



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 545–546 (1997) 451–460

Journal
of Organometallic
Chemistry

Dreikomponentenreaktionen unter photochemischen Bedingungen—der Transformationsweg des P₄-Phosphors in der Koordinationssphäre von Co-Komplexen¹

Manfred Scheer^{*}, Uta Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr., Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany

Eingegangen 9 April 1997; hergesehen 5 Mai 1997

Abstract

The photolysis of [Cp^xCo(CO)₂] (Cp^x = Cp, Cp', Cp'', Cp''', Cp⁵; Cp = η⁵-C₅H₅, Cp' = η⁵-C₅H₄¹Bu, Cp'' = η⁵-C₅H₃¹Bu₂, Cp''' = η⁵-C₅H₂¹Bu₃, Cp⁵ = η⁵-C₅Ph₅) with P₄ phosphorus in the presence of [Cr(CO)₅(THF)] at ambient temperature yields the bicycletetraphosphine complexes [Cp^xCo(CO)(η¹⁻¹-P₄){Cr(CO)₅]₄ (**1**: Cp^x = Cp, **2**: Cp^x = Cp', **3**: Cp^x = Cp''), and as the main products, the *cyclo*-P₄ compounds [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₄ (**4**: Cp^x = Cp, **5**: Cp^x = Cp') and [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₃ (**6**: Cp^x = Cp'', **7**: Cp^x = Cp''', **8**: Cp^x = Cp⁵), respectively. Studies of the reaction pathway show, that the bicycletetraphosphines **1–3** are formed first followed by their intramolecular transformation in the *cyclo*-P₄ complexes **4–8**. The coordination behavior of the *cyclo*-P₄ ligand as well as the relative nonparallel arrangement of the P₄ and the Cp^x rings depend on the nature of the organic substituents of the Cp^x ligands. The angle between the P₄ and the Cp^x planes increases from 4 to 9° in the series Cp^x = Cp'' < Cp''' < Cp⁵. Variable temperature ³¹P-NMR investigations reveal different rotation barriers due to the corresponding Cp^x ligand (**6**: ΔG_{TC}[‡] = 39.1 kJ mol⁻¹). **7** and **8** have a high tendency to lose [Cr(CO)₅]-groups in solution resulting in complexes with only one or two bound [Cr(CO)₅]-fragments.

Zusammenfassung

Die Photolyse von [Cp^xCo(CO)₂] (Cp^x = Cp, Cp', Cp'', Cp''', Cp⁵; Cp = η⁵-C₅H₅, Cp' = η⁵-C₅H₄¹Bu, Cp'' = η⁵-C₅H₃¹Bu₂, Cp''' = η⁵-C₅H₂¹Bu₃, Cp⁵ = η⁵-C₅Ph₅) mit P₄-Phosphor bei Raumtemperatur in Gegenwart von [Cr(CO)₅(THF)] liefert die Bicycletetraphosphankomplexe [Cp^xCo(CO)(η¹⁻¹-P₄){Cr(CO)₅]₄ (**1**: Cp^x = Cp, **2**: Cp^x = Cp', **3**: Cp^x = Cp''). Als Hauptprodukte werden die *cyclo*-P₄-Ligandkomplexe [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₄ (**4**: Cp^x = Cp, **5**: Cp^x = Cp') bzw. [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₃ (**6**: Cp^x = Cp'', **7**: Cp^x = Cp''', **8**: Cp^x = Cp⁵) isoliert. Untersuchungen des Reaktionsweges zeigen, daß sich im ersten Schritt die Bicycletetraphosphankomplexe **1–3** bilden, aus denen nach CO-Abspaltung und (P–P)-Bindungsbruch die *cyclo*-P₄-Ligandkomplexe **4–8** entstehen. Sowohl das Koordinationsverhalten des *cyclo*-P₄-Liganden als auch die nichtparallele Anordnung der P₄- und Cp^x-Ringe hängt von der Natur der organischen Substituenten am Cp^x-Liganden ab. Der Neigungswinkel zwischen der P₄- und Cp^x-Ebene steigt in der Reihe Cp^x = Cp'' < Cp''' < Cp⁵ von 4 auf 9°. Temperaturabhängige ³¹P-NMR-Studien ergeben verschiedene Rotationsbarrieren in Abhängigkeit vom jeweiligen Cp^x-Liganden (**6**: ΔG_{TC}[‡] = 39.1 kJ mol⁻¹). **7** und **8** zeigen in Lösung eine hohe Tendenz [Cr(CO)₅]-Gruppen abzuspalten. Auf diese Weise werden Verbindungen mit nur zwei bzw. einer [Cr(CO)₅]-Einheit gebildet. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: P_x ligands; P₄-Bicycletetraphosphan; Co complexes; Cyclotetraphosphines

1. Einleitung

Umsetzungen von weißem Phosphor mit Übergangsmetallkomplexen verlaufen unter Umwandlung des P₄-Tetraeders zu Verbindungen mit P_x-Liganden [1–3]. Bisherige Untersuchungen solcher Reaktio-

nen zielten auf die strukturelle Aufklärung der gebildeten Produkte; über den Verlauf der Reaktionen wurden in der Regel keine Aussagen getroffen [4]. Für diesen Zweck eignet sich die von uns entwickelte Methode der Dreikomponentenreaktion zwischen P₄-Phosphor und der entsprechenden Koordinationsverbindung in Gegenwart von [Cr(CO)₅(THF)] [5–8]. Die [Cr(CO)₅(THF)]-Komponente erfüllt dabei zwei Funktionen. Einerseits können die P-Atome im P_n-Ligandkomplex an diese

^{*} Corresponding author.

¹ Herrn Professor Dr. E. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

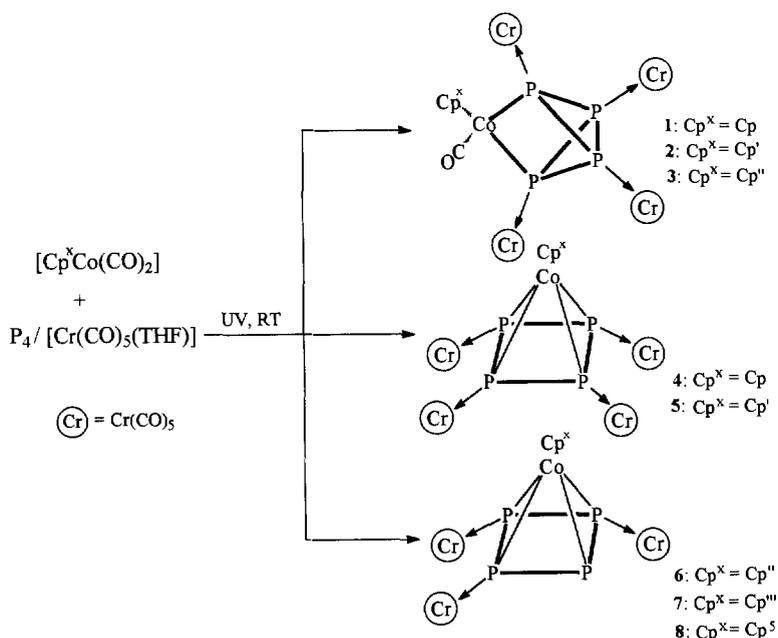
LEWIS-aciden Carbonyleinheiten koordinieren, wodurch eine sterische Stabilisierung und damit eine Isolierung der entsprechenden Komplexe möglich wird. Andererseits erhöht sie die Reaktivität der eingesetzten Übergangsmetallkomplexe in dem eine Abspaltung von CO-Liganden unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ gefördert wird.

