

## METALLKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEN DIMETHYLPHOSPHIDO-LIGANDEN

### II \*. ÖFFNUNG DER HYDRIDBRÜCKE IM $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$ -KATION DURCH LEWIS-BASEN UND BILDUNG VON $\mu$ -FORMIMIDOYL-KOMPLEXEN ÜBER HYDRIDO(ISONITRIL)- UND $\mu$ -AMINOCARBIN-VERBINDUNGEN ALS ZWISCHENSTUFEN \*\*

H. WERNER\*, R. ZOLK und W. HOFMANN

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

(Eingegangen den 2. September 1985)

#### Summary

The complex  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]PF_6$  (IIa) reacts with  $PMe_3$ ,  $PMe_2H$  or  $P(OMe)_3$  in methanol by opening the hydride bridge and formation of  $[C_5H_5(L)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  ( $L = PMe_3$  (III);  $L = PMe_2H$  (IV);  $L = P(OMe)_3$  (V)). A solution of the dimethylphosphine complex IV in nitromethane gives a mixture of products from which the compounds *trans*- $\{[C_5H_5(PMe_2H)Co(\mu-PMe_2)_2]\}_2(PF_6)_2$  (VII) and  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_3]PF_6$  (VIII) have been isolated. The course of the reaction of IIa with isocyanides  $CNR$  ( $R = Me, Bu^t, Ph$ ) is strongly solvent-dependent. In nitromethane, products of composition *cis*- and/or *trans*- $\{[C_5H_5(CNR)Co(\mu-PMe_2)_2]\}_2(PF_6)_2$  (X, XII, XIV),  $\{[C_5H_5(CNBu^t)Co]_2(\mu-PMe_2)\}PF_6$  (XIII) and  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu,\eta^2-NO_2)]PF_6$  (XI) have been obtained. Compound XI is also formed by treating IIa with  $KNO_2$  and  $CF_3CO_2H$  in methanol. The reaction of IIa with  $CNMe$  in methanol gives in addition to small amounts of *cis/trans*-X an isomeric mixture of  $[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  (XV) and  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-CNHMe)]PF_6$  (XVI). By varying the temperature, the two isomers can be obtained pure. In the presence of methylamine, the  $\mu$ -aminocarbyne complex XVI rearranges quantitatively to produce the  $\mu$ -formimidoyl compound  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NMe)]PF_6$  (XX), the structure of which has been determined by X-ray analysis. This result proves for the first time that the formation of formimidoyl ligands by insertion of isocyanides in  $M-H$  or  $M-H-M$  bonds can occur with  $\mu$ -aminocarbyne complexes as intermediates. Using methanol as the solvent, the synthesis of  $[C_5H_5(CO)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]BF_4$  (IX),  $[C_5H_5(CNBu^t)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  (XVII) and  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NPh)]PF_6$  (XIX) has been achieved.

\* Für I. Mitteilung siehe Ref. 2.

\*\* Herrn Professor Dr. Rolf Appel zu seinem 65. Geburtstag am 25. Februar 1986 gewidmet.

## Zusammenfassung

Der Komplex  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]PF_6$  (IIa) reagiert mit  $PMe_3$ ,  $PMe_2H$  oder  $P(OMe)_3$  in Methanol unter Öffnung der Hydridbrücke und Bildung von  $[C_5H_5(L)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  ( $L = PMe_3$  (III);  $L = PMe_2H$  (IV);  $L = P(OMe)_3$  (V)). In Nitromethan-Lösung bildet sich aus dem Dimethylphosphin-Komplex IV ein Gemisch mehrerer Produkte, von denen die Verbindungen *trans*- $\{[C_5H_5(PMe_2H)Co(\mu-PMe_2)]_2\}(PF_6)_2$  (VII) und  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_3]PF_6$  (VIII) isoliert wurden. Der Verlauf der Reaktion von IIa mit Isonitrilen  $CNR$  ( $R = Me, Bu^t, Ph$ ) ist stark solvensabhängig. In Nitromethan wurden Komplexe der Zusammensetzung *cis*- und/oder *trans*- $\{[C_5H_5(CNR)Co(\mu-PMe_2)]_2\}(PF_6)_2$  (X, XII, XIV),  $\{[C_5H_5(CNBu^t)Co]_2(\mu-PMe_2)\}PF_6$  (XIII) und  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu,\eta^2-NO_2)]PF_6$  (XI) erhalten. Die Verbindung XI wird ebenfalls bei Einwirkung von  $KNO_2$  und  $CF_3CO_2H$  auf IIa in Methanol gebildet. Die Reaktion von IIa mit  $CNMe$  in Methanol liefert neben geringen Mengen von *cis/trans*-X ein Isomergemisch von  $[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  (XV) und  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-CNMe)]PF_6$  (XVI). Durch Änderung der Temperatur können die beiden Verbindungen isomerenrein erhalten werden. In Gegenwart von Methylamin lagert der  $\mu$ -Aminocarbin-Komplex XVI quantitativ zu der  $\mu$ -Formimidoyl-Verbindung  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NMe)]PF_6$  (XX), deren Struktur röntgenographisch bestimmt wurde, um. Dieses Ergebnis zeigt erstmals, dass die Bildung von Formimidoyl-Liganden durch Insertion von Isonitrilen in M-H- oder M-H-M-Bindungen über  $\mu$ -Aminocarbin-Komplexe als Zwischenstufen erfolgen kann. In Methanol als Lösungsmittel wurden die Verbindungen  $[C_5H_5(CO)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]BF_4$  (IX),  $[C_5H_5(CNBu^t)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  (XVII) und  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NPh)]PF_6$  (XIX) synthetisiert.

## Einführung

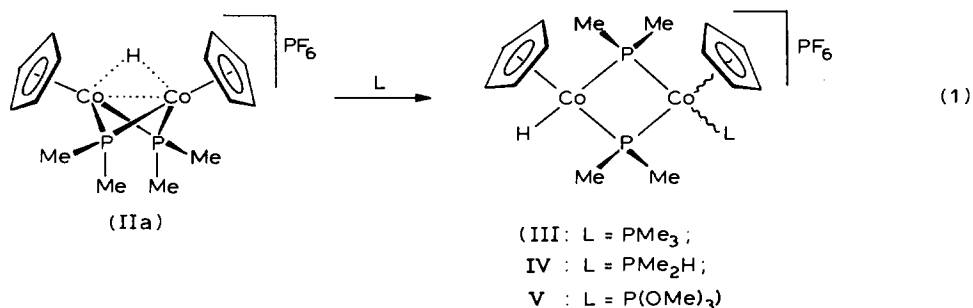
Der Zweikernkomplex  $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$  (I) ist ebenso wie die einkernige Verbindung  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  eine Metall-Base und reagiert mit Brönsted-Säuren unter elektrophiler Addition und Bildung des Hydridodicobalt-Kations  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$  [1-3]. Wie die Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden  $BPh_4$ -Salzes gezeigt hat [2], wird durch die Protonierung der Metall-Metall-Abstand nur sehr wenig verändert, so dass die Beschreibung der Bindungsverhältnisse der  $CoHCo$ -Brücke im Sinne einer geschlossenen 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung sinnvoll erscheint.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Reaktivität des  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$ -Kations gegenüber Lewis-Basen näher zu untersuchen, vor allem um herauszufinden, ob und, wenn ja, unter welchen Bedingungen eine Öffnung der Hydridobrücke möglich ist. Das spezielle Augenmerk galt dabei Lewis-Basen wie CO oder Isonitrilen, die eine Mehrfachbindung enthalten und, mit dem Hydridliganden unter intramolekularer Reduktion reagieren können. Das Reduktionsäquivalent würde dabei von dem Elektronenpaar der Metall-Metall-Bindung von I geliefert, welches das bei der Bildung von  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$  addierte Proton formal in ein Hydridion überführt.

Inwieweit diese Strategie erfolgreich war, wird nachfolgend berichtet. Über erste Ergebnisse dieser Studien liegen bereits zwei Kurzinformationen vor [1,4].

# 1. Reaktionen des $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$ -Kations mit Phosphenen und Trimethylphosphit

Das  $PF_6^-$ -Salz des kationischen Hydridodicobalt-Komplexes (IIa) reagiert mit  $PMe_3$ ,  $PMe_2H$  und  $P(OMe)_3$  in Methanol bei  $50^\circ C$  praktisch quantitativ zu den Verbindungen III–V (Gl. 1). Die Umwandlung des verbrückenden in einen terminalen Hydridliganden lässt sich an der Änderung der chemischen Verschiebung des Hydridsignals im  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $-21$  ppm (in IIa) nach  $-13$  bis  $-13.5$  ppm (in III–V, siehe Tab. 1) erkennen. Da das Cobalt in den Kationen von III–V die Oxidationszahl  $+3$  besitzt, ist anzunehmen, dass ein planarer  $Co_2P_2$ -Vierring vorliegt. Eine Entscheidung darüber, ob sich die beiden Cyclopentadienylliganden in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden, lässt sich jedoch an Hand der spektroskopischen Daten nicht treffen.



