

Journal of Organometallic Chemistry, 108 (1976) 239–256
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KOMPLEXCHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

XXXVII*. DARSTELLUNGSMETHODEN FÜR HYDRIDO-KOBALT(I)-KOMPLEXE DES 1,1,1-TRIS(DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL)ÄTHANS

JOCHEN ELLERMANN*, JOACHIM F. SCHINDLER, HELMUT BEHRENS und
 HORST SCHLENKER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D 8520 Erlangen,
 Egerlandstrasse 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Oktober 1975)

Summary

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) reacts with NaBH_4 , depending on the reaction conditions, to give $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$ and $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. The hydride $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ is also formed by the reaction of $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ with LiOH , NaOH and NaNH_2 . The reaction with LiOH primarily gives (acetone) $_3\text{-LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$, which is also formed by reduction of $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ with lithium in THF/acetone solution. In liquid ammonia $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ at 20°C yields $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. This compound reacts in the same solvent at 60°C to yield the hydride $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. CH_3I and HClO_4 react with $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ yielding $\text{CoI}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ and the unstable $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$, respectively. The deuterio complex $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ was also synthesized. The new compounds were characterized, as much as possible, by their IR, ^1H NMR and ^{31}P NMR data.

Zusammenfassung

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) reagiert mit NaBH_4 , in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, zu $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$ und $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. Das Hydrid $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ entsteht auch bei Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit LiOH , NaOH und NaNH_2 . Bei der Reaktion mit LiOH konnte als Zwischenprodukt (Aceton) $_3\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ isoliert werden, das auch durch

* XXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Reduktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ mit Lithium in THF/Aceton-Lösung zugänglich ist. In flüssigem NH_3 bildet $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ bei 20°C $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. Dieses reagiert im gleichen Solvens bei 60°C schliesslich zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ weiter. Mit CH_3J bzw. HClO_4 setzt sich $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ zu $\text{CoJ}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$, bzw. zu dem instabilen Hydrid-Komplex $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ um. Der Deutero-Komplex $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ wurde ebenfalls synthetisiert. Die neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, durch IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert.

Einleitung

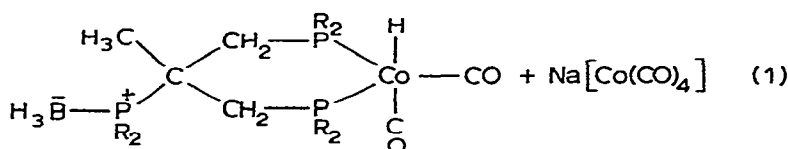
In den letzten Jahren wurde wiederholt über Hydrido-kobalt(I)-Komplexe monotertiärer Organophosphine und -phosphite der allgemeinen Formel $\text{CoH}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$ (L = monotertiäres Phosphin bzw. Phosphit, $n = 0-4$) berichtet [2-15]. Mit ditertiären Organophosphinen wurden Hydrido-kobalt(I)-Komplexe des Typs $\text{CoH}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ [9], C_6H_5 [15]) bekannt. Uns interessierten Hydrido-kobalt(I)-Komplexe mit dem tritertiären Phosphin 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)äthan, $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ [16].

Kürzlich berichteten wir über die Valenzdisproportionierung des Dikobalt-octacarbonyls mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), die zu $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ führt [17]. Letzteres kann als Ausgangsmaterial für die Darstellung der CO-freien Halogeno- und Pseudohalogeno-kobalt(I)-Komplexe $\text{CoX}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (X = Halogen bzw. Pseudohalogen) [1] dienen, oder zur Synthese verschiedenartiger, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ -haltiger Kobalt(I)-Komplexe verwendet werden [18].

I. Präparative Ergebnisse

(1) Darstellung eines monocyclischen Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplexes

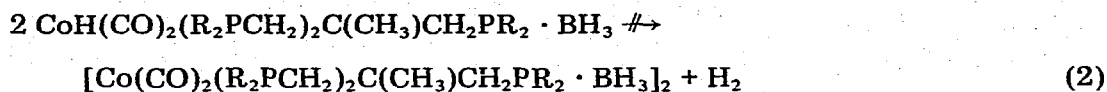
Lässt man im Einschlussrohr NaBH_4 in Suspension auf eine Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF bei 60°C einwirken, so erhält man gemäss Gl. 1 den monocyclischen Hydrido-dicarbonyl-kobalt(I)-Komplex (I),



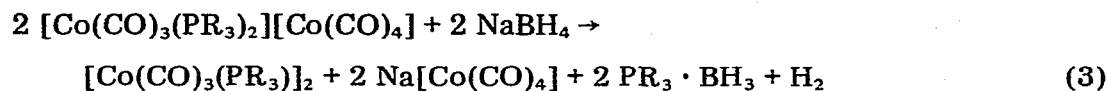
(I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

dessen dritte Phospingruppe an BH_3 koordiniert ist. Bei der Reaktion wird kein CO eliminiert. Interessanterweise findet auch bei längerem Erhitzen der Verbindung I in Benzol kein Austritt von H_2 unter Dimerisierung zu beidseitig zwei-

fachphosphinsubstituiertem Kobaltcarbonyl entsprechend Gl. 2 statt.



Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde nämlich von McCleverty, Davison und Wilkinson [19] bei der Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 festgestellt (Gl. 3).

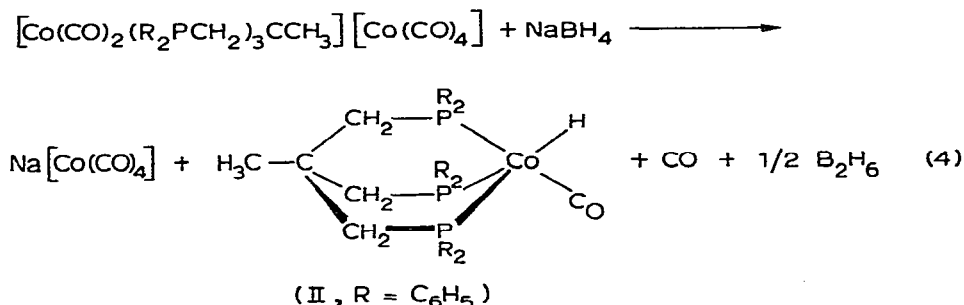


(R = C_6H_5)

Die genannten Autoren vermuten, dass die Reaktion 3 über einen Hydrido-Komplex $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ als Zwischenprodukt verläuft.