Da unterschiedliche Reaktionsverläufe beobachtet werden, muß man bei der Transformation des P_4 -Tetraeders zwischen Komplexen unterscheiden, die Fragmente mit einer geraden [6–8] bzw. ungeraden Anzahl [9] von Valenzelektronen bilden. Wir berichteten unlängst über den ersten Problemkreis, wobei Umsetzungen von P_4 mit $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2]$ [$\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$ (Cp'), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$ (Cp'')] in Gegenwart von Carbonylkomplexen bei 80°C durchgeführt wurden [6]. Um entsprechende Co-Komplexe unter thermischen Bedingungen zur Reaktion zu bringen, müssen die reaktiveren dimeren Komplexe $[\text{Cp}^x\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ als Startverbindungen eingesetzt werden [10]. Ihre Synthese gestaltet sich jedoch als präparativ aufwendig.

Wir fanden nunmehr, daß unter photochemischen Bedingungen ausgehend von den monomeren Co-Komplexen $[\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}'', \text{Cp}''', \text{Cp}^5$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$, $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$, $\text{Cp}''' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$, $\text{Cp}^5 = \eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5$) bereits bei Raumtemperatur Dreikomponentenreaktionen möglich sind. So können jetzt auch unterschiedliche Cp^x -Liganden verwendet werden, wodurch neben Aussagen über den Reaktionsverlauf auch solche über den Einfluß des Substituentenmusters am Cp^x -Liganden auf die Natur der gebildeten Produkte möglich werden. Über diese Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen der Cobaltkomplexe $[\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}'', \text{Cp}''', \text{Cp}^5$) mit P_4 in Gegenwart von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung liefern die Bicyclotetraphosphankomplexe **1–3** und die *cyclo*- P_4 -Ligandkomplexe **4–8**.

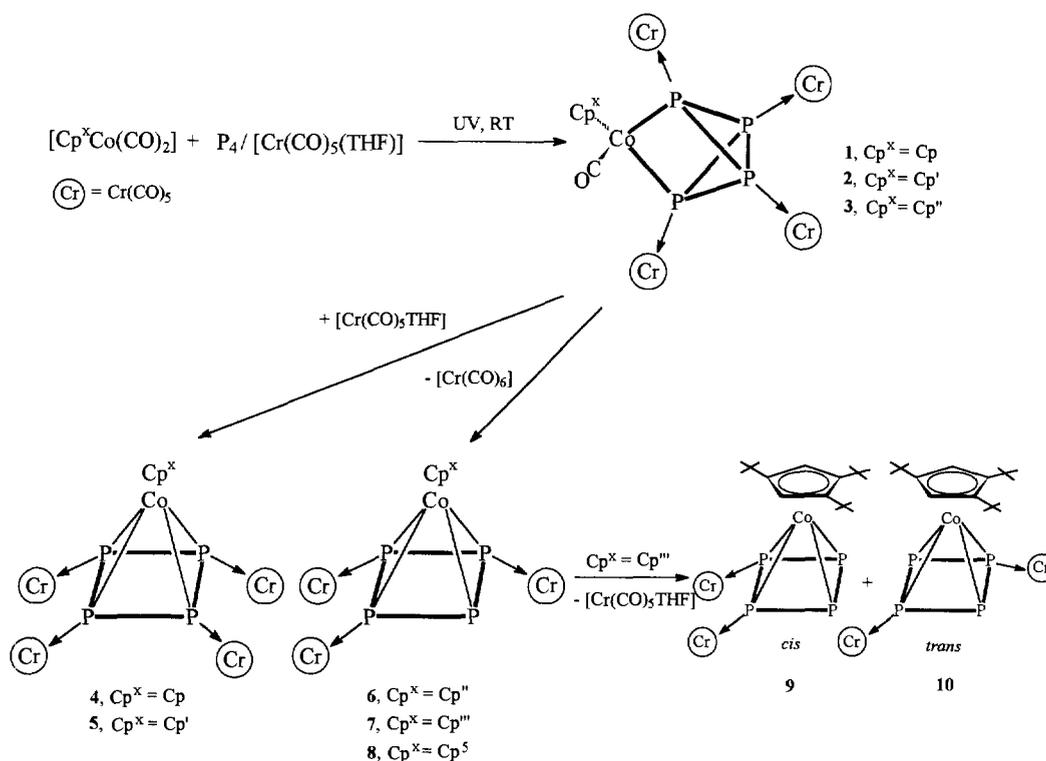


Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen die Bildung der *cyclo*- P_4 -Sandwichkomplexe **4–8** als Hauptprodukte, während nur geringe Mengen der Bicyclotetraphosphankomplexe **1–3** beobachtet werden. Eine Reduzierung der Bestrahlungsdauer führt nicht zur Erhöhung ihres Anteils. Bei Umsetzungen ausgehend von Co-Komplexen mit Cp'' - bzw. Cp^5 -Liganden werden entsprechende Bicyclotetraphosphane nicht beobachtet.

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man rotbraune (**4**), rote (**5–7**) bzw. schwarzviolette (**8**) kristalline Feststoffe, die für kurze Zeit an der Luft gehandhabt werden können. Die Verbindungen

1–3 konnten nicht in reiner Form isoliert werden. Ein Vergleich ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten mit denen der Rh-Komplexe $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}', \text{Cp}''$) belegt jedoch ihre Strukturanalogie [6–8,10]. Die Komplexe **4, 5, 6** und **8** sind in *n*-Hexan mäßig, in Toluol gut und in CH_2Cl_2 sehr gut löslich. Demgegenüber zeigt **7** in *n*-Hexan eine gute und in polareren Lösungsmitteln wie Toluol, CH_2Cl_2 bzw. THF eine sehr gute Löslichkeit.

7 und **8** neigen infolge des großen Platzbedarfes des Substituenten am Cp^x -Liganden in Lösung dazu, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten abzuspalten. Wird beispielsweise **7** für mehrere Tage in THF gerührt, beobachtet man im



Scheme 1. Vorgeschlagener Reaktionsverlauf für die Dreikomponentenreaktionen von $[Cp^xCo(CO)_2]$ ($Cp^x = Cp, Cp', Cp'', Cp''', Cp^5$) mit P_4 in Gegenwart von $[Cr(CO)_5(THF)]$.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen für 7 zusätzliche Signalgruppen, die Verbindungen mit nur zwei am P_4 -Ring koordinierten $[Cr(CO)_5]$ -Einheiten entsprechen ($AA'XX'$ -Spinsystem für die *cis*-**(9)**, sowie zwei Triplets (A_2X_2 -Spinsystem) für die *trans*-Verbindung **(10)**) (Schema 1, Tabelle 1). Dabei sind die chemischen Verschiebungen von P_A jeweils den an $[Cr(CO)_5]$ -Einheiten gebundenen P-Atomen, die P_X -Verschiebungen den nicht koordinierenden P-Atomen zuzuordnen. Wird eine Lösung von **7** auf $70^\circ C$ erwärmt, findet man im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum drei neue Signalgruppen, von denen eine stark nach hohem Feld verschoben ist (Tabelle 1). Dieses AM_2X -Aufspaltungsmuster könnte einer Verbindung $[Cp'''Co(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}]$ (**11**) entsprechen, in der lediglich ein P-Atom der *cyclo*- P_4 -Scheibe an eine $[Cr(CO)_5]$ -Gruppe koordiniert. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind mit denen der Verbindung $[Cp''Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}]$ vergleichbar, die ebenfalls nur noch eine $[Cr(CO)_5]$ -Einheit enthält [6]. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur sind wiederum die Signalgruppen von **7** neben geringen Anteilen von **9** und **10** zu beobachten. **11** wird demzufolge nur bei erhöhter Temperatur gebildet und seine Umwandlung in **7** ist in Anwesenheit von $[Cr(CO)_5]$ -Gruppen reversibel.

