

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 491–500  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21605

## Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

### LXXIV \*. Synthese, Eigenschaften und Struktur von ( $\eta^2$ -Phosphandiylphosphinito)cobalt-Komplexen des Typs $(OC)_2LCo(\eta^2-PR^1 \cdots PR^2)$ \*\*

Ekkehard Lindner \*, Torsten Funk, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18,  
 W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. November 1990)

#### Abstract

Highly nucleophilic phosphidocobaltates  $Li_2[Co(CO)_2(L)PPh_2]$  (**2a,b**) ( $L = CO$  (**a**),  $PPh_3$  (**b**)) are obtained in a one-pot synthesis following the sequence  $Co_2(CO)_6L_2 \rightarrow K[Co(CO)_3L] \rightarrow HCo(CO)_3L \rightarrow HCo(CO)_2(L)PPh_2H$  (**1a,b**)  $\rightarrow$  **2a,b**. Reaction of compounds **2a,b** with dichloroorganylphosphines  $RPCl_2$  affords the title complexes  $L(OC)_2Co(\eta^2-Ph_2P \cdots PR)$  (**3a,b**, **4a,b**, **5b**, **6b**) ( $R = 2,4,6\text{-}(^tBu)_3C_6H_2$  (**3**),  $^tBu$  (**4**),  $Cy$  (**5**),  $Ph$  (**6**)), the stability of which depends on the overall steric bulk, affected by the metal-bound ligands and the organic substituent  $R$ . According to an X-ray structural analysis **3a** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z=2$  and has a short P–P bond together with a long Co–PR bond reflecting the particular bonding situation of the phosphinediylphosphinito ligand.

#### Zusammenfassung

Die hochnukleophilen Phosphidocobaltate  $Li_2[Co(CO)_2(L)PPh_2]$  (**2a,b**) ( $L = CO$  (**a**),  $PPh_3$  (**b**)) können in einer Eintopfsynthese aus den Carbonylkomplexen  $Co_2(CO)_6L_2$  dargestellt werden. Dabei werden die Stufen  $K[Co(CO)_3L]$ ,  $HCo(CO)_3L$  und  $HCo(CO)_2(L)PPh_2H$  (**1a,b**) durchlaufen. Bei der Umsetzung mit Dichlororganylphosphanen  $RPCl_2$  liefern die Dianionen **2a,b** schließlich die Titelverbindungen  $L(OC)_2Co(\eta^2-Ph_2P \cdots PR)$  (**3a,b**, **4a,b**, **5b**, **6b**) ( $R = 2,4,6\text{-}(^tBu)_3C_6H_2$  (**3**),  $^tBu$  (**4**),  $Cy$  (**5**),  $Ph$  (**6**)), deren Stabilität von der sterischen Gesamtbelastung durch die Metall-gebundenen Liganden und den organischen Substituenten  $R$  bestimmt wird. Nach einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert **3a** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z=2$  und besitzt eine kurze P–P- sowie eine lange Co–PR-Bindung, die die besondere Bindungssituation des Phosphandiylphosphinito-Liganden widerspiegeln.

\* Für LXXIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

## Einleitung

Wie sich anhand zahlreicher Beispiele belegen läßt [2–8], geht die sich als Heteroalkin verhaltende  $R_2P\equiv S$ -Funktion mit aktivierten Alkinen eine Cyclocotrimerisierung ein, deren Endprodukte sich für die Synthese von sonst schwer zugänglichen P- und/oder S-haltigen Heterocyclen eignen. Zwischen Schwefel und dem Phosphandiylrest RP besteht eine formal isoelektronische bzw. isolobale [9] Beziehung. Der im freien Zustand unbekannt  $[R_2P\equiv PR^2]^-$ -Ligand sollte somit in ähnlicher Weise mit aktivierten Alkinen interessante Reaktionen eingehen. Als Ausgangsverbindungen für die Cyclocotrimerisierung einer  $P\equiv S$ -Einheit mit Alkinen eignen sich  $\eta^2$ -Thiophosphinito-Komplexe des Mangans [4], Eisens [5], Cobalts [6] und Nickels [8]. Nach den erfolgreichen Versuchen zur Stabilisierung des  $[R_2P\equiv PR^2]^-$ -Liganden an Molybdän [10,11] und Mangan [12] als Zentralatom, lag es nahe, entsprechende Untersuchungen nun auch auf das Cobalt auszudehnen. Strukturell steht der  $R_2P\equiv PR^2$ -Baustein zwischen Diphosphan und Diphosphen, weshalb auch den Bindungsverhältnissen in solchen Komplexen eine besondere Bedeutung zukommt.

