

*Journal of Organometallic Chemistry*, 355 (1988) 437–447  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## Neue einkernige Triphenylstannyl-substituierte Carben-Komplexe des Kobalts \*

Alexander Constantin Filippou \*, Eberhardt Herdtweck

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

und Helmut Guido Alt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,  
Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Mai 1988)

### Abstract

Reaction of  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  (I) with  $\text{LiNCy}_2$  (Cy = cyclohexyl) and subsequent alkylation of the resulting acylcarbonylmetallate ion with  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  gives the mononuclear carbene complex *trans*- $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  (II) in high yield. Thermal decarbonylation of II in the presence of  $\text{PY}_3$  (Y = Me, OMe) in n-heptane gives quantitatively the substituted carbene cobalt complexes  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_2(\text{PY}_3)\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  (III: Y = Me; IV: Y = OMe). The crystal and molecular structure of III shows the metal atom to be in an approximately trigonal-bipyramidal environment with the carbene ligand in the equatorial plane while the triphenylstannyl and trimethylphosphine ligand occupy the apical positions.

### Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  (I) mit  $\text{LiNCy}_2$  (Cy = cyclohexyl) und der anschließenden Alkylierung des dabei entstandenen Acylcarbonylmetallats mit  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  wird der einkernige Carben-Komplex *trans*- $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  (II) in hoher Ausbeute gebildet. Die thermische Decarbonylierung von II in Gegenwart von  $\text{PY}_3$  (Y = Me, OMe) in n-Heptan führt quantitativ zu den substituierten Carben-Kobaltkomplexen  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_2(\text{PY}_3)\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  (III: Y = Me; IV: Y = OMe). Die Kristall- und Molekülstruktur von III zeigt, daß sich

\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

das Metall annähernd in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung mit dem Carben-Liganden in der äquatorialen Ebene befindet, während der Triphenylstannyl- und der Trimethylphosphan-Ligand die apicalen Positionen besetzen.

## Einleitung

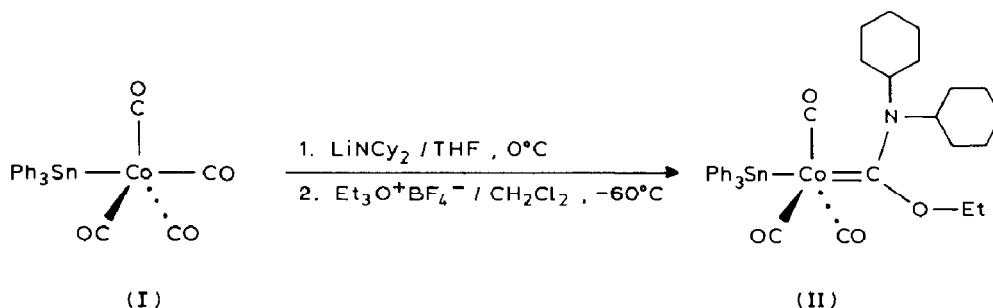
Carben-Komplexe von Übergangsmetallen, welche als Liganden ein Element der IV. Hauptgruppe enthalten, sind seit längerer Zeit bekannt und lassen sich nach folgenden Methoden synthetisieren: (a) Über den nucleophilen Angriff einer Organyllithium-Verbindung LiR auf das positiv polarisierte C-Atom eines Carbonyl-Liganden und anschließende Alkylierung am O-Atom der Acyl-Gruppe im entstandenen anionischen Komplex; siehe die Darstellung von *trans*- $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}]$  aus  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{LiPh}/\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  [1], von *cis*- $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$  aus  $\text{Ph}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{LiMe}/\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  [2] und von *trans*- $\text{Ph}_3\text{Ge}(\text{CO})_3\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{R}]$  aus  $\text{Ph}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$  mit LiR [R = Me, Et, n-Bu, Ph]/ $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  [3]. (b) Über eine durch den Angriff eines Nucleophils der IV. Hauptgruppe auf das Metall eines Alkyl-Komplexes eingeleitete Carbonylierung der Metall-Alkyl-Bindung und anschließende Alkylierung des entstandenen Acylcarbonylmetallats zum Carben-Komplex; siehe die Synthese von *cis*- $\text{Cl}_3\text{Ge}(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$  (R = Me, Ph) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{GeCl}_3)\text{Mo}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$  aus  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  (R = Me, Ph) bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+\text{GeCl}_3^-/\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  [4]. Ein Nachteil dieser Methoden liegt in den bis auf einige Ausnahmen [2] niedrigen Ausbeuten an erhaltenem Carben-Komplex. Genauere Untersuchungen zur Reaktivität von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{M}'(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (M = Mo, W; M' = Ge, Sn) gegenüber Lithiumalkylen haben z.B. gezeigt, daß in Abhängigkeit von M, M' und der Basizität des eingesetzten Lithiumorganyls eine Metallierung des Cyclopentadienylringes, die Abspaltung des M'(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Liganden oder die Verdrängung einer C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe aus dem M'(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Liganden als mögliche Nebenreaktionen auftreten und verantwortlich für die geringen Ausbeuten an Carben-Komplex sind [5]. In einigen Fällen beobachtet man darüber hinaus eine geringe thermische Stabilität des nach dem nucleophilen Angriff von LiR entstandenen anionischen Acyl-Komplexes, wie z.B. die Bildung von Benzoylsilanen bei der Umsetzung von  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$  mit LiPh zeigt [3,6].