Die Reaktion des Komplexes IIa mit  $PMe_3$  bzw.  $P(OMe)_3$  ist lösungsmittelab-

TABELLE 1

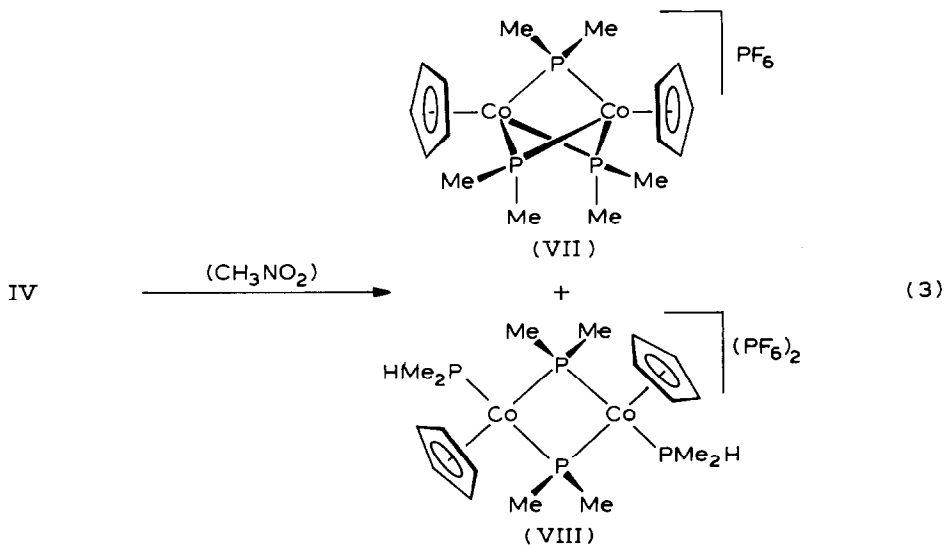
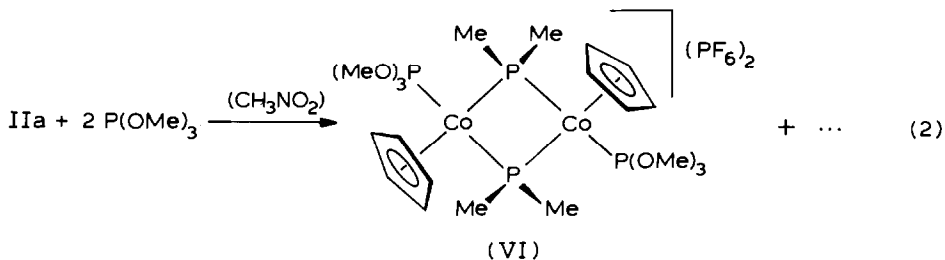
$^1H$ - UND  $^{31}P$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–IX ( $^1H$ :  $\delta$  in ppm, Standard TMS int.,  $J$  und  $N$  in Hz;  $^{31}P$ :  $\delta$  in ppm, Standard  $85\% H_3PO_4$  ext.,  $J$  in Hz) <sup>a</sup>

Komplex	$^1H$ -NMR				$^{31}P$ -NMR						
	$\delta(C_5H_5)$	$J(PH)$	$\delta(L)$	$J(PH)$	$\delta(PMe_2)$	$N$	$\delta(CoH)$	$J(PH)$	$\delta(PMe_2)$	$J(PP)$	$\delta(L)$
III	5.20(s,br) 4.88(t)	0.3	1.85(d)	10.1	2.19(vt) 1.57(vt)	12.0 14.5	-13.52(t)	64.0	-49.27(d)	41.7	9.30(t)
IV	5.00(s,br) 4.77(s,br)		1.90– 1.65(m) <sup>b</sup>		2.09(vt) 1.42(vt)	12.4 14.4	-13.40(t)	64.0			
V <sup>c</sup>	5.07(s,br) 5.02(s,br) 4.83(s,br) 4.77(s,br)		4.09(d) 3.92(d)	11.6 10.8	<sup>d</sup>		-12.70(t)	67.0			
VI	4.99(s,br)		3.92(d)	11.3	1.75(vt)	13.8			-75.08(t)	72.2	143.38(t)
VII	4.78(q)	0.4			1.97(vq)	12.4			-76.60(s)		
VIII	5.38(s,br)		1.92(dd) <sup>b</sup>	11.6 <sup>c</sup>	1.72(vt)	11.5			-71.21(t)	45.8	0.40(t)
IX	5.34(s,br) 4.94(s,br)				2.19(vt) 1.90(vt)	12.4 14.6	-13.45(t)	64.0	-22.87(s)		

<sup>a</sup>  $^1H$ : III in  $(CD_3)_2CO$ , IV–VI und IX in  $CD_3NO_2$ , VII und VIII in  $(CD_3)_2SO$ ;  $^{31}P$ : III und VI in  $CD_3NO_2/CH_2Cl_2$  1/1 bei  $-60^\circ C$ , VII in  $(CD_3)_2CO$  bei  $-60^\circ C$ , VIII in  $(CD_3)_2SO/(CD_3)_2CO$  1/1 bei  $0^\circ C$ , IX in  $(CD_3)_2CO/CD_3NO_2$  4/1 bei  $-60^\circ C$ . <sup>b</sup> Signal für *PH* nicht zu beobachten. <sup>c</sup> *cis/trans*-Isomerengemisch. <sup>d</sup> Überlagerung von 4 virtuellen Triplets bei  $\delta$  2.19–1.45. <sup>e</sup>  $J(HH)$  5.5 Hz.

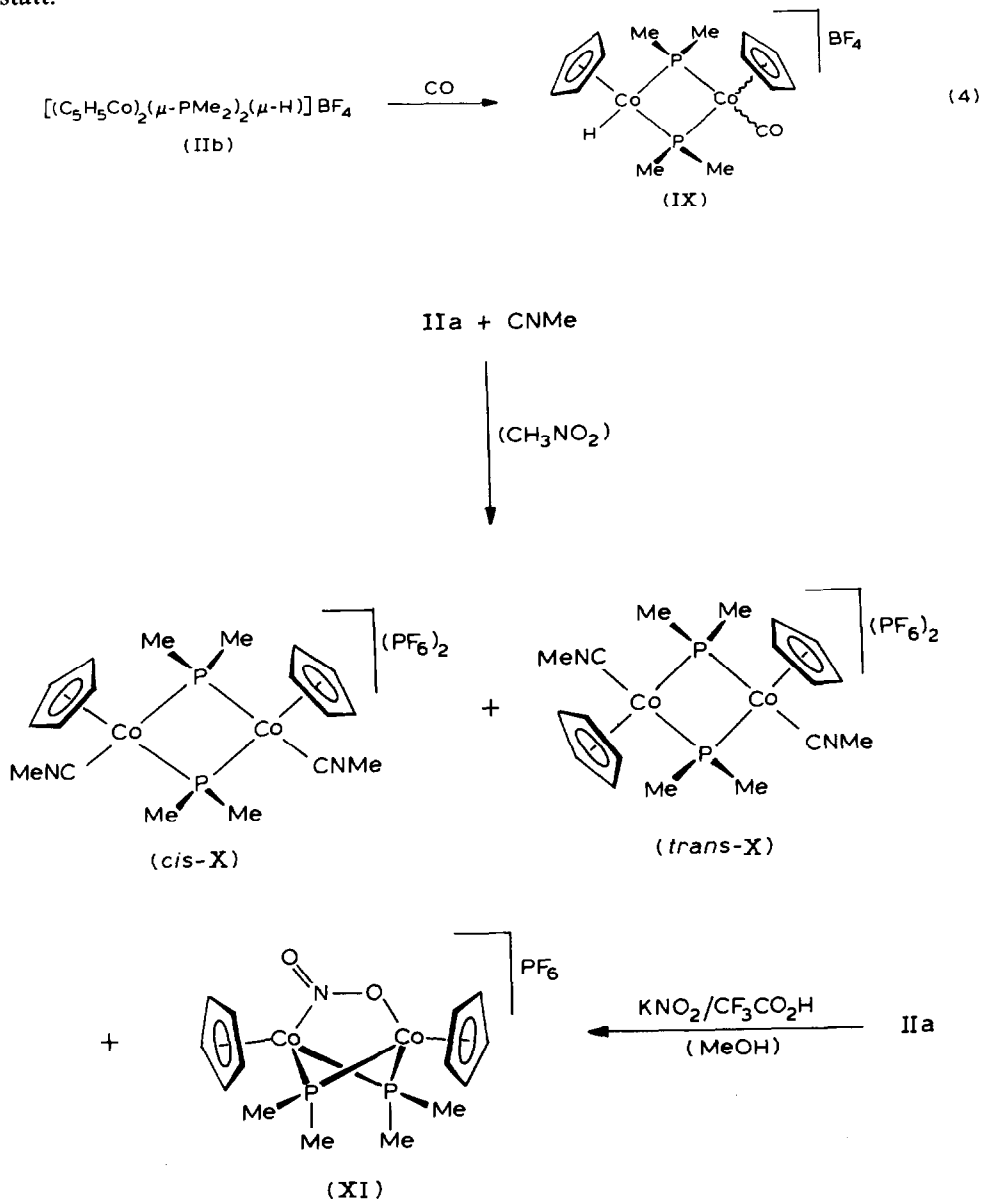
hängig. In Nitromethan, in dem IIa wesentlich besser als in Methanol löslich ist, entstehen bei Umsetzung mit Trimethylphosphit mehrere Produkte, von denen das  $\text{PF}_6$ -Salz des Dikations  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}^{2+}$  (VI) abgetrennt und analysenrein isoliert werden kann. Die Verbindung V lässt sich dagegen nicht nachweisen. Entsprechendes gilt auch für die Umsetzung von  $\text{PMe}_3$  mit IIa in Nitromethan. In diesem Fall bilden sich vorwiegend paramagnetische Zersetzungsprodukte, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

Der Dimethylphosphan(hydrido)dicobalt-Komplex IV ist ebenfalls in Nitromethan nicht stabil und reagiert zu einem Gemisch mehrerer Verbindungen. Von diesen lassen sich säulenchromatographisch der dreifach dimethylphosphido-verbrückte Zweikernkomplex VII und – allerdings in deutlich geringerer Ausbeute – die zu VI analoge Verbindung VIII abtrennen und in analysenreiner Form isolieren. Die Phosphit- bzw. Phosphan-Liganden in VI und VIII stehen in *trans*-Stellung zueinander, was durch das Auftreten nur eines virtuellen Triplets für die  $\text{CH}_3$ -Protonen der Phosphido-Brücken in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt wird (für weitere Angaben siehe Tab. 1). Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale der  $\text{PMe}_2$ -Phosphoratome erscheinen bei  $-75$  bzw.  $-71$  ppm für VI bzw. VIII, und zwar aufgrund der Kopplung mit den Phosphorkernen der  $\text{P}(\text{OMe})_3$ - bzw.  $\text{PMe}_2\text{H}$ -Liganden als Triplets. Für die Phosphoratome der 3 äquivalenten  $\text{PMe}_2$ -Gruppen in VII wird hingegen ein Singulett beobachtet.