(2) Darstellung eines bicyclischen Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplexes

(a) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 . Führt man obige Reaktion 1 nicht im Einschliessrohr durch, sondern erhitzt man die Komponenten in THF unter Rückfluss, so erhält man neben $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$ (I) das gelbe Produkt II, welches sich infolge seiner relativen Schwerlöslichkeit in Aceton leicht abtrennen lässt. Dieses in Aceton schwerlösliche Nebenprodukt wird zum Hauptprodukt, wenn man die Reaktion bei Raumtemperatur über mehrere Tage hinweg im Vakuum durchführt und die gemäss Gl. 4 entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte durch wiederholtes Evakuieren entfernt.

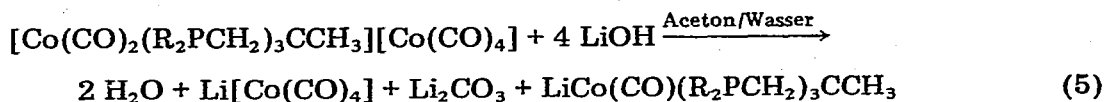


Die Reinigung des bicyclischen Hydrido-carbonyl-kobalt(I)-Komplexes II erfolgt chromatographisch in benzolischer Lösung über eine Säule mit neutraler Al_2O_3 -Füllung.

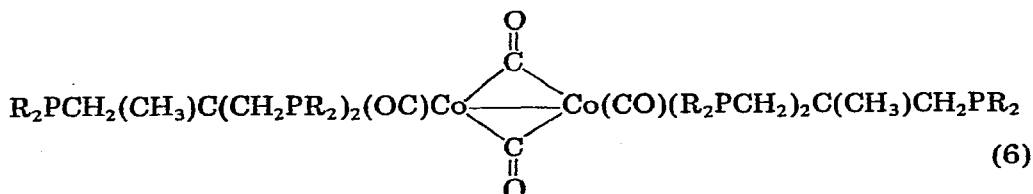
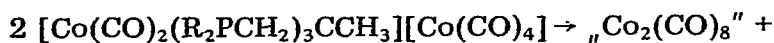
In analoger Reaktion erhält man mit NaBD_4 die entsprechende Deuteridoverbindung, $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$.

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaBH_4 bei verschiedenen Drucken und Temperaturen legen die Vermutung nahe, dass in jedem Fall als Primärschritt der Hydridwasserstoff des BH_4^- eine Phosphingruppe substituiert. Die freie Phosphingruppe kann dann mit BH_3 ein Addukt bilden, oder falls dies im Vakuum entfernt wird, in einem Sekundärschritt eine CO-Gruppe verdrängen.

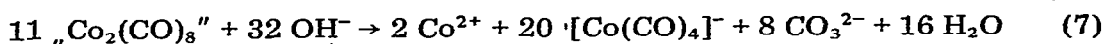
(b) *Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässrigen Alkalimetallhydroxiden.* Erhitzt man eine acetonische Lösung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit einer wässrigen Lösung von Lithiumhydroxid unter Rückfluss, so scheidet sich aus der anfänglich orangefarbenen Reaktionslösung ein brauner Niederschlag ab. Gleichzeitig verfärbt sich die Lösung nach blau (Co^{2+}). Das komplizierte Reaktionsgeschehen lässt sich qualitativ durch die Gleichungen 5–7 beschreiben.



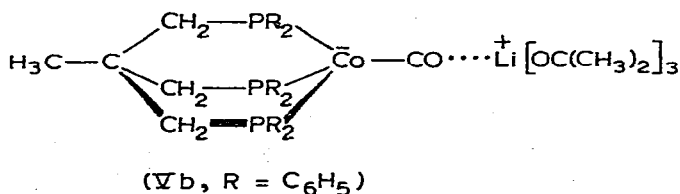
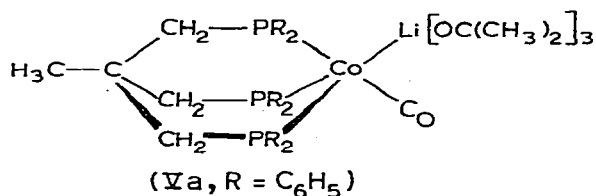
(III)



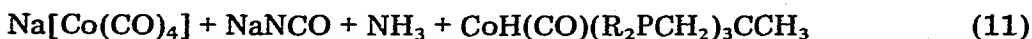
(IV)



Der braune Niederschlag ist nicht einheitlich. Er besteht zu etwa 90% aus der Lithiumverbindung III und zu etwa 10% aus der Kobaltverbindung IV, die bereits früher von Behrens et al. [20] auf anderem Wege erhalten worden war. Nach abfiltrieren der Reaktionslösung wird der braune Niederschlag durch Waschen mit Wasser von anhaftendem LiOH und anderen Salzen (Gl. 5 und 7) befreit. In der abfiltrierten wässrigen Reaktionslösung lassen sich CO_3^{2-} und Co^{2+} qualitativ nachweisen. Das in dem Niederschlag enthaltene Nebenprodukt IV wird mit Aceton herausgelöst und so vom Hauptprodukt III abgetrennt.



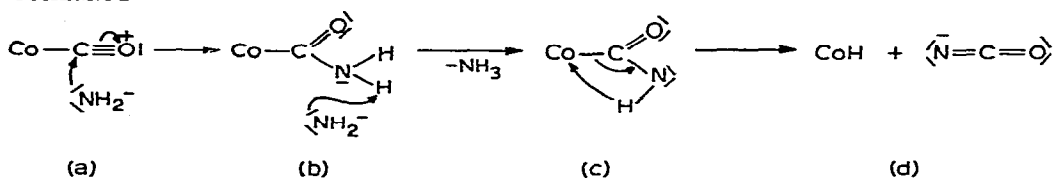
gemäss Gl. 11 das gelbe $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. Gleichzeitig werden Natriumcyanat, NH_3 und Natrium-tetracarbonyl-kobaltat(-I) gebildet. Die Synthese des



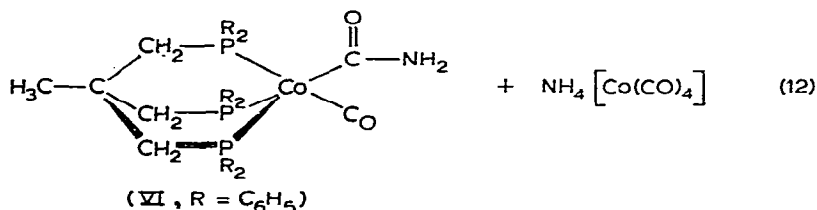
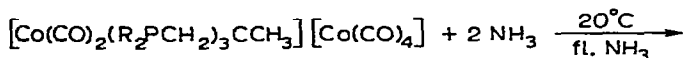
(II)

