

## BASISCHE METALLE

### XXIX \*. $C_5H_5Co(PMe_3)CO$ , EINE VIELSEITIG VERWENDBARE AUSGANGSVERBINDUNG FÜR DIE SYNTHESE VON CYCLOPENTADIENYLCOBALT(I)- UND -COBALT(III)-KOMPLEXEN

H. WERNER \* und B. JUTHANI

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Oktober 1980)

#### Summary

The complexes  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$  (I),  $C_5H_5Co(PMe_3)-(SPh)_2$  (III),  $C_5H_5Co(PMe_3)(SCF_3)_2$  (IV),  $C_5H_5Co(PMe_3)S_5$  (V),  $C_5H_5Co(PMe_3)-C_2(CN)_4$  (VI),  $C_5H_5Co(PMe_3)(\eta^2-CS_2)$  (VII),  $C_5H_5Co(CO)CNMe$  (VIII) and  $C_5H_5Co(CO)P(OMe)_3$  (IX) are prepared using  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II) as the starting material. The reactions of IX with methyl iodide and iodine yield the cyclopentadienylcobalt (III) compounds  $C_5H_5CoCOCH_3[P(OMe)_3]I$  (X) and  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]I_2$  (XI). Complex XI reacts with  $P(OMe)_3$  to produce  $C_5H_5Co[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]_2$  (XII).

#### Zusammenfassung

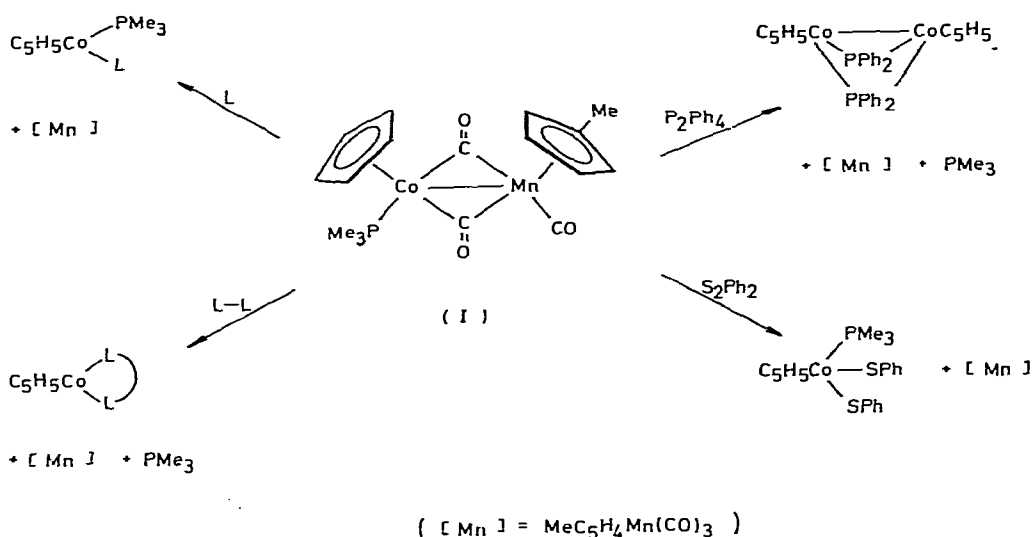
Die Komplexe  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$  (I),  $C_5H_5Co(PMe_3)-(SPh)_2$  (III),  $C_5H_5Co(PMe_3)(SCF_3)_2$  (IV),  $C_5H_5Co(PMe_3)S_5$  (V),  $C_5H_5Co(PMe_3)-C_2(CN)_4$  (VI),  $C_5H_5Co(PMe_3)(\eta^2-CS_2)$  (VII),  $C_5H_5Co(CO)CNMe$  (VIII) und  $C_5H_5Co(CO)P(OMe)_3$  (IX) werden ausgehend von  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II) synthetisiert. Durch Reaktion von IX mit Methyljodid bzw. Iod sind die Cyclopentadienylcobalt(III)-Verbindungen  $C_5H_5CoCOCH_3[P(OMe)_3]I$  (X) und  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]I_2$  (XI) zugänglich. Der Komplex XI reagiert mit  $P(OMe)_3$  zu  $C_5H_5Co[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]_2$  (XII).