## 2. Reaktionen mit CO und Isonitrilen

Die Verbindung IIb, die in Methanol besser als das  $\text{PF}_6^-$ -Salz IIa löslich ist, reagiert mit CO zu dem mit III-V vergleichbaren zweikernigen Carbonyl(hydrido)-Komplex IX. Dieser wird nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Umkristallisation aus Aceton/Ether in 67%iger Ausbeute isoliert. Längeres Rühren oder Erwärmen einer Aceton-Lösung von IX führt nicht zur Bildung eines entsprechenden Formyl-Komplexes; auch bei Bestrahlung findet keine intramolekulare Hydridübertragung statt.



SCHEMA 1

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-, <sup>31</sup>P-NMR- und IR-DATEN DER KOMPLEXE X–XIV (<sup>1</sup>H: δ in ppm, Standard TMS int., *J* und *N* in Hz; <sup>31</sup>P: δ in ppm, Standard 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.; IR: ν in cm<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>

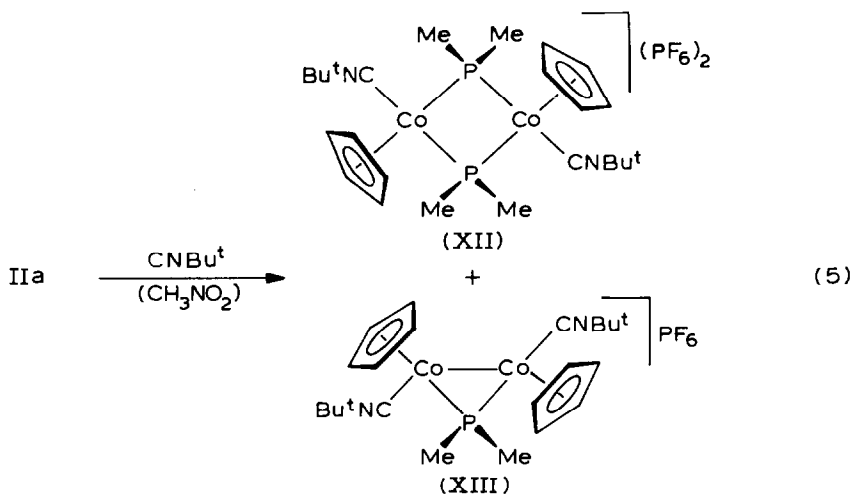
Komplex	<sup>1</sup> H-NMR					<sup>31</sup> P-NMR	IR
	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	<i>J</i> (PH)	δ(CNR)	δ(PMe <sub>2</sub> )	<i>N</i>	δ(PMe <sub>2</sub> )	ν(CN)
<i>cis</i> -X	5.43(t)	0.4	3.84(s)	2.25(vt)	13.2	-43.68(s)	2218
				1.92(vt)	16.2		
<i>trans</i> -X	5.38(t)	0.4	3.84(s)	2.06(vt)	14.2	-48.37(s)	2218
XI	5.38(t)	0.4		2.40(vt)	14.2	25.77(s)	
XII	5.42(t)	0.4	1.80(s)	2.12(vt)	14.2	-50.33(s)	2173
XIII	4.95(d)	0.5	1.51(s)	1.88(d) <sup>b</sup>		158.45(s)	2128
XIV	5.64(t)	0.4	7.29(m)	2.43(vt)	13.2	-44.04(s)	2168
				2.25(vt)	15.7		

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H: XI in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, sonst in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>; <sup>31</sup>P: XI in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO bei -20°C, sonst in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> bei -20°C; IR: in KBr. <sup>b</sup> *J*(PH) 12.4 Hz.

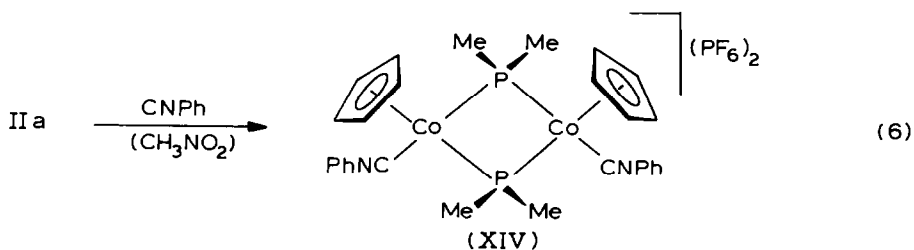
Die Reaktion von IIa mit Methylisonitril ist wiederum solvensabhängig. Bei Wahl eines Molverhältnisses IIa/CNMe von 1/1 erhält man in Nitromethan neben geringen Mengen an I als Hauptprodukt die *cis/trans*-konfigurierten Komplexe *cis*-X/*trans*-X und ausserdem eine weitere Verbindung XI, die einen verbrückenden NO<sub>2</sub>-Liganden besitzt (siehe Scheme 1). Die Isomeren *cis*-X und *trans*-X entstehen auch bei der Umsetzung von XI mit Methylisonitril, lassen sich jedoch weder chromatographisch trennen noch thermisch ineinander überführen. Bei Wahl sehr schonender Reaktionsbedingungen gelingt es allerdings, ausschliesslich das *trans*-Isomere *trans*-X zu erhalten und elementaranalytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Durch Vergleich mit den Spektren des Isomerengemisches ist dann auch eine Zuordnung der IR- und NMR-Daten von *cis*-X möglich (siehe Tab. 2).

Das zur Bildung von XI erforderliche NO<sub>2</sub> entstammt vermutlich einer Verunreinigung in dem verwendeten Nitromethan, das durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°C über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> absolutiert wurde. Kontrollversuche in hochreinem CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (Nitromethan puriss. p.a.) sowie in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (spectrograde) führten auch nach 24 h Rühren einer Lösung von IIa nicht zur Bildung von XI. Die Verbindung entsteht in 62% Ausbeute, wenn eine Suspension von IIa in Methanol mit äquimolaren Mengen KNO<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H umgesetzt wird. Für den in Schema 1 gezeigten Strukturvorschlag von XI spricht in erster Linie das Auftreten von 2 <sup>1</sup>H-NMR-Signalen für die Protonen der nicht-äquivalenten Cyclopentadienylringe sowie die Lage der NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen im IR-Spektrum, die eine unsymmetrisch verbrückende Anordnung des NO<sub>2</sub>-Liganden sehr wahrscheinlich macht [5,6].

Die Umsetzung von IIa mit 2 Äquivalenten *t*-Butylisonitril in Nitromethan liefert neben I zwei weitere Produkte, deren Zusammensetzung und Struktur elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert ist. Die feinkristalline, orangefarbene Verbindung XII kann säulenchromatographisch gut von dem in dunkelbraunen, glänzenden Nadeln kristallisierenden Komplex XIII abgetrennt werden. Die Frage, was aus der bei der Bildung von XIII abgespaltenen Dimethylphosphidogruppe wird, können wir nicht beantworten; der Nachweis einer phosphororganischen Verbindung mit der Baueinheit PMe<sub>2</sub> misslang.

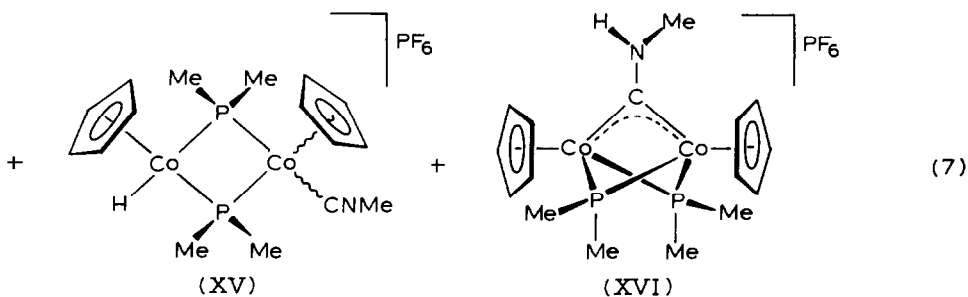
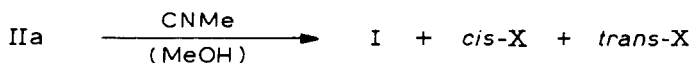


Im Gegensatz zu den Reaktionen von IIa mit Methyl- und t-Butylisocyanid wird bei der Umsetzung mit CNPh neben I nur ein weiteres Produkt gebildet. Es handelt sich dabei um den in Form gelber Kristalle isolierten Komplex XIV, dessen *cis*-Konfiguration aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (siehe Tab. 2) gesichert ist. Man findet, ebenso wie im Fall von *cis*-X, zwei virtuelle Triplets für die Methylprotonen der  $\text{PMe}_2$ -Gruppen, während in den Spektren der *trans*-konfigurierten Verbindungen *trans*-X und XII nur ein virtuelles Triplett für diese Protonen zu beobachten ist.



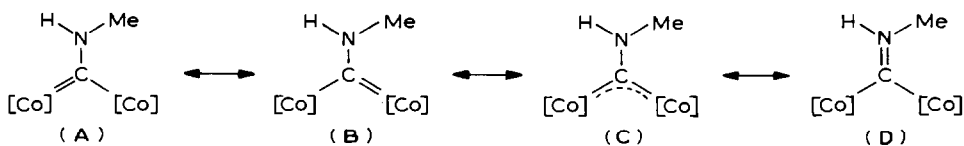
Charakteristische Unterschiede zeigen die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der aus IIa erhaltenen mono- und dikationischen Komplexe. Während das Signal für die verbrückenden Phosphoratome in *cis*- und *trans*-X, XII und XIV bei  $-44$  bis  $-50$  ppm auftritt, ist das Signal von XI um ca. 75 ppm und dasjenige von XIII sogar um über 200 ppm nach tieferem Feld verschoben. Diese Befunde stimmen – wie eine Reihe von Vergleichsdaten belegen [7–11] – mit dem Vorliegen eines phosphorhaltigen, fünfgliedrigen Heterocyclus (in XI) bzw. mit der Existenz einer Metall–Metall-Bindung (in XIII) überein.

