

Synthese und Reaktionsverhalten von $(R)(\eta^1-C_5Me_5)P=Co(CO)_3$ ¹

Heinrich Lang^{*}, Ulrich Eberle, Michael Leise, Laszlo Zsolnai

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 23. November 1995

Abstract

The synthesis of compounds $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**) and $\{\text{Co}[\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{-}(\text{CO})_2\}_2(\text{Co}=\text{Co})$ (**8**) on treatment of $(R)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**: $R = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$; **3b**: $R = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**) or $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) is described. The reaction sequence for the formation of compound **8** is discussed.

The X-ray structural analyses of compounds **6a** and **8** are reported. Crystals of **6a** are triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a = 912.4(5)$, $b = 936.4(5)$, $c = 2078(1)$ pm, $\alpha = 87.42(5)$, $\beta = 84.87(4)$, $\gamma = 64.51(4)^\circ$, $V = 1594(1) \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$. Dinuclear **8** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, with $a = 868.7(5)$, $b = 1370.2(9)$, $c = 3616(2)$ pm, $\beta = 93.46(5)^\circ$, $V = 4297(4) \times 10^6$ pm³ and $Z = 4$. Compound **6a** contains a phosphorus atom in a trigonal-planar environment, which is part of a phosphorus–cobalt double bond unit. Compound **8** features a planar Co_2P_2 core with a cobalt–cobalt double bond; the C_5Me_5 and $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ groups are arranged in pairs on the same side of the Co_2P_2 unit.

Zusammenfassung

Die Synthese der Verbindungen $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**) und $\{\text{Co}[\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{-}(\text{CO})_2\}_2(\text{Co}=\text{Co})$ (**8**) durch Umsetzung von $(R)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**: $R = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$; **3b**: $R = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**) bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**) wird beschrieben. Eine denkbare Reaktionssequenz zur Bildung von Verbindung **8** wird vorgestellt.

Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe **6** und **8** wird diskutiert. Verbindung **6a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 912.4(5)$, $b = 936.4(5)$, $c = 2078(1)$ pm, $\alpha = 87.42(5)$, $\beta = 84.87(4)$, $\gamma = 64.51(4)^\circ$, $V = 1594(1) \times 10^6$ pm³ und $Z = 2$, während der zweikernige Komplex **8** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 868.7(5)$, $b = 1370.2(9)$, $c = 3616(2)$ pm, $\beta = 93.46(5)^\circ$, $V = 4297(4) \times 10^6$ pm³ und $Z = 4$ kristallisiert. Die Verbindung **6a** weist ein Phosphor-Atom in trigonal-planarer Umgebung auf, das Bestandteil einer Phosphor–Cobalt-Doppelbindung ist. Die zweikernige Verbindung **8** enthält dagegen einen planaren Co_2P_2 -Baustein mit einer Cobalt–Cobalt-Doppelbindung. Die beiden C_5Me_5 - und $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ Reste in **8** stehen jeweils paarweise auf gleichen Seiten der Co_2P_2 -Ebene.

Keywords: Cobalt complexes; Phosphorus–cobalt double bond; Cobalt–cobalt double bond; X-ray structure analysis

1. Einleitung

Die Darstellung der σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexe $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(R')\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ [$R' = (\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $\text{HC}=\text{CHPh}$] war Gegenstand einer kürzlich erschienen Veröffentlichung [1]. In diesen Verbindungen weist das Phosphor-Atom eine trigonal-planare Umgebung auf und ist Bestandteil einer Phosphor–Cobalt-Doppelbindung. Während die raumerfüllende metallorganische Schutzgruppe $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{-Co}_2(\text{CO})_6$ in $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{-}$

$\text{Co}_2(\text{CO})_6]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ die Phosphor–Cobalt-Doppelbindung kinetisch stabilisiert, gelingt der Nachweis der intermediären Bildung von $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{PhHC}=\text{CH})\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ nur spektroskopisch bei tiefer Temperatur [2]. Ersetzt man jedoch die Reste R' in $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(R')\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ [$R' = (\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})\text{Co}_2(\text{CO})_6$, $\text{CH}=\text{CHPh}$] durch einbindige C_5Me_5 -Gruppen, so kann der "neutrale Phosphenium-Ion-Komplex" $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ isoliert werden, dessen Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu dem kantengeöffneten Cluster $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{P}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Co}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})-\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})$ führt [3]. Als Elementarschritt bei der Bildung dieses chiralen Clusters wurde die decar-

¹ Frau Prof. Dr. Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

bonylierende Umlagerung von $\{\eta^2-[(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{-H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3]\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ zu dem zweikernigen Phosphiniden-Komplex $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ diskutiert [3].

Um den Einfluß des organischen Restes R auf die Synthese und das Reaktionsverhalten der σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexe $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ zu untersuchen, haben wir $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Reaktion gebracht.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese der Verbindungen $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a, 3b**)

Die Darstellung von $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**: $\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$; **3b**: $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) gelingt