\* Für XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einführung

Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen von Metall-Basen des Typs  $C_5H_5ML_2$  ( $M = Co, Rh$ ;  $L = PR_3, P(OR)_3$ ) [2–4] mit Elektrophilen hatten wir kürzlich über die Synthese des Zweikernkomplexes  $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$  (I) berichtet [5]. Diese gerade auch wegen ihrer Struktur [6] sehr interessante Verbindung reagiert nicht nur mit zahlreichen ein- und zwei-zähligen Lewis-Basen L (z.B.  $PMe_3, PPh_3, P(OPh)_3$ , Maleinsäureanhydrid, *cis*- und *trans*- $C_2H_2(COOMe)_2, C_2Ph_2$ ) und L–L (z.B.  $C_2H_4(PPh_2)_2$ , Norbornadien) [5,7] sondern ebenso mit Substraten wie z.B.  $P_2Ph_4, S_2Ph_2, S_8$  und  $I_2$  unter asymmetrischer Spaltung der Co–CO–Mn-Brückenbindungen. Wie Schema 1 exemplarisch zeigt, sind so eine Reihe von ein- und zweikernigen Cyclopentadienylcobalt(I)-, -cobalt(II)- und -cobalt(III)-Komplexen zugänglich [7–9].

SCHEMA 1



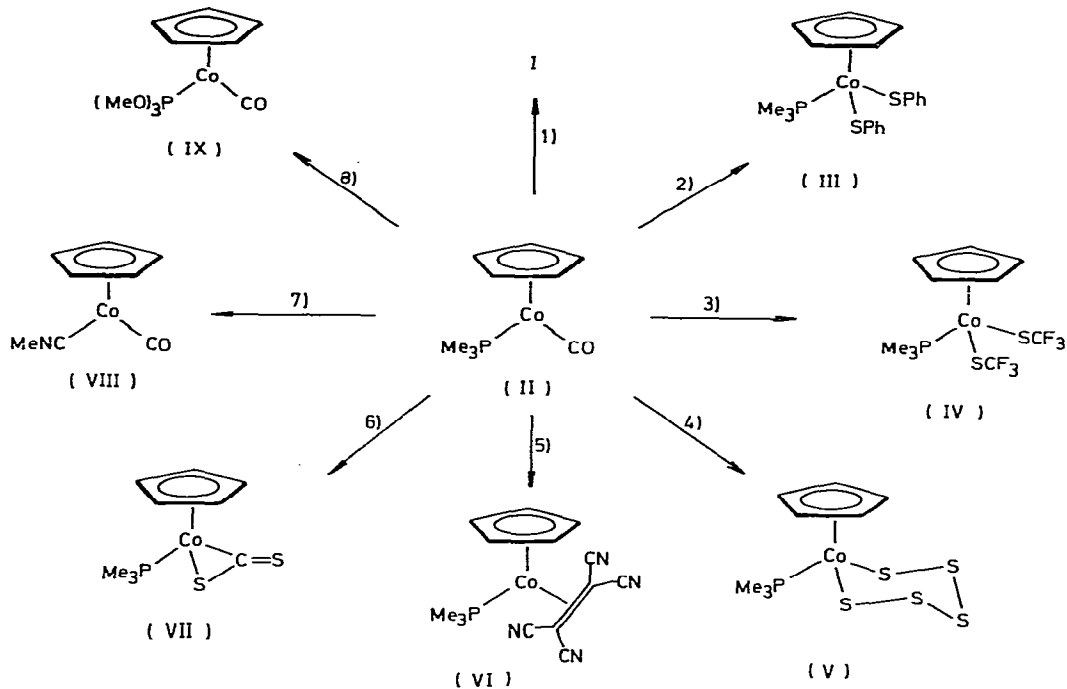
Da die Synthese von I die vorherige Darstellung von  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ , einer sehr luftempfindlichen Verbindung, verlangt und wir grössere Mengen z.B. von  $C_5H_5Co(PMe_3)(\eta^2-CS_2)$  [10] und  $C_5H_5Co(PMe_3)(SR)_2$  [9,11] benötigten, suchten wir nach einem einfacheren Zugang zu den in Schema 1 angegebenen Cyclopentadienylcobalt-Komplexen. Wir fanden diesen Weg in der Verwendung von  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II), einer Verbindung, die in praktisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)_2$  und  $PMe_3$  entsteht [12]. Die Verbindung II ist ebenso wie  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  eine Metall-Base [12], besitzt jedoch zusätzlich auch eine recht labile Co–CO-Bindung, deren Substitution, wie die vorliegende Arbeit zeigt, für die Synthese von Cobalt(I)- und Cobalt(III)-Komplexen genutzt werden kann.

