			
gemessen	15874	6129	12307
unabhängig	10410	4910	10579
beobachtet	5221	2942	6061
σ-Kriterium	F > 4σ (F)	F > 4σ (F)	F > 4σ (F)
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.887	0.755	0.793
Absorptionskorrektur	N/A	N/A	N/A
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
H-Atomlagen	aus Differenz-Fouriersynthese	aus Differenz-Fouriersynthese	aus Differenz-Fouriersynthese
Verfeinerte Parameter	595	357	625
R / R _w	0.039 / 0.039	0.042 / 0.036	0.041 / 0.037
Verwendetes Rechenprogramm	[16]	[16]	[16]
Δρ max / min [eÅ ⁻³]	0.53 / -0.46	0.43 / -0.39	0.37 / -0.36

stern und Kopplungskonstanten; sie beziehen sich weiterhin auf frühere Arbeiten^[2]. Den Zuordnungen der ¹³C-Signale aufgrund von Kopplungskonstanten lag außerdem eine Spektrensimulation für die mit **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 n-C₆H₁₄ verwandten Verbindung Co₂(μ-CO)(CO)₄(μ-PPh₂)(μ-dppa⁻)^[2] zugrunde. Sie zeigt einerseits, daß bei dppa⁻ die ³¹P¹³C-Kopplungskonstanten für die C-ortho- und C-meta-Atome der Phenylringe gleich sind, und daß diese Kopplungskonstanten andererseits in der gleichen Größenordnung von etwa 10 Hz auch für PPh₂ gefunden werden^[2]. Das Vorliegen von anionischen Phosphido-Brücken^[18] in **8** · C₆H₆ und **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 n-C₆H₁₄ folgt aus den ³¹P-NMR-Tiefeldsignalen bei δ = 221.26 und 174.96. Die Verbreiterung des ³¹P-Signals des koordinierten Ph₂PNH₂ in **9** · 1/2 CH₃C₆H₅ · 1/2 n-C₆H₁₄ bei δ = 59.7 ist durch die Bindung an ¹⁴N (kurze Spin-Spin-Relaxationszeit T₂) bedingt. Sie läßt die Aufspaltung in Doppeldoublets nicht mehr erkennen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen und Herrn Dipl.-Chem. H. Meth für die ESR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Verbindung **1** ist nach Lit.^[19], und die Komplexe **5** · 1/2 CH₃C₆H₅ und **6** sind nach Lit.^[2] erhältlich.

Elementaranalysen: Modelle 1106 (C,H,N) und 1108 (C,H,N,S) der Fa. Erba Science. – NMR: 5-mm-Röhrchen, Jeol JNM-GX-270-FT, 270 (¹H), 67.94 (¹³C), 109.4 MHz (³¹P); Jeol JNM-GX-400 FT, 161.86 (³¹P), 100.533 MHz (¹³C). Die δ-Werte sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und wurden auf TMS umgerechnet, mit positiven δ-Werten bei tiefem Feld. – ³¹P-NMR: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – IR: Perkin-Elmer 1620 FT. – Magnetische Messungen: Johnson Mathey Magnetic Susceptibility Balance. – ESR: Bruker ESP 300 E. – Schmelzpunkte (unkorrigiert, in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Elektrothermal IA 6304. – Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit, sf = scharf.

Reduktive Spaltungsreaktion: Zu einer Lösung von 1.632 g (2.27 mmol) **5** · 1/2 CH₃C₆H₅ in 90 ml Toluol gibt man 0.823 g (2.14 mmol) **1** in fester Form. Innerhalb weniger min verfärbt sich die Lösung von Rot nach tief Rotbraun. Gleichzeitig beobachtet man eine geringe CO-Entwicklung. Nach 9stdg. Erhitzen und Rühren bei 85°C fallen beim Abkühlen auf Raumtemp. rotorangefarbene glitzernde Mikrokristalle von **7** aus. Sie werden abgefrittet, mit 25 ml n-Hexan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet. Das Filtrat wird bis zur Hälfte seines Volumens eingengt und mit 60 ml n-Hexan versetzt. Das als brauner Feststoff ausfallende **8** wird abfiltriert und 10 h im Hochvakuum getrocknet. Aus dem übriggebliebenen Filtrat kristallisieren nach weiterer Übersichtung mit n-Hexan innerhalb von 5 d dunkelrote Blöcke von **9** aus, die wiederum abgefrittet und 4 h im Hochvakuum getrocknet werden.