Die Strukturen der Produkte erlauben Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf (Schema 1). Durch CO-Eliminierung gebildete $[Cp^xCo(CO)]$ -Fragmente mit 16

Valenzelektronen öffnen eine Kante des P_4 -Tetraeders. Es entstehen Bicyclopentaphosphankomplexe, in denen die freien Elektronenpaare der P-Atome koordinationschemisch aktiv sind [11] und an $[Cr(CO)_5]$ -Einheiten koordinieren. Die durch die $[Cr(CO)_5]$ -Gruppen verursachte sterische Abschirmung verhindert den Angriff eines zweiten $[Cp^xCo(CO)]$ -Fragmentes an der gegenüberliegenden P–P-Kante des Bicyclopentaphosphankomplexes, wie er bei entsprechenden Zweikomponentenreaktionen beobachtet wird [12]. Nach CO-Abstraktion aus der $[Cp^xCo(CO)]$ -Einheit des Bicyclopentaphosphankomplexes und intramolekularer P–P-Bindungsspaltung entstehen die *cyclo*- P_4 -Komplexe **4–8**, die in Abhängigkeit vom Raumbedarf des Cp^x -Ringes eine unterschiedliche Anzahl $[Cr(CO)_5]$ -Gruppen am P_4 -Liganden aufweisen. Für den Fall $Cp^x = Cp, Cp'$ und $Cp^x = Cp''$ findet man vier $[Cr(CO)_5]$ -Einheiten am P_4 -Ring, für $Cp^x = Cp''', Cp^5$ nur drei.

² Es wurden auch Untersuchungen ausgehend von $[Cp^*Co(CO)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) durchgeführt. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren weisen auf einen *cyclo*- P_4 -Komplex mit vier $[Cr(CO)_5]$ -Gruppen hin ($\delta(^{31}P) = 134.6$ ppm). Gleichzeitig bildet sich ein Bicyclopentaphosphan (AM_2X -Spinsystem: $\delta(^{31}P_A) = -27.1$ ppm, $\delta(^{31}P_M) = -69.8$ ppm, $\delta(^{31}P_X) = -288.2$ ppm). Die Ähnlichkeit dieser spektroskopischen Daten mit denen der Ir-Verbindung $[Cp^*Ir(CO)(\eta^{1:1}-P_4)\{Cr(CO)_5\}_3]$ [13] läßt vermuten, daß nur drei $[Cr(CO)_5]$ -Einheiten am P_4 -Gerüst koordiniert sind. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in den sterischen Eigenschaften des Cp^* -Liganden begründet.

Die Transformation des Bicyclotetraphosphangerüsts in einen planaren *cyclo*-P₄-Ring wurde am Beispiel Cp^x = Cp studiert. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung der Verbindung [CpCo(CO)(η^{1:1}-P₄)(Cr(CO)₅)₄] (**1**), die nur Spuren von **4** enthielt, für ca. 1 h in THF am Rückfluß erhitzt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte dabei keine quantitative Erhöhung des Anteils an **4** festgestellt werden. Eine Umwandlung von **1** in **4** allein durch Zufuhr thermischer Energie ist also nicht möglich. Wird derselbe Versuch in Anwesenheit eines Überschusses an [Cr(CO)₅(THF)] wiederholt, erfolgt hingegen vollständige Umwandlung zu **4**. Die [Cr(CO)₅(THF)]-Komponente fördert auf Grund ihrer CO-Akzeptoreigenschaften die Umwandlung des Bicyclotetraphosphans in den *cyclo*-P₄-Ligandkomplex. Analoge Untersuchungen wurden auch unter photochemischen Bedin-

Tabelle 1
³¹P{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen 1–11

Verbindung	Temperatur (K)	δ(³¹ P) (ppm)	J (PP) (Hz)
1 ^{a,c}	298	P _A : -59.4 P _M : -67.6 P _X : -122.7	P _A P _M : 147.2 P _A P _X : 140.3 P _M P _X : 117.1
2 ^{a,c}	298	P _A : -57.1 P _M : -66.8 P _X : -115.6	P _A P _M : 139.7 P _A P _X : 139.1 P _M P _X : 124.1
3 ^{a,b}	298	P _A : -52.5 P _D : -56.8 P _E : -58.2 P _M : -125.7	P _A P _E : 139.1 P _A P _M : 133.5 P _D P _E : 122.7 P _D P _M : 140.0 P _E P _M : 132.4
4 ^a	298	148.1 (s)	
5 ^a	298	140.7 (s)	
6 ^b	298	P _A : 203.2 P _M : 133.8 P _X : 53.9	P _A P _M : 328.4 P _A P _X : 10.3 P _M P _X : 355.8
6 ^{b,c}	178	P _A : 197.9 P _M : 133.2 P _N : 119.3 P _X : 51.9	P _A P _M : 328.5 P _A P _N : 321.9 P _A P _X : 4.9 P _M P _N : 5.0 P _M P _X : 363.4 P _N P _X : 358.1
7 ^{b,c}	178	P _A : 182.7 P _M : 125.0 P _X : 38.4	P _A P _M : 324.8 P _A P _X ^d : P _M P _X : 344.9
8 ^a	298	176 ^e 44 ^e	
9 ^b	298	P _A /P _{A'} : 193.5 P _X /P _{X'} : 69.4	
10 ^b	298	P _A : 112251.3 P _X : 106.9	P _A P _X : 336.0
11 ^{b,c}	343	P _A : 130.2 P _M : 45.6 P _X : -153.5	P _A P _M : 290 P _M P _X : 270 P _A P _X ^d :

^aIn CH₂Cl₂.

^bIn THF-d₈.

^cDurch Simulation der experimentellen Spektren.

^dWegen großer Linienbreite nicht beobachtet.

^eBreit (w_{1/2} ≈ 850 Hz).

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten und CO-Valenzschwingungen der Verbindungen 4–8

Verbindung	δ(¹ H) ^a (ppm)	J(HH) (Hz)	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ^b (cm ⁻¹)
4	4.24 (s)		2083 (sh) 2068 (m) 1985 (vs) 1885 (sh)
5	0.98 (s, 9H) 4.37 (d, 2H) 4.44 (d, 2H)	2.1	2067 (s) 2053 (s) 1992 (vs) 1896 (sh)
6	1.14 (s, 18H) 5.53 (d, 2H) 6.03 (t, 1H)	1.7	2078 (m) 2063 (s) 2001 (w) 1967 (br. vs) 1958 (br. vs)
7	1.05 (s, 9H) 1.38 (s, 18H) 5.88 (s, 2H)		2056 (m) 2041 (s) 1959 (vs)
8	6.79–7.28 (m)		2054 (sh) 2040 (s) 2000 (sh) 1975 (sh) 1952 (vs)

^aIn C₆D₆.
^bIn CH₂Cl₂.