Auf dem Weg zu geeigneten Carben-Vorstufen für die Synthese einkerniger, neutraler Carbin-Komplexe des Rheniums [7] haben wir kürzlich die Reaktivität von  $\text{Ph}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$  gegenüber LiR untersucht und gefunden, daß die Verwendung von  $\text{LiNPr}'_2$  bzw.  $\text{LiNCy}_2$  als Nucleophil zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute der nach Alkylierung erhaltenen Carben-Komplexe führt [8]. Dies veranlaßte uns, auch das Reaktionsverhalten von  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  gegenüber  $\text{LiNR}_2$  zu studieren und leitete die vorliegende Untersuchung ein.

## Präparative Ergebnisse

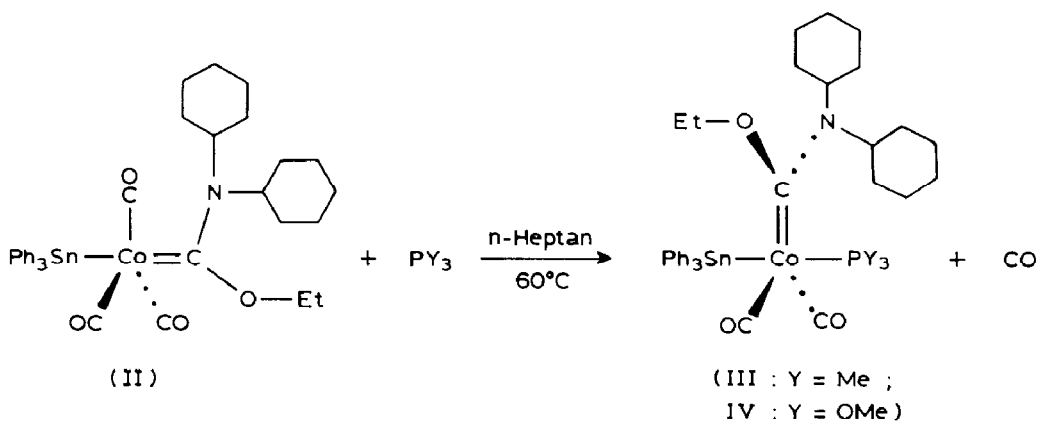
Versetzt man eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  (I) [9] in THF mit einem geringen Überschuß einer Lösung von  $\text{LiNCy}_2$  in THF [10] bei 0 °C und alkyliert anschließend den entstandenen anionischen Acyl-Komplex mit  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei

$-60^{\circ}\text{C}$ , so erhält man den Triphenylstannyl-substituierten Carben-Komplex II in 75% Ausbeute:



Die Verbindung II läßt sich in Form farbloser, geringfügig luftempfindlicher Kristalle isolieren, welche in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol sehr gut, in Pentan dagegen mäßig löslich sind. In einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare beginnt sich II bei  $116^{\circ}\text{C}$  zu zersetzen, ohne dass ein Schmelzen zu beobachten ist.

Der Komplex II reagiert beim Erwärmen mit einem Überschuß an  $\text{PY}_3$  ( $\text{Y} = \text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ) in *n*-Heptan unter Abspaltung eines CO-Liganden quantitativ zu den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten.



Die Verbindungen III bzw. IV fallen in Form gelber bzw. fahlgelber, geringfügig luftempfindlicher, mikrokristalliner Pulver an, welche in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Toluol sehr gut, in Pentan dagegen wenig löslich sind. Sie zersetzen sich (ohne zu schmelzen) in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren bei  $120$  bzw.  $110^{\circ}\text{C}$ .