Hydrido-Komplexes (II) lässt sich folgendermassen erklären: Angriff des Amidions an eine Carbonylgruppe (Schema 1, a), Bildung eines Carbamoyl-Komplex-

SCHEMA 1



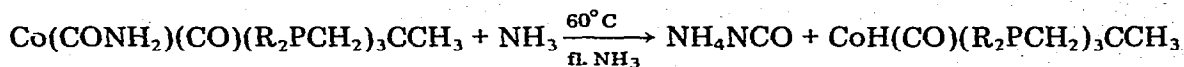
es (Schema 1, b), erneuter Angriff eines weiteren Amidions unter NH_3 -Eliminierung, intermediäres Auftreten eines Isocyansäure-Komplexes (Schema 1, c), schliesslich Umlagerung zu einem Hydrido-kobalt-Komplex (Schema 1, d) bei gleichzeitiger Eliminierung eines Cyanations. Der als Zwischenstufe postulierte Carbamoyl-Komplex (Schema 1, b) lässt sich unter milden Reaktionsbedingungen tatsächlich in Substanz isolieren. Lässt man $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ in flüssigem Ammoniak 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen, so fällt aus der Lösung der schwerlösliche, orangefarbene Carbamoyl-Komplex VI aus (Gl. 12). Mitentstandenes $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wird mit flüssigem NH_3 ausge-



waschen. Der schwerlösliche Carbamoyl-Komplex VI enthält immer Spuren des in flüssigem Ammoniak mässig löslichen Ausgangsmaterials eingeschlossen. Diese Spuren sind nur IR-spektroskopisch, nicht aber analytisch nachweisbar und können auch durch mehrmaliges Waschen mit flüssigem NH_3 nicht vollständig entfernt werden. $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ist in trockenem Zustand einigermassen stabil, zerfällt jedoch in organischen Solventien. Als eines dieser Zerfallsprodukte konnte $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ IR-spektroskopisch identifiziert werden. Dementsprechend ist der Carbamoyl-Komplex auch durch Umkristallisieren aus organischen Solventien nicht spektroskopisch rein zu erhalten.

Erhitzt man den Carbamoyl-Komplex VI in flüssigem Ammoniak (Einschlussrohr) auf 60°C , so wandelt er sich innerhalb 72 Stunden in den, in flüssi-

gem Ammoniak ebenfalls kaum löslichen, gelben Hydrido-Komplex II um. Das gleichzeitig gebildete Ammoniumcyanat geht unter den genannten Reaktions-

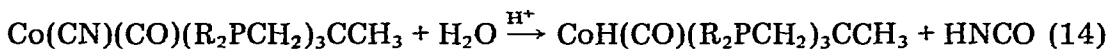


(VI)

(II) (13)

bedingungen weitestgehend in Harnstoff über. Die benzolische Lösung des Hydrido-Komplexes II wird über eine Säule mit neutraler Al_2O_3 -Füllung chromatographisch von Harnstoff befreit. Nach dem anschliessenden Fällen mit Petroläther erhält man den analysenreinen Hydrido-Komplex II. Damit ist es erstmals gelungen, zweifelsfrei die Bildung eines Hydridometallkomplexes ausgehend von einem Metallcarbonylkomplex über die Carbamoylstufe nachzuweisen, denn Zwischenprodukt VI und Endprodukt II konnten isoliert und eindeutig identifiziert werden. Diese Ergebnisse ergänzen und bestätigen in hervorragender Weise frühere Arbeiten [22–27] auf diesem Gebiet.

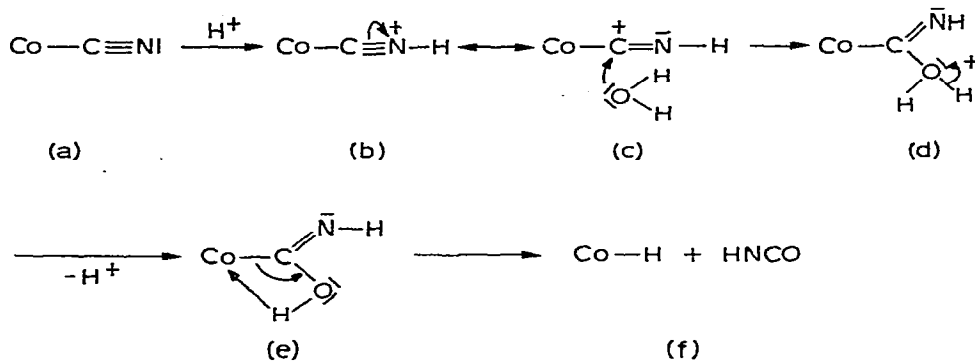
(d) *Säurekatalysierte Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$.* Der kürzlich von uns dargestellte Cyano-carbonyl-kobalt(I)-Komplex $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [17] reagiert mit Wasser in Anwesenheit von Spuren HClO_4 zu dem Hydrido-kobalt(I)-Komplex II (Gl. 14). Vermutlich findet eine säurekatalysierte Anlagerung von H_2O an den Cyano-Komplex statt. Die katalysierende



(II)

Säure darf nur in Spuren zugegeben werden, da, wie später noch gezeigt wird, HClO_4 von dem entstehenden $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ oxydativ addiert werden kann. Die Bildung des Hydrido-Komplexes lässt sich, wie folgt, erklären. Anlagerung von H^+ an die Cyano-Gruppe (Schema 2, a, b), Addition von H_2O

SCHEMA 2



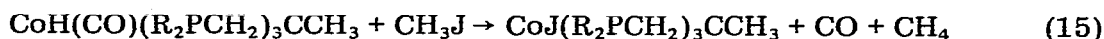
am Carboniumkohlenstoff (Schema 2, c), Eliminierung von H^+ (Schema 2, d) und schliesslich Umlagerung zum Hydrido-Komplex bei gleichzeitiger Eliminierung von HNCO (Schema 2, e, f).

HNCO lässt sich nach Abfiltrieren des Komplexes II in der Reaktionslösung indirekt nachweisen. Hierzu wird das mit Lauge versetzte, wässrige Filtrat

mehrere Stunden erhitzt und sodann zur Trockene eingedampft. Im Rückstand lässt sich NCO^- IR-spektroskopisch an Hand der intensiven $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Bande bei ca. 2165 cm^{-1} [28] eindeutig feststellen.