## Resultate und Diskussion

Bei der Synthese von dreigliedrigen Metallacyclen des Typs  $L_n\overline{M-PR_2-Y}$  ( $Y = PR$  [11,12], CHR [11–14],  $M'L_n$  [15–17]) hat sich die Einwirkung von Dihalogenverbindungen  $X_2Y$  ( $X = Cl, Br, I$ ) auf hochnukleophile Phosphidometallate als vielseitig anwendbare Methode erwiesen. Sekundäre Phosphanliganden enthaltende Hydridokomplexe  $L_nM(H)PR_2H$  stellen hierfür günstige Edukte dar [12,16,17], da sie mit  $^nBuLi$  in einer einfachen und übersichtlichen Reaktion quantitativ die gewünschten zweiwertigen Anionen liefern. Phosphidocobaltate wurden bisher in einer mit Komplikationen behafteten Reduktion von  $[(OC)_3CoPR_2H]_2$  bzw. dem nicht genau definierten Komplex  $[(OC)_3CoPPh_2]_n$  mit Natrium zugänglich gemacht [13]. In Anlehnung an die von uns für die Herstellung der Nukleophile  $[(OC)_4MnPR_2]^{2-}$  entwickelte Eintopfsynthese [12,17] suchten wir nun auch nach einem neuen Zugang zu entsprechenden anionischen Cobalt-Komplexen.

Fügt man zu einer THF-Lösung von in situ erzeugtem  $HCo(CO)_4$  bzw.  $HCo(CO)_3PPh_3$  bei  $-80^\circ C$  bzw. Raumtemperatur eine äquimolare Menge von  $HPPH_2$ , so tritt innerhalb kurzer Zeit quantitativer CO-Austausch unter Bildung der Hydrido-Komplexe  $HCo(CO)_2(L)PPh_2H$  (**1a,b**) ein, die sich in den  $^{31}P$ -NMR- und den IR-Spektren im  $5\ \mu m$ -Bereich zu erkennen geben (vgl. Tab. 1). Mit  $^nBuLi$  reagieren **1a,b** unter vollständiger Abstraktion der Co- und P-gebundenen Protonen zu  $Li_2[Co(CO)_2(L)PPh_2]$  (**2a** [13], **b**).

Bei der Umsetzung der Phosphidocobaltate **2a,b** mit den Dichlororganylphosphanen  $Cl_2PR$  ( $R = 2,4,6-(^iBu)_3C_6H_2$ ,  $^iBu$ , Cy, Ph) bei  $-78^\circ C$  erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an  $Al_2O_3$  bei  $-30^\circ C$  in mäßigen Ausbeuten die gelben ( $\eta^2$ -Phosphandiylphosphinito)cobalt-Komplexe **3–6** (vgl. Schema 1). Am  $Co(CO)_3$ -Fragment lassen sich allerdings nur solche  $[Ph_2P\equiv PR]^-$ -Liganden stabilisieren, deren PR-Rest mit einem sperrigen Substituenten (z.B.  $R = ^iBu$  oder  $2,4,6-(^iBu)_3C_6H_2$ ) ausgestattet ist. Befindet sich am Zentralatom ein  $PPh_3$ -Ligand, so sind neben den entsprechenden Komplexen **3b** und **4b** auch solche zugänglich, welche mit  $R = Cy$  (**5b**) oder Ph (**6b**) einen sterisch weniger anspruchs-

Tabelle 1

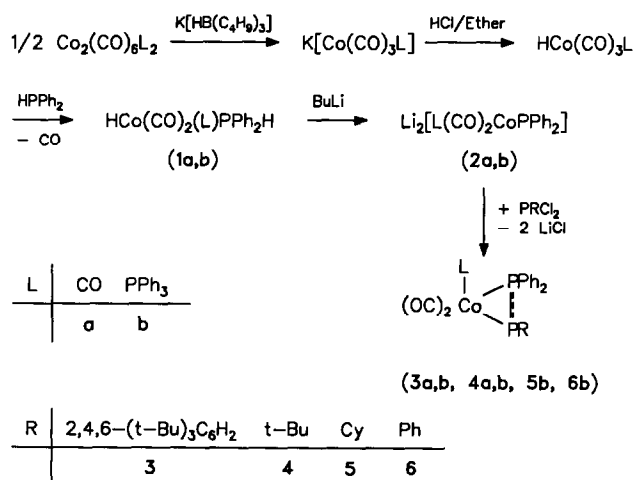
$^{31}\text{P}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) sowie CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (n-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) von **1a,b**, **3a,b**, **4a,b**, **5b**, **6b**, **7** und **8**