## Ergebnisse

Die Synthesen, die wir ausgehend von dem Komplex II durchgeführt haben, sind in Schema 2 zusammengefasst.

## SCHEMA 2

Reagenzien für: (1)  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ , (2)  $\text{S}_2\text{Ph}_2$ , (3)  $\text{N}(\text{SCF}_3)_3$ , (4)  $\text{S}_8$ , (5)  $\text{C}_2(\text{CN})_4$ , (6)  $\text{CS}_2$ , (7)  $\text{SCNMe}$ , (8)  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ .



Die Reaktion von II und  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  zu I ist eine Alternative zur ursprünglichen Darstellung des (Co—Mn)-Zweikernkomplexes [5] und für das Verständnis des Bildungsmechanismus von I wichtig [6]. Die Verbindungen III—VII sind, wie in Schema 1 zum Teil erwähnt, ebenfalls aus I zugänglich [7—10]. Die leicht erfolgende Insertion des Cobalts in eine Schwefel—Schwefel-Bindung bei den Umsetzungen mit  $\text{S}_2\text{Ph}_2$  und  $\text{S}_8$  (möglicherweise auch bei der Reaktion mit  $\text{N}(\text{SCF}_3)_3$ , das thermisch zu  $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$  reagiert [13]) bestätigt den nucleophilen Charakter des Metalls in dem Komplex II.

Bei den Umsetzungen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$  mit  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  findet eine Verdrängung des Kohlenmonoxids, bei der Reaktion mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  dagegen eine Substitution des Trimethylphosphans statt. Dies könnte auf die unterschiedlichen Donor/Akzeptor-Eigenschaften der verwendeten Zweielektronen-Donoren zurückzuführen sein. Liganden wie  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2(\text{CN})_4$ , die zumindest gleich gute, wenn nicht gar bessere  $\pi$ -Akzeptoren als CO sind [14], vermögen CO zu substituieren, während Trimethylphosphit, dessen  $\pi$ -Akzeptorcharakter dem des Kohlenmonoxids unterlegen ist, das Trimethylphosphan verdrängt. Im Einklang mit dieser Argumentation steht auch die Beobachtung, dass  $\text{PMe}_3$  mit II nicht unter Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  reagiert.

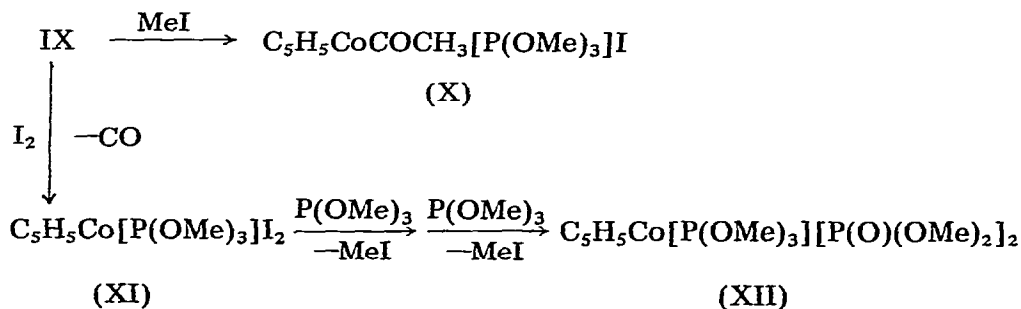
Eine besondere Erwähnung verdient das Ergebnis der Reaktion von II mit Methylisothiocyanat. Nachdem es nicht gelungen war, ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{SCNR}$  (R = Me, t-Bu, Ph) entsprechende *dihapto*-gebundene Isothiocyanat-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-SCNR})$  darzustellen [1], hofften wir