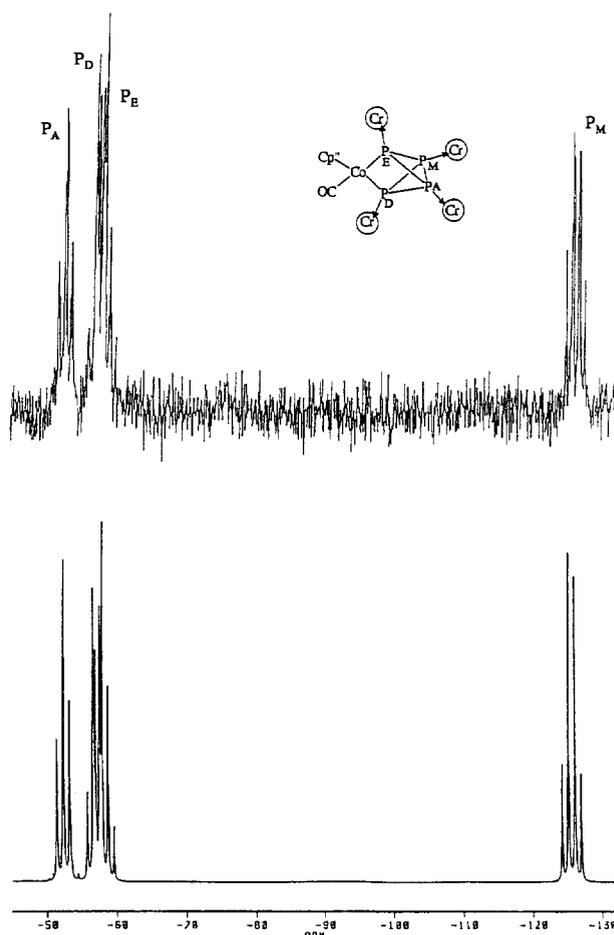


Fig. 1. Experimentelles und berechnetes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** in CH₂Cl₂ (T = 298 K, SF = 146.185 MHz).

gungen durchgeführt. Die UV-Bestrahlung einer Lösung von **1** führt zwar zu $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_4]$ (**4**), als Hauptprodukt bildet sich jedoch die Verbindung $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$, in der nur drei $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten am P_4 -Ring koordiniert werden. Sie kann durch Erhitzen bzw. Bestrahlen mit einem Überschuß an $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ vollständig in den Komplex **4** überführt werden.

Die ^1H -NMR- und IR-Daten der Verbindungen **4–8** sind in Tabelle 2 angeführt. Die IR-Spektren zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen charakteristische Absorptionsmuster für eine verzerrte C_{4v} -Symmetrie. Die Verzerrung kann entweder auf eine Schwingungskopplung von CO-Gruppen chemisch nicht äquivalenter $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente, eine Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie der $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen oder auf eine unterschiedliche Anordnung der $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten zurückgeführt werden.

Die Verbindungen **1–11** wurden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 1). **1** und **2** spalten gemäß einem AM_2X -Muster auf. Für **3** wird ein

ADEM-Spinsystem bei hohem Feld beobachtet (Tabelle 1, Abb. 1). Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem des Bicyclotetraphosphanderivates $[\text{Cp}''\text{Rh}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_4]$ [6].

Die *cyclo*- P_4 -Komplexe **4** und **5** zeigen jeweils Singulets bei 148.1 (**4**) bzw. 140.7 ppm (**5**). Sie liegen damit etwa im selben Bereich wie die chemische Verschiebung der entsprechenden Rhodiumverbindung $[\text{Cp}''\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_4]$ (151.5 ppm) [6–8]. Die Rotation des Cp^x -Ringes kann im Falle der Verbindungen **4** und **5** bis 178 K nicht eingefroren werden.

Für **6** wird bei Raumtemperatur ein AM_2X -Spinsystem beobachtet (Abb. 2). Temperaturerniedrigung führt zur Verbreiterung der Signalgruppe des P_M -Kerns; die Koaleszenz wird bei 223 K erreicht. Bei 178 K ist die Rotation des Cp'' -Liganden behindert und es resultiert ein AMNX -Spektrum, da durch die unsymmetrische Substitution des Cp'' -Ringes alle P-Atome nun nicht mehr chemisch äquivalent sind. Die Simulation des Spektrums ergab die in Tabelle 1 aufgeführten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die

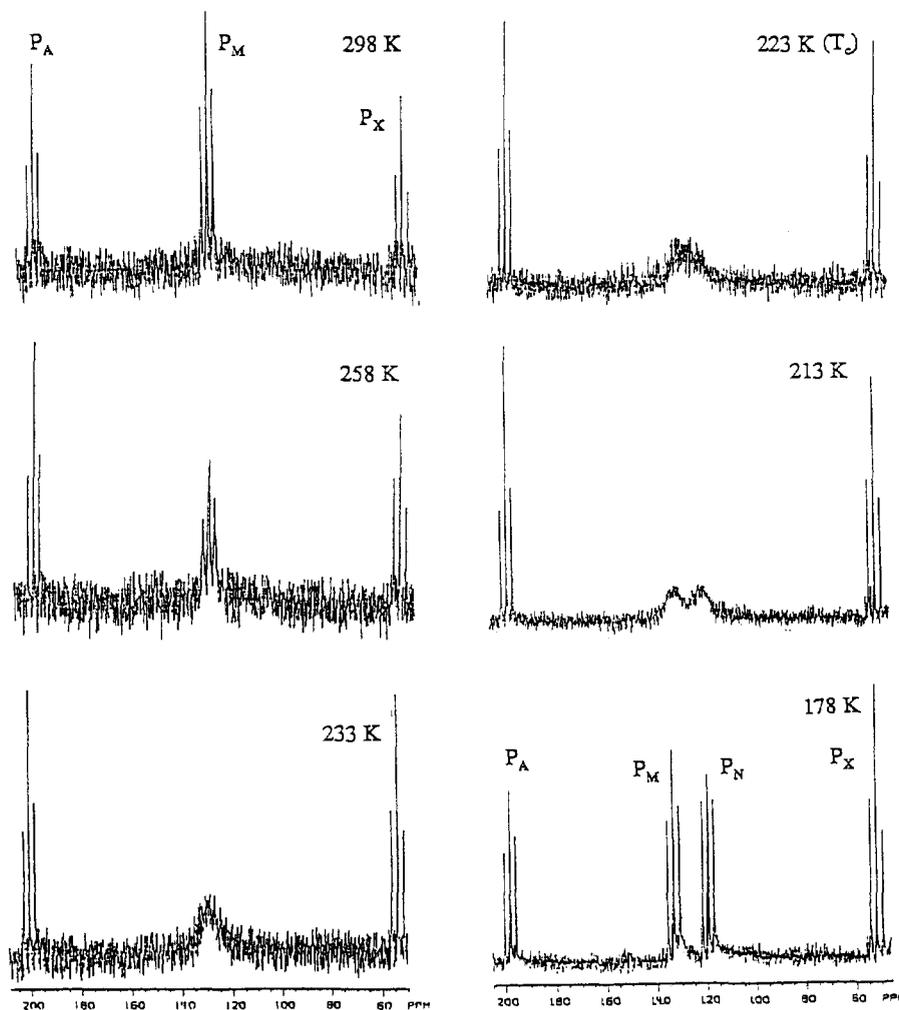


Fig. 2. Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in THF-d_8 bei verschiedenen Temperaturen (SF = 146.185 MHz).