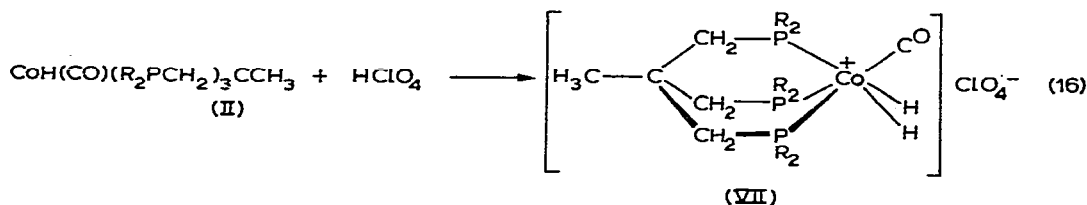
(3) Das Reaktionsverhalten von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

Der Wasserstoff in $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ zeigt kein acides Verhalten. Demgemäss gelingt es nicht den Hydrido-Komplex durch Schütteln mit Natrium-amalgam in THF in das Natriumsalz $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]$ überzuführen. Dieses indifferente Verhalten gegenüber Natrium steht im Einklang mit der Tatsache, dass der Säurecharakter von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit zunehmender Substitution von CO durch Organophosphine stark abnimmt. Mit Methyljodid setzt sich $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ dagegen zu dem CO-freien, paramagnetischen, tetraedrisch konfigurierten $\text{CoJ}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ um (Gl. 15), das von uns bereits auf anderem Wege erhalten worden ist [1]. Die Identifizierung erfolgte analytisch



und an Hand des FIR-Spektrums. Eine quantitative Bestimmung der bei der Reaktion 15 freigesetzten Gase ist nicht möglich, da, führt man die Reaktion im Einschlussrohr durch, $\text{CoJ}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ wieder CO aufnimmt und teilweise in $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{J}$ [1] übergeht.

Eine weitere Reaktionsweise von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ergibt sich aus der oxydativen Addition von HClO_4 . Dazu versetzt man eine äthanolische Suspension des Hydrido-Komplexes (II) mit wenig wässriger HClO_4 . Man erhält eine gelbe Lösung, aus der mit Wasser die weissliche Verbindung VII ausfällt.



Der entstandene Dihydro-carbonyl-kobalt(III)-Komplex VII erweist sich speziell in Lösung als extrem instabil und zerfällt binnen kurzer Zeit in eine Reihe nicht identifizierbarer Folgeprodukte.

Versuche, die analoge Deuteridoverbindung mit DClO_4 darzustellen, um so im IR-Spektrum die $\nu(\text{CoH})$ -Schwingungen neben der $\nu(\text{CO})$ -Absorption eindeutig zuordnen zu können, schlugen wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung bisher fehl.

II. Spektroskopische Ergebnisse und ihre Diskussion

(1) IR- und ^1H -NMR-Spektren von $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$

Die charakteristischen IR-Absorptionen von $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$ (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) sind in Tabelle 1 mit ihren Zuordnungen zusammengestellt. Aus der Tatsache, dass die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1981 und 1919 cm^{-1} nahezu gleiche Intensität aufweisen, folgt, dass die beiden endständigen CO-Gruppen cis-Positionen zueinander einnehmen. Das Vorliegen eines BH_3 -

Addukt folgt aus der Lage der BH-Valenz- und der BH₃-Deformationsschwingungen bei ca. 2400–2300 cm⁻¹ bzw. 1055 cm⁻¹ sowie der ν₁(P–C₆H₅)-Schwingung bei 1105 cm⁻¹. Die CoH-Valenzschwingung kann nicht eindeutig zugeordnet werden; sie liegt im Lösungsspektrum möglicherweise unter der sehr intensiven ν(CO)-Bande bei 1919 cm⁻¹ und dürfte im Festkörperspektrum der Schulter bei 1923 cm⁻¹ zuzuordnen sein. Die ν(CoH)-Banden treten, wie im folgenden noch gezeigt wird, allgemein mit schwacher Intensität auf.

Die Identifizierung als Hydrido-Komplex erfolgt jedoch eindeutig durch das 1:2:1-Triplett im ¹H-NMR-Spektrum bei τ 20.50 ppm (*J*(PH) 6 Hz; TMS innerer Standard). Das gleichförmige Triplett mit geringer Kopplungskonstante weist auf zwei, zum Hydridwasserstoff *cis*-Positionen einnehmende, chemisch äquivalente Phosphingruppen hin. Demgemäss kommen für CoH(CO)₂(R₂PCH₂)₂·C(CH₃)CH₂PR₂·BH₃ die Strukturen Ia und Ib, mit trigonal-bipyramidal bzw. tetragonal-pyramidal koordiniertem Kobalt, in Frage. In der Struktur Ia würde

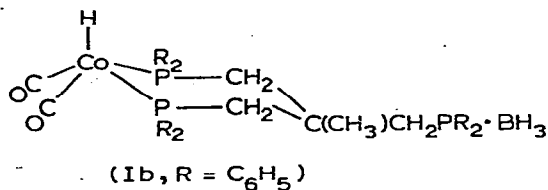
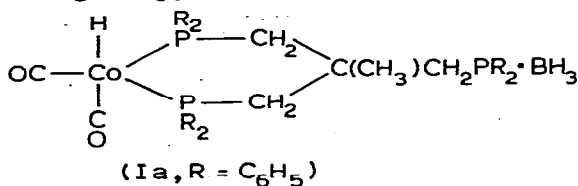


TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm⁻¹) VON CoH(CO)₂(R₂PCH₂)₂C(CH₃)CH₂PR₂·BH₃ (I), (R = C₆H₅)

Abkürzungen: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; (Sch), Schulter; (br), breit.

Zuordnung	KBr/Nujol ^a	CH ₂ Cl ₂
ν(BH)	2392m (E)	verdeckt durch CH ₂ Cl ₂ -Banden
	2350s(Sch) (A ₁)	
	2280s ?	
ν(CO) + ν(CoH)	1979st	1981m-st 1919st
	1923(Sch)	
	1915sst	
δ(BH ₃)	1140(Sch)	
ν ₁ (P–C ₆ H ₅) (an BH ₃ koord.)	1105m	
ν ₁ (P–C ₆ H ₅) (an Co koord.)	1095m-st	
δ(BH ₃)	1055s-m	
δ(CoH) + ν(CC ₄) + ρ(BH ₃)	842m(br)	
ν(PB)	653m	
δ(CoCO)	584m	
	555m(Sch)	
	545st	
γ(P–C ₆ H ₅)	515st	
ν(CoC) ?	505m	

^a Oberhalb 700 cm⁻¹ fest in KBr, unterhalb 700 cm⁻¹ in Nujol suspendiert.

der Chelatligand mit dem Kobaltatom einen P—Co—P-Winkel von 120° bilden. Da dies unwahrscheinlich erscheint, wird der sterisch günstigeren Struktur Ib der Vorzug gegeben, zumal wir kürzlich für das im $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]^+$ -Kation enthaltene Kobalt auf Grund von Raman-Spektren eine tetragonal-pyramidale Koordination wahrscheinlich machen konnten [17].