In Methanol nehmen die Umsetzungen von IIa mit Isonitrilen einen anderen Verlauf. Mit CNMe entstehen bei Raumtemperatur neben I zwar auch, allerdings in geringer Ausbeute, die dikationischen Bis(isonitril)-Komplexe *cis*- und *trans*-X, als Hauptanteil wird jedoch ein Gemisch der Verbindungen XV und XVI (siehe Gl. 7) isoliert. Eine Abtrennung von I und der *cis*/*trans*-Isomeren X ist aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit möglich; eine Trennung von XV und XVI gelingt auf diesem Weg jedoch nicht.



Isomerenrein können die Komplexe XV und XVI durch Änderung der Reaktionsbedingungen erhalten werden. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60°C bildet sich neben geringen Mengen an I und *cis/trans*-X in guter Ausbeute die Verbindung XV, die – wie nachstehend noch erläutert wird – vermutlich eine *trans*-Konfiguration besitzt. Zugabe des Isonitrils zu der Methanol-Lösung von IIa bei –78°C und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur liefert neben wenig I und *trans*-X ausschliesslich den  $\mu$ -Aminocarbonyl-Komplex XVI. Wir nehmen an, dass bei höherer Temperatur die Bildung der thermodynamisch stabileren Verbindung XV erfolgt, bei tieferer Temperatur dagegen das kinetisch begünstigte *cis*-Isomere *cis*-[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CNMe)Co( $\mu$ -PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co(H)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]PF<sub>6</sub> entsteht, welches sehr rasch in den dreifach verbrückten Komplex XVI umlagert. Beispiele für Insertionen von Isonitrilen in MHM-Brückenbindungen verschiedener Fe<sub>3</sub>- und Os<sub>3</sub>-Cluster sind bekannt und kürzlich zusammenfassend diskutiert worden [12,13].

Die Zusammensetzung der Strukturisomeren XV und XVI ist durch Elementaranalysen gesichert. Sie bilden braune (XV) bzw. orangefarbene (XVI) Kristalle, die in Aceton und Nitromethan gut löslich sind, sich jedoch sowohl in Substanz als auch in Lösung langsam zersetzen. Eine gegenseitige Umwandlung ist nicht nachweisbar. Strukturbeweisend für XVI sind neben den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Aufspaltung des Signals der NCH<sub>3</sub>-Protonen in ein Dublett-von-Tripletts durch Kopplung mit dem benachbarten NH-Proton und den beiden äquivalenten Phosphorkernen) vor allem das Auftreten einer N–H- und einer N–C-Valenzschwingung im IR-Spektrum (bei 3327 bzw. 1511 cm<sup>-1</sup>), wobei die Frequenz der letzteren zwischen der einer C=N-Doppelbindung (in freien Iminen) und der einer C–N-Einfachbindung (in tertiären Aminen) liegt. Für die Bindungsbeschreibung der  $\mu$ -CNHMe-Gruppe dürfte damit neben den mesomeren Grenzformeln A–C auch der Grenzformel D ein erhebliches Gewicht zukommen, zumal die Beobachtung von zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signalen für die Cyclopentadienylprotonen (Tab. 3) auf eine eingeschränkte Rotation der NHMe-Einheit um die  $\mu$ -C–N-Bindung schliessen lässt (siehe hierzu auch [14]).

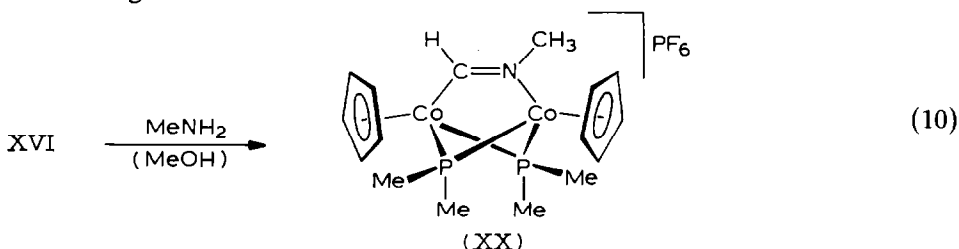






Gemisch von XVIII und XIX einige Stunden in Aceton erhitzt wird. Umlagerungsreaktionen dieser Art sind aus der Literatur bekannt; sie sind entweder thermisch oder durch Zusatz einer Base initiiert worden [12,13].

Der zu XVIII analoge *t*-Butylisonitril-Komplex XVII geht weder beim Erwärmen noch basenkatalysiert eine Umlagerung zu  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-HC=NBu^t)]PF_6$  ein. Ähnlich inert ist die Hydrido(methylisonitril)-Verbindung XV. Der dazu isomere, mit XIX vergleichbare *N*-Methylformimidoyl-Komplex XX bildet sich jedoch überraschenderweise bei 20-stündigem Erhitzen einer methanolischen Lösung von XVI in Gegenwart von Methylamin. Wir nehmen an, dass im einleitenden Schritt dieser Umlagerung das CNHMe-Proton durch das Amin abstrahiert wird, danach eine Protonierung des Kohlenstoffatoms der intermediär entstehenden  $\mu$ -CNMe-Verbindung durch das  $NH_3Me^+$ -Kation stattfindet und sich nach Öffnung einer Co-C-Bindung und Koordination des N-Atoms die HC=NMe-Brücke bildet. Unseres Wissens ist damit erstmals gezeigt, dass  $\mu$ -Aminocarbin-Komplexe Zwischenstufen bei der Umwandlung von Hydrido(isonitril)- in  $\mu$ -Formimidoyl-Verbindungen sein können.



Die spektroskopischen Daten von XIX und XX sind sehr ähnlich; sie sind in Tab. 3 zusammengestellt.

TABELLE 3

$^1H$ -NMR-,  $^{31}P$ -NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE XV-XX ( $^1H$ :  $\delta$  in ppm, Standard TMS int.,  $J$  und  $N$  in Hz;  $^{31}P$ :  $\delta$  in ppm, Standard 85%  $H_3PO_4$  ext.; IR:  $\nu$  in  $cm^{-1}$ )<sup>a</sup>

Kom-plex	$^1H$ -NMR							$^{31}P$ -NMR		IR
	$\delta(HC=N)$	$\delta(C_5H_5)$	$J(PH)$	$\delta(NR)$	$\delta(PMe_2)$	$N$	$\delta(CoH)$	$J(PH)$	$\delta(PMe_2)$	$\nu(CN)$
XV	5.23(t)	0.3	3.78(s)	2.14(vt)	11.5	-13.12(t)	64.0	-29.34(s)	2202	
	4.91(t)	0.3		1.76(vt)	14.8					
XVI	5.02(t)	0.4	3.61(dt) <sup>b</sup>	2.17(vt)	11.6			-69.37(s)	1511	
	4.88(t)	0.3		1.81(vt)	12.2					
XVII	5.21(t)	0.3	1.71(s)	2.17(vt)	12.2	-13.77(t)	63.0	-29.38(s)	2173	
	4.90(t)	0.3		1.79(vt)	14.6					
XVIII	5.38(t)	0.3	7.48(m)	<sup>d</sup>		-13.57(t)	64.0	-27.58(s)	2148	
	4.92(t)	0.5								
XIX	11.09(s,br)	5.24(t)	0.2	7.29(m)	2.22(vt)	12.7		10.28(s)	1489	
	4.90(t)	0.3		1.99(vt)	14.7				1468	
XX	10.94(s,br)	5.15(t)	0.3	3.67(d) <sup>e</sup>	2.19(vt)	12.7		7.38(s)	1519	
	5.12(s,br)			1.73(vt)	14.8					

<sup>a</sup>  $^1H$ : in  $(CD_3)_2CO$ ;  $^{31}P$ : XV, XVII und XVIII in  $(CD_3)_2CO$  bei  $-20^\circ C$ , XVI und XX in  $(CD_3)_2CO$  bei  $-60^\circ C$ , XIX in  $CD_3NO_2/CH_2Cl_2$  1/1 bei  $-60^\circ C$ ; IR: in KBr. <sup>b</sup>  $J(HH)$  3.6 Hz,  $J(PH)$  2.5 Hz. <sup>c</sup>  $\nu(NH)$   $3327\text{ cm}^{-1}$ . <sup>d</sup> Genaue Angabe nicht möglich, da Überlagerung mit  $PMe_2$ -Signalen von XIX. <sup>e</sup>  $J(HH)$  1.2 Hz.

#### 4. Molekülstruktur der $\mu$ -*N*-Methylformimidoyl-Verbindung XX

Die Röntgenstrukturanalyse von XX bestätigt die aus den spektroskopischen Daten gefolgerte  $\mu, \eta^2$ -Koordination der HCNMe-Gruppierung (siehe Fig. 1 und Tab. 4). Die Abstände C(1)–N und C(2)–N (126(2) bzw. 144(2) pm) stimmen gut mit den Werten vergleichbarer Komplexe überein [16,19–21]. Sie sind nur geringfügig kürzer als die C=N-Doppelbindung in protoniertem Methylenimin (129 pm) bzw. als die C–N-Einfachbindung in Methylamin (147 pm) [22]. Die Winkel an C(1) und N liegen in dem für  $sp^2$ -hybridisierte Atome charakteristischen Bereich.

Eine Metall–Metall-Wechselwirkung dürfte aufgrund des Co...Co-Abstandes von 319.1(3) pm, der um 70 pm länger ist als in  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]BPh_4$  (IIc) [2], ausgeschlossen sein. Die Cyclopentadienylringe sind planar und die Normalen ihrer Ebenen schliessen einen Winkel von  $158.6^\circ$  ein; sie sind dabei im Gegensatz zu IIc in Richtung der Phosphidobrücken abgewinkelt. Figur 2 verdeutlicht die grosse Variabilität der Bindungswinkel zwischen den Liganden an beiden Cobaltatomen. Besonders augenfällig ist die Zunahme der Winkelaufweitung zwischen den Normalen der  $C_5H_5$ -Ringe, die von  $120^\circ$  in I um  $34^\circ$  nach  $154^\circ$  in IIc und um weitere  $47^\circ$  nach  $159^\circ$  (bzw.  $201^\circ$ ) in XX zunimmt.