Tabelle 1
Atomkoordinaten von Verbindung **6a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Co	0.49547(7)	0.15601(7)	0.32820(3)	0.038(2)
P	0.6993(1)	0.1869(1)	0.30684(5)	0.031(2)
C2	0.5436(6)	-0.0314(6)	0.0657(2)	0.047(2)
C3	0.3866(6)	0.1792(6)	0.2586(3)	0.055(1)
C1	0.355(1)	0.291(2)	0.3843(5)	0.0419(1)
C1X ^a	0.391(3)	0.275(4)	0.403(1)	0.041(1)
C2X ^a	0.325(4)	0.304(4)	0.370(1)	0.041(2)
O1	0.266(1)	0.3824(9)	0.4214(4)	0.063(2)
O1X ^a	0.324(2)	0.358(2)	0.4436(8)	0.047(2)
O2X ^a	0.223(2)	0.403(2)	0.398(1)	0.052(2)
O2	0.5769(5)	-0.1524(4)	0.3903(2)	0.067(1)
O3	0.3133(5)	0.1892(6)	0.2150(2)	0.088(1)
O4	0.7505(3)	0.2655(3)	0.2421(1)	0.029(1)
C4	0.5219(3)	0.4623(3)	0.1888(1)	0.033(1)
C5	0.4056(3)	0.4974(3)	0.0992(1)	0.039(2)
C7	0.5543(3)	0.2358(3)	0.0990(1)	0.036(2)
C8	0.6707(3)	0.2007(3)	0.1437(1)	0.031(2)
C9	0.6545(3)	0.3140(3)	0.0152(3)	0.086(2)
C13	0.1169(7)	0.4640(8)	0.0999(3)	0.089(2)
C14	0.5168(5)	0.6037(5)	0.2284(2)	0.041(1)
C15	0.3994(7)	0.7639(5)	0.2017(3)	0.072(2)
C16	0.4546(6)	0.5948(5)	0.2990(2)	0.053(2)
C17	0.6859(6)	0.6036(5)	0.2251(2)	0.051(1)
C18	0.8350(5)	0.0485(5)	0.1321(2)	0.037(1)
C19	0.9798(5)	0.0943(6)	0.1256(2)	0.053(1)
C20	0.8612(6)	-0.0729(5)	0.1866(2)	0.057(2)
C21	0.8415(6)	-0.0326(6)	0.0688(2)	0.067(1)
C22	0.8975(5)	-0.0168(5)	0.3863(2)	0.041(2)
C23	0.8285(5)	0.0243(6)	0.4467(2)	0.042(2)
C24	0.7813(5)	0.1917(6)	0.4562(2)	0.03(2)
C25	0.8222(5)	0.2547(6)	0.4024(2)	0.043(2)
C26	0.8886(5)	0.1296(5)	0.3508(2)	0.033(2)
C27	0.9658(6)	-0.1770(6)	0.3557(2)	0.059(2)
C28	0.8006(7)	-0.0816(7)	0.4983(2)	0.065(2)
C29	0.7042(7)	0.2743(7)	0.5192(2)	0.070(2)
C30	0.8169(7)	0.4175(6)	0.3935(3)	0.065(1)
C31	1.0414(5)	0.1181(6)	0.3097(2)	0.056(2)

U_{eq} [Å] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij} .
^a Es liegt eine Fehlordnung dieser Atome vor.

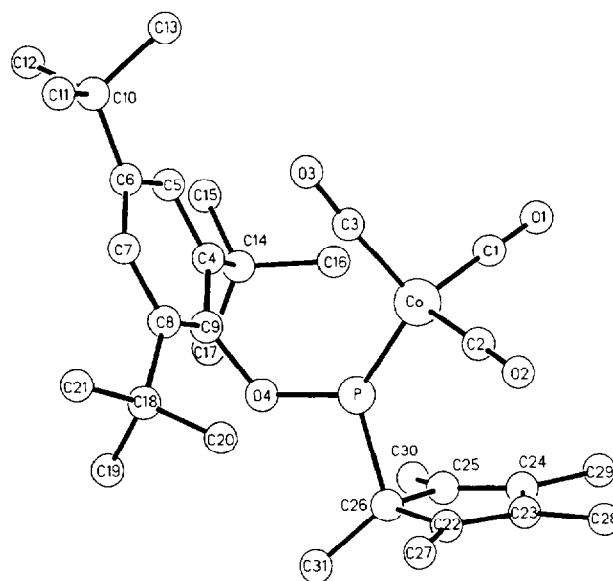
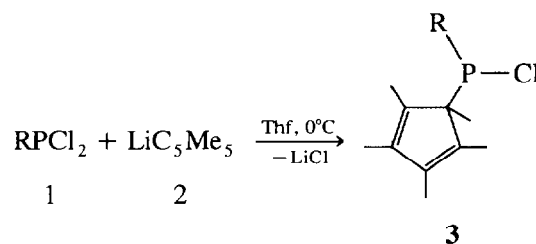


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle) [10]: Co–P 201.0(2), P–O4 163.2(3), P–C26 188.2(5), C22–C26 150.2(7), C25–C26 150.9(6), C24–C25 133.8(7), C23–C24 145.3(7), C22–C23 134.7(6); Co–P–C26 132.2(2), Co–P–O4 128.7(1), O4–P–C26 99.1(2).

durch Umsetzung von $\text{R}(\text{P}(\text{Cl})_2)$ (**1**) [4] mit äquimolaren Mengen LiC_5Me_5 (**2**) in Tetrahydrofuran bei 0°C ; die Ausbeute beträgt 90 Proz.



1a/3a: $\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$

1b/3b: $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Während die Verbindung **3a** bei 25°C zähflüssig ist, schmilzt **3b** bei 92°C unter Zersetzung. Die farblosen Verbindungen **3a** und **3b** sind in n-Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran gut löslich. Zu **3a** bzw. **3b** analog gebaute Verbindungen wurden von Jutzi und Mitarbeitern erstmals beschrieben [5].

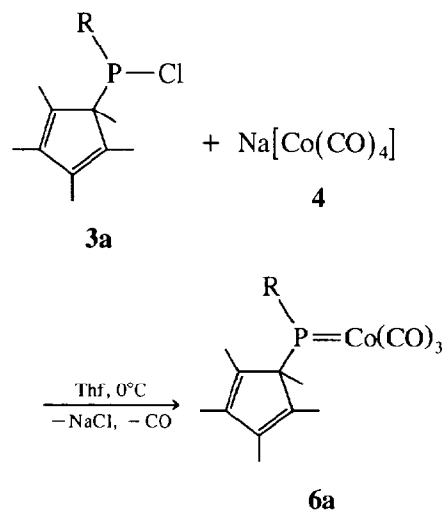
Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **3a** und **3b** zeigen die erwarteten Resonanzsignale für die organischen Reste R ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und C_5Me_5 mit den erwarteten Intensitäten und weisen keine Besonderheiten auf.

In den EI-Massenspektren der Verbindungen **3a** und **3b** findet man jeweils das Signal für den Molekül-Ion-Peak M^+ . Weitere charakteristische Fragmente sind

M^+-Cl , $M^+-C_5Me_5$ und R^+ sowie daraus resultierende Fragment-Ionen.

2.2. Umsetzung von $(R)(\eta^1-C_5Me_5)P(Cl)$ (**3a,3b**) mit $Na[Co(CO)_4]$ (**4**) und $Co_2(CO)_8$ (**5**)

$(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1-C_5Me_5)P(Cl)$ (**3a**) reagiert mit äquimolaren Mengen $Na[Co(CO)_4]$ (**4**) in Tetrahydrofuran bei 25°C unter NaCl-Bildung und nachfolgender Decarbonylierung zu rotem $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1-C_5Me_5)P=Co(CO)_3$ (**6a**) in 94 Proz. Ausbeute.