μ-Carbonyl-tetracarbonyl-bis-μ-[bis(diphenylphosphanyl)amido]-dicobalt(1+)(Co-Co) (7): Einkristalle wurden durch vorsichtiges Übersichten einer gesättigten THF-Lösung mit n-Hexan und nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. erhalten. Ausb. 0.50 g (21%); Zers.-P. 271°C. – C₅₃H₄₀Co₂N₂O₅P₄ (1026.7): ber. C 61.99, H 3.93, N 2.73; gef. C 61.79, H 3.90, N 2.70. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2044 s, 2005 vs, 1978 vs, 1961 vs [ν(CO)], 1787 s [ν(C=O)], 1149 s [ν(P=N)], 1094 m-s [P-Ph-sens. q^[20]], 803 w-m, 790 m [ν(P-N)]. – ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 22°C, 109 MHz): δ = 57.0 s. – ¹H-NMR (CDCl₃, 22°C, 270 MHz): δ = 7.60 (s, 16H, H-o), 7.25 (s, 24H, H-m,p). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃/D₈THF, 25°C, 67.7 MHz): δ = 219.0 (br, CO), 130.9 (d, 16 C, C-o), 129.7 (s, 8 C, C-p), 127.8 (d, 16 C, C-m). – Wegen der geringen Löslichkeit von **7** wurde nur ein schwaches und breites ¹³C-Signal für die CO-Gruppen beobachtet. Signale für die Brücken-CO-Gruppen und C-*ipso* der Phenylgruppen wurden nicht gefunden. Die Frage, ob das Molekül in Lösung fluktuiert und alle CO-Resonanzen zusammenfallen, konnte daher nicht geklärt werden.

Bis-μ-[bis(diphenylphosphanyl)amin]-dicarbonyl-μ-(diphenylphosphido)-dicobalt(1/2+)(Co-Co)-Benzol(1/1) (8 · C₆H₆): Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Benzol/n-Pentan bei Raumtemp. erhalten. Ausb. 1.29 g (47%); Zers.-P. 225°C. – C₆₈H₅₈Co₂N₂O₂P₅ (1208.0): ber. C 67.61, H 4.84, N 2.32; gef. C 68.08, H 4.87, N 2.06. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3292 s [ν(NH)], 1916 m-s, 1890 vs [ν(CO)], 1246 w-m, 1236 m [δ(NH)], 1087 m [P-Ph-sens. q^[20]], 856 m [ν(NH)/ν(P-N)]^[21], 780 m [ν(P-N)]. –

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 34°C , 161.86 MHz): $\delta = 221.26$ [quin., $^2J(\text{PP}) = 52.6$ Hz, 1 P, $\mu\text{-PPH}_2$], 92.96 [d, $^2J(\text{PP}) = 52.6$ Hz, 4 P, $\mu\text{-dppa}$]. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C , 270 MHz): $\delta = 8.45$ (m, br), 8.00 (m, br), 7.10 m, 6.85 m, 3.50 m [CH, Ph, teilweise paramagnetisch verschoben], 3.15 (s, NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C , 100.5 MHz): $\delta = 134.5$ (m, br), 133.1 (m, br), 132.4 (m, br), 131.6 (m, br, C-*i*, 2C, $\mu\text{-PPH}_2$), 131.25 (m, br, C-*i*, 8 C, dppa), 130.3 (m, br), 128.7 (m) [C, Ph], 128.5 [s, C_6H_6], 127.9 (s, br) [C, Ph]. – Die ^{13}C -Signale von $\mathbf{8} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ sind teilweise paramagnetisch verschoben. Eine Zuordnung ist lediglich für die C-*ipso*-Resonanzen und zwar aufgrund von $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -COSY-Messungen möglich. Eine weitergehende Zuordnung zu den Liganden PPh_2^- und dppa erlauben die Signalintensitäten.