	$\text{P}^1$ <sup>a</sup>	$\text{P}^2$ <sup>b</sup>	$\text{P}^3$ <sup>c</sup>	$^1J(\text{P}^1\text{P}^2)$	$^2J(\text{P}^2\text{P}^3)$	$^2J(\text{P}^1\text{P}^3)$	$\nu(\text{CO})$
<b>1a</b>	21.8 <sup>d</sup>						2054, 1977, 1929 <sup>e</sup>
<b>1b</b>	34.5 <sup>f</sup>		57.7			187	1985, 1924 <sup>e</sup>
<b>3a</b>	37.3	-95.9		618			2039, 1977
<b>3b</b>	15.5	-106.6	62.0	571	26	46	1977, 1930
<b>4a</b>	33.7	-75.9		556			2043, 1987, 1975
<b>4b</b> <sup>g</sup>	25.6	-75.8	61.3	509	24		1985, 1934
<b>5b</b>	12.5	-127.5	64.1	448	22	40	1980, 1930
<b>6b</b> <sup>g</sup>	20.3	-127.0	62.3	472	15		1974, 1923 <sup>h</sup>
<b>7</b>	21.6	-77.8	32.3 <sup>i</sup>	530	29	29	1975, 1922 <sup>h</sup>
<b>8</b>	15.0	-121.7	58.5	463	20	41	1977, 1928

<sup>a</sup>  $\text{PR}_2$ , <sup>b</sup>  $\text{PR}^2$ , <sup>c</sup>  $\text{PR}_3$ , <sup>d</sup>  $^1J(\text{PH})$  360 Hz, <sup>e</sup> THF, <sup>f</sup>  $^1J(\text{PH})$  395 Hz, <sup>g</sup> Die Kopplungskonstante  $^2J(\text{P}^1\text{P}^3)$  konnte wegen zu geringer Auflösung des Spektrums nicht bestimmt werden, <sup>h</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>i</sup>  $^1J(\text{P}^3\text{H})$  ca. 320 Hz (wegen Überlagerung mit benachbarten Signalen konnte der exakte Wert nicht bestimmt werden).

vollen Substituenten enthalten. Alle hier neu beschriebenen Verbindungen **3–6** zeigen im FD-Massenspektrum den Molekülpeak und lösen sich in unpolaren wie auch polaren organischen Solventien. Die  $\text{PPh}_3$  enthaltenden Vertreter **3b–6b** zeichnen sich durch eine gegenüber **3a** und **4a** erhöhte Stabilität und etwas geringere Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus. Komplex **4a** hebt sich von den anderen Verbindungen durch seine besondere Oxidationsempfindlichkeit ab.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Cobalt-Komplexe **3b–6b** beobachtet man jeweils eine weitere gelbe Fraktion. Im Falle von **4b** und **5b** gelang eine Isolierung und Charakterisierung dieser Nebenprodukte mit der Zusammensetzung  $(\text{HPPH}_2)(\text{OC})_2\text{Co}[\eta^2\text{-PPh}_2\text{-P}(\text{t-Bu})]$  (**7**) bzw.  $(\text{BuPPh}_2)(\text{OC})_2\text{Co}(\eta^2\text{-PPh}_2\text{-PCy})$  (**8**). Die Bildung dieser Komplexe erklärt sich aus dem bereits bei der Reaktion von  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  mit  $\text{HPPH}_2$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachteten

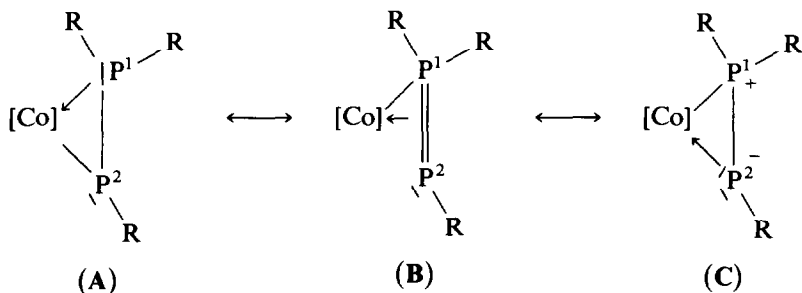


Schema 1

teilweisen Austausch von  $\text{PPh}_3$  gegen  $\text{HPPH}_2$ . Eine Trennung der verschiedenen Hydride vor den weiteren Umsetzungen gelingt nicht.