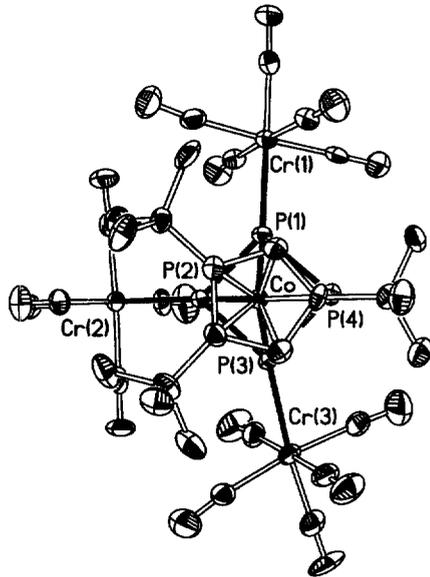


Fig. 3. Molekülstruktur von $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (**7**) im Kristall (Blick auf den Cp'' -Ring).

freie Aktivierungsenergie $\Delta G_{\text{Tc}}^\ddagger$ für die behinderte Rotation des Cp'' -Ringes in **6** beträgt 39.1 kJ mol^{-1} . Sie liegt damit höher als die für die Rh-Verbindung $[\text{Cp}''\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (36.0 kJ mol^{-1}) [**6**] gefundene. Diese Werte korrelieren mit dem erwarteten Trend bei der Abnahme des Atomradius vom Rhodium zum Cobalt und der damit verbundenen Verringerung des Abstandes beider Ringe zueinander, welche eine Rotation des Cp'' -Liganden erschweren sollte.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** beobachtet man bereits bei Raumtemperatur (300 K) eine Linienverbreiterung auf Grund der behinderten Rotation des durch drei sperrige *t*Bu-Gruppen substituierten Cp'' -Ringes. Das Tieftemperaturspektrum von **7** (178 K) zeigt Sig-

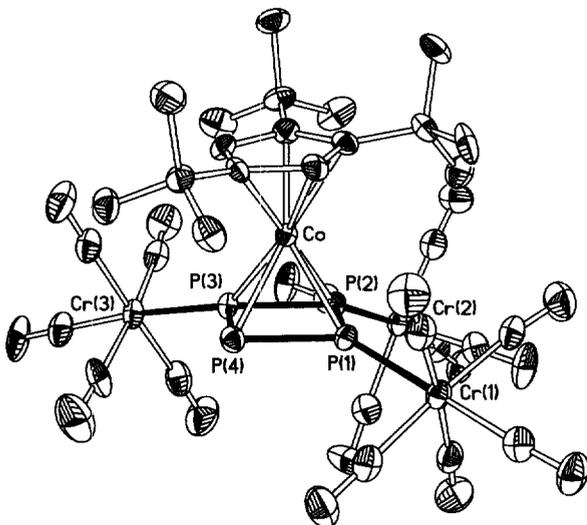


Fig. 4. Molekülstruktur von $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (**7**) im Kristall (Seitenansicht).

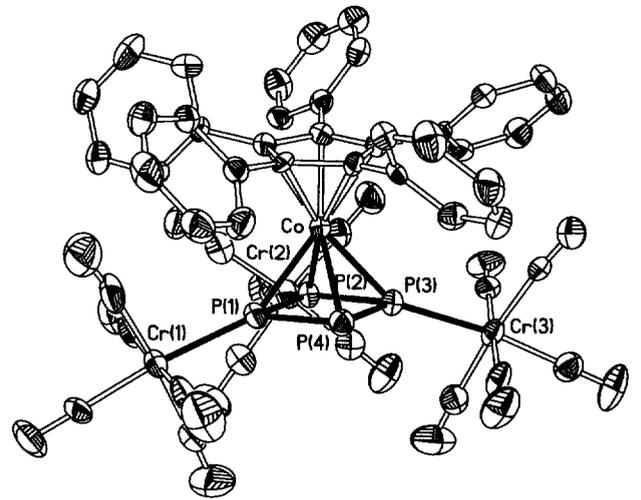


Fig. 5. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^5\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (**8**) im Kristall.

nalgruppen entsprechend einem AM_2X -Spinsystem ($\text{P}_\text{A} = \text{P}(2)$; $\text{P}_\text{M} = \text{P}(1), \text{P}(3)$; $\text{P}_\text{X} = \text{P}(4)$, (Abb. 3, Tabelle 1). Die Rotation der Cp'' -Scheibe ist bei dieser Temperatur derart eingefroren, daß die Atome $\text{P}(1)$ und $\text{P}(3)$ chemisch und magnetisch äquivalent sind.

Für **8** findet man bei 300 K zwei sehr breite Signalberge bei 176 bzw. 44 ppm ($w_{1/2} \approx 850 \text{ Hz}$). Der Komplex ist in Lösung nur eine begrenzte Dauer beständig. So treten nach einiger Zeit im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weitere Signalgruppen eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems auf. Sie deuten in Analogie mit **9** auf das Vorliegen einer Verbindung mit nur noch zwei, zueinander *cis*-ständigen, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten hin.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen zeigen jeweils einen geringfügig verzerrten, quadratisch planaren *cyclo*- P_4 -Liganden, der von einer Cp^xCo -Kappe zentrosymmetrisch überdacht wird (Abb. 4 und Abb. 5) **6** [**10**], **7** und **8**. Drei der P-Atome des Liganden koordinieren zusätzlich an $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten. Der P–P-Bindungslängen sind mit im Mittel 214.2 (**6**), 214.1 (**7**) und 214.0 pm (**8**) kürzer als Einfachbindungen (221 pm [**14,15**]). Sie differieren insbesondere bei **8** zwischen 213.2(3) und 215.0(3) pm, wobei die P–P-Abstände zu dem nicht an eine $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe koordinierenden Atom $\text{P}(4)$ kürzer als die anderen sind. Die vier P-Atome liegen in einer Ebene, über der sich in einem Abstand

Tabelle 3

$\text{Cp}^x\text{-P}_4$ -Neigungswinkel ($\text{Cp}^x = \text{Cp}''$, Cp''' , Cp^5) und $\text{M-P}_{4(\text{zentr.})}$ -Abstände in den Verbindungen **6–8** und $[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_4]$

Verbindung	$\text{Cp}^x\text{-P}_4$ - Neigungswinkel ($^\circ$)	$\text{M-P}_{4(\text{zentr.})}$ - Abstand (pm)
$[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_4]$ [6]	7°	188.3
$[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (6) [10]	4°	175.4
$[\text{Cp}'''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (7)	7°	176.7
$[\text{Cp}^5\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$ (8)	9°	178.5