$R = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **6a** ist in der reduktiven Enthalogenerung von **3a** mit $Co_2(CO)_8$ (**5**) in n-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C gegeben. Die Ausbeuten sind mit 75% geringer und die Reindarstellung von **6a** gestaltet sich aufwendiger.

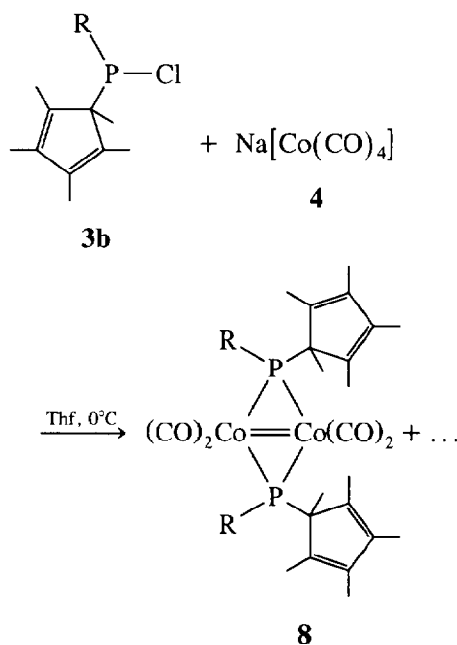
Einen Hinweis auf das Vorliegen eines trigonal-planar koordinierten Phosphor-Atoms in Verbindung **6a** liefert das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einem Resonanzsignal bei $\delta = 399.6$ [6–9].

Zum endgültigen Beweis der trigonal-planaren Koordination des Phosphor-Atoms in **6a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1, Tabelle 1) [10].

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, daß das Phosphor-Atom im "neutralen Phosphenium-Ion-Komplex" **6a** eine trigonal-planare Umgebung aufweist (Winkelsumme: 360°). Die Phosphor-Cobalt-Bindungslänge beträgt 201.0 pm (Abb. 1) und entspricht damit der Bindungslänge, die in anderen σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexen mit einer Phosphor-Cobalt-Doppelbindung gefunden wird [1,2,9]. In μ_2 - bzw. μ_3 -phosphidoverbrückten Cobalt-Clustern sind dagegen Phosphor-Cobalt-Abstände von 215–225 pm typisch [11,12].

Bringt man dagegen $(2,4,6\text{-}Me_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1-C_5Me_5)P(Cl)$ (**3b**) mit $Na[Co(CO)_4]$ (**4**) in Tetrahydrofuran bei

0°C zur Reaktion, so entsteht der dunkelgrüne zweikernige Komplex **8** in 50 Proz. Ausbeute.



$R = 2,4,6\text{-}Me_3\text{C}_6\text{H}_2$

Die Reinigung von **8** gelingt durch Filtration des Rohprodukts mit n-Pentan oder Toluol durch Kieselgur. Die Verbindung **8** kann aus den intensiv grünen Lösungen als Festkörper in Form metallisch glänzender Nadeln bei -30°C kristallisiert werden, die sich unter Luftzutritt nicht merklich zersetzen.

Während die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren Rückschlüsse auf eine zu **6a** analoge Bauweise von **8** zulassen, findet man im IR-Spektrum des CO-Streckschwingungsbereichs anstelle von drei starken Banden, wie sie für Verbindung **6a** typisch sind, nur zwei starke Absorptionsbanden bei 2023 und 1967 cm^{-1} .

Der Bau von **8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 2, Tabelle 2) [10].

Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8** belegt, daß ihr Bau dieser Verbindung dem von $[Co(\mu\text{-PPh}_2)(Et_2\text{PhP})(CO)]_2$ [13] bzw. $[Co(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(CO)]_2$ [14] entspricht. Das Co1-, Co2-, P1-, P2-Gerüst ist planar (maximale Abweichung von der idealisierten Ebene dieser Atome: 1.8 pm). Der Cobalt-Cobalt-Abstand beträgt 231.0(2) pm und ist damit kürzer als diejenigen Abstände, die in $[Co(\mu\text{-PPh}_2)(PEt_2\text{Ph})(CO)]_2$ [$Co=Co$: 234.3(2) pm] [13], $[Co(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(PMe_3)(CO)]_2$ [$Co=Co$: 239.9(4) pm] [14] bzw. $[Co(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(CO)]_2$ [$Co=Co$: 242.6(2) pm] [14] gefunden wurden. Ähnlich lange Abstände werden auch in $[Co(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(CO)]_2$ - bzw. $[Co(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(CO)]_2$ -Komplexen beobachtet [15,16]. Die Pentamethylcyclopentadienyl- und Mesityl-Reste der zweikernigen Verbindung **8** stehen jeweils paarweise auf gleichen Seiten der Co_2P_2 -Ebene (Abb. 2).

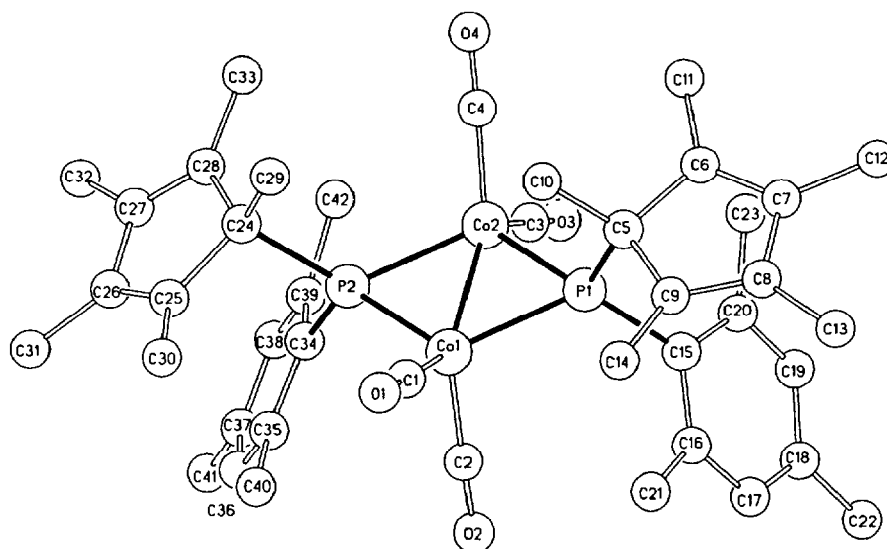


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle) [10]: Co1–Co2 231.0(2), Co1–P1 221.5(2), Co1–P2 220.7(2), Co2–P1 222.2(2), Co2–P2 221.7(2), P1–C5 191.5(7), P1–C15 184.4(7), P2–C24 194.1(7), P2–C34 186.1(7); P1–Co1–P2 117.5(9), P1–Co2–P2 116.8(4), P1–Co1–Co2 58.5(6), P1–Co2–Co1 58.5(6), Co1–P1–Co2 62.7(7), Co1–P2–Co2 62.9(7), P2–Co1–Co2 58.7(6), P2–Co2–Co1 58.3(6).