## Spektren

### IR-Spektren

Das IR-Spektrum von II zeigt im Carbonylbereich die für eine trigonal-bipyramidale Anordnung des Metallcarbonylgerüsts mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie erwarteten zwei Absorptionsbanden der Rasse  $\text{A}_1$  (sehr schwach) und der Rasse E (intensiv) [11,12]. Die in einem unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Pentan auftretende Aufspaltung der E-Bande (Tab. 1) wird in Analogie zu früheren Ergebnissen an *trans*-substituierten

Tabelle 1

 $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe II–VII in  $\text{cm}^{-1}$  (Solvens:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a), n-Pentan (b))

Komplex	Solvens	$\nu(\text{CO})$
II	a	– <sup>a</sup> 1930vs
	b	– <sup>a</sup> 1942sh, 1937vs
III	a	1927m, 1870 s
	b	1937m, 1885s
IV	a	1942m, 1885s
	b	1949m, 1897s
V	a	– <sup>a</sup> 1957vs, 1951sh
	b	– <sup>a</sup> 1967vs, 1955vs
VI	a	– <sup>a</sup> 1946vs
	b	– <sup>a</sup> 1953vs
VII	a	2032vw, 1961vs
	b	2033vw, 1973vs, 1962vs

<sup>a</sup> Die  $A_1$ -Absorptionsbande konnte wegen der geringen Intensität nicht beobachtet werden.

Komplexen vom Typ  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{CoL}$  ( $L = [\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5]$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ ) auf eine geringe Asymmetrie im Komplex zurückgeführt [1,12,13]. In den IR-Spektren von III und IV beobachtet man erwartungsgemäß zwei Banden unterschiedlicher Intensität für die *cis*-ständig angeordneten CO-Liganden. Lage und Intensität der Banden gehen aus Tabelle 1 hervor, in welcher zum Vergleich die analogen Banden von  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{CoL}$  (V:  $L = [\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5]$ ; VI:  $L = \text{PMe}_3$ ; VII:  $L = \text{P}(\text{OMe})_3$ ) [13] zusammengestellt sind.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von II–IV (Tab. 2) beobachtet man außer dem charakteristischen Triplett und Quartett für die Ethoxy-Gruppe des Carben-Liganden, dem Dublett für den  $\text{PMe}_3$ - (III) und  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden (IV) und dem Multiplett für die Phenyl-Protonen zwei Signale, welche die aufgrund des hohen  $\pi$ -Bindungsanteils der C–N-Bindung im Carben-Liganden asymmetrische, "starre" Anordnung der Cyclohexyl-Reste belegen. Wir ordnen in Analogie zu den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen an  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  [14],  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  und  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  [15] das abgeschirmtere Sig-

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe II–IV in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 25°C; ( $\delta$  in ppm rel.  $\text{CDHCl}_2$  ( $\delta = 5.32$  ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta[\text{NCH}(\text{CH}_2)_5]$	$\delta[\text{OCH}_2\text{CH}_3]$	$\delta[\text{PY}_3]$	$\delta(\text{NCH}(\text{CH}_2)_5)$	$\delta[\text{OCH}_2\text{CH}_3]$	$\delta[\text{C}_6\text{H}_5]$
II	1.2–2.5 (20;m)	1.51(3;t) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	–	3.25(1;m) 5.24(1;m)	4.62(2;q) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	7.32–7.73 (15;m)
III	1.1–2.4 (20;m)	0.98(3;t) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	1.53(9;d) <sup>2</sup> J(PH) 8.8	3.07(1;m) 4.71(1;m)	3.68(2;q) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	7.23–7.70 (15;m)
IV	1.1–2.4 (20;m)	0.96(3;t) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	3.74(9;d) <sup>3</sup> J(PH) 11.7	3.03(1;m); 4.55(1;m)	3.77(2;q) <sup>3</sup> J(HH) 7.1	7.20–7.75 (15;m)

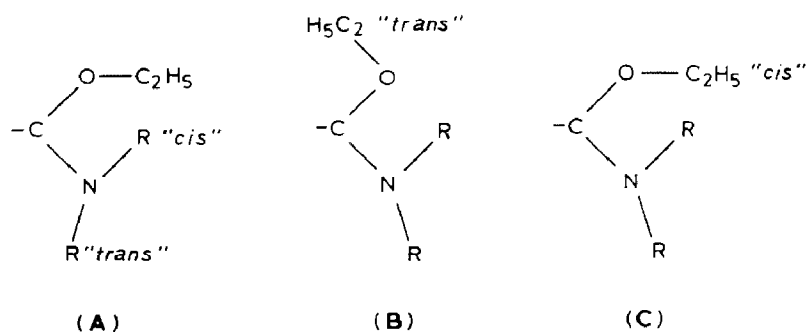
Tabelle 3

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe II-IV in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25 °C (δ in ppm rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ = 53.8 ppm); J in Hz)