(2) IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (II) bzw. $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

Das IR-Spektrum von II zeigt eine starke Absorption bei 1864 cm^{-1} , sowie eine weitaus schwächere Bande bei 1936 cm^{-1} (Tab. 2). Beim analogen Deuterido-Komplex findet man ebenfalls die starke Absorption bei 1866 cm^{-1} , während die zweite schwache Bande bei 1936 cm^{-1} nicht mehr erscheint. Daher kann die Absorption bei 1864 cm^{-1} eindeutig als CO-Valenzschwingung angesprochen werden, während die Bande bei 1936 cm^{-1} der $\nu(\text{CoH})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Die CoD-Valenzschwingung kann nicht eindeutig zugeordnet werden, möglicherweise entspricht sie einer, im IR-Spektrum von $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ neu auftretenden schwachen Bande bei 1420 cm^{-1} . Die Zuordnung wird dadurch erschwert, dass in diesem Gebiet mehrere, zum Teil starke Absorptionen der Phenyl- und CH_2 -Gruppen erscheinen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei τ 20.23 ppm (innerer Standard TMS) eine verbreiterte Resonanz. Das durch Kopplung mit den drei ^{31}P -Kernen (Spin 1/2) zu erwartende Quartett des Hydridwasserstoffs wird nicht aufgelöst.

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum, aufgenommen in C_6D_6 -Lösung, erscheint ebenfalls

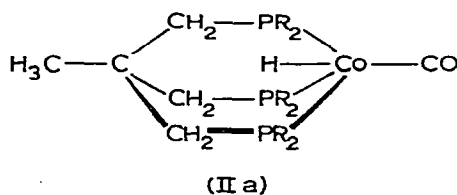
TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (II) UND $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
Abkürzungen wie in Tabelle 1

Zuordnung	$\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$						$\text{CoD}(\text{CO})$ - $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3$ - CCH_3 ^g
	KBr ^a / Nujol ^h	KBr ^b	KBr ^c	KBr ^d	KBr ^e	KBr ^f	KBr/Nujol ^h
$\nu(\text{CoH})$	1936s-m	1933s-m	1934s-m	1935s-m	1936s-m	1936s-m	
$\nu(\text{CO})$	1864st	1864st	1865st	1863st	1864st	1864st	1866st
$\nu(\text{CoD})$							1420s?
$\delta(\text{CoH})$	852s				852s		
$\nu(\text{CC}_4)$	835m				837m		826s-m
	813s				815s		810s
$\delta(\text{R})$ ⁱ	619s						620ss
$\delta(\text{CoCO})$	609m				609m		610s-m
	562m				562m		586(Sch) 567m
$\delta(\text{CoD})$							544m-st

^a Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und NaBH_4 (Gl. 4). ^b Dargestellt durch Hydrolyse von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ (Gl. 9). ^c Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und NaOH (Gl. 10). ^d Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und NaNH_2 (Gl. 11). ^e Dargestellt aus $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ und fl. NH_3 (Gl. 13). ^f Dargestellt durch Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (Gl. 14). ^g Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und NaBD_4 analog (Gl. 4). ^h Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. ⁱ C_6H_5 -Ringdeformationsschwingung.

nur eine einzige verbreiterte Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von ca. 100 ppm verglichen mit $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ als inneren Standard. Umgerechnet auf H_3PO_4 als Standard ergibt sich eine chemische Verschiebung von ca. δ 38 ppm. Eine einzige Resonanz deutet auf drei Phosphingruppen mit chemisch gleicher Umgebung hin. Eine denkbare Struktur wäre IIa.



Die Verbreiterung der NMR-Signale kann sowohl durch das Quadrupolmoment des Kobalts verursacht werden [29], als auch in einer Fluktuation der Phosphingruppen und der anderen Liganden am Kobalt begründet sein. Bei einem solchen nicht starren Verhalten der Liganden kann in Lösung intermediär tetraedrisch koordiniertes, paramagnetisches Kobalt(I) auftreten, das ebenfalls eine Linienverbreiterung der NMR-Signale bedingen würde. Insgesamt erscheint der Strukturvorschlag (IIa) vernünftig, da bei vergleichbaren Komplexen [30] ein Einfluss des mehr oder minder in die Elektronenhülle des Metalls integrieren Wasserstoffs auf die tetraedrische Anordnung der anderen Liganden ebenfalls nicht beobachtet wurde. Demgemäss zeigen die Komplexe $\text{CoH}(\text{PF}_3)_4$, $\text{RhH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ und $\text{RhH}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ tetraedrische Anordnung der P- und As-Liganden um das Metall [30].

(3) IR-Spektren von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3 \text{ Aceton}$, $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ und $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

Im IR-Spektrum zeigen die Komplexe $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3 \text{ Aceton}$ dargestellt nach Gl. 5 und 8 eine sehr starke CO-Valenzschwingungsbande bei ca. 1850 cm^{-1} . Sie ist der endständigen CO-Gruppe zuzuordnen. Ihre niedrige Lage erklärt sich aus der formalen Oxydationsstufe ($-I$) des Kobalts. Im Festkörperspektrum ist diese Bande durch Kristalleffekte aufgespalten (Tab. 3). Die relativ schwachen Banden um 1665 und 1640 cm^{-1} werden den C=O-Valenzschwingungen ($A_1 + E$) des an Lithium koordinierten Acetons zugesprochen. Das Koordinationspolyeder des Lithiums hat eine Pseudo- C_{3v} -Symmetrie. Die langwellige Verschiebung dieser $\nu(\text{>C=O})$ -Banden (freies Aceton absorbiert bei 1728 cm^{-1}) entspricht den Erwartungen für koordiniertes Aceton. Im Lösungsspektrum findet sich die $\nu(\text{CO})$ der endständigen Carbonylgruppe nach höheren Wellenzahlen verschoben bei 1870 cm^{-1} , und man erkennt die $\nu(\text{>C=O})$ von unkoordiniertem Aceton bei 1728 cm^{-1} . Daraus kann gefolgert werden, dass an die Stelle des koordinierten Acetons THF getreten ist und sich vermutlich $(\text{THF})_3\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ gebildet hat.