Durch die Umsetzung von $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3b**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**) kann unter Annahme der intermediären Bildung einer zu **6a** isostrukturellen Verbindung (Verbindung **6b**; Schema 1) die Entstehung von **8** plausibel gedeutet werden:

Zu **6b** analog gebaute Moleküle konnten von uns kürzlich dargestellt und isoliert werden [2,3,9]. Die Dimerisierung des σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexes **6b** über die Phosphor–Cobalt-Doppelbindung ergibt zunächst die zweikernige Verbindung **7**, die ein viergliedriges Co_2P_2 -Ringsystem als zentrale Baueinheit aufweist (Schema 1). Zu **7** isostrukturelle Moleküle sind durch die Umsetzung von $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{R}')\text{P}(\text{Cl})$ ($\text{R}' = \text{C}\equiv\text{CPh}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$, $\text{CH}=\text{CMe}_2$) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zugänglich [1,2,9]. Nachfolgende Decarbonylierung von $\{\text{Co}[\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{CO})_2\}_2(\text{Co}=\text{Co})$ (**7**) ergibt Komplex **8**, der eine Cobalt–Cobalt-Doppelbindung mit einer planaren Co_2P_2 -Einheit aufweist.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**: $\text{R} = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$; **3b**: $\text{R} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) gegenüber $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Bildung des σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexes $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**) bzw. der μ -phosphidoverbrückten Verbindung $\{\text{Co}[\mu\text{-P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{CO})_2\}_2(\text{Co}=\text{Co})$ (**8**) läßt sich mit den unterschiedlichen räumlichen Gegebenheiten der Liganden R in $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3**) deuten. Während das räumlich stärker ausladende $2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -Fragment die Isolierung des σ^3, λ^4 -Phosphandiyl-Komplexes $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**) gestattet, wird mit dem kleineren Mesityl-Rest die Verbindung $\{\text{Co}[\mu\text{-P}(2,3,6\text{-}$

$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{CO})_2\}_2(\text{Co}=\text{Co})$ (**8**) gebildet. Als Schlüssel-molekül in der Bildung von zweikernigem **8** gilt $(2,3,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6b**), dessen Analogon $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}=\text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**) in Substanz isoliert und strukturell aufgeklärt werden konnte.

3. Experimenteller Teil

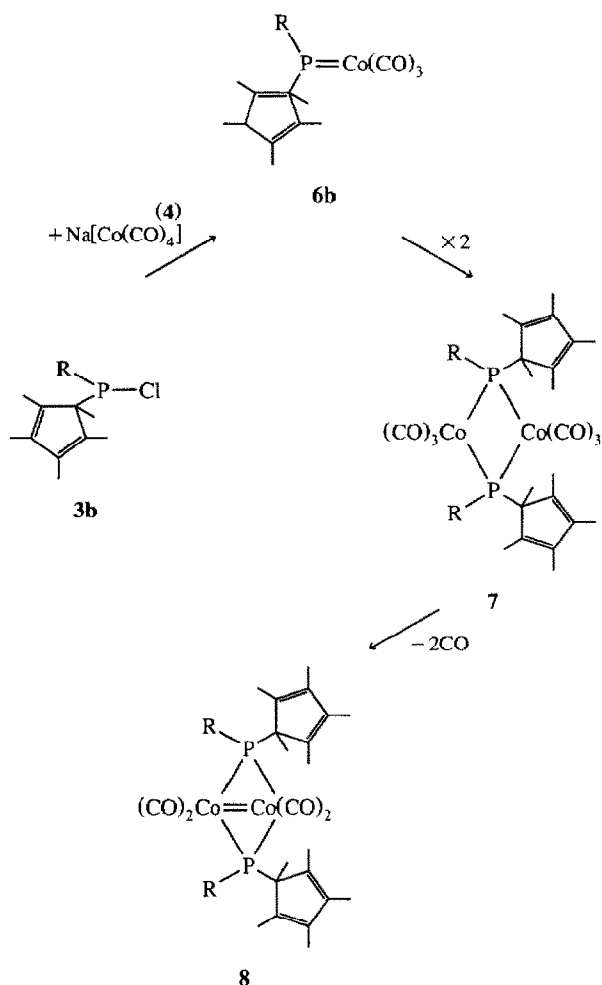
Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol: Natrium; n-Pentan: CaH_2 ; CH_2Cl_2 : P_2O_5) durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgur bzw. Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm; Fa. Baker Chemicals) verwendet. IR (CaF₂-Küvetten): Perkin-Elmer, Modell 893G. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 200; ^1H -NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 , $\delta = 7.24$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 , $\delta = 77.0$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 80.015 MHz, in CDCl_3 bei 298 K, Standard extern [$\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$ ppm, relativ zu 85 proz. H_3PO_4]. MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. C,H,N-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp bestimmt.

3.1. Darstellung der Verbindungen $(\text{R})(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{Cl})$ (**3a,3b**)

Zu 5.7 g (40.0 mmol) LiC_5Me_5 in 100 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C tropfenweise 13.0 g (35.8 mmol) $(2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{P}(\text{Cl})_2$ (**1a**) [4] bzw. 8.0 g (36.2

mmol) (2,4,6-Me₃C₆H₂)PCL₂ (**1b**) [17] in 250 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 2 h Rühren bei 25°C wird die hellgelbe Reaktionslösung von allen flüchtigen Bestandteilen im Ölpumpenvakuum befreit und der zähe gelbe Rückstand dreimal mit je 100 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten n-Pentan-Phasen werden durch Kieselgur filtriert und das Eluat im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält **3a** als gelbes Öl; **3b** wird durch Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C als hell-gelber Feststoff erhalten.