durch Substitution der CO-Gruppe in II zu diesem Ziel zu gelangen. Bei der Umsetzung von II und SCNMe wird jedoch, wie bei den Reaktionen von  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  und Isothiocyanaten [1], ein Isonitril-Komplex gebildet. Das gleichzeitige Entstehen von  $SPMe_3$  spielt dabei vermutlich eine entscheidende Rolle. In Anlehnung an Arbeiten von Schuster-Woldan und Basolo [15] über die Kinetik des Ligandenaustausches in  $C_5H_5Rh(CO)_2$  nehmen wir an, dass auch bei der Reaktion von II und Methylisothiocyanat der Primärschritt assoziativer Natur ist und im Übergangszustand die Liganden  $PMe_3$ , CO und SCNMe an das Metall koordiniert sind. Die Bildung und Abspaltung von  $SPMe_3$  erscheint dann sehr gut möglich. Das Verhalten von  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II) unterscheidet sich damit offensichtlich von dem des entsprechenden Triphenylphosphan-Komplexes  $C_5H_5Co(PPh_3)CO$ , der, wie Fortune und Manning [16] kürzlich gezeigt haben, mit SCNPh zu  $C_5H_5Co(PPh_3)(\eta^2-SCNPh)$  reagiert. Die Autoren geben allerdings nicht an, ob der Phenylisothiocyanat-Komplex das einzige Produkt der Reaktion ist. Bei der Umsetzung von II und SCNPh entsteht vermutlich ein Gemisch aus  $C_5H_5Co(CO)CNPh$  und zwei weiteren  $C_5H_5Co$ -Verbindungen, die schwierig zu trennen sind. Die Bildung von  $SPMe_3$  könnte auch hierbei den Reaktionsverlauf bestimmen.

Mit dem aus II zugänglichen Trimethylphosphit-Komplex IX haben wir ebenfalls einige Reaktionen durchgeführt; die Ergebnisse sind in Schema 3 zusammengestellt.

Die Bildung von X erfolgt wahrscheinlich über die Zwischenverbindung  $[C_5H_5CoCH_3(CO)P(OMe)_3]I$ , deren kurzzeitiges Auftreten durch eine  $\nu(CO)$ -Bande im IR-Spektrum bei  $2015\text{ cm}^{-1}$  (vgl.  $[C_5H_5CoCH_3(CO)PMe_3]I$ :  $\nu(CO)$   $2035\text{ cm}^{-1}$  [12]) angezeigt wird. Bei der Reaktion von XI mit Trimethylphosphit entsteht zunächst vermutlich das Dikation  $[C_5H_5Co(P(OMe)_3)_3]^{2+}$  ( $\delta(C_5H_5)$  5.70 ppm, in Aceton- $d_6$ ), das mit Iodid rasch unter Eliminierung von MeI zu dem Bis(phosphonat)-Komplex XII reagiert. Über ähnliche metallorganische Varianten der Michaelis–Arbuzov-Reaktion haben wir schon früher berichtet [17,18]. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von XII zeigt in  $C_6D_6$  neben den Signalen für die  $C_5H_5$ - und  $P(OMe)_3$ -Protonen 2 virtuelle Triplets (entsprechend jeweils 6 H) für die paarweise äquivalenten  $OCH_3$ -Gruppen der zwei Dimethylphosphonat-Liganden. In  $CD_3NO_2$  und Aceton- $d_6$  ist dagegen nur ein virtuelles Triplett für diese  $P(O)(OCH_3)_2$ -Protonen zu beobachten, d.h. dass in diesen Sol-

SCHEMA 3



venzien der Unterschied der chemischen Verschiebung der in  $C_6D_6$  auftretenden zwei Signale zu gering ist und eine Auflösung nicht mehr festgestellt werden kann.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Darstellung von  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II) erfolgte nach Literaturangabe [12].