Die Schwerpunkte beider  $C_5H_5$ -Ringe sowie die Atome Co(1), C(1), N und Co(2) sind annähernd koplanar und definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene, zu der C(2) einen Abstand von 9(2) pm besitzt. Der Interplanarwinkel der Ebenen Co(1)–P(1)–Co(2) und Co(1)–P(2)–Co(2) (siehe Fig. 3) ist mit  $135^\circ$  deutlich grösser als in IIc ( $116.0^\circ$ ), wobei der P...P-Abstand nicht zuletzt wegen der durch die Zunahme des Co–Co-Abstandes bedingten Winkelaufweitung Co–P–Co von  $72.2^\circ$  (Mittel) in IIc auf  $94.3^\circ$  (Mittel) mit 273.3(6) pm um ca. 20 pm kleiner als in IIc ist.

Der unterschiedliche *trans*-Einfluss des Formimidoyl-Liganden und der  $PMe_2$ -Gruppen äussert sich in den ungleichen Abständen von Cobalt zu den Kohlenstoff-

(Fortsetzung s. S. 78)

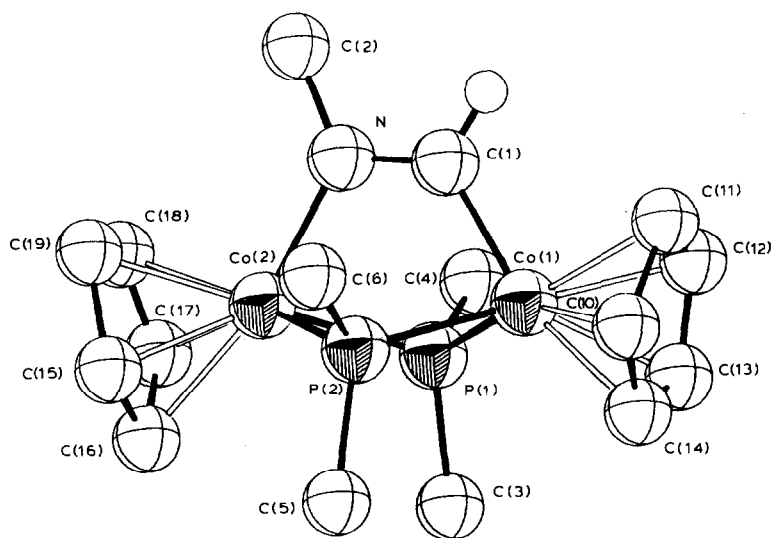


Fig. 1. Struktur des Kations von XX im Kristall.

TABELLE 4  
 INTERATOMARE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IM KATION VON XX (M(1) und M(2) repräsentieren die Schwerpunkte der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe)

Co(1) ... Co(2)	319.1(3)	Co(2)-C(15)	203(2)	P(1)-Co(1)-P(2)	78.1(2)	Co(2)-N-C(1)	116.2(11)
Co(1)-P(1)	216.8(4)	Co(2)-C(16)	208(2)	P(1)-Co(1)-M(1)	133.3	Co(2)-N-C(2)	126.0(10)
Co(1)-P(2)	217.2(5)	Co(2)-C(17)	205(2)	P(1)-Co(1)-C(1)	80.9(5)	C(1)-N-C(2)	117.6(14)
Co(1)-C(1)	191.0(14)	Co(2)-C(18)	208(2)	P(2)-Co(1)-M(1)	134.3	Co(1)-P(1)-Co(2)	94.1(2)
Co(1)-M(1)	168	Co(2)-C(19)	212(2)	P(2)-Co(1)-C(1)	81.8(5)	Co(1)-P(1)-C(3)	116.4(2)
Co(1)-C(10)	208(2)	C(1)-N	126(2)	M(1)-Co(1)-C(1)	128.1	Co(1)-P(1)-C(4)	115.3(6)
Co(1)-C(11)	209(2)	C(2)-N	144(2)	P(1)-Co(2)-P(2)	77.6(2)	Co(2)-P(1)-C(3)	116.8(7)
Co(1)-C(12)	205(2)	P(1) ... P(2)	273.3(6)	P(1)-Co(2)-M(2)	134.5	Co(2)-P(1)-C(4)	113.4(6)
Co(1)-C(13)	203(2)	P(1)-C(3)	183(2)	P(1)-Co(2)-N	82.0(4)	Co(1)-P(2)-Co(2)	94.5(2)
Co(1)-C(14)	200(2)	P(1)-C(4)	178(2)	P(2)-Co(2)-M(2)	130.1	Co(1)-P(2)-C(5)	116.7(6)
Co(2)-P(1)	219.1(5)	P(2)-C(5)	188(2)	P(2)-Co(2)-N	82.8(4)	Co(1)-P(2)-C(6)	115.7(6)
Co(2)-P(2)	217.3(5)	P(2)-C(6)	177(2)	M(2)-Co(2)-N	130.0	Co(2)-P(2)-C(5)	115.5(6)
Co(2)-N	195.8(12)	C-C <sub>CP(1)</sub>	138.2 <sup>a</sup>	Co(1)-C(1)-N	123.8(13)	Co(2)-P(2)-C(6)	116.6(6)
Co(2)-M(2)	170	C-C <sub>CP(2)</sub>	139.4 <sup>a</sup>				
(P(1)-Co(1)-P(2))/(P(1)-Co(2)-P(2))			140.9				
(Co(1)-P(1)-Co(2))/(Co(1)-P(2)-Co(2))			135.0				
(Co(1)-P(1)-Co(2))/(Co(1)-C(1)-N-Co(2))			111.7				
(Co(1)-P(2)-Co(2))/(Co(1)-C(1)-N-Co(2))			113.4				

<sup>a</sup> Mittlerer C-C-Abstand in den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen an Co(1) und Co(2).

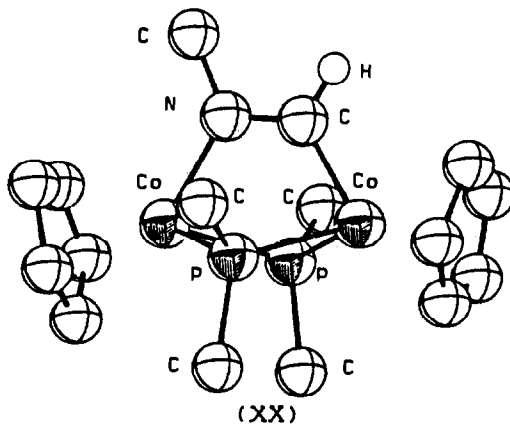
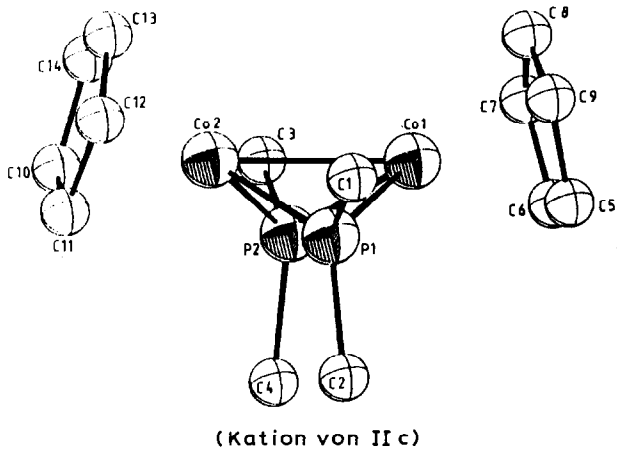
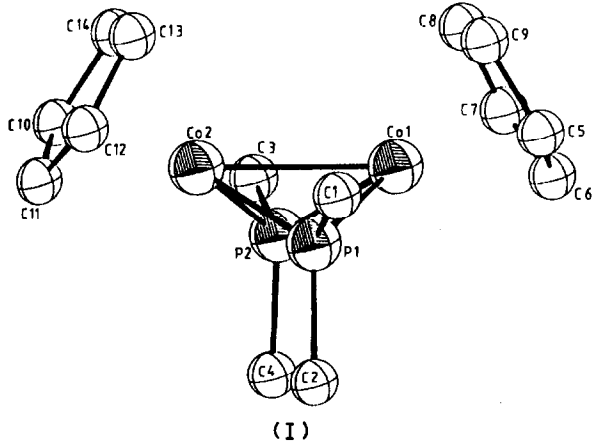


Fig. 2. Vergleich der Molekülstrukturen von I, des Kations von IIc, und von XX.

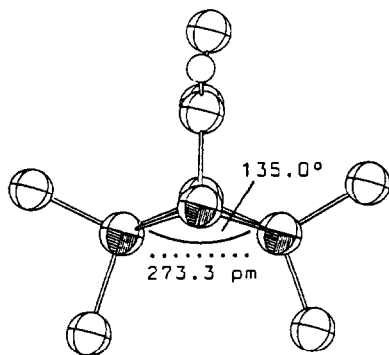


Fig. 3. Ansicht des Kations von XX entlang der Co-Co-Achse. (Die  $C_5H_5$ -Ringe wurden nicht gezeichnet).

atomen des  $C_5H_5$ -Ringes (200 bis 212 pm). Der kürzeste Co-C( $C_5H_5$ )-Abstand wird in *trans*-Stellung zum C-Atom der C(H)NMe-Brücke gefunden.