$-\mu\text{-[Bis(diphenylphosphanyl)amido]-}\mu\text{-carbonyl-tricarbonyl-[(diphenylphosphanyl)amin]-}\mu\text{-[diphenylphosphido]-dicobalt(1+)(Co-Co)-Toluol-}n\text{-Hexan(2/1/1)}$ ($\mathbf{9} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$): Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Toluol/*n*-Hexan bei Raumtemp. erhalten. Ausb. 0.39 g (16%); Zers.-P. 157°C . – $\text{C}_{58.5}\text{H}_{53}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (1089.9): ber. C 64.47, H 4.90, N 2.57; gef. C 64.95, H 4.74, N 1.89. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3455 w, [$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$], 3366 w [$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$], 3047 w-m [$\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$], 2950 w, 2900 w, 2850 w [$\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$], 2015 s, 1977 vs, 1957 m-s [$\nu(\text{CO})$], 1758 s [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1548 w-m [$\delta(\text{NH}_2)$], 1114 s [$\text{P}=\text{N}$], 1098 m-s [$\text{P-Ph-sens. q}^{(20)}$], 778 m [$\nu(\text{P-N})$]. – $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 28°C , 161.86 MHz): $\delta = 174.96$ [td, $^2J(\text{P}_{1,2}\text{P}_3)$ [t] = 71.3, $^2J(\text{P}_4\text{P}_3)$ [d] = 13.2 Hz, 1P, P₃], 92.33 [dd, $^2J(\text{P}_2\text{P}_1) = 116.5$, $^2J(\text{P}_3\text{P}_1) = 71.3$ Hz, 1P, P₁], 84.33 [ddd, $^2J(\text{P}_1\text{P}_2) = 116.5$, $^2J(\text{P}_3\text{P}_2) = 71.3$, $^2J(\text{P}_4\text{P}_2) = 13.4$ Hz, 1P, P₂], 59.7 (s, br, 1P, P₄). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 22°C , 270 MHz): $\delta = 7.85$ (m, 2.5H, C_6H_5 , 1/2 Toluol), 7.24 (m, 40H, Ph), 2.45 (s, 2H, NH_2), 2.35 (s, 1.5H, CH_3 , 1/2 Toluol). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25°C , 100.5 MHz): $\delta = 233.0$ (m, br, 2 CO), 209.6 (m, br, 1 CO), 203.4 (s, br, 1 CO), 143.08 [ddd, $^1J(^3\text{P}_1^{13}\text{C}) = 60.3$, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 8.5$, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 4.5$ Hz, C-*i*, C_6H_5 , P₁], 142.02 (d, br, $J = 41.0$ Hz, C-*i*, C_6H_5 , P₃), 141.7 [ddd, $^1J(^3\text{P}_2^{13}\text{C}) = 55.3$, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 9.1$, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 5.0$ Hz, C-*i*, C_6H_5 , P₂], 138.69 [d, $^1J(^3\text{P}_4^{13}\text{C}) = 24.4$ Hz, C-*i*, C_6H_5 , P₄], 137.87 (s, C-*i*, 1/2 Toluol), 132.72 [d, $^2J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 7.6$ Hz, C-*o*, C_6H_5 , P₃], 131.80 [d, $^2J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 10.7$ Hz, C-*o*, C_6H_5 , P₁ oder P₂], 130.92 [d, $^2J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 10.7$ Hz, C-*o*, C_6H_5 , P₁ oder P₂], 129.35 [d, $^2J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 12.2$ Hz, C-*o*, C_6H_5 , P₄], 129.0 (s, C-*p*, C_6H_5 , P₃), 128.82 (s, C-*p*, C_6H_5 , P₁ oder P₂ und C-*o*, 1/2 Toluol), 128.75 (s, C-*p*, C_6H_5 , P₁ oder P₂), 128.21 (s, C-*p*, C_6H_5 , P₄), 127.89 [d, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 10.7$ Hz, C-*m*, C_6H_5 , P₁, P₂ oder P₃], und C-*m*, 1/2 Toluol], 127.74 [d, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 12.2$ Hz, C-*m*, C_6H_5 , P₄], 127.63 [d, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 10.7$ Hz, C-*m*, C_6H_5 , P₁, P₂ oder P₃], 127.24 [d, $^3J(^3\text{P}^{13}\text{C}) = 10.7$ Hz, C-*m*, C_6H_5 , P₁, P₂ oder P₃], 125.29 (s, C-*p*, 1/2 Toluol), 31.58 (s, C-3, 1/2 *n*-Hexan), 22.64 (s, C-2, 1/2 *n*-Hexan), 21.45 (s, CH_3 , 1/2 Toluol), 14.11 (s, C-1, 1/2 *n*-Hexan).