3a: Ausbeute: 16.0 g (34.5 mmol, 91% bezogen auf eingesetztes **1a**). – Analyse: Gef.: C, 72.76; H, 9.86. C₂₈H₄₄ClOP (463.09) ber.: C, 72.62; H, 9.58%. – IR [ν (C=C), n-Pentan]: 1589 cm⁻¹. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 163.6 – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 9 H, p-¹Bu), 1.44 (s, 18 H, o-¹Bu), 1.90 [d, J_{PC} = 2 Hz, 15 H, C₅(CH₃)₅], 7.22 (s, 2 H, C₆H₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.9 [C₅(CH₃)₅], 31.5 (p-¹Bu), 32.5 (o-¹Bu), 34.4 (¹C/p-¹Bu), 36.1 (¹C/o-¹Bu), 124.1 (C₆H₂), 124.2 [C₅(CH₃)₅], 141.0 (C₆H₂), 144.0 (C₆H₂), 148.2 (C₆H₂). – EI-MS [m/z (rel. Int.)]:



R = 2,4,6-Me₃C₆H₂

Schema 1. Denkbare Schritte bei der Bildung der zweikernigen Verbindung **8** durch Umsetzung von **3b** mit **4**.

Tabelle 2
Atomkoordinaten von Verbindung **8**

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Co1	0.3272(1)	0.6186(1)	0.3999(1)	0.018(1)
Co2	0.661(1)	0.6001(1)	0.3856(1)	0.019(1)
P1	0.1659(2)	0.728(1)	0.4038(1)	0.018(1)
P2	0.2279(2)	0.4753(1)	0.3838(1)	0.019(1)
O1	0.5347(6)	0.6097(4)	0.4662(2)	0.044(2)
O2	0.5378(8)	0.6680(4)	0.3432(2)	0.057(2)
O3	-0.927(8)	0.6233(4)	0.3125(2)	0.058(2)
O4	-0.2010(7)	0.5438(4)	0.4264(2)	0.057(2)
C1	0.4567(8)	0.6125(5)	0.4397(2)	0.026(2)
C2	0.4576(10)	0.6486(5)	0.3662(2)	0.034(2)
C3	-0.300(9)	0.6129(5)	0.3410(2)	0.033(2)
C4	-0.983(9)	0.5671(5)	0.4094(2)	0.033(2)
C5	0.1207(8)	0.7966(5)	0.508(2)	0.021(2)
C6	-0.330(8)	0.8497(5)	0.4452(2)	0.022(2)
C7	-0.39(9)	0.9479(5)	0.4469(2)	0.027(2)
C8	0.1583(8)	0.9636(5)	0.4566(2)	0.025(2)
C9	0.2322(8)	0.8777(5)	0.4604(2)	0.022(2)
C10	0.1192(9)	0.7152(5)	0.4795(2)	0.028(2)
C11	-0.1841(8)	0.7995(6)	0.4428(2)	0.034(2)
C12	-0.1215(9)	0.10283(5)	0.4422(2)	0.036(2)
C13	0.2275(10)	0.10638(5)	0.4636(2)	0.038(2)
C14	0.3936(9)	0.8598(6)	0.4765(2)	0.035(2)
C15	0.1785(8)	0.8415(5)	0.3694(2)	0.021(2)
C16	0.3252(8)	0.8809(5)	0.3618(2)	0.022(2)
C17	0.3377(10)	0.9361(5)	0.3296(2)	0.033(2)
C18	0.2145(10)	0.9565(5)	0.3051(2)	0.034(2)
C19	0.719(9)	0.9246(5)	0.3143(2)	0.031(2)
C20	0.494(9)	0.8685(5)	0.3461(2)	0.026(2)
C21	0.4644(8)	0.8737(5)	0.3873(2)	0.033(2)
C22	0.2344(12)	0.10159(7)	0.2704(2)	0.058(3)
C23	-0.1141(8)	0.8460(5)	0.3543(2)	0.032(2)
C24	0.2220(8)	0.3692(5)	0.4192(2)	0.020(2)
C25	0.3771(8)	0.3183(5)	0.4162(2)	0.025(2)
C26	0.3510(8)	0.2371(5)	0.3948(2)	0.025(2)
C27	0.1851(8)	0.2267(5)	0.3862(2)	0.026(2)
C28	0.1096(8)	0.2982(5)	0.4022(2)	0.024(2)
C29	0.1900(9)	0.4100(5)	0.4573(2)	0.029(2)
C30	0.5190(8)	0.3482(5)	0.4376(2)	0.030(2)
C31	0.4697(10)	0.1678(6)	0.3824(3)	0.073(2)
C32	0.1193(10)	0.1428(5)	0.3631(2)	0.042(2)
C33	-0.620(8)	0.3058(5)	0.4062(2)	0.029(2)
C34	0.2703(8)	0.4169(5)	0.3391(2)	0.009(2)
C35	0.4251(8)	0.4053(5)	0.295(2)	0.023(2)
C36	0.4516(9)	0.3625(5)	0.2949(2)	0.032(2)
C37	0.3369(10)	0.3305(5)	0.2703(2)	0.033(2)
C38	0.1860(9)	0.3411(5)	0.2808(2)	0.030(2)
C39	0.1503(8)	0.3831(5)	0.3144(2)	0.024(2)
C40	0.5675(8)	0.4298(5)	0.3530(2)	0.028(2)
C41	0.3716(11)	0.2846(7)	0.2343(2)	0.054(3)
C42	-0.183(8)	0.3842(5)	0.3216(2)	0.030(2)
C43	0.2677(16)	0.5977(8)	0.2580(3)	0.088(4)

U_{eq} [Å] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij}.

462(1) [M⁺], 427(3) [M⁺-Cl], 327(1) [M⁺-C₅Me₅], 262(4) [Bu₃C₆H₂OH⁺], 247(24) [Bu₃C₆H₂OH⁺-Me], 201(100) [M⁺-Bu₃C₆H₂O], 57(15) [Bu⁺].

3b: Ausbeute: 10.5 g (32.76 mmol, 91% bezogen auf eingesetztes **1b**). – Analyse: Gef.: C, 70.96; H, 8.15; Cl, 11.03. C₁₉H₂₆ClP (320.48) ber.: C, 71.17; H, 8.10;

Cl, 11.06%. – Schmp.: 92°C (Zers.). – IR [$\nu(\text{C}=\text{C})$, n-Pentan]: 1600 cm^{-1} . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 94.9$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.2$ – 2.0 [M, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 2.32 (s, 3 H, p- CH_3), 2.54 (s, 6 H, o- CH_3), 6.81 (s, 2 H, C_6H_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.5$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 21.0 (p- CH_3), 23.8 (d, $J_{\text{PC}} = 22$ Hz, o- CH_3), 130.5 [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 131.9 (i-C/ C_6H_2), 140.2 (C_6H_2), 143.7 (C_6H_2), 144.1 (C_6H_2). – EI-MS [m/z (rel. Int.): 320(28) [M^+], 285(10) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 185(12) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$], 135(100) [C_5Me_5^+], 120(33) [C_5Me_4^+], 105 [C_5Me_3^+].