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung 7

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Co	6083(1)	2404(1)	7612(1)	19(1)
C(1)	6371(6)	1941(3)	8649(4)	24(2)
C(2)	5359(7)	2329(3)	8562(4)	24(2)
C(3)	5626(7)	2955(3)	8477(3)	22(2)
C(4)	6885(7)	2957(3)	8487(4)	27(2)
C(5)	7374(7)	2345(3)	8590(4)	26(2)
C(6)	4877(7)	3513(3)	8527(4)	27(2)
C(7)	5028(8)	3654(4)	9365(4)	40(2)
C(8)	3554(7)	3375(4)	8207(5)	34(2)
C(9)	5254(8)	4081(3)	8137(5)	37(2)
C(10)	6264(7)	1262(3)	8857(4)	27(2)
C(11)	6592(8)	811(4)	8277(5)	37(2)
C(12)	4993(8)	1103(3)	8920(5)	41(2)
C(13)	7068(8)	1135(4)	9628(4)	44(2)
C(14)	8721(7)	2263(4)	8736(4)	32(2)
C(15)	9267(7)	2757(5)	8324(5)	45(2)
C(16)	9196(7)	2348(4)	9588(4)	39(2)
C(17)	9125(8)	1637(4)	8495(5)	50(2)
Cr(1)	2973(1)	1358(1)	6467(1)	25(1)
C(18)	3696(7)	657(4)	6988(4)	33(2)
O(18)	4044(6)	200(3)	7273(4)	52(2)
C(19)	2517(7)	1693(4)	7338(5)	33(2)
O(19)	2208(6)	1901(3)	7849(3)	51(2)
C(20)	2182(7)	2032(4)	5914(5)	32(2)
O(20)	1718(5)	2434(3)	5576(4)	47(2)
C(21)	3360(7)	1079(4)	5560(5)	33(2)
O(21)	3578(5)	932(3)	4997(3)	49(2)
C(22)	1595(7)	882(4)	6292(4)	32(2)
O(22)	774(5)	571(3)	6208(3)	44(1)
Cr(2)	7455(1)	998(1)	6087(1)	23(1)
C(23)	8320(7)	615(4)	6964(5)	34(2)
O(23)	8888(5)	357(3)	7466(3)	47(2)
C(24)	8760(8)	1543(4)	6100(4)	33(2)
O(24)	9538(5)	1861(3)	6126(4)	52(2)
C(25)	8119(7)	419(3)	5523(4)	28(2)
O(25)	8485(5)	73(3)	5168(3)	45(2)
C(26)	6683(7)	1320(4)	5135(5)	36(2)
O(26)	6276(7)	1487(4)	4554(4)	69(2)
C(27)	6189(7)	430(4)	6087(4)	33(2)
O(27)	5461(5)	78(3)	6060(4)	54(2)
Cr(3)	7900(1)	3540(1)	6138(1)	29(1)
C(28)	7976(8)	4001(4)	7033(5)	38(2)
O(28)	8043(6)	4273(3)	7574(4)	57(2)
C(29)	9432(8)	3220(4)	6548(5)	34(2)
O(29)	10385(6)	3082(3)	6786(4)	57(2)
C(30)	8708(8)	4185(4)	5710(5)	46(2)
O(30)	9166(7)	4550(3)	5469(4)	28(2)
C(31)	7846(8)	3041(4)	5229(6)	46(2)
O(31)	7841(8)	2784(3)	4717(4)	32(2)
C(32)	6403(10)	3957(4)	5682(5)	49(3)
O(32)	5604(7)	4207(4)	5434(5)	39(2)
P(1)	6688(2)	2788(1)	6560(1)	23(1)
P(2)	6507(2)	1802(1)	6613(1)	21(1)
P(3)	4869(2)	2933(1)	6624(1)	24(1)
P(4)	4695(2)	1952(1)	6677(1)	22(1)
Cl(1)	7405(4)	620(2)	1555(2)	101(1)
Cl(2)	8134(4)	-633(2)	1299(3)	115(1)
C(1L)	8494(11)	113(8)	1264(9)	125(7)

 U_{eq} ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) der Verbindung 7

Co–C(4)	205.3(7)	P(4)–P(3)–P(2)	92.24(10)
Co–C(2)	206.1(6)	P(1)–P(2)–P(3)	87.45(9)
Co–C(5)	207.8(7)	P(1)–P(4)–P(3)	87.59(10)
Co–C(1)	209.7(6)	P(2)–P(1)–P(4)	92.71(10)
Co–C(3)	211.7(6)	P(4)–P(3)–Cr(3)	124.11(10)
Co–P(1)	230.2(2)	P(2)–P(3)–Cr(3)	140.03(10)
Co–P(3)	230.8(2)	P(1)–P(2)–Cr(2)	132.05(10)
Co–P(4)	233.9(2)	P(3)–P(2)–Cr(2)	131.32(10)
Co–P(2)	235.7(2)	P(2)–P(1)–Cr(1)	135.65(10)
Cr(1)–P(1)	233.0(2)	P(4)–P(1)–Cr(1)	128.74(10)
Cr(2)–P(2)	235.4(2)		
Cr(3)–P(3)	236.7(2)		
P(3)–P(4)	214.2(3)		
P(3)–P(2)	214.9(2)		
P(2)–P(1)	213.6(3)		
P(4)–P(1)	213.8(3)		

von 175.4 (6), 176.7 (7) und 178.5 pm (8) das Co-Zentralatom befindet (Tabelle 3).

In den Komplexen 6 und 7 ist der substituierte Cyclopentadienylring jeweils so angeordnet, daß eine ^tBu-Gruppe über dem nicht koordinierenden P-Atom liegt; die zweite ^tBu-Gruppe in 6 steht etwas versetzt zum gegenüberliegenden P-Atom [10] (Tabelle 4). Die beiden anderen ^tBu-Substituenten des Cp^{'''}-Ringes in 7 befinden sich über den P(1)–P(2)- bzw. P(2)–P(3)-Bindungen des P₄-Ringes (Abb. 3, Tabelle 5). Die sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten der Cyclopentadienylringe und den [Cr(CO)₅]-Gruppen am P₄-Liganden hat eine nichtparallele Anordnung beider Ringe zur Folge. Ein solcher Inklinationswinkel wurde ebenfalls im [Cp^{''}Rh(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₄] [6] mit vier am P₄-Liganden gebundenen [Cr(CO)₅]-Einheiten gefunden. Trotz eines im Vergleich zu den Co-Komplexen 6–8 größeren Abstandes zwischen dem Zentralatom und dem P₄-Ring (188.3 pm) wird dort ein Neigungswinkel von 7° gefunden, da der ^tBu-Substituent stets mit einer [Cr(CO)₅]-Gruppe sterisch in Kollision gerät. Eine zusätzliche ^tBu-Gruppe am Cp^x-Ring führt bei [Cp^{''}Co(η⁴-P₄){Cr(CO)₅]₃] (6) dazu, daß nur noch drei [Cr(CO)₅]-Gruppen am *cyclo*-P₄-Ring koordiniert werden, wobei sich das System entspannt. Der Neigungswinkel beträgt dann nur noch 4°. Eine weitere ^tBu-Gruppe im Falle des Cp^{'''}-Derivates 7 führt wiederum zu einer Vergrößerung des Neigungswinkels zwischen den Cp^x/P₄-Ebenen auf 7°, der im Pentaphenylcyclopentadienylkomplex 8 auf 9° anwächst. Der steigende sterische Anspruch der Cp^x-Liganden in der Reihe Cp' < Cp'' < Cp''' < Cp⁵ äußert sich somit in der Erhöhung des Neigungswinkels von 4° auf 9° sowie der Vergrößerung des Abstandes zwischen überdachendem Co-Atom und P₄-Ring (Tabelle 3). Parallel dazu verringert sich die Zahl der am *cyclo*-P₄-Ring gebundenen [Cr(CO)₅]-Fragmente von vier nach drei. In