Komplex	δ[OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	δ[NCH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	δ[PY <sub>3</sub> ]	δ[NCH]	δ[OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]	δ[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]	δ[CO]	δ[Co=C]
II	15.4	25.6; 26.1		62.0;	72.9	128.5( <sup>3</sup> J(SnC) 46.9) <sup>a</sup> ;	201.4	231.6
		25.8; 27.1		66.3		128.7 <sup>b</sup> ;		
		30.6; 31.5				136.9( <sup>2</sup> J(SnC) 37.1);		
						143.2		
III	14.5	25.7; 25.9;	20.5(d)	60.2;	70.5	127.8 <sup>b</sup> ;	203.8	243.8
		26.1; 27.2;	<sup>1</sup> J(PC) 28.3	64.6		128.0( <sup>3</sup> J(SnC) 40.7);	(d)	(d)
		31.5; 32.0				137.2( <sup>2</sup> J(SnC) 34.9);	<sup>2</sup> J(PC)	<sup>2</sup> J(PC)
						146.9(d), <sup>3</sup> J(PC) 5.1	20.4	18.9
						( <sup>1</sup> J(SnC) 309.5)		
IV	14.5	25.9; 26.0;	52.5(d)	60.4;	70.4	127.9 <sup>b</sup> ;	202.8	239.5
		26.2; 27.2;	<sup>2</sup> J(PC) 6.5	64.9		128.1( <sup>3</sup> J(SnC) 42.4);	(d)	(d)
		30.7; 31.6;				137.4( <sup>2</sup> J(SnC) 35.6);	<sup>2</sup> J(PC)	<sup>2</sup> J(PC)
						146.2(d), <sup>3</sup> J(PC) 8.5	26.3	25.4
						( <sup>1</sup> J(SnC) 327.2)		

<sup>a</sup> Alle Kopplungen beziehen sich auf das <sup>119</sup>Sn-Isotop. <sup>b</sup> Die Zinn-Satelliten des Signals für das *para*-ständige C-Atom werden vom benachbarten, intensiven Signal für die *meta*-ständigen C-Atome im Phenyl-Ring überdeckt.

nal dem CH-Proton des bezüglich  $\text{OC}_2\text{H}_5$  *cis*-ständigen Cyclohexyl-Restes (Schema 1, A) zu.



Der  $\pi$ -Bindungsanteil der C–O-Bindung im Carben-Liganden ist weniger deutlich ausgeprägt, so daß die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren (Schema 1, B, C), welche sich durch die Stellung der O-Ethylgruppe voneinander unterscheiden, durch eine Rotation um die C–O-Bindung bei Raumtemperatur schnell erfolgt. Man beobachtet dementsprechend bei Raumtemperatur nur das ausgemittelte Signal der O-Ethylprotonen der beiden Isomeren (Tab. 2).

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachtet man in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von II–IV (Tab. 3) aufgrund des hohen  $\pi$ -Bindungsanteils der C–N-Bindung und der damit verbundenen, gehinderten Rotation um diese Bindung zwei verschiedene Signale für jedes C-Atom im Cyclohexyl-Rest. Die drei bzw. zwei CO-Liganden in II bzw. III und IV sind magnetisch äquivalent. Für die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Phenyl-C-Atomen des  $\text{SnPh}_3$ -Liganden wurden die chemische Verschiebung der C-Atome in  $\text{SnPh}_4$  [16] und die Größe der beobachteten Kopplungskonstanten in  $\text{SnPhMe}_3$  [17] als Vergleichsdaten verwendet.