## 5. Fazit

Die einleitend gestellte Frage, ob die Hydridbrücke in dem Kation  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$  durch Lewis-Basen geöffnet werden kann, ist eindeutig mit ja zu beantworten. Bei diesem Vorgang entstehen primär Verbindungen der Zusammensetzung  $[C_5H_5(L)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]X$  ( $L = PMe_3, PMe_2H, P(OMe)_3, CO, CNR$ ), die in Lösung zum Teil sehr labil sind und zu verschiedenartigen Folgeprodukten reagieren. Von diesen verdienen die *N*-Phenyl- und *N*-Methylformimidoyl-Verbindungen XIX und XX besonders erwähnt zu werden, da ihre Bildung aus den Vorstufen  $[C_5H_5(CNR)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$  beweist, dass zumindest für  $R = Me$  und  $Ph$  eine intramolekulare Reduktion der  $C\equiv NR$ -Bindung möglich ist. Die Reaktionsfolge  $IIa \rightarrow XVI \rightarrow XX$  zeigt darüberhinaus, dass  $\mu$ -Formimidoyl-Verbindungen über  $\mu$ -Aminocarbin-Komplexe als Zwischenstufen entstehen können, wofür eine Bestätigung bisher noch ausstand.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen IIa und IIb erfolgte nach Literaturangabe [2]. Bestimmung der Zersetzungspunkte durch DTA.

### Darstellung von $[C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]PF_6$ (III)

Eine Suspension von 516 mg (1.0 mMol) IIa in 10 ml Methanol wird mit einem Überschuss (ca. 1 ml)  $PMe_3$  versetzt und 20 h bei  $50^\circ C$  gerührt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 3 ml Aceton gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 10 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein rotbrauner Feststoff, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 498 mg (84%). Äquivalentleitfähigkeit (in

$\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  78  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 34.53; H, 5.14; Co, 20.53.  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_4$  ber.: C, 34.48; H, 5.45; Co, 19.90%).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_2\text{H})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (IV)*

Eine Suspension von 516 mg (1.0 mMol) IIa in 10 ml Methanol wird mit 0.1 ml (ca. 1.0 mMol)  $\text{PMe}_2\text{H}$  versetzt und 2 h bei 50°C gerührt. Die entstandene Lösung wird auf ca. 2 ml eingeeengt und mit 10 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein rotbrauner Feststoff, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 470 mg (81%). Zers.Pkt. 150°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  88  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 33.30; H, 5.19; Co, 20.03.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_4$  ber.: C, 33.24; H, 5.23; Co, 20.39%).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (V)*

Analog wie für III beschrieben, ausgehend von 1.0 mMol IIa und ca. 10 mMol  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . Rotbrauner, mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute: 512 mg (80%). Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  83  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 31.42; H, 4.82; Co, 17.98.  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4$  ber.: C, 31.90; H, 5.04; Co, 18.41%).

*Darstellung von  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$  (VI)*

Eine Lösung von 205 mg (0.4 mMol) IIa in 10 ml Nitromethan wird mit 130  $\mu\text{l}$  (1.1 mMol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  versetzt und 30 min bei 60°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 5 ml Aceton gelöst und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Aceton wandert eine braune Zone, die verworfen wird. Mit Nitromethan wird eine gelborangefarbene Fraktion eluiert, die vom Solvens befreit und noch zweimal in der beschriebenen Weise chromatographiert wird. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man gelbe, nur in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und DMSO gut lösliche Kristalle. Ausbeute: 83 mg (23%). Zers.Pkt. 251°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  151  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 25.97; H, 4.27; Co, 12.77.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{O}_6\text{P}_6$  ber.: C, 26.45; H, 4.44; Co, 12.98%).

*Darstellung von  $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_3\}\text{PF}_6$  (VII) und  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_2\text{H})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$  (VIII)*

Eine Lösung von 300 mg (0.5 mMol) IV in 15 ml  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, danach auf ca. 1 ml im Vakuum eingeeengt und mit 10 ml Ether versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert, in 5 ml Aceton gelöst und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert wird. Mit Aceton wird eine orangebraune Zone eluiert, die vom Solvens befreit und noch zweimal über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Aceton chromatographiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) erhält man orangebraune Kristalle von VII. Ausbeute: 152 mg (51%). Zers.Pkt. 260°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  79  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 33.47; H, 4.65; Co, 20.10.  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_4$  ber.: C, 33.36; H, 4.90; Co, 20.46%).

Nach dem Eluieren der orangebraunen wird eine orangegelbe Fraktion mit Nitromethan eluiert und nach Abziehen des Solvens der Rückstand aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Ether umkristallisiert. Man erhält orangegelbe, nur in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und DMSO gut lösliche Kristalle von VIII. Ausbeute: 86 mg (21%). Zers.Pkt. 305°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  150  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 27.81; H, 4.40; Co, 14.92.  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{P}_6$  ber.: C, 27.57; H, 4.63; Co, 15.03%).

*Darstellung von  $[C_5H_5(CO)Co(\mu-PMe_2)_2Co(H)C_5H_5]BF_4$  (IX)*

Eine Lösung von 477 mg (1.0 mMol) IIb in 10 ml Methanol wird unter CO-Atmosphäre 3 h bei 40°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Zur vollständigen Abtrennung von IIb wird der braune Feststoff in 5 ml Aceton gelöst und über  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Aceton chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und das Produkt noch einmal aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 339 mg (67%). Zers.Pkt. 142°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  70  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(CO)$  2010  $cm^{-1}$ . (Gef.: C, 36.82; H, 4.87; Co, 23.96.  $C_{15}H_{23}BCo_2F_4OP_2$  ber.: C, 37.07; H, 4.77; Co, 24.25%).

*Darstellung von cis/trans- $\{[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-PMe_2)]_2\}(PF_6)_2$  (cis/trans X)*

Eine Lösung von 210 mg (0.4 mMol) IIa in 10 ml Nitromethan wird mit 46  $\mu$ l (0.8 mMol) Methylisonitril versetzt und 1.5 h bei 60°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus  $CH_3NO_2$ /Ether umkristallisiert. Die nach dem Abtrennen der Kristalle verbleibende Lösung wird vom Solvens befreit und der Rückstand in wenig Pentan gelöst. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ C$  erhält man dunkelbraune Kristalle von  $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$  (I) [2]. Ausbeute: 11 mg (7%).

Der zuvor umkristallisierte Feststoff wird in 5 ml Nitromethan gelöst und über  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Aceton wird eine braune Zone eluiert, die verworfen wird. Nachfolgendes Eluieren mit Nitromethan ergibt eine gelbe Zone, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle eines Isomerengemisches von cis- und trans-X im Verhältnis von ca. 2/1. Ausbeute: 103 mg (34%). Eine chromatographische Auftrennung der Isomeren gelang nicht.

*Darstellung von trans- $\{[C_5H_5(CNMe)Co(\mu-PMe_2)]_2\}(PF_6)_2$  (trans-X)*

Eine Lösung von 260 mg (0.5 mMol) IIa in 10 ml Nitromethan wird auf 0°C gekühlt und mit 60  $\mu$ l (1.0 mMol) Methylisonitril versetzt. Man rührt 1 h bei 0°C, erwärmt dann langsam auf Raumtemperatur und rührt weitere 3 h. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie für das cis/trans-Isomerengemisch beschrieben. Man erhält neben 13 mg (7%) I gelbe Kristalle von trans-X. Ausbeute: 160 mg (43%). Zers.Pkt. 283°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  186  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 29.16; H, 3.80; Co, 16.05; N, 3.66.  $C_{18}H_{28}Co_2F_{12}N_2P_4$  ber.: C, 29.13; H, 3.80; Co, 15.88; N, 3.77%).

*Darstellung von  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu,\eta^2-NO_2)](PF_6)$  (XI)*

(a) Eine Lösung von 258 mg (0.5 mMol) IIa in 30 ml handelsüblichem (nicht p.a.) Nitromethan wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Die Isolierung von I aus der nach dem Abtrennen der Kristalle verbleibenden Lösung erfolgt wie oben bei der Darstellung von cis/trans-X beschrieben. Ausbeute: 25 mg (13%). Der aus Aceton/Ether/Pentan umkristallisierte Feststoff wird in 5 ml Aceton gelöst und über  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Aceton chromatographiert. Das Eluat wird vom Solvens befreit, der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert und mit Pentan gewaschen. Man erhält rotbraune, nadelförmige Kristalle von XI. Ausbeute: 183 mg (65%). Zers. Pkt. 215°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$  77  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . IR (KBr):



$\nu(\text{NO}_2)$  1459, 1052  $\text{cm}^{-1}$ . FD-Massenspektrum:  $m/e$  416 (Masse des Kations von XI ber.: 416.15). (Gef.: C, 30.34; H, 3.85; Co, 21.30; N, 2.18.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 29.97; H, 3.95; Co, 21.01; N, 2.50%).

(b) Eine Suspension von 129 mg (0.25 mMol) IIa in 5 ml Methanol wird mit 43 mg (0.50 mMol)  $\text{KNO}_2$  und 19 ml (0.25 mMol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur und entfernt anschliessend das Solvens im Vakuum. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeuten: 21 mg (23%) I und 88 mg (62%) XI.

*Darstellung von  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNBu}')\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$  (XII) und  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNBu}')\text{Co}]_2(\mu\text{-PMe}_2)\}\text{PF}_6$  (XIII)*

Eine Lösung von 1.3 g (2.5 mMol) IIa in 25 ml Nitromethan wird mit 0.46 ml (5.0 mMol)  $\text{CNBu}'$  versetzt und 3.5 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Ether umkristallisiert. Aus der nach dem Abtrennen der Kristalle verbleibenden Lösung wird wie oben bei der Darstellung von *cis/trans-X* beschrieben der Komplex I isoliert. Ausbeute: 39 mg (4%).

Der aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Ether umkristallisierte Feststoff wird in 10 ml Aceton gelöst und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Aceton wird eine dunkelgrüne Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens von dem Eluat wird der Rückstand noch zweimal über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Aceton chromatographiert und schliesslich aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune, glänzende Nadeln von XIII. Ausbeute: 91 mg (6%); Zers.Pkt. 198°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  80  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 42.42; H, 5.95; Co, 19.10; N, 3.80.  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_2$  ber.: C, 42.60; H, 5.52; Co, 19.00; N, 4.52%).