Die Verbindungen **7** und **9** konnten auch mittels einer weiteren Synthese dargestellt werden. Dazu erhitzt man eine Lösung von 1.12 g (1.1 mmol) **6** in 60 ml Toluol 8 h auf 85°C . Beim Abkühlen auf Raumtemp. fallen rotorangefarbene glitzernde Mikrokristalle

von **7** aus, die abfiltriert, mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet werden. Das Filtrat wird bis auf ein Viertel seines Volumens eingengt und mit 50 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen kristallisieren dunkelrote Kristallplatten von $\mathbf{9} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ aus, die abgefrittet und im Hochvakuum 3 h getrocknet werden. Ausbeuten: **7**: 0.45 g (40%); $\mathbf{9} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$: 0.37 g (31%).

- * Herrn Prof. Dr. Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] 114. Mitteilung: J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, im Druck.
- [2] Zusammenfassende Literaturübersicht: D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, im Druck.
- [3] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 763–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 700–701.
- [4] J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 2006–2014.
- [5] J. Ellermann, W. Wend, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C29–C32.
- [6] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann, M. Gomm, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1987**, *43*, 1795–1798.
- [7] J. Ellermann, N. Geheb, G. Zoubek, G. Thiele, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1271–1276.
- [8] C. Moreno, J. Macazaga, S. Delgado, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 55–62.
- [9] R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, **1977**, S. 350.
- [10] F. Babonneau, M. Henry, R. B. King, N. El Murr, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1946–1949.
- [11] H. H. Karsch, B. Milewski-Mahrla, J. O. Besenhard, P. Hofmann, P. Stauffert, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3811–3821.
- [12] N. E. Schore, C. S. Ilenda, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1781–1787.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400987 für **7**, CSD-380039 für **8** $\cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und CSD-380040 für $\mathbf{9} \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 1/2 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] H. A. Mirza, J. J. Vital, R. J. Puddephatt, C. S. Frampton, L. Manojlovic-Muir, W. Xia, R. H. Hill, *Organometallics* **1993**, *12*, 2767–2776, und dort zitierte Literatur.
- [15] D. J. Elliot, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, R. J. Puddephatt, *Bul. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 676–685, und dort zitierte Literatur.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems*, Release 4.11 V, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison Wisconsin, **1990**.
- [17] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH Weinheim, **1988**, S. 698.
- [18] *Methods in Stereochemical Analysis*, Bd. 8, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Organic Compounds and Metal Complexes* (Eds.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Weinheim, **1987**, S. 573.
- [19] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 225–239.
- [20] Bezeichnung nach: D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350–1356.
- [21] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 64–67.

[245/94]