#### <sup>119</sup>Sn- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Tabelle 4

<sup>119</sup>Sn- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe II–IV in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  in ppm rel. ext.  $\text{SnMe}_4$  bzw. ext. 85%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$t(^{\circ}\text{C})$
II	17.6	–	0
III	–2.6 (d) <sup>2</sup> $J(\text{SnP})$ 429.7	11.6	–20
IV	–5.1 (d) <sup>2</sup> $J(\text{SnP})$ 852.0	172.7	–20

#### Molekülstruktur von III \*

Wie aus Fig. 1 und den Tabellen 5, 6 ersichtlich, weist das zentrale Kobaltatom in III eine nahezu ideale trigonal bipyramidale Koordination auf, wobei Trimethyl-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

phosphan- und Triphenylstannyl-Ligand die apicalen Positionen besetzen. Mit 253.0 (< 1) pm für Co–Sn bzw. 218.1(2) pm für Co–P liegen die gefundenen Werte im typischen Bereich [18,19], auch der Sn–Co–P-Winkel weicht mit 172.26(4)° kaum

Tabelle 5

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für III <sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Sn	0.23892(2)	0.500	0.18419(2)	1.879(4)
Co	0.40983(5)	0.40090(3)	0.32803(4)	1.97(1)
P	0.5716(1)	0.33223(7)	0.46161(8)	2.81(3)
O(1)	0.4585(3)	0.5622(2)	0.4631(2)	5.33(9)
O(2)	0.5519(2)	0.3802(2)	0.1743(2)	3.93(7)
O(3)	0.1833(2)	0.3280(2)	0.3866(2)	2.61(6)
N	0.2200(3)	0.2390(2)	0.2667(2)	2.16(7)
C(1)	0.4328(3)	0.4986(4)	0.4092(2)	3.2(1)
C(2)	0.4905(3)	0.3863(2)	0.2313(3)	2.3(1)
C(3)	0.2623(4)	0.3164(2)	0.3247(3)	2.1(1)
C(4)	0.2075(4)	0.3999(3)	0.4662(3)	2.7(1)
C(5)	0.1370(5)	0.3707(3)	0.5452(3)	4.8(1)
C(6)	0.7129(6)	0.4037(4)	0.5403(5)	9.0(2)
C(7)	0.5285(5)	0.2838(4)	0.5731(4)	7.6(1)
C(8)	0.6563(5)	0.2412(3)	0.4231(4)	5.2(1)
C(11)	0.0678(3)	0.5397(2)	0.2308(3)	2.1(1)
C(12)	−0.0422(3)	0.4837(2)	0.2149(3)	2.7(1)
C(13)	−0.1419(3)	0.5057(4)	0.2571(3)	3.6(1)
C(14)	−0.1313(4)	0.5845(3)	0.3162(3)	3.8(1)
C(15)	−0.0209(4)	0.6415(3)	0.3333(3)	3.4(1)
C(16)	0.0766(4)	0.6208(2)	0.2905(3)	2.7(1)
C(21)	0.3288(3)	0.6252(2)	0.1600(3)	1.9(1)
C(22)	0.4712(4)	0.6365(3)	0.1961(3)	2.7(1)
C(23)	0.5281(4)	0.7133(3)	0.1735(3)	3.1(1)
C(24)	0.4467(4)	0.7825(3)	0.1133(3)	3.6(1)
C(25)	0.3066(4)	0.7744(3)	0.0770(3)	3.6(1)
C(26)	0.2486(4)	0.6960(3)	0.0998(3)	3.0(1)
C(31)	0.1536(4)	0.4464(2)	0.0172(3)	2.1(1)
C(32)	0.2388(4)	0.4221(3)	−0.0385(3)	3.0(1)
C(33)	0.1872(4)	0.3845(3)	−0.1436(3)	4.0(1)
C(34)	0.0504(4)	0.3683(3)	−0.1955(3)	3.7(1)
C(35)	−0.0368(4)	0.3925(3)	−0.1435(3)	4.0(1)
C(36)	0.0122(4)	0.4310(3)	−0.0390(3)	3.1(1)
C(41)	0.1053(4)	0.1822(2)	0.2706(3)	2.4(1)
C(42)	0.1291(4)	0.1399(3)	0.3854(3)	2.9(1)
C(43)	0.0178(4)	0.0694(3)	0.3715(3)	3.2(1)
C(44)	−0.1235(4)	0.1123(3)	0.3210(4)	4.3(1)
C(45)	−0.1472(4)	0.1582(3)	0.2096(4)	3.8(1)
C(46)	−0.0360(4)	0.2273(3)	0.2223(3)	2.8(1)
C(51)	0.2913(4)	0.2023(3)	0.1953(3)	2.5(1)
C(52)	0.3551(4)	0.1108(3)	0.2367(3)	3.2(1)
C(53)	0.4400(4)	0.0804(3)	0.1688(3)	4.2(1)
C(54)	0.3507(4)	0.0765(3)	0.0439(3)	4.1(1)
C(55)	0.2793(4)	0.1657(3)	0.0024(3)	3.8(1)
C(56)	0.1995(4)	0.1966(3)	0.0729(3)	2.8(1)

<sup>a</sup>  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $4/3[a^2B(1,1) + \dots + ab(\cos\gamma)B(1,2)]$  (Å<sup>2</sup>).