#### *Darstellung von $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ (I) aus II*

Eine Lösung von 220 mg (1 mMol)  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  in 200 ml THF wird bis zur Beendigung der CO-Entwicklung (ca. 3 Std.) mit einer Quecksilberdampflampe (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Zu der roten Lösung des gebildeten Solvenskomplexes  $MeC_5H_4Mn(CO)_2THF$  gibt man unter ständigem Rühren 230 mg (1 mMol) II und rührt danach noch 10 Std. bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende ölige Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Umkristallisation aus THF/Hexan liefert blauschwarze Kristalle. Ausbeute 320 mg (76%). Die Charakterisierung erfolgte durch die IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren (für Vergleichswerte siehe [5,6]).

#### *Darstellung von $C_5H_5(PMe_3)Co(SPh)_2$ (III), $C_5H_5(PMe_3)Co(SCF_3)_2$ (IV) und $C_5H_5(PMe_3)CoS_5$ (V) aus II*

230 mg (1 mMol) II werden in 25 ml Benzol gelöst und mit 1 mMol von  $S_2Ph_2$  oder  $N(SCF_3)_3$  bzw. 0.75 mMol von  $S_8$  versetzt. Während  $S_8$  und  $N(SCF_3)_3$  bereits bei Raumtemperatur reagieren (Reaktionszeit 15 Std.), muss bei der Umsetzung mit  $S_2Ph_2$  3 Std. auf  $70^\circ C$  erwärmt werden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 90% (für III), 70% (für IV) bzw. 65% (für V). Die Charakterisierung erfolgte durch die Massenspektren und  $^1H$ -NMR-Spektren (für Vergleichswerte siehe [8,9]).

#### *Darstellung von $C_5H_5Co(PMe_3)C_2(CN)_4$ (VI)*

230 mg (1 mMol) II und 150 mg (1.2 mMol)  $C_2(CN)_4$  werden in 20 ml Benzol gelöst und die Lösung 10 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein dunkler Niederschlag aus. Dieser wird über eine G3-Fritte filtriert, mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält rote, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle. Ausbeute 310 mg (95%). Smp.  $145^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 51.72; H, 4.48; N, 17.23; Co, 17.90.  $C_{14}H_{14}N_4CoP$  ber.: C, 51.21; H, 4.27; N, 17.07; Co, 17.92%).

IR (KBr): 3100w, 2975w, 2900w, 2210s, 1600m, 1510w, 1440m, 1420w, 1320m, 1300m, 1220m, 1148m, 1030m, 998w, 958ss, 860s, 842s, 835s, 735m, 675m, 580w, 490w, 400m  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 5.27 (d),  $J(PH)$  1.0 Hz,  $C_5H_5$ ; 1.69 (d),  $J(PH)$  10.0 Hz,  $P(CH_3)_3$ .

#### *Darstellung von $C_5H_5Co(PMe_3)(\eta^2-CS_2)$ (VII) aus II*

Eine Lösung von 230 mg (1 mMol) II und 0.5 ml  $CS_2$  (8.4 mMol) in 10 ml

Benzol wird 8 Std. bei 70° C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrere Std. im Hochvakuum getrocknet und aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält schwarze Kristalle. Ausbeute 220 mg (80%). Die Charakterisierung erfolgte durch das Massenspektrum und das IR-Spektrum (für Vergleichswerte siehe [10]).