Das bei der Reaktion 5 als Nebenprodukt auftretende $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ (IV) ist mit der von Behrens et al. auf anderem Wege dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung [20] identisch und zeigt erwartungsgemäss im Bereich endständiger CO-Valenzschwingungen eine starke IR-Absorption bei 1918 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1950 cm^{-1} . Im Bereich der Brücken-

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ (V, R = C_6H_5)
Abkürzungen wie in Tabelle 1.

Zuordnung	KBr ^a	THF ^a	KBr ^b
$\nu(\text{CO})$	1848sst 1805s(Sch)	1870st ^c	1850st 1808(Sch)
$\nu(\text{C}=\text{O})$ v. Aceton	1667s-m 1639s-m	1728s-m ^d	1663s-m 1640s-m

^a Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und LiOH (Gl. 5). ^b Dargestellt aus $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ und Li (Gl. 8). ^c In THF liegt vermutlich $(\text{THF})_3\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ vor, s. Text. ^d Nichtkoordiniertes, durch THF freigesetztes Aceton.

($>\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungen beobachtet man ebenfalls eine Bande bei 1735 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1760 cm^{-1} .

Das IR-Spektrum von $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (VI) weist eine sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1896 cm^{-1} auf (Tab. 4). Die für die Säureamidgruppierung charakteristischen Schwingungen [25,26] konnten aufgefunden und eindeutig zugeordnet werden (Tab. 4). Die gekoppelten CO- und CN-Valenzschwingungen sind unter den Absorptionen von 1575 , 1569 und 1533 cm^{-1} zu suchen. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Banden zu den jeweiligen Schwingungsformen ist jedoch nicht möglich, da in diesem Gebiet auch die NH_2 -Deformationsschwingung auftritt und Kopplungen zwischen den 3 Schwingungen bestehen können. Ein Lösungsspektrum konnte wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung in organischen Solventien nicht aufgenommen werden.

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (VI)
Abkürzungen wie in Tabelle 1.

Zuordnung	KBr
$\nu(\text{NH})$	3520s-m(br)
$\nu(\text{CO})$	1896sst
$\nu(\text{C}=\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{N}) +$ $\delta(\text{NH}_2)$	{ 1575m 1569m 1533m-st
$\rho(\text{NH}_2)$	1205m
$\gamma(\text{NH}_2)$	1187m 1047s
$\delta, \gamma(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array})$ bzw. $\nu_2(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$	710m
$\delta, \gamma(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array})$	618m
$\delta(\text{CoCO})$	551m-st
$\nu(\text{CoC})$	503m-st
$\nu(\text{Co}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array})$	453m

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (VII)
Abkürzungen wie in Tab. 1.

Zuordnung	KBr/Nujol ^a	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	2027st	2036st
+	1968m(br)	1974m
$2 \nu(\text{CoH})$		1950s(Sch)]
$\nu(\text{ClO}_4)$	1098sst(br) (F_2)	
$\delta(\text{ClO}_4)$	623st (F_2)	
$\delta(\text{CoCO})$	588s	
	546m-st	

^a Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

(4) IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$

Der Kobalt(III)-hydrido-Komplex $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (VII) ist erwartungsgemäss wenig stabil. Seine charakteristischen IR-Absorptionen finden sich mit ihren Zuordnungen in Tabelle 5. Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CoH})$ -Banden treten im gleichen Frequenzbereich auf. Da es jedoch nicht gelang den vermutlich noch instabileren Deuterido-Komplex $[\text{Co}(\text{D})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ für Vergleichszwecke herzustellen, war eine Zuordnung der einzelnen Frequenzen zu der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CoH})$ -Schwingungen nicht eindeutig, sondern nur summarisch möglich. Auf Grund der geringen Intensität können die Absorptionen bei 1974 und 1950 cm^{-1} vermutlich den $\nu(\text{CoH})$ -Schwingungen zugeschrieben werden. Aus dem Auftreten von jeweils nur einer sehr intensiven Absorption bei 1098 und 623 cm^{-1} folgt, dass das ClO_4^- T_d -Symmetrie besitzt und nicht an Kobalt koordiniert ist.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit von $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ in Lösung, konnte kein einwandfreies $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. Führt man die Umsetzung von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ mit HClO_4 zu $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ jedoch im NMR-Röhrchen in $\text{THF-}d_8$ aus, so erhält man bei sofortiger Messung ein NMR-Signal des Hydridwasserstoffs, das gegenüber dem der Ausgangsverbindung qualitativ verstärkt erscheint und bei τ 19.5 ppm auftritt. Gegenüber der Ausgangsverbindung (τ 20.23 ppm) beobachtet man eine deutliche Verschiebung. Die niedrige Lage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals kann mit der höheren Oxydationsstufe des Metalls in Einklang gebracht werden.

III. Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bezüglich der Experimentiertechnik in flüssigem Ammoniak sei auf diesbezügliche Literaturangaben [31] verwiesen. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7 Spektralphotometer mit CsJ-Austauschoptik, sowie mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrographen aufgenommen. Zur Registrierung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren dienten folgende Geräte der Firma Jeol: Modell JNM-C-60HL und Modell JNMPS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mit einem Mechrolab 301A der Firma Hewlett-Packard.

(1) $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3$ (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

980 mg (0.99 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [17] in 30 ml THF werden mit 200 mg (5.3 mMol) NaBH_4 im Einschussrohr bei 60°C 3 Std. erhitzt. Die anfangs rötliche Lösung färbt sich gelb. Nach Einengen auf ca. 10 ml gibt man ca. 50 ml Petroläther zu. Es scheidet sich eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert und in acetonischer Lösung auf einer Säule mit Al_2O_3 chromatographiert wird. Der Hydrido-Komplex wird so analysenrein erhalten. Die Löslichkeit in Aceton, THF, Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 ist gut. In Äther, Äthanol sowie Kohlenwasserstoffen ist die Verbindung unlöslich. Ausbeute ca. 80%. Gasanalyse: kein CO.