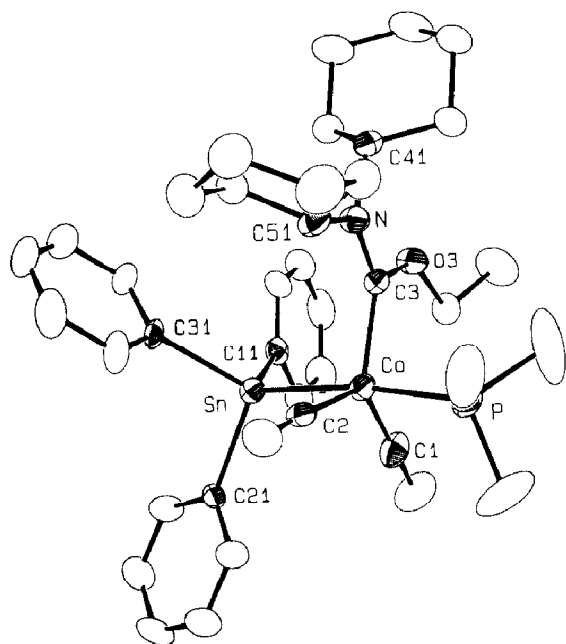


Fig. 1. Molekülstruktur (ORTEP- Darstellung von III im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel vgl. Tab. 5.

von der geforderten Linearität ab. Die Atome der Carbonyl- und die Atome C(3),O(3),N des Carben-Liganden besetzen streng koplanar die äquatoriale Ebene des Kobalt-Koordinationspolyeders. Darüberhinaus liegen die Atome C(41),C(51) und die Ethylgruppe noch annähernd in dieser Ebene. Interligand-Wechselwirkungen führen zu einer Auslenkung des zentralen Kobaltatoms um 12 pm in Richtung des Phosphans aus dieser Ebene. Der Elektronenmangel am Carbenatom C(3) wird im wesentlichen durch das  $\pi$ -Donorvermögen der Dicyclohexylamin- und Ethoxy-

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für die Verbindung (III)

Sn-Co	253.0(<1)	Sn-Co-P	172.26(4)
Sn-C(11)	218.6(4)	Sn-Co-C(1)	81.9(1)
Sn-C(21)	216.5(3)	Sn-Co-C(2)	87.2(1)
Sn-C(31)	215.9(3)	Sn-Co-C(3)	90.7(2)
Co-P	218.1(2)	P-Co-C(1)	91.2(1)
Co-C(1)	175.6(5)	P-Co-C(2)	93.5(1)
Co-C(2)	176.7(5)	P-Co-C(3)	95.7(2)
Co...C(3)	198.9(4)	C(1)-Co-C(2)	121.9(2)
C(3)-O(3)	136.2(4)	C(1)-Co-C(3)	118.0(2)
C(3)-N	135.6(4)	C(2)-Co-C(3)	119.0(2)
C(41)-N	149.2(4)	C(3)-N-C(41)	124.6(4)
C(51)-N	149.2(4)	C(3)-N-C(51)	120.9(4)
		C(41)-N-C(51)	114.5(3)
		Co-C(3)-O(3)	123.5(2)
		Co-C(3)-N	130.0(3)
		O(3)-C(3)-N	106.5(4)



Substituenten ausgeglichen. Die beobachtete Chiralität des Komplexes ist an den Festkörper gebunden. Bindungswinkel und -abstände in den Ethyl-, Cyclohexyl-, Triphenylstannyl- und Trimethylphosphan-Baugruppen haben die erwarteten Werte [3,18,19].

## Diskussion

$\text{LiNCy}_2$  erweist sich als starkes, selektiv die Carbonyl-Liganden in  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$  angreifendes Nucleophil, welches somit einen einfachen Weg zum Aufbau einer mit zwei Heteroatomen stabilisierten Carben-Einheit in der Koordinationssphäre von Kobalt eröffnet. Der in hoher Ausbeute erhaltene Carben-Komplex *trans*- $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_3\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  läßt sich darüber hinaus quantitativ durch Austausch eines CO-Liganden gegen  $\text{PY}_3$  ( $\text{Y} = \text{Me}, \text{OMe}$ ) in die elektronenreicheren Substitutionsprodukte  $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CO})_2(\text{PY}_3)\text{Co}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCy}_2]$  und damit in Verbindungen mit interessantem Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren umwandeln [13]. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß, wie die Röntgenstrukturanalyse an III zeigt, bei der Umwandlung von II in III eine Verlagerung der Carben-Einheit von der apicalen Position (II) in die äquatoriale Ebene der trigonalen Bipyramide (III) stattfindet [3].