In den IR-Spektren (vgl. Tab. 1) von **3b–6b**, **7** und **8** beobachtet man die beiden erwarteten CO-Absorptionsbanden. **3a** zeigt im  $5\ \mu\text{m}$ -Bereich zwei CO-Banden ( $A_1 + E$ , entsprechend lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie), im Spektrum von **4a** ist die Entartung der E-Schwingung aufgehoben. Die Komplexe **3a** und **4a** weisen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ein AX-, **3b–6b**, **7** und **8** ein AMX-Muster auf. Typisch für den  $[\text{PR}_2^1 \equiv \text{PR}_2^2]^-$ -Liganden sind die Hochfeldabsorption des  $^{31}\text{P}$ -Kerns der  $\text{PR}_2^2$ -Gruppe im Bereich von  $\delta = -100$  und die sich zwischen 400 und 600 Hz bewegenden Kopplungskonstanten  $^1J(\text{PP})$ . Die Absorptionen der beiden anderen Atome  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^3$  befinden sich im Gebiet koordinierter tertiärer Phosphane.

Zur Beschreibung der Bindungssituation in den Komplexen **3–6** kann man in Analogie zu den Phosphametallacyclopropanen [11,18–20] die drei Grenzformen A–C aufstellen, deren Bedeutung anhand spektroskopischer Eigenschaften und einer Kristallstrukturbestimmung von **3a** (vgl. Fig. 1) diskutiert wird.



Da die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale in den Spektren von Diphosphenen [21] und Phosphaalkenen [22] sowohl im freien als auch koordinierten Zustand deutlich tieffeldverschoben erscheinen, sollte man bei Grenzform **B** für  $\text{P}^2$  in den Spektren

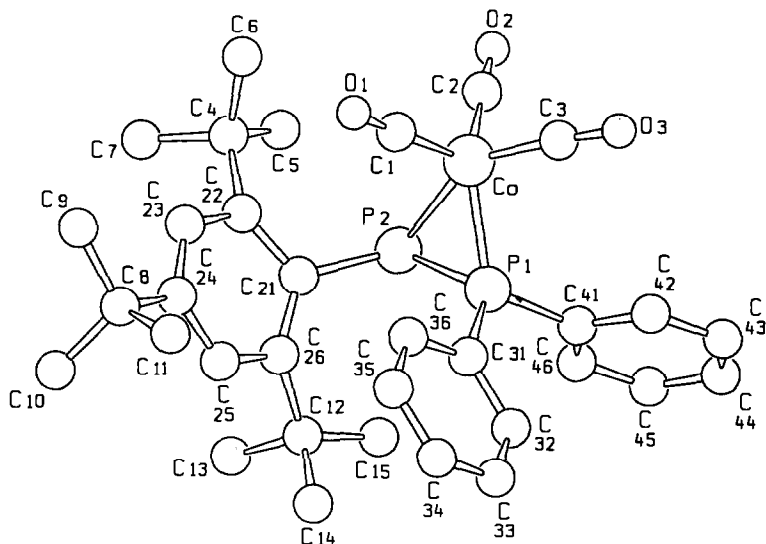


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von **3a**.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **3a** (Standardabweichungen in Klammern)

Co–P1	214.9(2)	Co–C1	179.7(4)
Co–P2	240.1(2)	Co–C2	177.4(4)
P1–P2	212.6(1)	Co–C3	175.6(5)
P1–C31	181.2(3)	C1–O1	113.5(5)
P1–C41	181.4(3)	C2–O2	114.1(5)
P2–C21	186.4(3)	C3–O3	113.9(5)
P1–Co–P2	55.37(3)	P1–Co–C1	112.8(1)
Co–P2–P1	56.29(3)	P1–Co–C2	125.4(1)
P2–P1–Co	68.34(4)	P1–Co–C3	95.2(2)
P1–P2–C21	106.1(2)	P2–Co–C1	105.3(1)
Co–P2–C21	108.6(2)	P2–Co–C2	88.9(1)
Co–P1–C41	118.0(1)	P2–Co–C3	146.5(2)
Co–P1–C31	123.6(1)	Co–C1–O1	176.3(4)
P2–P1–C41	112.4(1)	Co–C2–O2	177.7(5)
P2–P1–C31	124.3(1)	Co–C3–O3	176.3(4)
C31–P1–C41	106.5(2)	C1–Co–C3	100.7(2)
C1–Co–C2	116.1(2)	C2–Co–C3	98.4(2)

