

Preliminary communication

Chemie polyfunktioneller Moleküle  
CXVII <sup>☆</sup>. Synthese und Molekülstruktur von  
 $[\text{Co}^{+1}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2^{\ominus}\text{-P}\}(\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$

Diana Pohl, Jochen Ellermann <sup>\*</sup>, Falk A. Knoch, Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen den 9. Dezember 1994; in revidierter Form den 23. Januar 1995

Abstract

Reaction of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH-C,C'})$  (**5**) with  $\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2$  [bis(diphenylphosphino)amine, dppa, (**2**),  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ] in toluene at  $60^\circ\text{C}$  gives  $[\text{Co}^{+1}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2^{\ominus}\text{-P}\}(\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2)]$  (**6**), in which the ligand dppa was partially oxidized and deprotonated. Recrystallisation of **6** from DMSO/methanol/*n*-hexane yields  $\mathbf{6} \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . The structure of  $\mathbf{6} \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  was determined by X-ray crystallography. The starting material **5** and  $\mathbf{6} \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  were also characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR and IR spectroscopy.

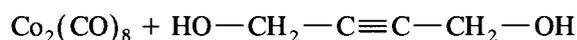
Keywords: Cobalt; Phosphine; Amine; Amide; Crystal structure; Bifunctional ligands

1. Einleitung

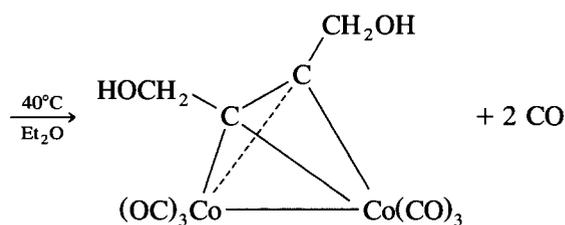
Kürzlich berichteten wir über die oxidative Spaltung von Lithium-bis(diphenylphosphino)amid,  $\text{LiN}(\text{PPh}_2)_2$  (**1**) mit Übergangsmetallchloriden [2,3] und die Bildung neuer spirocyclischer Metallaphosphazene. Von Bis(diphenylphosphino)amin,  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ , dppa, (**2**), ist bekannt, daß es in Dicobaltcarbonyl-Komplexen [4] bei längeren Reaktionszeiten reaktiv gespalten wird [5]. Es entstehen dabei neuartige paramagnetische Dicobalt ( $1/2+$ )- und diamagnetische Dicobalt( $1+$ )-Verbindungen [5]. In der vorliegenden Arbeit wird nun über die Spaltung der Metall-Metall-Bindung in  $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH-C,C'})$  (**5**) durch **2** berichtet.

Setzt man Dicobaltoctacarbonyl (**3**) mit 2-Butin-1,4-diol,  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$  (**4**), im Molverhältnis von 1:1 in Diethylether um, so bildet sich entsprechend Gl. (1) die rote mikrokristalline Verbindung **5**. Sie wurde schon früher auf ähnliche Weise dargestellt [6]. Da von

**5** damals nur wenige spektroskopische Daten [6–8] ermittelt werden konnten, werden sie hier nachgetragen (siehe Tabelle 2 und Exp. Teil). Bei dem Versuch **5** mit dppa (**2**) im Molverhältnis 1:2 in Toluol bei  $60^\circ\text{C}$  umzusetzen erhält man überraschenderweise kein CO-Substitutionsprodukt, wie dies eigentlich zu erwarten gewesen wäre [9]. Vielmehr wird in einer Reaktion (Gl. (2)), die demnächst noch eingehender untersucht werden soll, die Cobalt-Cobalt-Bindung von **5** gespalten und der gelbe Cobalt(+1)-Komplex **6**,  $\text{N}(\text{PPh}_2)_3$  [2,3,10,11] Kohlenmonoxid und andere Produkte gebildet. Gleichzeitig wird ein Teil des dppa (**2**) depro-



**3** 2-Butin-1,4-diol (**4**)



**5**

(1)

<sup>☆</sup> CXVI. Mitteilung siehe Ref. [1]. Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Behrens zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