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung **8**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Co	2474(1)	299(1)	1944(1)	24(1)
C(1)	1506(5)	835(4)	1065(5)	24(2)
C(2)	1768(5)	344(4)	627(5)	28(2)
C(3)	1749(5)	-342(4)	948(5)	29(2)
C(4)	1450(5)	-272(4)	1579(5)	26(2)
C(5)	1308(5)	453(4)	1662(5)	25(2)
C(6)	1348(5)	1590(4)	842(5)	23(2)
C(7)	1882(5)	1987(4)	672(5)	30(2)
C(8)	1706(6)	2673(5)	390(6)	43(3)
C(9)	1002(6)	2948(5)	303(6)	47(3)
C(10)	472(5)	2571(5)	460(6)	39(2)
C(11)	645(5)	1882(4)	732(5)	30(2)
C(12)	1860(5)	466(4)	-170(6)	28(2)
C(13)	2430(5)	114(4)	-332(5)	33(2)
C(14)	2439(6)	187(5)	-1117(6)	46(3)
C(15)	1915(6)	595(5)	-1733(7)	51(3)
C(16)	1342(6)	934(5)	-1572(6)	43(3)
C(17)	1322(5)	875(4)	-800(6)	34(2)
C(18)	1885(5)	-1005(4)	579(6)	31(2)
C(19)	2484(6)	-1444(5)	1007(6)	42(3)
C(21)	2098(7)	-2204(5)	-184(8)	62(3)
C(20)	2599(6)	-2056(5)	634(8)	61(3)
C(22)	1503(7)	-1766(5)	-613(8)	63(3)
C(23)	1377(6)	-1157(5)	-249(6)	47(3)
C(24)	1227(5)	-857(4)	2000(6)	29(2)
C(25)	1403(5)	-866(5)	2848(6)	40(2)
C(26)	1105(6)	-1374(5)	3191(6)	46(3)
C(27)	634(6)	-1900(5)	2677(7)	48(3)
C(28)	483(6)	-1909(5)	1833(7)	46(3)
C(29)	766(5)	-1394(4)	1495(6)	31(2)
C(30)	914(5)	741(4)	2168(5)	24(2)
C(31)	1203(5)	1323(4)	2676(5)	34(2)
C(32)	810(6)	1610(5)	3101(6)	43(3)
C(33)	132(5)	1319(5)	3058(6)	43(3)
C(34)	-163(6)	734(5)	2554(6)	48(3)
C(35)	224(5)	446(4)	2119(5)	31(2)
Cr(1)	3952(1)	-1433(1)	3561(1)	37(1)
C(36)	3542(7)	-1241(5)	4366(7)	56(3)
O(36)	3298(5)	-1129(4)	4842(5)	84(3)
C(37)	3035(7)	-1979(5)	2974(7)	51(3)
O(37)	2506(5)	-2333(4)	2680(6)	83(3)
C(38)	4347(6)	-1626(5)	2742(7)	42(3)
O(38)	4578(5)	-1757(4)	2249(5)	62(2)
C(39)	4879(7)	-952(5)	4263(7)	53(3)
O(39)	5432(5)	-683(5)	4699(6)	86(3)
C(40)	4430(6)	-2256(5)	4112(6)	43(3)
O(40)	4733(5)	-2762(4)	4434(5)	70(2)
Cr(2)	4667(1)	409(1)	1623(1)	36(1)
C(41)	5212(6)	1214(6)	2220(7)	46(3)
O(41)	5568(5)	1692(4)	2539(5)	72(2)
C(42)	5348(6)	-146(5)	2511(7)	43(3)
O(42)	5789(5)	-474(4)	3049(5)	75(2)
C(43)	4247(6)	-438(6)	1020(7)	44(3)
O(43)	4046(4)	-954(4)	669(5)	55(2)
C(44)	3993(6)	1018(5)	768(7)	41(3)
O(44)	3615(4)	1394(4)	256(5)	56(2)
C(45)	5358(6)	422(5)	1126(6)	47(3)
O(45)	5790(4)	434(4)	811(5)	72(2)
Cr(3)	3533(1)	2367(1)	3052(1)	32(1)
C(46)	2487(6)	2704(5)	2552(6)	37(2)
O(46)	1873(4)	2925(4)	2311(5)	59(2)

Tabelle 6 (Vortsetzung)

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Verbindung **8**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
C(47)	3685(5)	2558(5)	2050(7)	38(3)
O(47)	3792(4)	2679(4)	1481(4)	58(2)
C(48)	4579(6)	2095(5)	3632(6)	42(3)
O(48)	5224(5)	1946(5)	3997(5)	78(3)
C(49)	3355(6)	2180(4)	4023(7)	42(3)
O(49)	3232(5)	2045(4)	4590(5)	63(2)
C(50)	3850(6)	3288(5)	3430(6)	44(3)
O(50)	4044(5)	3838(4)	3660(5)	69(2)
P(1)	3472(1)	-350(1)	2953(2)	30(1)
P(2)	3812(1)	403(1)	2258(2)	29(1)
P(3)	3291(1)	1186(1)	2732(2)	29(1)
P(4)	2935(1)	431(1)	3401(2)	30(1)
C(51)	1825(20)	5661(17)	10948(20)	252(15)
C(52)	1089(12)	5788(11)	10530(12)	166(8)
C(53)	881(12)	5234(11)	9811(13)	160(8)
C(54)	1498(12)	4866(10)	9801(13)	150(7)
C(55)	2235(15)	4861(12)	10444(15)	189(10)
C(56)	2395(17)	5362(14)	11121(18)	231(13)
C(57)	1990(16)	6169(16)	11678(19)	320(17)

U_{eq} ist definiert als Drittel der Spurs des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

den sterisch stark überfrachteten Komplexen **7** und **8** besteht zu dem in Lösung eine starke Tendenz zur weiteren Abstraktion solcher Gruppen, wobei die Komplexe **9–11** gebildet werden (vgl. Schema 1).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die photochemisch initiierte Transformation des *P₄*-Tetraeders durch geradzählige 16 VE-Komplexfragmente zu *P_x*-Ligandkomplexen auf dem gleichen Wege verläuft, wie er bereits für entsprechende thermische Reaktionen isoelektronischer Rh- bzw. Co-Fragmente beschrieben wurde [6–8,10]. Allerdings werden auf diese Weise Reaktionen bei Raumtemperatur möglich und die unter

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Verbindung **8**

Co–C(5)	206.8(8)	P(4)–P(1)–P(2)	92.18(12)
Co–C(4)	207.7(8)	P(3)–P(2)–P(1)	87.54(12)
Co–C(1)	210.5(8)	P(4)–P(3)–P(2)	92.24(12)
Co–C(3)	210.7(9)	P(1)–P(4)–P(3)	88.02(12)
Co–C(2)	213.4(9)	P(4)–P(1)–Cr(1)	127.45(13)
Co–P(3)	232.4(3)	P(2)–P(1)–Cr(1)	134.71(12)
Co–P(1)	233.5(3)	P(3)–P(2)–Cr(2)	135.11(13)
Co–P(4)	234.4(3)	P(1)–P(2)–Cr(2)	135.14(13)
Co–P(2)	236.0(3)	P(4)–P(3)–Cr(3)	126.84(13)
Cr(1)–P(1)	233.7(3)	P(2)–P(3)–Cr(3)	134.24(13)
Cr(2)–P(2)	231.2(3)		
Cr(3)–P(3)	233.1(3)		
P(1)–P(4)	213.2(3)		
P(1)–P(2)	215.0(3)		
P(2)–P(3)	214.0(3)		
P(3)–P(4)	213.9(3)		