von **3–6** ebenfalls eine entsprechende chemische Verschiebung erwarten. Beobachtet wird jedoch eine erhebliche Hochfeldverschiebung dieses Signals, die eher mit der ylidischen Schreibweise **C** oder auch der Formulierung **A** in Einklang steht. Allerdings erklären **A** und **C** nicht ohne weiteres die große Kopplungskonstante  $^1J(\text{PP})$  (vgl. Tab. 1), die bei Berücksichtigung von Mehrfachbindungsanteilen, wie sie in Grenzform **B** formuliert werden, leichter verständlich ist. Indessen fällt auf, daß in den bisher kristallographisch untersuchten Phosphandiylphosphinito-Komplexen [10,11] die Wechselwirkungskonstante  $^1J(\text{PP})$  bei nahezu identischer P–P-Distanz über einen relativ weiten Bereich streut (472–618 Hz). Größeren Einfluß auf diese Kopplungskonstante scheinen der organische Substituent der Phosphandiyleinheit und das Metallfragment auszuüben (vgl. Tab. 1 und Lit. 10–12).

Der P–P-Abstand in **3a** (vgl. Tab. 2) entspricht etwa der Bindungslänge in  $\pi$ -gebundenen Diphosphenen [23,24] und steht zwischen dem einer Einfach- und Doppelbindung. Von den beiden Cobalt–Phosphor-Kontakten ist einer im Vergleich zu koordinierten tertiären Phosphanen leicht verkürzt (Co–P1), der andere dagegen deutlich gedehnt (Co–P2). Diese Befunde fügen sich gut in das Bild eines side-on und zusätzlich über  $\text{P}^1$  kovalent gebundenen Phosphandiylphosphinito-Liganden (**B**). Berücksichtigt man jedoch, daß kovalent gebundene Phosphido-/Arsenidogruppen um ca. 10 pm längere M–P-Abstände aufweisen als entsprechende Phosphan-/Arstanliganden [25,26], so erklärt auch Form **A** die gefundenen Cobalt–Phosphor-Distanzen. Die verkürzte P–P-Bindung kann unter Annahme der beiden Grenzformen **A** und **C** mit geometrischen Argumenten begründet werden. Von den drei Winkeln des dreigliedrigen Ringgerüsts läßt sich derjenige am Cobaltatom sicherlich am leichtesten verkleinern, so daß vor allem der Co–P1–P2-Winkel auf dessen Kosten größer als  $60^{\circ}$  werden kann. Die Verkleinerung eines Winkels im Dreieck hat jedoch zwangsläufig eine Verkürzung der gegenüberliegenden Kante zur Folge. Die beobachtete Geometrie wird demnach als Ausgleich zwischen Winkel- und Bindungslängendeformationen beschrieben. Interessant ist in diesem Zusam-

menhang die bei Diphosphanen gefundene "Weichheit" der P–P-Bindung, die eine Aufweitung um ca. 10 pm aufgrund sterischer Erfordernisse erlaubt [27]. Anhand der bisher vorliegenden Daten kann zwar nicht endgültig entschieden werden, welche der Formulierungen A–C die Bindungsverhältnisse in den Phosphandiylphosphinito-Komplexen am treffendsten beschreibt, am wahrscheinlichsten erscheinen aber die beiden Grenzformen A und C, wofür nicht zuletzt auch das kürzlich beobachtete Verhalten von Mangan-fixierten  $[R_2P \equiv PR^2]^-$ -Liganden gegenüber Alkinen spricht, mit denen sie unter Spaltung der P–P-Bindung reagieren [28]. Dies läßt sich nur schwer mit einer Doppelbindung vereinbaren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel [29]. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der ( $\eta^2$ -Phosphandiylphosphinito)cobalt-Komplexe 3–6

Zu einer Lösung von  $Co_2(CO)_8$  in 50 ml THF gibt man die stöchiometrische Menge einer 1.0 M Lösung von K-Selectrid in THF und rührt bis die Lösung hellgelb wird. Nach Kühlung auf  $-78^\circ C$  fügt man 5 ml einer gesättigten etherischen HCl-Lösung zu, zieht überschüssiges HCl im Vakuum ab und gibt  $HPPH_2$  zu. Nach 3 h Rühren erwärmt man auf  $-30^\circ C$  und rührt weitere 2 h ( $L = CO$ ). Für  $L = PPh_3$  erwärmt man sofort auf  $20^\circ C$  und rührt insgesamt 3 h. Nun tropft man eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan bis zur beginnenden Rotfärbung hinzu und anschließend noch die stöchiometrisch berechnete Menge der selben Lösung. Die tiefdunkelrote Reaktionsmischung tropft man zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von  $PCl_2$  in 150 ml THF. Nach Abziehen des Solvens extrahiert man dreimal bei  $-30^\circ C$  mit je 50 ml n-Hexan/Diethylether (10/1 ( $L = CO$ ) bzw. 5/1 ( $L = PPh_3$ )) und chromatographiert die vereinigten Extrakte bei der selben Temperatur an basischem  $Al_2O_3$  (Säulendimensionen:  $30 \times 2$  cm) mit Petrolether (30/50) ( $L = CO$ ) bzw. Petrolether (30/50)/Diethylether (10/1) ( $L = PPh_3$ ) als Laufmittel. Dabei erhält man für  $L = CO$  das gewünschte Produkt als erste gelbe Fraktion. Für  $L = PPh_3$  eluiert man zuerst ein gelbes Nebenprodukt, während die darauffolgende, ebenfalls gelbe Hauptfraktion die gewünschte Verbindung enthält. Nach Abziehen des Elutionsmittels im Vakuum bleiben die Phosphandiylphosphinito-Komplexe 3–6 zurück.