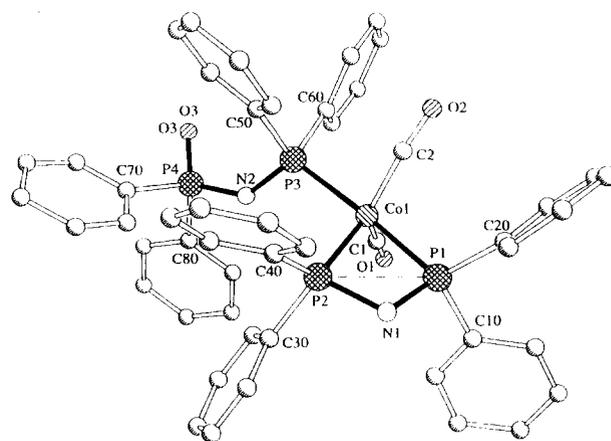
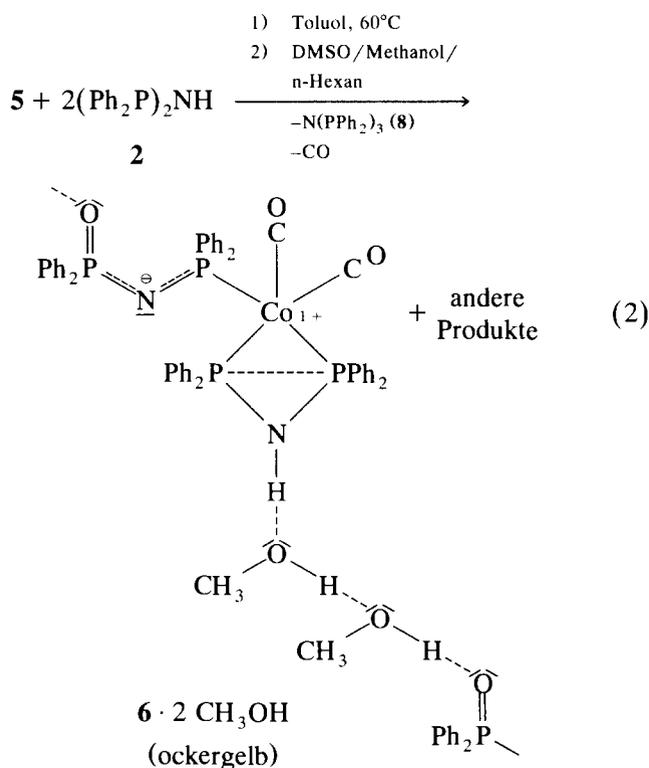


Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Co}^{+1}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{P})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  ( $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ). Der Übersichtlichkeit halber wurden die H-Atome der Phenylringe und des N(1)-Atoms weggelassen.

toniert und zu dem neuen anionischen Ligandensystem  $[\text{O}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2]^\ominus$  (**7**,  $\text{dppaO}^-$ ) oxidiert. Über die Koordinationschemie des entsprechenden Neutralliganden  $\text{O}=\text{PPh}_2-\text{NH}-\text{PPh}_2$  wurde kürzlich berichtet [12]. Umkristallisation von **6** aus einer Dimethyl-sulfoxid-Methanol-*n*-Hexan-Mischung liefert die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten gelben Kristalle  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

Die Herkunft des im Anion **7** enthaltenen Sauerstoffs ist noch unklar. Vermutlich stammt er aus dem Butindiol **4** oder einem desoxygenierten Kohlenmonoxid [13]. Das in der Reaktion (Gl. (2)) in geringer Menge entstehende Tris(diphenylphosphino)amin **8** wurde bisher nur  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch durch sein Singulett bei  $\delta = 59.1$  ppm [10] nachgewiesen.

Die Kristallstrukturuntersuchung von **6** (Abb. 1) zeigt, daß dppa das Cobalt (+1)-Ion chelatisierend umgibt und dabei ein stark gespannter, nahezu ebener  $\text{Co}(1)-\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2)$ -Vierring (Winkelsumme  $359.7^\circ$ , siehe Tabelle 1) entsteht. Der  $\text{P}(1)-\text{Co}(1)-\text{P}(2)$ -Winkel ist mit  $71.5^\circ$  typisch für Diphosphazan-Vierring-Chelate und wird in gleicher Größenordnung, z.B.:  $73^\circ$  in  $[\text{Co}(\text{CO})\{(\text{i}^i\text{PrO})_2\text{PN}(\text{Et})\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}]_2$  [14] oder  $70.8^\circ$  in  $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  [15] gefunden.

Die Winkel  $\text{Co}(1)-\text{P}(1)-\text{N}(1)$  und  $\text{Co}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(1)$  weichen zwar mit  $93.8$  und  $91.4^\circ$  stark vom Tetraederwinkel der P-Atome ab, entsprechen jedoch den Erfordernissen der Vierecksgeometrie. Auch der  $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2)$ -Winkel, der in metallverbrückten dppa-