(2) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (II, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) bzw. $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

1.5 g (1.63 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [17], gelöst in 50 ml THF, werden mit 500 mg (13.2 mMol) suspendiertem NaBH_4 eine Woche bei Raumtemperatur gerührt, wobei von Zeit zu Zeit die entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukte im Vakuum abgezogen werden. Die Lösung verfärbt sich von rot nach gelb. Nach Abfiltrieren (G 4) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Kristallpulver wird in Benzol aufgenommen und über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Aus der konzentrierten benzolischen Lösung erhält man auf Zugabe von Petroläther das gelbe, kristalline $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$, das abfiltriert und mit wenig Aceton gewaschen wird. Die Verbindung löst sich in THF, Benzol, Toluol und CH_2Cl_2 , nicht dagegen in Aceton, Äthanol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 75%.

Die analoge Deuteroverbindung $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ erhält man auf gleichem Wege mit NaBD_4 .

(3) Umsetzung von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit wässrigem Alkali-metallhydroxid zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

(a) $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ (V, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Zu 1 g (1.01 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in 20 ml Aceton gelöst, gibt man 200 mg (8.4 mMol) LiOH und 20 ml H_2O und erhitzt unter Rückfluss. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der abfiltriert und mit H_2O so lange gewaschen wird, bis das Waschwasser neutral reagiert. Nachdem mit wenig Aceton das braune Nebenprodukt $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ (s. unten) herausgewaschen ist, bleibt das gelbe, kristalline $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ zurück. Es löst sich relativ gut in THF, weniger gut in Benzol und Toluol, sowie sehr wenig in Aceton und nicht in Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 70%.

(b) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ (IV, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Das oben erhaltene braune, in Aceton gelöste Nebenprodukt wird chromatographisch an einer Säule mit neutralem Al_2O_3 gereinigt. Aus der eingeengten Lösung fällt auf Zugabe von Petroläther $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ aus. Ausbeute ca. 10%.

(c) Reduktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ mit Lithium. 400 mg (0.27 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PR}_2]_2$ werden in ca. 20 ml THF mit 600 mg (86.5 mg-Atom) metallischem Lithium zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die anfänglich tiefbraune Lösung färbt sich allmählich gelbbraun.

Die Reaktionslösung wird filtriert (G 4) und aus dem Filtrat durch Zugabe von ca. 100 ml Petroläther ein braungelbes Produkt ausgefällt. Es wird abfiltriert. Nach Waschen mit Aceton erhält man wie unter 3a ein reingelbes $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$. Ausbeute ca. 75%.

(d) *Hydrolyse von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$.* Die Hydrolyse von $\text{LiCo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3 \cdot 3\text{Aceton}$ (500 mg, 0.56 mMol) erfolgt in THF-Lösung (20 ml) mit 5 ml H_2O . Nach ca. 24 Stunden Reaktionszeit wird mit 40 ml Wasser $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ausgefällt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

(e) *Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaOH zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$.* Eine Lösung von ca. 1 g (ca. 1 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ in 20 ml Aceton wird mit einer wässrigen Lösung von 200 mg (5.0 mMol) NaOH (20 ml) versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert und fünfmal mit 20 ml Wasser und ca. 10 ml Aceton gewaschen wird. Im Aceton/Wasser-haltigen Filtrat ist CO_3^{2-} nachweisbar. Das abgetrennte gelbe Produkt erweist sich nach IR-spektroskopischer und analytischer Untersuchung als $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$. Ausbeute ca 90%.

(4) *Reaktion von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit NaNH_2 zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$*

800 mg (0.81 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ werden mit 500 mg (12.8 mMol) NaNH_2 in 40 ml THF unter Rückfluss erhitzt. Das freigesetzte NH_3 kann durch einen leichten Stickstoffstrom in eine Falle mit verd. H_2SO_4 übergetrieben und so analytisch nachgewiesen werden. Die dunkle Reaktionslösung wird von überschüssigem NaNH_2 und entstandenem NaNCO (IR-spektroskopisch nachgewiesen) abfiltriert (G 4) und über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die eingeengt wird, und aus der auf Zugabe von ca. 100 ml Petroläther die Hydridverbindung $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ausfällt. Ausbeute ca. 50%.

(5) *$\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (VI, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)*

Auf ca. 800 mg (ca. 0.81 mMol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3][\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [17] werden im Einschlussrohr ca. 20 ml flüssiges NH_3 aufkondensiert. Die Reaktionszeit beträgt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Anschliessend wird das dunkelorange-farbene $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ auf einer Ammoniakfritte bei -33°C mit mehreren Portionen von jeweils ca. 10–15 ml flüssigem NH_3 gewaschen, wodurch das gebildete $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ herausgelöst wird. In organischen Solventien wie THF, Aceton und Benzol ist die Verbindung löslich, allerdings tritt sehr schnell Zersetzung ein. Ausbeute ca. 95%.

(6) *Umsetzung von $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ mit flüssigem Ammoniak zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)*

Auf 667 mg (0.88 mMol) $\text{Co}(\text{CONH}_2)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (VI) werden im Einschlussrohr 25 ml flüssiges NH_3 aufkondensiert. Die Reaktionszeit beträgt 72 Stunden bei 60°C . Nach Abdampfen des Ammoniaks gelingt es nicht den im Reaktionsprodukt eingeschlossenen Harnstoff vollständig bei -33°C mit flüssigem NH_3 herauszulösen. Daher wird der Komplex in Benzol gelöst und

TABELLE 6

ANALYSEN, MOLEKULARGEWICHTE UND LEITFÄHIGKEITEN DER KOMPLEXE (R = C₆H₅)