*Tricarbonyl[ $\eta^2$ -diphenyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphandiyl]phosphinito]cobalt (3a).* Einwaage 1670.0 mg (4.88 mmol)  $Co_2(CO)_8$ , 9.77 ml (9.77 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $K[HB(^oC_4H_9)_3]$  in THF, 1.82 ml (9.77 mmol)  $HP(C_6H_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 12.20 ml (19.52 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan, 3305.2 mg (9.77 mmol)  $(^tBu)_3C_6H_2PCl_2$ . Ausbeute 236.4 mg (4%). Schmp.  $122^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 65.71; H, 7.33; Co, 9.42; Molmasse massenspektrometr. (FD,  $50^\circ C$ ), 604.  $C_{33}H_{39}CoO_3P_2$  ber.: C, 65.56; H, 6.50; Co, 9.75%; Molmasse 604.6).

*Tricarbonyl[ $\eta^2$ -diphenyl(*t*-butylphosphandiyl)phosphinito]cobalt (4a).* Einwaage 917.1 mg (2.68 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 5.36 ml (5.36 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  in THF, 1.00 ml (5.36 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 6.70 ml (10.72 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, 852.24 mg (5.36 mmol)  ${}^t\text{BuPCl}_2$ . Ausbeute 246.8 mg (11%).  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , ppm):  $\delta$  0.91 (dd,  ${}^3\text{J}(\text{PH})$  13.5,  ${}^4\text{J}(\text{PH})$  1.6 Hz;  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.55 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). (Gef.: C, 53.95; H, 4.16; Co, 13.41; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 416.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CoO}_3\text{P}_2$  ber.: C, 54.83; H, 4.60; Co, 14.16%; Molmasse 416.2).

*Dicarbonyl[ $\eta^2$ -diphenyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenylphosphandiyl)phosphinito]triphenylphosphancobalt (3b).* Einwaage 1123.7 mg (1.39 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , 2.77 ml (2.77 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  in THF, 0.52 ml (2.77 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 3.46 ml (5.54 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, 962.0 mg (2.77 mmol)  $({}^t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2$ . Ausbeute 143.6 mg (6%). Schmp. 184 °C (Zers.). (Gef.: C, 71.58; H, 6.29; Co, 6.62; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 838.  $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{CoO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 71.59; H, 6.49; Co, 7.03%; Molmasse 838.8).

*Dicarbonyl[ $\eta^2$ -diphenyl(*t*-butylphosphandiyl)phosphinito]triphenylphosphancobalt (4b).* Einwaage 1106.3 mg (1.36 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , 2.72 ml (2.72 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  in THF, 0.51 ml (2.72 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 3.40 ml (5.44 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, 432.5 mg (2.72 mmol)  ${}^t\text{BuPCl}_2$ . Ausbeute 141.5 mg (8%). (Gef.: C, 66.05; H, 5.30; Co, 8.41; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 650.  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{CoO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 66.47; H, 5.27; Co, 9.06%; Molmasse 650.5).

*Dicarbonyl[ $\eta^2$ -(cyclohexylphosphandiyl)diphenylphosphinito]triphenylphosphancobalt (5b).* Einwaage 1178.7 mg (1.45 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , 2.90 ml (2.90 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  in THF, 0.54 ml (2.90 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 3.62 ml (5.80 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, 0.42 ml (2.90 mmol)  $\text{CyPCl}_2$ . Ausbeute 230.0 mg (12%). Schmp. 161 °C (Zers.). (Gef.: C, 67.39; H, 5.12; Co, 8.26; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 676.  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{CoO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 67.46; H, 5.36; Co, 8.71%; Molmasse 676.6).