3.2. Darstellung von (2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$)($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$)- $\text{P} = \text{Co}(\text{CO})_3$ (**6a**)

3.2.1. Durch Umsetzung von (2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$)($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**)

950 mg (2.81 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**4**) werden bei -15°C in 100 ml Tetrahydrofuran unter Rühren vorgelegt und 1.3 g (2.81 mmol) (2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$)($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**), gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran,

langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich rot. Man läßt 3 h bei 25°C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 100 ml n-Pentan extrahiert und die vereinigten n-Pentan-Phasen durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man **6a** in Form eines roten Feststoffes. Ausbeute: 1.5 g (2.63 mmol, 94% bezogen auf eingesetztes **3a**).

3.2.2. Durch Umsetzung von (2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$)($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**)

1.5 g (3.24 mmol) (2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$)($\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{P}(\text{Cl})$ (**3a**) werden in 150 ml Toluol/n-Pentan (1:1) bei 25°C unter Rühren vorgelegt und langsam mit 1.1 g (3.24 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**5**), gelöst in 100 ml Toluol/n-Pentan, versetzt. Man beobachtet CO-Entwicklung und einen Farbwechsel von orange-braun nach rot. Nach 2 h Rühren bei 25°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der

Tabelle 3
Anisotrope Thermalparameter von Verbindung **6a**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0.0312(3)	0.0461(4)	0.0425(4)	-0.0004(3)	0.0038(3)	-0.0228(3)
P	0.0267(6)	0.0372(6)	0.0318(6)	-0.0009(5)	0.0009(5)	-0.0162(5)
C2	0.043(3)	0.060(3)	0.046(3)	-0.009(3)	0.007(2)	-0.030(3)
C3	0.047	0.078(4)	0.059(3)	0.019(3)	-0.006(3)	-0.045(3)
O2	0.080(3)	0.051(2)	0.079(3)	0.009(2)	-0.002(2)	-0.037(2)
O3	0.079(3)	0.149(4)	0.072(3)	0.042(3)	-0.030(2)	-0.083(3)
O4	0.025(1)	0.033(2)	0.030(1)	0.000(1)	-0.002(1)	-0.014(1)
C4	0.031(2)	0.030(2)	0.039(2)	-0.002(2)	0.000(2)	-0.013(2)
C5	0.033(2)	0.032(2)	0.050(3)	-0.001(2)	-0.007(2)	-0.009(2)
C6	0.040(3)	0.037(3)	0.041(3)	0.003(2)	-0.009(2)	-0.016(2)
C7	0.041(3)	0.034(2)	0.035(2)	-0.002(2)	-0.004(2)	-0.018(2)
C8	0.032(2)	0.029(2)	0.033(2)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.014(2)
C9	0.026(2)	0.034(2)	0.036(2)	-0.001(2)	-0.005(2)	-0.013(2)
C10	0.043(3)	0.050(3)	0.061(3)	0.005(2)	-0.025(2)	-0.020(2)
C11	0.130(7)	0.092(6)	0.23(1)	-0.073(6)	-0.145(7)	0.026(5)
C12	0.079(5)	0.107(5)	0.083(4)	0.035(4)	-0.047(4)	-0.046(4)
C13	0.057(4)	0.115(6)	0.111(5)	0.016(4)	-0.037(4)	-0.047(4)
C14	0.042(3)	0.029(2)	0.052(3)	-0.005(2)	-0.007(2)	-0.014(2)
C15	0.082(4)	0.029(3)	0.099(5)	-0.009(3)	-0.028(4)	-0.014(3)
C16	0.053(3)	0.046(3)	0.060(3)	-0.025(2)	0.012(2)	-0.023(3)
C17	0.059(3)	0.047(3)	0.063(3)	-0.006(2)	0.000(3)	-0.038(3)
C18	0.037(2)	0.033(2)	0.033(2)	-0.005(2)	0.003(2)	-0.008(2)
C19	0.032(3)	0.061(3)	0.054(3)	-0.003(2)	0.007(2)	-0.010(2)
C20	0.058(3)	0.031(3)	0.063(3)	-0.003(2)	0.007(3)	-0.003(2)
C21	0.057(3)	0.059(3)	0.060(3)	-0.027(3)	-0.003(3)	0.000(3)
C22	0.030(2)	0.048(3)	0.042(3)	0.005(2)	-0.006(2)	-0.013(2)
C23	0.034(2)	0.058(3)	0.034(3)	0.009(2)	-0.007(2)	-0.021(2)
C24	0.037(3)	0.064(3)	0.032(2)	-0.002(2)	-0.005(2)	-0.025(2)
C25	0.038(3)	0.054(3)	0.44(3)	0.003(2)	-0.012(2)	-0.025(2)
C26	0.030(2)	0.057(3)	0.031(2)	0.004(2)	-0.004(2)	-0.022(2)
C27	0.052(3)	0.047(3)	0.061(3)	0.002(3)	0.001(3)	-0.007(3)
C28	0.068(4)	0.091(4)	0.045(3)	0.023(3)	-0.009(3)	-0.044(3)
C29	0.072(4)	0.096(5)	0.045(3)	-0.018(3)	0.007(3)	-0.039(4)
C30	0.080(4)	0.068(4)	0.064(3)	0.006(3)	-0.024(3)	-0.046(3)
C31	0.029(3)	0.098(4)	0.044(3)	0.014(3)	-0.005(2)	-0.031(3)

Rückstand wird in wenig n-Pentan/Methylenchlorid aufgenommen, auf silanisierteres Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel (Säulendimension: $2.5 \times 40 \text{ cm}^2$, n-Pentan, -25°C) chromatographiert. Mit n-Pentan/Methylenchlorid (10:1) wird eine rote Fraktion eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man **6a** als roten Feststoff. Ausbeute: 1.4 g (2.45 mmol, 75% bez. auf eingesetztes **3a**).