Mit Nitromethan wird eine orangegelbe Fraktion eluiert, die, wie für *cis/trans-X* beschrieben, aufgearbeitet wird. Man erhält orangefarbene Kristalle von XII. Ausbeute: 650 mg (31%). Zers.Pkt. 196°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  166  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 34.99; H, 4.84; Co, 14.02; N, 3.02.  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4$  ber.: C, 34.88; H, 4.88; Co, 14.26; N, 3.39%).

*Darstellung von  $\{[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNPh})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2\}(\text{PF}_6)_2$  (XIV)*

Eine Lösung von 310 mg (0.6 mMol) IIa in 15 ml Nitromethan wird mit 150  $\mu\text{l}$  (1.4 mMol)  $\text{CNPh}$  versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für *cis/trans-X* beschrieben. Man erhält neben I (Ausbeute: 15 mg; 7%) gelbe Kristalle von XIV. Ausbeute: 187 mg (36%). Zers.Pkt. 308°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  147  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 39.05; H, 3.46; Co, 13.65; N, 3.24.  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4$  ber.: C, 38.82; H, 3.72; Co, 13.60; N, 3.23%).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNMe})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (XV)*

Eine Suspension von 516 mg (1.0 mMol) IIa in 20 ml Methanol wird mit 70  $\mu\text{l}$  (1.2 mMol)  $\text{CNMe}$  versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Die nach dem Abtrennen der Kristalle verbleibende Lösung wird vom Solvens befreit und der Rückstand in Pentan gelöst. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man dunkelbraune Kristalle von I. Ausbeute: 15 mg (4%).

Der aus Aceton/Ether/Pentan umkristallisierte Feststoff wird in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chro-

matographiert. Mit Aceton lässt sich eine braune Fraktion eluieren, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) erhält man braune Kristalle von XV. Ausbeute: 285 mg (51%). Anschliessend wird mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  eine gelbe Zone eluiert, die wie für *cis/trans*-X beschrieben aufgearbeitet wird. Man erhält ein Gemisch von *cis/trans*-X. Ausbeute: 52 mg (7%).

XV: Zers.Pkt. 260°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  86  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 34.46; H, 4.40; Co, 20.72; N, 2.43.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{F}_6\text{NP}_3$  ber.: C, 34.49; H, 4.70; Co, 21.15; N, 2.51%).

*Darstellung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-CNHMe})]\text{PF}_6$  (XVI)*

Eine Suspension von 205 mg (0.40 mMol) IIa in 10 ml Methanol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 25  $\mu\text{l}$  (0.45 mMol) CNMe versetzt und unter Rühren während 4 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 h Rühren wird die Reaktionsmischung wie für XV beschrieben aufgearbeitet. Man erhält neben I (Ausbeute: 11 mg; 6%) und *trans*-X (Ausbeute: 17 mg; 6%) orangefarbene Kristalle von XVI. Ausbeute: 165 mg (75%). Zers.Pkt. 285°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  94  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 34.46; H, 4.98; Co, 20.80; N, 2.10.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{F}_6\text{NP}_3$  ber.: C, 34.49; H, 4.70; Co, 21.15; N, 2.51%).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNBu}^i)\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (XVII)*

Eine Suspension von 205 mg (0.40 mMol) IIa in 10 ml Methanol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 42  $\mu\text{l}$  (0.45 mMol) CNBu<sup>i</sup> versetzt und unter Rühren während 4 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für XV beschrieben. Man erhält neben I (Ausbeute: 12 mg, 8%) und XII (Ausbeute: 20 mg; 6%) orangebraune Kristalle von XVII. Ausbeute 177 mg (74%). Zers.Pkt. 205°C. Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  85  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 37.69; H, 5.06; Co, 19.12; H, 1.87.  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{F}_6\text{NP}_3$  ber.: C, 38.08; H, 5.38; Co, 19.67; N, 2.34%).

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNPh})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6$  (XVIII) und  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu,\eta^2\text{-HC=NPh})]\text{PF}_6$  (XIX)*

(a) Eine Suspension von 258 mg (0.5 mMol) IIa in 15 ml Methanol wird mit 75  $\mu\text{l}$  (0.7 mMol) CNPh versetzt und 1.5 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Aus der nach dem Abtrennen der Kristalle verbleibenden Lösung wird wie für XV beschrieben die Verbindung I isoliert (Ausbeute: 11 mg; 6%). Der aus Aceton/Ether/Pentan umkristallisierte Feststoff wird in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Man eluiert mit Aceton eine braune Fraktion, die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Komplexe XVIII und XIX im Verhältnis von ca. 1/1 enthält. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand noch zweimal über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Aceton chromatographiert. Das Eluat, das nun ausschliesslich XIX enthält, wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert und die erhaltenen dunkelroten Kristalle nacheinander mit Ether und Pentan gewaschen. Ausbeute: 247 mg (79%).

Mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  lässt sich eine gelbe Fraktion eluieren, die nach Entfernen des Solvens und Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Ether gelbe Kristalle von XIV liefert. Ausbeute: 23 mg (5%).

TABELLE 5

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON XX (mit Standardabweichungen in Klammern)

Atom	G	x	y	z	B
Co(1)	1.00(0)	0.06155(14)	0.12909(10)	0.62130(21)	
Co(2)	1.00(0)	-0.09447(14)	0.10014(11)	0.87620(23)	
P(1)	1.00(0)	0.06186(31)	0.12490(25)	0.86010(44)	
P(2)	1.00(0)	-0.08630(32)	0.16384(21)	0.67370(47)	
P(3)	1.00(0)	0.02534(0)	-0.12011(0)	0.26744(0)	
F(1)	0.50(0)	0.07980(0)	-0.21706(0)	0.25307(0)	
F(1)*	0.50(0)	0.11764(0)	-0.09177(0)	0.35269(0)	
F(2)	0.50(0)	-0.00457(0)	-0.02571(0)	0.29368(0)	
F(2)*	0.50(0)	-0.06811(0)	-0.14198(0)	0.19583(0)	
F(3)	0.50(0)	-0.00545(0)	-0.10616(0)	0.10468(0)	
F(3)*	0.50(0)	0.08025(0)	-0.19195(0)	0.22226(0)	
F(4)	0.50(0)	0.12746(0)	-0.06816(0)	0.25049(0)	
F(4)*	0.50(0)	-0.3343(0)	-0.04967(0)	0.30810(0)	
F(5)	0.50(0)	0.04945(0)	-0.13940(0)	0.42613(0)	
F(5)*	0.50(0)	0.04738(0)	-0.10154(0)	0.10351(0)	
F(6)	0.50(0)	-0.07215(0)	-0.16857(0)	0.27829(0)	
F(6)*	0.50(0)	-0.00124(0)	-0.13457(0)	0.43012(0)	
N	1.00(0)	-0.05744(101)	0.01883(61)	0.74557(125)	
C(1)	1.00(0)	-0.00503(133)	0.03364(74)	0.64794(206)	
C(2)	1.00(0)	-0.08855(158)	-0.05651(85)	0.75907(186)	
C(3)	1.00(0)	0.10482(156)	0.20775(113)	0.95544(197)	
C(4)	1.00(0)	0.13760(130)	0.05554(103)	0.93889(215)	
C(5)	1.00(0)	-0.10737(149)	0.26563(72)	0.69416(175)	
C(6)	1.00(0)	-0.17576(148)	0.14447(86)	0.53767(209)	
C(10)	1.00(0)	0.07999(170)	0.17857(132)	0.41676(216)	
C(11)	1.00(0)	0.12675(204)	0.10284(120)	0.41931(245)	
C(12)	1.00(0)	0.19495(203)	0.10600(151)	0.53048(264)	
C(13)	1.00(0)	0.19556(159)	0.17425(151)	0.59011(254)	
C(14)	1.00(0)	0.12678(198)	0.21478(101)	0.52269(251)	
C(15)	1.00(0)	-0.22343(144)	0.14248(112)	0.94580(202)	
C(16)	1.00(0)	-0.15498(163)	0.16840(109)	1.03697(236)	
C(17)	1.00(0)	-0.11313(143)	0.09671(133)	1.10036(201)	
C(18)	1.00(0)	-0.16439(165)	0.04271(94)	1.04413(233)	
C(19)	1.00(0)	-0.23394(135)	0.06381(104)	0.94572(222)	
H(1)	1.00(0)	0.02337(0)	-0.00463(0)	0.58007(0)	5.00(0)
H(2A)	1.00(0)	-0.16569(0)	-0.06919(0)	0.74031(0)	7.00(0)
H(2B)	1.00(0)	-0.14365(0)	-0.07700(0)	0.69345(0)	7.00(0)
H(2C)	1.00(0)	-0.09561(0)	-0.08398(0)	0.84736(0)	7.00(0)
H(3A)	1.00(0)	0.19899(0)	0.19180(0)	0.93292(0)	7.00(0)
H(3B)	1.00(0)	0.15773(0)	0.22895(0)	0.89079(0)	7.00(0)
H(3C)	1.00(0)	0.14508(0)	0.18937(0)	1.04084(0)	7.00(0)
H(4A)	1.00(0)	0.10962(0)	-0.00336(0)	0.85986(0)	7.00(0)
H(4B)	1.00(0)	0.12704(0)	0.04315(0)	1.03733(0)	7.00(0)
H(4C)	1.00(0)	0.20607(0)	0.06009(0)	0.91993(0)	7.00(0)
H(5A)	1.00(0)	-0.17494(0)	0.28519(0)	0.76513(0)	7.00(0)
H(5B)	1.00(0)	-0.11790(0)	0.28683(0)	0.59939(0)	7.00(0)
H(5C)	1.00(0)	-0.05239(0)	0.28767(0)	0.73854(0)	7.00(0)
H(6A)	1.00(0)	-0.24971(0)	0.13983(0)	0.59588(0)	7.00(0)
H(6B)	1.00(0)	-0.16146(0)	0.09491(0)	0.49554(0)	7.00(0)
H(6C)	1.00(0)	-0.17599(0)	0.17810(0)	0.46313(0)	7.00(0)
H(10)	1.00(0)	0.02724(0)	0.20019(0)	0.35852(0)	7.00(0)
H(11)	1.00(0)	0.10292(0)	0.06067(0)	0.35418(0)	7.00(0)
H(12)	1.00(0)	0.23308(0)	0.06032(0)	0.54447(0)	7.00(0)