*Umsetzung von  $C_5H_5Co(PMe_3)CO$  (II) mit SCNMe*

114 mg (0.5 mMol) II werden in 5 ml Benzol gelöst und mit 730 mg (10 mMol) SCNMe versetzt. Die Reaktionslösung wird 40 Std. am Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen das Solvens im Vakuum entfernt. Danach wird der Rückstand 10 Std. im Hochvakuum getrocknet und mit 5 ml Pentan extrahiert. Nach dem Abkühlen der Pentan-Lösung auf -30° C erhält man rote, etwas schmierige Kristalle von  $C_5H_5Co(CO)CNMe$  (VIII), die laut NMR-Spektrum noch etwas  $SPMe_3$  enthalten. Bei Raumtemperatur liegt ein rotes Öl vor. Ausbeute 30 mg (30%). Die Charakterisierung von VIII erfolgte durch die IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren (für Vergleichswerte siehe [19]).

*Darstellung von  $C_5H_5Co(CO)P(OMe)_3$  (IX)*

Eine Lösung von 456 mg (2 mMol) II und 5 ml (38 mMol)  $P(OMe)_3$  in 10 ml Benzol wird 3 Std. bei 70° C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylphosphit im Hochvakuum abgezogen, der schmierige Rückstand in 20 ml Hexan gelöst und die Lösung über eine G3-Fritte, die mit Filterflockenmasse bedeckt ist, filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und auf -78° C gekühlt. Dabei scheidet sich ein rotbraunes Öl ab, das mit kaltem Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 490 mg (90%). (Gef.: C, 39.05; H, 5.30; Co, 21.55.  $C_{19}H_{14}CoO_4P$  ber.: C, 39.11; H, 5.11; Co, 21.37%).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 4.91 (d),  $J(PH)$  0.7 Hz,  $C_5H_5$ ; 3.53 (d),  $J(PH)$  12.3 Hz,  $P(OCH_3)_3$ .

IR (THF):  $\nu(CO)$  1946  $cm^{-1}$ .

*Darstellung von  $C_5H_5CoCOCH_3[P(OMe)_3]I$  (X)*

Zu einer Lösung von 276 mg (1 mMol) IX in 10 ml Aceton wird unter kräftigem Rühren überschüssiges Methyljodid langsam zugetropft. Nach 1 Std. Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt, der ölige Rückstand in Ether gelöst und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf -78° C scheidet sich ein braunes Öl ab. Ausbeute 350 mg (83%). (Gef.: C, 28.36; H, 4.23; Co, 14.38.  $C_{10}H_{17}CoIO_4P$  ber.: C, 28.70; H, 4.06; Co, 14.11%).

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 5.03 (d),  $J(PH)$  0.9 Hz,  $C_5H_5$ ; 3.83 (d),  $J(PH)$  10, 8 Hz,  $P(OCH_3)_3$ ; 3.50 (d),  $J(PH)$  1.0 Hz,  $COCH_3$ .

IR (THF):  $\nu(CO)$  1665  $cm^{-1}$ .

*Darstellung von  $C_5H_5Co[P(OMe)_3]I_2$  (XI)*

Eine Lösung von 276 mg (1 mMol) IX in 20 ml Ether wird unter kräftigem Rühren mit einer etherischen Lösung von 254 mg (1 mMol)  $I_2$  versetzt. Dabei tritt spontane Gasentwicklung und Bildung eines schwarzen Niederschlags ein. Nach 30 Min. wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether erhält man

schwarzviolette Kristalle. Ausbeute 450 mg (90%). Smp. 116°C (Zers.). (Gef.: C, 19.42; H, 2.98; Co, 11.59.  $C_8H_{14}CoI_2O_3P$  ber.: C, 19.13; H, 2.80; Co, 11.73%).

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 5.33 (d),  $J$ (PH) 0.9 Hz,  $C_5H_5$ ; 3.83 (d),  $J$ (PH) 11.0 Hz,  $P(OCH_3)_3$ .