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5 DX FT-IR-Spektrometer;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer FX 90Q. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (n-Pentan, n-Heptan,  $\text{Et}_2\text{O}$ , und THF über Na;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Na/Pb-Legierung) und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Das zur Filtration verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.063–0.2 mm) wurde im Hochvakuum getrocknet, von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen  $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{LiNCy}_2$  und  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  wurden nach [9,10] und [20] hergestellt.

### *Ph<sub>3</sub>Sn(CO)<sub>3</sub>Co[C(OEt)NCy<sub>2</sub>] (II)*

Zu der farblosen Lösung von 1.95 g (3.74 mmol) I in 50 ml THF tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4.64 mmol  $\text{LiNCy}_2$  in 25 ml THF. Die Lösung nimmt einen leichtgelben Farbton an. Man rührt 30 min bei  $0^\circ\text{C}$ , zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  auf und versetzt die leicht trübe Lösung bei  $-60^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 1.06 g (5.58 mmol)  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anschließend läßt man die braune Suspension auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen, rührt 30 min bei  $0^\circ\text{C}$ , entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (2/1) auf, filtriert vom Unlöslichen über Kieselgel ( $2 \times 6$  cm) bei  $-30^\circ\text{C}$  ab und engt das hellbraune Filtrat bei Raumtemperatur zur Trockne ein. Der lösliche Anteil wird aus dem Rückstand mit einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1/10) extrahiert, der Extrakt filtriert und das Filtrat solange eingengt, bis das Produkt auszufallen beginnt. Das farblose, mikrokristalline Pulver wird nach Abdekantieren der Mutterlauge getrocknet. Aus der Mutterlauge läßt sich nach Einengen und Abkühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  weiteres Produkt gewinnen. Gesamtausbeute: 2.05 g (75% bez. auf I).

Gef.: C, 59.05; H, 6.06; Co, 7.60; N, 1.79; O, 9.07.  $C_{36}H_{42}CoNO_4Sn$  (730.36)  
ber.: C, 59.20; H, 5.80; Co, 8.07; N, 1.92; O, 8.76%.

*Ph<sub>3</sub>Sn(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co[C(OEt)NCy<sub>2</sub>] (III)*

Zu der Suspension von 300 mg (0,41 mmol) II in 50 ml n-Heptan gibt man 0.06 ml (0.59 mmol) PMe<sub>3</sub> und erhitzt 1 h auf 60 °C. Die Suspension wandelt sich zunächst in eine gelbe Lösung um, aus welcher im Laufe der Reaktion III teilweise ausfällt. Man engt die Lösung auf einige ml ein, kühlt die Suspension auf –70 °C, gießt die farblose Lösung ab, wäscht den gelben, mikrokristallinen Rückstand mit auf –70 °C vorgekühltem Pentan und trocknet ihn im Vakuum. Ausbeute: 310 mg (97% bez. auf II).

Gef.: C, 58.41; H, 6.73; Co, 7.40; N, 1.74; O, 6.54.  $C_{38}H_{51}CoNO_3PSn$  (778,42)  
ber.: C, 58.63; H, 6.60; Co, 7.57; N, 1.80; O, 6.17%.

*Ph<sub>3</sub>Sn(CO)<sub>2</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]Co[C(OEt)NCy<sub>2</sub>] (IV)*

Zu der Suspension von 300 mg (0.41 mmol) II in 50 ml n-Heptan gibt man 0.07 ml (0.59 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> und erwärmt 1 h auf 60 °C. Anschließend engt man die leicht gelbe Lösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in einer Et<sub>2</sub>O/Pentan-Mischung (1/3) auf und filtriert von wenig Unlöslichem ab. Das hellgelbe Filtrat wird solange eingengt, bis das Produkt auszufallen beginnt. Nach Abkühlen auf –70 °C erhält man einen fahlgelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute: 310 mg (92% bez. auf II). Gef.: C, 55.25; H, 6.22; Co, 6.75; N, 1.58;  $C_{38}H_{51}CoNO_6PSn$  (826.42) ber.: C, 55.23; H, 6.22; Co, 7.13; N, 1.69%.