Gef.: C, 65.33; H, 7.82. $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{PO}_4\text{Co}$ (570.60) ber.:

C, 65.26; H, 7.77%. – Schmp.: 83°C (Zers.). – IR (n-Pentan): $[\nu(\text{CO})]$ 2042 m, 2034 s, 1980 m, 1972 vs, 1964 s cm^{-1} ; $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ 1593 w cm^{-1} . – $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 399.6$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, 9 H, p- ^1Bu), 1.43 (s, 18 H, o- ^1Bu), 1.95 [d, $J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 7.32 (s, 2 H, C_6H_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.7$ [$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 31.4 (p- ^1Bu), 32.8 (o- ^1Bu), 34.7 ($^1\text{C}/\text{p-}^1\text{Bu}$), 36.1 ($^1\text{C}/\text{o-}^1\text{Bu}$), 124.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, C_6H_2), 127.6 [d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz,

Tabelle 4

Anisotrope Thermalparameter von Verbindung **8**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0.017(1)	0.017(1)	0.020(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
Co2	0.017(1)	0.017(1)	0.024(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.001(1)
P1	0.015(1)	0.018(1)	0.022(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
P2	0.018(1)	0.017(1)	0.021(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.001(1)
O1	0.039(3)	0.061(4)	0.031(3)	-0.009(3)	-0.013(3)	0.013(3)
O2	0.070(5)	0.042(4)	0.063(4)	0.005(3)	0.042(4)	0.005(3)
O3	0.078(5)	0.052(4)	0.041(4)	-0.004(3)	-0.025(4)	0.012(3)
O4	0.042(4)	0.040(4)	0.091(5)	-0.016(3)	0.034(4)	-0.010(3)
C1	0.024(4)	0.024(4)	0.031(4)	-0.002(3)	0.005(4)	0.005(3)
C2	0.046(5)	0.020(4)	0.035(5)	0.003(3)	0.004(4)	0.008(4)
C3	0.040(5)	0.024(4)	0.035(5)	-0.004(4)	-0.005(4)	0.004(4)
C4	0.020(4)	0.020(4)	0.061(5)	-0.106(4)	0.007(4)	0.007(3)
C5	0.019(4)	0.027(4)	0.016(4)	0.000(3)	-0.003(3)	0.002(3)
C6	0.018(4)	0.029(4)	0.020(4)	-0.003(3)	0.008(3)	0.004(3)
C7	0.040(5)	0.025(4)	0.015(4)	-0.005(3)	0.003(3)	0.005(3)
C8	0.209(4)	0.024(4)	0.022(4)	-0.001(3)	0.006(3)	-0.007(3)
C9	0.022(4)	0.025(4)	0.017(3)	-0.004(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C10	0.037(5)	0.027(4)	0.021(4)	-0.007(3)	0.000(3)	0.004(3)
C11	0.026(4)	0.033(4)	0.044(5)	-0.007(4)	0.003(4)	0.001(4)
C12	0.044(5)	0.025(4)	0.031(4)	0.000(3)	-0.004(4)	-0.008(4)
C14	0.035(5)	0.039(5)	0.031(4)	-0.012(4)	-0.004(4)	-0.008(4)
C15	0.023(4)	0.019(4)	0.022(4)	-0.001(3)	-0.001(3)	0.005(3)
C16	0.026(4)	0.016(3)	0.025(4)	0.002(3)	0.008(3)	0.003(3)
C17	0.045(5)	0.019(4)	0.036(5)	-0.005(3)	0.010(4)	-0.003(4)
C18	0.053(6)	0.022(4)	0.027(4)	0.005(3)	0.002(4)	0.000(4)
C19	0.043(5)	0.025(4)	0.024(4)	-0.001(3)	-0.012(4)	0.011(4)
C20	0.034(5)	0.019(4)	0.024(4)	-0.004(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C21	0.028(4)	0.029(4)	0.043(5)	0.009(4)	0.005(4)	-0.001(3)
C22	0.097(8)	0.051(6)	0.026(5)	0.002(4)	-0.002(5)	-0.007(6)
C23	0.031(5)	0.033(4)	0.032(4)	0.000(3)	-0.012(4)	0.007(4)
C24	0.024(4)	0.019(4)	0.017(3)	0.001(3)	0.003(3)	0.002(3)
C25	0.022(4)	0.024(4)	0.029(4)	0.007(3)	0.000(3)	0.002(3)
C26	0.027(4)	0.019(4)	0.030(4)	0.007(3)	0.001(3)	0.009(3)
C27	0.034(5)	0.018(4)	0.027(4)	0.004(3)	0.002(3)	-0.002(3)
C28	0.031(4)	0.018(4)	0.024(4)	0.007(3)	0.012(3)	-0.003(3)
C29	0.037(5)	0.033(4)	0.019(4)	0.005(3)	0.008(3)	-0.001(4)
C30	0.030(4)	0.030(4)	0.029(4)	0.004(3)	0.005(3)	0.009(4)
C31	0.043(5)	0.041(5)	0.057(6)	-0.008(4)	0.0008(4)	0.004(4)
C32	0.048(5)	0.025(4)	0.052(5)	-0.010(4)	0.005(4)	0.000(4)
C33	0.021(4)	0.028(4)	0.036(4)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.001(3)
C34	0.022(4)	0.019(3)	0.015(3)	0.001(3)	-0.001(3)	0.001(3)
C35	0.036(4)	0.013(3)	0.021(4)	0.006(3)	-0.001(3)	0.000(3)
C36	0.031(4)	0.038(4)	0.027(4)	-0.001(3)	0.015(4)	0.007(4)
C37	0.049(5)	0.037(4)	0.014(4)	-0.003(3)	0.001(4)	0.009(4)
C38	0.034(5)	0.033(4)	0.022(4)	-0.001(3)	0.011(4)	0.002(4)
C39	0.027(4)	0.017(3)	0.026(4)	0.005(3)	-0.002(3)	0.007(3)
C40	0.016(4)	0.031(4)	0.036(4)	0.000(3)	0.002(3)	0.006(3)
C41	0.063(6)	0.068(6)	0.030(5)	-0.008(4)	0.002(4)	0.014(5)
C42	0.026(4)	0.030(4)	0.033(4)	-0.002(3)	-0.006(3)	0.001(3)
C43	0.131(1)	0.056(7)	0.080(8)	0.002(6)	0.027(8)	0.003(7)

$C_5(CH_3)_5]$, 140.5 (D, $J_{PC} = 4.0$ Hz, C_6H_2), 147.0 (C_6H_2), 150.6 (D, $J_{PC} = 2.5$ Hz, C_6H_2), 207.4 (CO). – FD-MS [m/z]: 570 [M^+].