fortgesetzt

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Atom	G	x	y	z	B	
H(13)	1.00(0)	0.23621(0)	0.19566(0)	0.66707(0)	7.00(0)	
H(14)	1.00(0)	0.11011(0)	0.26669(0)	0.54685(0)	7.00(0)	
H(15)	1.00(0)	-0.26069(0)	0.17639(0)	0.87994(0)	7.00(0)	
H(16)	1.00(0)	-0.13728(0)	0.21868(0)	1.05655(0)	7.00(0)	
H(17)	1.00(0)	-0.05783(0)	0.09306(0)	1.17416(0)	7.00(0)	
H(18)	1.00(0)	-0.15019(0)	-0.00839(0)	1.07225(0)	7.00(0)	
H(19)	1.00(0)	-0.28593(0)	0.03614(0)	0.89686(0)	7.00(0)	
Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Co(1)	3.69(9)	3.85(8)	4.47(9)	-0.26(7)	-0.12(8)	0.34(9)
Co(2)	3.51(8)	4.49(9)	4.59(9)	0.39(8)	-0.05(9)	0.08(8)
P(1)	3.80(19)	6.14(22)	4.84(19)	0.01(18)	-0.69(17)	-0.44(19)
P(2)	3.87(18)	3.58(15)	5.55(19)	0.26(16)	-0.41(17)	0.13(15)
P(3)	5.17(0)	3.86(0)	5.44(0)	-0.07(0)	0.23(0)	0.14(0)
F(1)	14.36(0)	25.89(0)	12.37(0)	-1.67(0)	2.50(0)	2.15(0)
F(1)*	6.28(0)	10.71(0)	15.80(0)	0.18(0)	-4.45(0)	0.40(0)
F(2)	15.58(0)	7.88(0)	21.89(0)	2.58(0)	-1.43(0)	-5.83(0)
F(2)*	7.77(0)	16.29(0)	10.10(0)	2.00(0)	4.90(0)	-1.24(0)
F(3)	8.82(0)	11.70(0)	6.44(0)	-1.60(0)	1.98(0)	-0.84(0)
F(3)*	3.59(0)	3.21(0)	7.55(0)	1.37(0)	0.90(0)	0.09(0)
F(4)	12.74(0)	9.26(0)	10.97(0)	1.73(0)	1.07(0)	-1.09(0)
F(4)*	4.21(0)	4.10(0)	3.78(0)	1.35(0)	0.00(0)	-3.32(0)
F(5)	13.39(0)	6.70(0)	4.67(0)	1.84(0)	3.27(0)	-1.49(0)
F(5)*	9.14(0)	12.08(0)	7.64(0)	-4.00(0)	4.60(0)	-2.68(0)
F(6)	4.27(0)	17.15(0)	6.56(0)	-5.07(0)	2.83(0)	-2.86(0)
F(6)*	12.30(0)	29.52(0)	7.56(0)	5.71(0)	7.44(0)	0.70(0)
N	5.31(64)	4.50(58)	3.65(49)	0.48(55)	-0.05(62)	0.74(48)
C(1)	6.66(100)	2.79(61)	8.52(110)	1.59(68)	-0.61(107)	-1.58(72)
C(2)	8.33(119)	5.78(83)	7.35(95)	-2.73(93)	-0.57(109)	-0.12(81)
C(3)	6.35(112)	10.76(124)	7.17(96)	-2.41(110)	1.26(98)	-4.67(94)
C(4)	4.64(88)	8.88(114)	7.63(103)	0.66(88)	-1.62(87)	2.55(98)
C(5)	8.20(114)	3.08(60)	7.44(86)	1.17(77)	-1.19(100)	-0.25(65)
C(6)	5.82(105)	4.75(82)	8.70(111)	0.02(78)	-0.93(95)	-0.19(86)
C(10)	7.56(126)	8.86(131)	6.64(101)	-1.30(115)	-1.06(104)	4.28(97)
C(11)	11.32(173)	6.69(107)	7.29(111)	-2.31(121)	4.88(120)	-3.46(98)
C(12)	9.95(167)	10.05(157)	7.17(128)	3.08(144)	3.44(126)	3.48(123)
C(13)	4.79(96)	9.50(143)	9.53(151)	-2.03(105)	1.14(109)	1.24(134)
C(14)	8.47(150)	5.67(97)	8.30(125)	-2.59(108)	3.16(119)	0.87(99)
C(15)	4.98(99)	7.73(116)	6.82(96)	2.62(92)	1.29(91)	-0.10(94)
C(16)	5.72(107)	7.33(112)	9.44(130)	-0.16(99)	1.66(110)	-3.99(109)
C(17)	6.11(102)	10.36(125)	6.12(100)	0.73(113)	2.98(92)	3.88(105)
C(18)	6.67(118)	5.36(88)	8.89(129)	-1.53(95)	2.60(115)	-1.23(93)
C(19)	4.54(89)	6.64(104)	7.69(114)	-0.00(81)	-0.55(90)	1.83(92)

(b) Das bei der Umsetzung nach (a) erhaltene Gemisch aus XVIII und XIX wird in 5 ml Aceton gelöst und 24 h bei 65°C gerührt. In der Lösung lässt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ausschliesslich XIX nachweisen.

XIX: Zers.Pkt. 265°C. Äquivalentleitfähigkeit (in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>:  $\Lambda$  73 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). (Gef.: C, 41.12; H, 4.59; Co, 18.80; N, 2.23. C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>Co<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NP<sub>3</sub> ber.: C, 40.73; H, 4.56; Co, 19.03; N, 2.26%).

*Darstellung von  $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu,\eta^2-HC=NMe)]PF_6$  (XX)*

Eine Suspension von 200 mg (0.36 mMol) XVI in 2 ml Methanol wird bei  $-78^\circ C$  mit 2 ml Methylamin versetzt. Man erwärmt während 4 h langsam auf Raumtemperatur und rührt weitere 20 h. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle. Ausbeute: 192 mg (96%). Zers.Pkt.  $330^\circ C$ . Äquivalentleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ):  $\Lambda$   $77\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 34.39; H, 4.60; Co, 21.43; N, 2.53.  $C_{16}H_{26}Co_2F_6NP_3$  ber.: C, 34.49; H, 4.70; Co, 21.15; N, 2.51%).

*Röntgenstrukturanalyse von XX*

Durch Diffusion von Ether in eine Aceton-Lösung von XX wurden Einkristalle erhalten, von denen einer mit den Abmessungen  $0.30 \times 0.30 \times 0.45$  mm vermessen wurde. Zelldaten: Orthorhombisch,  $a$  1368.3(2),  $b$  1812.4(3),  $c$  907.5(3) pm,  $V$   $2250.5 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>. Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $Z = 4$ ),  $\rho$ (ber.)  $1.64\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho$ (exp.)  $1.65\text{ g cm}^{-3}$ . Auf einem Syntex  $P2_1$ -Diffraktometer wurden 2002 unabhängige Reflexe (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  71.069 pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan) in Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$  vermessen. Die Reflexe wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\mu$   $18.0\text{ cm}^{-1}$ ) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte über direkte Methoden (Mulan) und lieferte zunächst die Koordinaten von Co(1), Co(2) und P(1). Die verbleibenden Atome wurden verschiedenen Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, ein Teil der H-Atome nach idealer Geometrie berechnet. Das  $PF_6$ -Anion ist fehlgeordnet; pro Fluoratom wurden 2 Lagen bestimmt. Da das Reflex/Parameter-Verhältnis bei anisotroper Verfeinerung aller Atomlagen nur 6.3 beträgt (307 Variable), wurden während der letzten Verfeinerungszyklen alle Parameter des  $PF_6$ -Anions festgehalten. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte gegen  $R_1 = 0.077$  und  $R_2 = 0.095$  für 1936 Strukturaktoren ( $F_o \geq 3.0\sigma(F_o)$ ) (siehe auch Tab. 5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51425, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Prof.Dr. U. Schubert und Herrn Dr. Ch. Burschka sind wir für zahlreiche Hinweise, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

**Literatur**

- 1 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158.
- 2 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.
- 3 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 4 R. Zolk und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 577.

- 5 J. Chatt, A.L. Duncanson, B.M. Gatehouse, J. Lewis, R.S. Nyholm, M.L. Tobe, P.F. Todd und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1959) 4073.
- 6 N. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1963, S. 154.
- 7 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 8 M.J. Breen, M.R. Duttera, G.L. Geoffroy, G.C. Novotnak, D.A. Roberts, P.M. Shulman und G.R. Steinmetz, *Organometallics*, 1 (1982) 1008; M.J. Breen, P.M. Shulman, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold und W.C. Fultz, *ibid.*, 3 (1984) 782.
- 9 J.L. Petersen und R.P. Stewart, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 186.
- 10 G.N. Mott und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2726; A. Regragui, P.N. Dixneuf, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 3 (1984) 1020.
- 11 B. Klingert, *Dissertation Univ. Würzburg* (1984).
- 12 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.
- 13 R.D. Adams, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 67.
- 14 J.A.S. Howell und P. Mathur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 43.
- 15 D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 209.
- 16 M. Ciriano, M. Green, D. Gregson, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1294.
- 17 D.W. Prest, M.J. Mays und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2021.
- 18 H.C. Aspinall und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 838.
- 19 R.D. Adams und N.M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2579; R.D. Adams et al., *Organometallics*, 2 (1983) 308, 315, 323.
- 20 G.R. Clark, J.M. Waters und K.R. Whittle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2556.
- 21 H.D. tom Dieck, J. Klaus und J. Kopf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 574.
- 22 A. Streitwieser, *Introduction to Organic Chemistry*, McMillan Publishing Co., New York, 1976, S. 13.