Komplex (R = C ₆ H ₅)	Summenformel	Analysen gef. (ber.) (%)							Mol. Gew. gef. (ber.)	Verdünnung ^l [Leitfähigkeit ^m]	
		C	H	Co	J	Li	N	P			
CoH(CO) ₂ (R ₂ PCH ₂) ₂ C(CH ₃)CH ₂ PR ₂ · BH ₃ (I)	C ₄₃ H ₄₃ BCoO ₂ P ₃	68.11 (68.45)	5.53 (5.74)	7.40 (7.81)					11.97 (12.31)	718 ^a (754.5)	[keine ^b]
CoH(CO)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃ (II)	C ₄₂ H ₄₀ CoOP ₃	70.52 ^c (70.79)	5.81 ^c (5.66)	8.32 ^c (8.27)					12.57 ^c (13.04)	703 ^a (712.6)	[keine ^l]
		70.27 ^d	5.05 ^d								
		69.89 ^e	4.91 ^e								
		70.80 ^f	5.53 ^f								
		70.94 ^g	5.61 ^g	8.12 ^g					12.91 ^g		
		70.80 ^h	4.87 ^h								
CoD(CO)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃	C ₄₂ H ₃₉ DCoOP ₃	70.27	5.80							(713.6)	
LiCo(CO)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃ · 3Aceton (V)	C ₅₁ H ₅₇ CoLiO ₄ P ₃	68.64	5.95	6.28		0.51			10.00	(892.8)	[keine ^{b,l,j}]
		(68.61)	(6.43)	(6.60)		(0.78)			(10.32)		
		68.57 ^k	5.01 ^k								
[Co(CO) ₂ (R ₂ PCH ₂) ₂ C(CH ₃)CH ₂ PR ₂] ₂ (IV)	C ₈₆ H ₇₈ Co ₂ O ₄ P ₆	69.32	5.60							(1477.3)	
		(69.92)	(5.32)						1.91		
Co(CONH ₂)(CO)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃ (VI)	C ₄₃ H ₄₁ CoNO ₂ P ₃	67.62	5.30	7.46					(1.86)	(755.7)	
		(68.32)	(5.48)	(7.80)							
CoJ(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃	C ₄₁ H ₃₉ CoJP ₃				15.38					(810.6)	
					(15.66)						
[Co(H) ₂ (CO)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₃]ClO ₄ (VII)	C ₄₂ H ₄₁ ClCoO ₅ P ₃	61.63	5.30	7.36					11.08	6850 ^l	[164 ^b]
		(62.04)	(5.08)	(7.25)					(11.43)	(813.1)	

^a Osmometr. in Benzol. ^b In Aceton. ^c Dargestellt aus [Co(CO)₂(R₂PCH₂)₃CCH₃][Co(CO)₄] und NaBH₄. ^d Dargestellt durch Hydrolyse von LiCo(CO)(R₂PCH₂)₃CCH₃ · 3Aceton. ^e Dargestellt aus [Co(CO)₂(R₂PCH₂)₃CCH₃][Co(CO)₄] und NaOH. ^f Dargestellt aus [Co(CO)₂(R₂PCH₂)₃CCH₃][Co(CO)₄] und NaNH₂. ^g Dargestellt aus Co(CONH₂)(CO)(R₂PCH₂)₃CCH₃ und fl. NH₃. ^h Dargestellt durch Hydrolyse von Co(CN)(CO)(R₂PCH₂)₃CCH₃ [1]. ⁱ In THF. ^j In Toluol. ^k Dargestellt aus [Co(CO)₂(R₂PCH₂)₂C(CH₃)CH₂PR₂]₂ durch Reduktion mit Lithium. ^l Mol⁻¹, ^m cm² l⁻¹ Mol⁻¹.

über eine Säule mit neutralem Al_2O_3 gereinigt. Nach dem Ausfällen mit Petroläther liegt die Verbindung analysenrein vor. Ausbeute 442 mg (0.62 mMol) entspr. 70.5%.

(7) Hydrolyse von $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ zu $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Ca. 500 mg (ca. 0.7 mMol) $\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [17] werden in 20 ml THF gelöst und mit 1 ml einer 0.006 N HClO_4 -Lösung sowie 10 ml H_2O eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Mit weiterem N_2 -gesättigtem Wasser (ca. 50 ml) wird gelbes $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ausgefällt. Dieses wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch und analytisch (Tab. 6). Das wässrige Filtrat der Reaktionslösung wird mit KOH alkalisch gemacht und das Lösungsmittel verdampft. Im Rückstand kann NCO^- IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

(8) Umsetzung von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ mit CH_3J zu $\text{CoJ}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$

450 mg (0.64 mMol) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ in 40 ml Benzol gelöst, werden mit 1 ml (ca. 16 mMol) CH_3J unter Rückfluss erhitzt. Es scheidet sich ein ziegelroter Niederschlag ab, der filtriert und je zweimal mit 10 ml Benzol und 10 ml Aceton gewaschen wird. Das entstandene $\text{CoJ}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [17] wurde analytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert.

(9) $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ (VII, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

500 mg (0.7 mMol) $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ werden in 40 ml Äthanol suspendiert. Auf Zugabe von ca. 1 ml (ca. 6 mMol) 60 proz. HClO_4 erhält man eine gelbe Lösung, aus der auf Zugabe von N_2 -gesättigtem Wasser eine weissliche Verbindung ausfällt. Man filtriert diese ab und wäscht den Rückstand solange mit Wasser, bis das Waschwasser neutral reagiert. Der Komplex ist besonders in Lösung äusserst instabil. $[\text{Co}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{ClO}_4$ löst sich in Aceton, THF und Athanol, nicht dagegen in Benzol und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 90%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Farbwerke Hoechst A.G. sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 J. Ellermann und J.F. Schindler, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M.L.H. Green und D.J. Jones, Adv. Inorg. Radiochem., 7 (1965) 129.
- 3 A.P. Ginsberg, Transition Metal Chem., 1 (1965) 111.
- 4 W. Hieber und H. Duchatsch, Chem. Ber., 98 (1965) 2933.
- 5 F. Piacenti, M. Bianchi und E. Benedetti, Chim. Ind. (Milan), 49 (1967) 245.
- 6 G.F. Pregaglia, A. Andreetta und R. Ugo, Chim. Ind. (Milan), 50 (1968) 1332.
- 7 G.F. Pregaglia, A. Andreetta und G.F. Ferrari, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 387.
- 8 S. Otsuka und M. Rossi, J. Chem. Soc. A, (1969) 497.
- 9 R.A. Schunn, Inorg. Chem., 9 (1970) 2567.

- 10 H.F. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 904.
- 11 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 96.
- 12 W. Kruse und R.H. Atalla, *Chem. Commun.*, (1968) 921.
- 13 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4217.
- 14 A. Misono, Y. Uchida, T. Saito, M. Hidai und M. Araki, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 168.
- 15 A. Sacco und R. Ugo, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3274.
- 16 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 17 J. Ellermann und J.F. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1975, im Druck.
- 18 J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 201.
- 19 J.A. McCleverty, A. Davidson und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3890.
- 20 H. Behrens und W. Aquila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356 (1967) 8.
- 21 W. Hieber, W. Beck und G. Braun, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 795.
- 22 H. Behrens und E. Ruyter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 258.
- 23 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 24 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R. Lampe, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 367.
- 25 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 119.
- 26 H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 139.
- 27 R. Lampe, *Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg*, 1975.
- 28 K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley-Interscience, New York, 2. Auflage, 1970, S. 191.
- 29 E.L. Muetterties, *Transition metal hydrides*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970, S. 108, 176.
- 30 E.L. Muetterties, *Transition metal hydrides*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970, S. 47.
- 31 H. Behrens und J. Vogel, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.