Tabelle 8
Kristallographische Daten für **7** und **8**

	7	8
Summenformel	C ₃₃ H ₃₁ Cl ₂ CoCr ₃ O ₁₅ P ₄	C ₅₇ H ₃₃ CoCr ₃ O ₁₅ P ₄
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	1077.29	1296.64
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Meßtemperatur (K)	200(1)	200(1)
<i>Gitterkonstanten</i>		
a (pm)	1150.8(2)	18.889(7)
b (pm)	2166.3(4)	19.153(6)
c (pm)	1810.3(4)	17.523(8)
β (°)	101.44(3)	114.55(3)
V (nm ³)	4.423(2)	5.766(4)
Zahl der Formeleinheiten Z	4	4
<i>Röntgenographische Dichte</i>		
d _{ber.} (g cm ⁻³)	1.618	1.494
Meßbereich 2θ (°)	4–54	3.2–47
Unabhängige Reflexe	8016	7785
Unabhängige Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	4726	3580
Anzahl der verfeinerten Parameter	532	688
μ(Mo–K _α) (cm ⁻¹)	14.14	10.10
Maximale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	2.042	0.726
R ₁ ; wR ₂ (I > 2σ(I))	0.070; 0.184	0.052; 0.112

thermischen Bedingungen unreaktiven Komplexe [Cp^xCo(CO)₂] können eingesetzt werden.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten AC 250 (¹H: 250.133 MHz; ³¹P: 101.256 MHz) bzw. AMX 300 (³¹P: 121.49 MHz) der Firma Bruker und NC 360 (³¹P: 146.185 MHz) der Firma NICOLET. Die NMR-Simulationen wurden mit dem Computerprogramm PANIC der Firma Bruker durchgeführt. Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer MAT 711 und MAT 311 A DF (70 eV) der Firma Varian sowie ein KRATOS MS 80-Spektrometer (30 eV) zur Verfügung. Die Infrarotspektren wurden auf einem Gitterspektrometer (Modell PE 883) der Firma Perkin–Elmer bzw. einem 510 P FT-IR-Spektrometer (NICOLET) aufgenommen. Die Substanzen wurden als Lösungen in KBr-Küvetten vermessen.

Die Ausgangsstoffe Cp^hH [16], Cp^hH [16], Cp^hH [17], Cp⁵ [18], [Cp^xCo(CO)₂] [19] und [Cp^hCo(CO)]₂ [19] wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

3.1. Einkristall-Röntgenkristallstrukturanalysen von **7** und **8**

Übereinstimmende Angaben: STADI 4 der Firma Stoe; MoK_α (λ = 0.71073), Omega-scans, Lösung mit direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Atomlagen für das LM-Molekül Toluol in **8** wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierte Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93 [20] (Tabelle 4 und 6).

Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 8 wiedergegeben³.

3.2. Darstellung von [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅}]₄ (**4**): Cp^x = Cp, **5**: Cp^x = Cp¹) bzw. [Cp^xCo(η⁴-P₄){Cr(CO)₅}]₃ (**6**: Cp^x = Cp^h, **7**: Cp^x = Cp^h, **8**: Cp^x = Cp⁵)

Jeweils 1 mmol [Cp^xCo(CO)₂], 124 mg (1 mmol) P₄ und eine Lösung von 6 mmol [Cr(CO)₅(THF)] in 20 ml THF, die durch Bestrahlung von 1.5 g [Cr(CO)₆] in

³ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406801 (**7**) und CSD 406802 (**8**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

THF für 3 h erhalten wurde, werden in 250 ml THF bei 18°C zwei Stunden in einer Quecksilberdampfampe mit UV-Licht bestrahlt (Firma Hanau, Typ TQ 150). Das Lösungsmittel wird vollständig im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mittels Sublimation bei 50–60°C im Hochvakuum (10^{-3} Torr) von nicht umgesetztem P_4 und $[Cr(CO)_6]$ gereinigt. Anschließend wird das braune Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen, ca. 5 g wasserfreies Kieselgel (Merck, 230–400 mesh) hinzugegeben und bis zur Rieselfähigkeit im Vakuum getrocknet. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt auf einer mit Kieselgel und *n*-Hexan gepackten Säule (1.5 × 40 cm). Als erste Fraktion werden mit *n*-Hexan jeweils geringe Mengen Edukt $[Cp^xCo(CO)_2]$ erhalten, gefolgt von rotbraunen (**4**: CH_2Cl_2), roten (**5**, **6**: 3:1 *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 ; **7**: Hexan) bzw. schwarzvioletten (**8**: 4:1 *n*-Hexan/ CH_2Cl_2) Fraktionen der Produkte. Rote Kristalle von **4–7** werden jeweils durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhalten. **8** wird aus Toluol umkristallisiert und liefert schwarzviolette Nadeln.

Ausbeuten: **4**: 193 mg (19%); **5**: 139 mg (13%); **6**: 102 mg (11%); **7**: 310 mg (25%); **8**: 202 mg (17%). - EI-MS (125°C), *m/z* (%): **6**: 794.3 (30) $[M^+-5CO]$, 740.7 (16) $[M^+-Cr(CO)_5]$, 563.6 $[M^+-Cr(CO)_5Cp^x]$; **7**: 992 (2.3) $[M^+]$, 800 (7.2) $[M^+-Cr(CO)_5]$, 520 (6.1) $[Cp^mCoP_4Cr_2]^+$, 468 (2.2) $[Cp^mCoP_4Cr]^+$.

Dank

Die Autoren danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die umfassende Förderung dieser Arbeiten. Herrn Dr. H. Sitzmann sei für die Überlassung einer ersten Menge an Cp^mH herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

[1] M. Scheer, E. Herrmann, Z. Chem. 30 (1990) 41–55, Übersichten.

- [2] O.J. Scherer, Angew. Chem. 102 (1990) 1137–1155.
 [3] O.J. Scherer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 1104–1122.
 [4] im Hinblick möglicher Schlußfolgerungen zur P_4 -Transformation ohne Nutzung der Dreikomponentenreaktion vgl.: O.J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem., 622 (1996) 951 und [10a]; zur As_4 -Umwandlung vgl.: O.J. Scherer, K. Pfeifer, G. Wolmershäuser, Chem. Ber. 125 (1993) 2367.
 [5] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, Phosphorus, Sulfur and Silicon 109/110 (1996) 141–144.
 [6] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P.G. Jones, J. Sieler, Chem. Ber. 128 (1995) 251–257.
 [7] M. Scheer, C. Troitsch, P.G. Jones, Angew. Chem. 104 (1992) 1395.
 [8] M. Scheer, C. Troitsch, P.G. Jones, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 31 (1992) 1377–1379.
 [9] M. Scheer, U. Becker, Chem. Ber. 129 (1996) 1307–1310.
 [10] M. Scheer, U. Becker, J.C. Huffman, M.H. Chisholm, J. Organomet. Chem., 461 (1993) C1; zur Verwendung von $[Cp^xCo(CO)_2]$ als Startverbindung in Photolysereaktionen vgl.: (a) M. Scheer, U. Becker, M.H. Chisholm, J.C. Huffman, F. Lemoigno, O. Eisenstein, Inorg. Chem. 34 (1995) 3117, (b) O.J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, Chem. Ber. 129 (1996) 53.
 [11] ^{31}P -NMR-Untersuchungen einer Lösung aus P_4 -Phosphor und $[M(CO)_5THF]$ weisen auf keine merkliche Wechselwirkung zwischen beiden Reaktionspartnern hin. Vgl. auch M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, Angew. Chem. 103 (1991) 1023; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 969.
 [12] O.J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, Organometallics 8 (1989) 841.
 [13] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, Chem. Ber. 129 (1996) 721.
 [14] L.R. Maxwell, S.B. Hendrichs, Y.M. Mosley, J. Chem. Phys. 3 (1935) 699.
 [15] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, Phosphorus and Sulfur 30 (1987) 507.
 [16] R. Riemschneider, Z. Naturforsch., B 18 (1963) 641.
 [17] H. Sitzmann, Z. Naturforsch., B 44 (1989) 1293.
 [18] J.W. Chambers, A.J. Baskar, S.G. Bott, J.L. Atwood, M.D. Rausch, Organometallics 5 (1986) 1635.
 [19] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, J. Organomet. Chem. 460 (1993) 105.
 [20] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, University of Göttingen, 1986—SHELXL-93, University of Göttingen, 1993.