#### Darstellung von $C_5H_5Co[P(OMe)_3][P(O)(OMe)_2]_2$ (XII)

500 mg (1 mMol) XI werden in 15 ml Aceton gelöst und unter kräftigem Rühren mit 0.35 ml (3 mMol)  $P(OMe)_3$  versetzt. Dabei tritt eine rasche Gelbfärbung der Lösung ein. Nach 2 Std. wird das Solvens entfernt und der Rückstand zum Entfernen des überschüssigen Trimethylphosphits mehrere Std. am Hochvakuum belassen. Die Umkristallisation aus Aceton/Hexan liefert gelbe Kristalle. Ausbeute 430 mg (93%). Smp. 77°C. (Gef.: C, 30.48; H, 5.43; Co, 12.42.  $C_{12}H_{26}CoO_9P_3$  ber.: C, 30.90; H, 5.57; Co, 12.66%).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 5.23 (s),  $C_5H_5$ ; 4.09 (vt), 3.97 (vt),  $P(O)(OCH_3)_2$ ; 3.70 (d),  $J$ (PH) 11.4 Hz,  $P(OCH_3)_3$ .

#### Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)

VI:  $m/e$  ( $I_r$ ) 328 (12;  $M^+$ ), 200 (67;  $M^+ - C_2(CN)_4$ ), 189 (23;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 128 (100;  $C_2(CN)_4^+$ ), 124 (56;  $CoC_5H_5^+$ ).

IX:  $m/e$  ( $I_r$ ) 276 (5;  $M^+$ ), 248 (82;  $M^+ - CO$ ), 218 (21;  $C_5H_5CoPH(OMe)_2^+$ ), 189 (6;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 124 (100;  $CoC_5H_5^+$ ).

X:  $m/e$  ( $I_r$ ) 418 (2;  $M^+$ ), 375 (12;  $M^+ - COCH_3$ ), 344 (1;  $C_5H_5Co\{P(O)(OMe)_2\}I^+$ ), 276 (13;  $C_5H_5Co\{P(OMe)_3\}CO^+$ ), 251 (12;  $C_5H_5CoI^+$ ), 248 (60;  $C_5H_5CoP(OMe)_3^+$ ), 142 (100;  $MeI^+$ ), 124 (73;  $CoC_5H_5^+$ ).

XI:  $m/e$  ( $I_r$ ) 502 (2;  $M^+$ ), 375 (15;  $M^+ - I$ ), 251 (50;  $C_5H_5CoI^+$ ), 248 (12;  $C_5H_5CoP(OMe)_3^+$ ), 189 (22;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 142 (58;  $MeI^+$ ), 128 (100;  $HI^+$ ), 124 (90;  $CoC_5H_5^+$ ).

XII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 466 (5;  $M^+$ ), 357 (15;  $M^+ - P(O)(OMe)_2$ ), 342 (100;  $M^+ - P(OMe)_3$ ), 264 (45;  $C_5H_5CoP\{P(O)(OMe)_2\}^+$  und/oder  $C_5H_5Co(O)P(OMe)_3^+$ ), 248 (18;  $C_5H_5CoP(OMe)_3^+$ ), 189 (10;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 124 (23;  $CoC_5H_5^+$ ).

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren sowie Frau E. Uilrich und Fr. R. Schedl für Elementaranalysen. Herrn Dipl. Chem. B. Heiser sind wir für Ratschläge und Diskussionen sehr zu Dank verbunden.

#### Literatur

- 1 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 197.
- 2 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 326.
- 3 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 4 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 5 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649.
- 6 H. Werner, K. Leonhard, B. Juthani und G. Evrard, *Inorg. Chem.*, im Druck.

- 7 B. Juthani, Dissertation Univ. Würzburg, 1980; B. Juthani, K. Leonhard und H. Werner, in Vorbereitung.
- 8 Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 30.
- 9 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 10 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 11 B. Ulrich, Dissertation Univ. Würzburg, 1980; H. Werner und B. Ulrich, in Vorbereitung.
- 12 A. Spencer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 13 A. Haas und P. Schott, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3407; A. Haas, J. Helmbrecht und E. Wittke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 185.
- 14 M. Herberhold und M. Süß-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 194; M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 305.
- 15 H.G. Schuster-Woldan und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1657.
- 16 J. Fortune und A.R. Manning, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) C95.
- 17 H. Neukomm und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C26.
- 18 H. Werner und R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 301.
- 19 B. Heiser, Diplomarbeit, Univ. Würzburg, 1980.