*Dicarbonyl[ $\eta^2$ -diphenyl(phenylphosphandiyl)phosphinito]triphenylphosphancobalt (6b).* Einwaage 980.5 mg (1.20 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , 2.40 ml (2.40 mmol) einer 1.0 M Lösung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  in THF, 0.45 ml (2.40 mmol)  $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , nach Erreichen der bleibenden Rotfärbung (siehe allgemeine Vorschrift) 3.00 ml (4.80 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, 0.33 ml (2.40 mmol)  $\text{PhPCl}_2$ . Ausbeute 48.3 mg (3%). (Gef.: C, 68.91; H, 4.59; Co, 8.03; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 670.  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CoO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 68.07; H, 4.51; Co, 8.79%; Molmasse 670.5).

*Dicarbonyldiphenylphosphan[ $\eta^2$ -diphenyl(*t*-butylphosphandiyl)phosphinito]cobalt (7).* Wird bei der säulenchromatographischen Reinigung von **4b** als erste gelbe Fraktion erhalten. Ausbeute 85.4 mg (5%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2287 ( $\nu(\text{PH})$ ); 1965, 1925 ( $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ). (Gef.: C, 60.96; H, 5.53; Co, 9.73; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50 °C), 574.  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoO}_2\text{P}_3$  ber.: C, 62.73; H, 5.26; Co, 10.26%; Molmasse 574.4).

Tabelle 3

Kristall- und Meßdaten von **3a**

Formel		$C_{33}H_{39}CoO_3P_2$
Molmasse		604.56
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	<i>a</i>	1146.8(2) pm
	<i>b</i>	1436.4(2) pm
	<i>c</i>	1099.0(1) pm
	$\alpha$	92.71(1)°
	$\beta$	109.40(1)°
	$\gamma$	68.66(1)°
Zellvolumen <i>V</i>		$1584.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte <i>d</i> <sub>ber.</sub>		$1.267 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten <i>Z</i>		2
Meßtemperatur		223 K
Strahlung (Graphitmonochromator)		Cu- $K_{\alpha}$
$\mu$ (Cu- $K_{\alpha}$ )		$56.49 \text{ cm}^{-1}$
Meßbereich $\theta_{\text{max}}$		69°
Scan		$\omega/\theta$
Gesamtzahl der Reflexe		8126
Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$		3973
verfeinerte Parameter		352
<i>R</i> -Wert		0.044
<i>R</i> <sub>w</sub>		0.048

(*Butyldiphenylphosphan*)dicarbonyl[ $\eta^2$ -(cyclohexylphosphandiyl)diphenylphosphinito]cobalt (**8**). Wird bei der säulenchromatographischen Reinigung von **5b** als erste gelbe Fraktion erhalten. Ausbeute 64.4 mg (3%). (Gef.: C, 64.99; H, 6.05; Co, 8.13; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50°C), 656.  $C_{36}H_{40}CoO_2P_3$  ber.: C, 65.86; H, 6.14; Co, 8.98%; Molmasse 656.6).

Röntgenstrukturanalyse von **3a** \*

Einkristalle mit den Abmessungen  $0.15 \times 0.15 \times 0.3$  mm wurden aus n-Pentan erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Tabelle 3 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Meßbedingungen. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden [30] und wurde durch Differenz-Fourier-Synthese [31] vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) [32] durchgeführt. Die berechneten H-Atompositionen wurden in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Darstellung des Moleküls erfolgte mit Hilfe des Programms SCHAKAL. Die Lageparameter der Verbindung **3a** finden sich in Tab. 4.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54956, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Tabelle 4

Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) der Atome von 3a

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co	0.54387(6)	0.81294(4)	0.41146(6)	0.032(3)
P1	0.52323(8)	0.70594(6)	0.27040(8)	0.025(4)
P2	0.72316(8)	0.66515(6)	0.39714(8)	0.024(4)
O1	0.5811(3)	0.9837(2)	0.3165(3)	0.061(2)
O2	0.6423(4)	0.7654(3)	0.6906(3)	0.085(2)
O3	0.2621(4)	0.8995(3)	0.3721(5)	0.119(4)
C1	0.5710(4)	0.9157(3)	0.3541(4)	0.037(2)
C2	0.6047(4)	0.7856(3)	0.5817(4)	0.053(2)
C3	0.3734(4)	0.8683(3)	0.3891(5)	0.061(3)
C4	0.9438(4)	0.7817(3)	0.5010(4)	0.035(2)
C5	0.9475(5)	0.7065(4)	0.5970(4)	0.057(3)
C6	0.8824(6)	0.8858(4)	0.5420(5)	0.064(4)
C7	1.0904(5)	0.7584(5)	0.5199(5)	0.077(4)
C8	0.8710(4)	0.8816(3)	0.0401(4)	0.039(2)
C9	0.9060(4)	0.9698(3)	0.1018(5)	0.063(2)
C10	0.9745(4)	0.8211(4)	-0.0218(4)	0.070(2)
C11	0.7339(5)	0.9249(3)	-0.0661(5)	0.055(2)
C12	0.8154(3)	0.5664(2)	0.1305(3)	0.027(2)
C13	0.9650(4)	0.5041(3)	0.1598(4)	0.037(2)
C14	0.7416(4)	0.5719(3)	-0.0164(4)	0.038(2)
C15	0.7634(4)	0.5057(3)	0.1957(4)	0.037(2)
C21	0.8133(3)	0.7008(2)	0.3054(3)	0.022(1)
C22	0.8759(3)	0.7704(3)	0.3558(3)	0.026(2)
C23	0.8933(3)	0.8275(3)	0.2685(4)	0.031(2)
C24	0.8638(3)	0.8132(3)	0.1382(3)	0.029(2)
C25	0.8335(3)	0.7291(3)	0.0996(3)	0.028(2)
C26	0.8112(3)	0.6698(2)	0.1794(3)	0.021(1)
C31	0.4695(3)	0.7363(3)	0.0976(3)	0.026(2)
C32	0.4012(4)	0.6859(3)	0.0090(4)	0.039(2)
C33	0.3596(4)	0.7115(3)	-0.1228(4)	0.050(2)
C34	0.3859(4)	0.7873(3)	-0.1667(4)	0.045(2)
C35	0.4543(4)	0.8371(3)	-0.0802(4)	0.040(2)
C36	0.4962(4)	0.8130(3)	0.0521(3)	0.030(2)
C41	0.4479(3)	0.6196(3)	0.2923(3)	0.031(2)
C42	0.3121(4)	0.6584(3)	0.2715(4)	0.042(2)
C43	0.2494(4)	0.5956(3)	0.2904(4)	0.049(2)
C44	0.3224(4)	0.4957(3)	0.3301(4)	0.050(2)
C45	0.4572(4)	0.4568(3)	0.3513(4)	0.046(2)
C46	0.5206(4)	0.5183(3)	0.3323(3)	0.034(2)

*IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen*

IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (80.13 MHz, int. Standard  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ ). Massenspektren (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV,  $50^\circ\text{C}$ ). Mikroelementaranalysen: Elementaranalysator Carlo Erba, Modell 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000 (Cobaltbestimmungen).

## Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

## Literatur

- 1 E. Lindner und W. Wassing, *Organometallics*, im Druck.
- 2 E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 39 (1986) 237.
- 3 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 41; E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 787.
- 4 E. Lindner, V. Käss, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 448; E. Lindner, V. Käss und H.A. Mayer, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 783.
- 5 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 523; *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1398.
- 6 E. Lindner, K.E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller und M. Stängle, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1075; *ibid.*, 122 (1989) 53.
- 7 E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 46.
- 8 E. Lindner und A. Nothdurft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 579 (1989) 200.
- 9 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 10 A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski und G.J. Thomas, *Polyhedron*, 5 (1986) 1651.
- 11 E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 823.
- 12 E. Lindner, E. Ossig und M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 107.
- 13 E. Lindner und P. Neese, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 870.
- 14 E. Lindner und D. Goth, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 149.
- 15 E. Lindner und D. Goth, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3859.
- 16 E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1421.
- 17 E. Lindner und T. Funk, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 18 E. Lindner, K.A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1209.
- 19 E. Lindner, E.U. Küster, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 127.
- 20 E. Lindner, P. Neese, W. Hiller und R. Fawzi, *Organometallics*, 5 (1986) 2030.
- 21 A.H. Cowley, *Polyhedron*, 3 (1984) 389.
- 22 R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 731.
- 23 J. Chatt, P.B. Hitchcock, A. Pidcock, C.P. Warrens und K.R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 932.
- 24 B. Deppisch und H. Schäfer, *Acta Crystallogr.*, B, 38 (1982) 748.
- 25 W.E. Buhro, B.D. Zwick, S. Georgiou, J.P. Hutchinson und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2427.
- 26 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 65.
- 27 G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 260.
- 28 E. Lindner und M. Darmuth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.*, 16 (1968) 260.
- 30 G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- 31 B.A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, Structure Determination Package (VAXSDP).
- 32 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, A, 39 (1983) 158.