Kristallstrukturdaten von 6a [10]. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm³; Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 912.4(5)$, $b = 936.4(5)$, $c = 2078(1)$ pm, $\alpha = 87.42(5)$, $\beta = 84.87(4)$, $\gamma = 64.51(4)^\circ$; $V = 1594(1) \times 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³; $Z = 2$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 213 K im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, 4061 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.3$ cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -scan mit $\Delta\omega = 0.75^\circ$ und $2.4^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ cm⁻¹; (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; Ψ -Scan, $\Delta\Psi = 10^\circ$).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methoden der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL-PLUS [18]). Die Cyclopentadienyl- und Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C–H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4063 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.056$ und $R_w = 0.052$ (verfeinerte Parameter: 329; Restelektronendichte: 0.41×10^{-6} e pm⁻³).

3.3. Darstellung von $\{Co[\mu-P(2,3,6-Me_3C_6H_2)(\eta^1-C_5Me_5)](CO)_2\}_2(Co=Co)$ (**8**)

Bei -15°C werden 0.25 g (1.27 mmol) $Na[Co(CO)_4]$ (**4**), gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, unter Rühren vorgelegt und eine Lösung von 0.4 g (1.27 mmol) $(2,4,6-Me_3C_6H_2)(\eta^1-C_5Me_5)PCl$ (**3b**) in 100 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Aufwärmen auf 25°C wird weitere 2 h gerührt, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von schwach gelb nach dunkelgrün zu beobachten ist. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 50 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten n-Pentan-Phasen werden durch Kieselgur filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man **8** als dunkelgrünen Feststoff. Kristallisation bei -30°C aus n-Pentan ergibt grüne Nadeln von **8**. Ausbeute: 0.25 g (0.3 mmol, 49% bezogen auf eingesetztes **3b**).

Gef.: C, 63.33; H, 6.70. $C_{42}H_{52}P_2O_4Co_2$ (800.26) ber.: C, 63.04; H, 6.50%. – Schmp.: 134°C (Zers.). – IR (n-Pentan): [$\nu(\text{CO})$] 2023 m, 2001 vs, 1967 s, 1957 m cm⁻¹; [$\nu(\text{C}=\text{C})$] 1600 w cm⁻¹. – ³¹P{¹H}-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 226.4$. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.2$ – 2.0 [M, 30 H, $C_5(CH_3)_5$], 2.15 (s, 6 H, p- CH_3), 3.04 (s, 12 H, o- CH_3), 6.74 (s, 4 H, C_6H_2). – ¹³C{¹H}-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.0$ [$C_5(CH_3)_5$], 13.4 [$C_5(CH_3)_5$], 18.9 [$C_5(CH_3)_5$], 20.8 (p- CH_3), 25.0 (o- CH_3), 67.0 [$C_5(CH_3)_5$], 128.2 [$C_5(CH_3)_5$] 134.6 (i-C/ C_6H_2), 137.4

(C_6H_2), 137.9 [$C_5(CH_3)_5$], 138.2 (C_6H_2), 142.1 (C_6H_2), 208.4 (CO). – FD-MS [m/z]: 744 [$M^+ - 2CO$].

Kristallstrukturdaten von 8 [10]. Dimension des vermessenen Kristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm³; Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 868.7(5)$, $b = 1370.2(9)$, $c = 3616(2)$ pm, $\beta = 93.46(5)^\circ$; $V = 4297(4) \times 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.369$ g cm⁻³; $Z = 4$.

Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 200 K im Bereich $3.7^\circ \leq 2\theta \leq 46.1^\circ$ 5584 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.3$ cm⁻¹; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -scan mit $\Delta\omega = 0.60^\circ$ und $6.0^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ cm⁻¹; (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; Ψ -Scan, $\Delta\Psi = 10^\circ$).

Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen (Programmsystem SHELXTL-PLUS [18] und SHELXL [19]). Die Cyclopentadienyl- und Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C–H: 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 5584 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.19$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.059$ [$I \geq 2\sigma(I)$]; verfeinerte Parameter: 498; Restelektronendichte: 0.79×10^{-6} e pm⁻³.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und Herrn Prof. Dr. G. Huttner für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- [1] H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **410** (1991) 379.
- [2] H. Lang und M. Leise. *J. Organomet. Chem.*, **393** (1990) C17.
- [3] H. Lang, M. Winter, M. Leise, O. Walter und L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 595.
- [4] (a) P.P. Power, R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, K.M. Flynn und M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5699. (b) D.A. Nifant'ev, D.A. Pretvoditelev, A.P. Tuseev, M.K. Grachev und M.A. Zolotov, *Zh. Obshch. Kim.*, **50** (1980) 1702.
- [5] (a) P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.*, **62** (1990) 1035. (b) P. Jutzi und U. Meyer, *J. Organomet. Chem.*, **326** (1987) C6. (c) P. Jutzi, U. Meyer und H. Saleske, *Phosphorus and Sulfur*, **30** (1987) 161. (d) P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986) 983.
- [6] (a) W. Malisch, K. Jörg, W. Reich und A. Meyer, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 103; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 92. (b) W. Malisch und S. Amann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **51/52** (1990) 346.
- [7] W. Malisch und H. Pfister, *Organometallics*, **14** (1995) 4443 und dort zit. Lit.
- [8] F. Mathey und F. Mercier, *Organometallics*, **9** (1990) 863.

- [9] (a) H. Lang, M. Leise, W. Imhof und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1077. (b) H. Lang, *Phosphorus, Silicon, Sulfur*, 77 (1993) 9.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58336 und des Zeitschriftenzitatats angefordert werden.
- [11] E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.*, 33b (1978) 537.
- [12] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 137.
- [13] G.L. Geoffroy, G.G. Guskey und A.D. Harley, *Organometallics*, 2 (1983) 53.
- [14] R.A. Jones und A.L. Stuart, *Organometallics*, 2 (1983) 1437.
- [15] F.A. Cotton, D.M. Collins und W.I. Bailey, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 373.
- [16] R.E. Ginsburg, M.L. Cirjak und L.F. Dahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 468.
- [17] T. Oshikawa und M. Yamashita, *Chemistry and Industry*, (1985) 126.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Germany, 1988.
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELXL, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Germany, 1993.