**Röntgenographische Daten von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn](CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co[(C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N-(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>)] (III)**

Aus n-Heptan durch langsames Abkühlen auf –70 °C, gelbe Platten; Kristallformat: 0.20 × 0.40 × 0.40 mm<sup>3</sup>; Summenformel:  $C_{38}H_{51}CoNO_3PSn$ ; rel. Molmasse: 778.4 a.m.u.;  $F_{000}$ : 804; systematische Auslöschungen:  $0k0$  ( $k = 2n + 1$ ); Raumgruppe: monoklin,  $P2_1$  (Int. Tab. Nr. 4); Gitterkonstanten: "least squares"-Verfeinerung von 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln ( $2\theta > 31.3^\circ$ , "PARAM"),  $a$  1055.7(3),  $b$  1487.1(4),  $c$  1291.8(4) pm,  $\beta$  111.70(2)°;  $V$  1884 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho$ (ber.) = 1.372 g cm<sup>-3</sup>; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator ( $\lambda$  71.07 pm, Mo- $K_\alpha$ ); Temp.  $-55 \pm 1^\circ C$ ; Meßbereich:  $2.0^\circ < \theta < 23.0^\circ$ ,  $h(-11/11)$ ,  $k(-16/16)$ ,  $l(-14/14)$ ; Meßzeit max. 60 s; Meßmodus:  $\omega$ -scan; Scanbreite:  $(1.50 + 0.30\text{tg}\theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 auf Zersetzung, alle 100 Reflexe je 3 auf Orientierung; 10362 gemessene Reflexe davon 385 Reflexe unterdrückt (18 ausgelöscht und 367 negative Intensität), 5088 unabhängige Reflexe, 5001 Reflexe mit  $I > 0.5\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt; Lösung mit Patterson Methode und Differenz-Fourier-Technik. 45 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden "full matrix least squares" verfeinert. Eine Differenzfouriersynthese ließ 48 von 51 Wasserstoffatome erkennen. Auf dieser Basis wurden alle Wasserstofflagen berechnet (C–H 95 pm) und pro Kohlenstoffatom kollektivem isotropen Temperaturfaktor in die Strukturfaktorberechnung einbezogen aber nicht verfeinert. Atomfaktoren für Neutralatome [21] und anomale Dispersion berücksichtigt [22]. Korrektur auf Zersetzung ( $227.4h - 6.9\%$ ) und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$

11.8  $\text{cm}^{-1}$ ); Gewichtung:  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ; shift/error:  $< 0.00$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+0.73 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $-0.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ;  $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0| = 0.027$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.021$ ;  $GOF = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 1.247$ . Verfeinert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$ . Eine Verfeinerung in der enantiomeren Aufstellung ergibt deutlich schlechtere Ergebnisse ( $R_w = 0.032$ ). Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [23] mit den Programmen "SHELX-86" [24], "ORTEP" [25], "PARAM" [26] und "SDP" [27]; Rechner VAX 8200 und VAX11/730.

## Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frl. L. Eidel und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof.Dr. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

## Literatur

- 1 D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1691.
- 2 M.J. Webb, R.P. Stewart Jr. und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C21.
- 3 F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R.J.P. Corriu, J.C. Young, L. Ricard und R. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 215.
- 4 W.K. Dean und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 73.
- 5 W.K. Dean und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1061.
- 6 E. Colomer, R.J.P. Corriu und J.C. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 73.
- 7 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 325.
- 8 A.C. Filippou, E.O. Fischer, G. Müller und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 223.
- 9 D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 981.
- 10 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, XIII/1 (1970) 99.
- 11 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1967.
- 12 L.M. Bower und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 706.
- 13 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 14 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 15 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, 23. IUPAC-Kongress, Boston, USA, 1971.
- 16 D. Doddrell, K.G. Lewis, C.E. Mulquiney, W. Adcock, W. Kitching und M. Bullpitt, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 417.
- 17 M. Bullpitt, W. Kitching, W. Adcock und D. Doddrell, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 161.
- 18 H.F. Klein, K. Ellrich, S. Lamac, G. Lull, L. Zsolnai und G. Huttner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1377.
- 19 H.F. Klein, K. Ellrich, D. Neugebauer, O. Orama und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 303.
- 20 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- 21 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.2B.
- 22 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.3.1.
- 23 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- 24 G.M. Sheldrick, "SHELX-86", Universität Göttingen (1986).
- 25 C.K. Johnson: ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 26 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 27 B.A. Frenz: The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft (Holland) 1978, S. 64-71.