Komplexen allgemein zu etwa  $120^\circ$  gefunden wird [4,15] und im freien Liganden  $119^\circ$  beträgt [16] ist mit  $103^\circ$  nicht nur kleiner als ein idealer Tetraederwinkel, sondern auch wesentlich kleiner als der Wert, der für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Stickstoffatom zu erwarten ist. Obwohl durch das geringfügige Herausragen des N(1)-Atoms aus der  $\text{Co}(1)-\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{P}(2)$ -Ebene ein Übergang zu einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung sich andeutet, ist die Abweichung von der Planarität jedoch zu gering, als daß man nicht von einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten N(1)-Atom sprechen könnte. Auffallend ist in diesem Zusammenhang allerdings der relativ kurze  $\text{P}(1)-\text{N}(1)$ -Abstand, der mit  $162.8$  pm deutlich von der  $\text{P}(2)-\text{N}(1)$ -Bindungslänge ( $169.0$  pm) abweicht. Während (PN)-Bindungslängen um  $170$  pm charakteristisch für den

Tabelle 1  
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (Standardabweichungen in Klammern)

Co(1)–C(1)	171.8(16)	Co(1)–C(2)	173.3(14)
Co(1)–P(1)	221.4(4)	Co(1)–P(2)	223.1(4)
Co(1)–P(3)	224.3(4)	C(1)–O(1)	116.7(18)
C(2)–O(2)	115.4(17)	P(1)–P(2)	259.8(5)
P(1)–N(1)	162.8(10)	P(2)–N(1)	169.0(10)
P(3)–N(2)	159.2(11)	P(4)–N(2)	159.7(12)
P(4)–O(3)	151.1(10)	C(3)–O(4)	134.6(33)
C(4)–O(5)	145.4(44)	[Methanol]	
[Methanol]			
C(1)–Co(1)–C(2)	123.9(7)	C(1)–Co(1)–P(1)	95.7(5)
C(2)–Co(1)–P(1)	92.5(5)	C(1)–Co(1)–P(2)	117.8(5)
C(2)–Co(1)–P(2)	117.5(5)	P(1)–Co(1)–P(2)	71.5(1)
C(1)–Co(1)–P(3)	88.4(5)	C(2)–Co(1)–P(3)	89.3(5)
P(1)–Co(1)–P(3)	173.7(2)	P(2)–Co(1)–P(3)	102.3(1)
Co(1)–C(1)–O(1)	176.9(14)	Co(1)–C(2)–O(2)	175.4(13)
P(2)–P(1)–N(1)	39.3(3)	Co(1)–P(1)–N(1)	93.8(4)
Co(1)–P(2)–P(1)	53.9(1)	Co(1)–P(2)–N(1)	91.4(4)
Co(1)–P(3)–N(2)	113.4(4)	P(3)–N(2)–P(4)	138.0(7)
P(1)–N(1)–P(2)	103.0(5)	N(2)–P(4)–O(3)	119.3(6)

koordinierten Neutralliganden  $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$  [4] sind, beobachtet man Werte um 160 pm für das koordinierte Anion  $\text{N}(\text{PPh}_2)_2^\ominus$  [5]. Der P(1)–P(2)-Abstand in  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  ist mit 259.8 pm deutlich länger als man für eine (PP)-Einfachbindung (220–228 pm, [17–19]) erwarten sollte. Dementsprechend dürfte zwischen den beiden Phosphoratomen P(1) und P(2), wenn überhaupt, nur eine geringfügige Wechselwirkung bestehen. Die Koordination des Co-Atoms ist leicht verzerrt trigonal bipyramidal (Abb. 2). Die äquatoriale Ebene wird von den Atomen Co(1), C(1), C(2) und P(2) gebildet, während die Atome P(3), Co(1) und P(1) die trigonale Achse darstellen. Auch die Winkel in der trigonalen Bipyramide zeigen Abweichungen (Tabelle 1) von der idealen Geometrie, jedoch in wesentlich geringerem Umfang als bei ähnlichen Verbindungen [14]. Entsprechend den Erwartungen sind die P(3)–N(2) und P(4)–N(2)-Abstände im einzähnig gebundenen P(3)–N(2)–P(4)–O(3)-Strang wesentlich kürzer (159.2 und 159.7 ppm) als der P(2)–N(1)-Abstand im chelatisierenden dppa. Dies läßt auf einen hohen (P–N)-Doppelbindungsanteil schließen.

Durch die in **6** enthaltenen 2 Moleküle Methanol werden die einzelnen Komplexeinheiten von **6** über drei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen zu unendlichen Ketten verknüpft. So bildet die NH-Gruppe des dppa Liganden eine (NH...O)-Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff eines Solvat-Methanols aus, während dessen OH-Gruppe eine (OH...OH)-Wasserstoffbrücke mit einem weiteren Methanol-Molekül eingeht und schließlich über eine (OH...O=P)-Brücke die Verbindung zur nächsten Komplexeinheit **6** herstellt (Gl. (2)).

Aus der Breite der  $\nu(\text{OH})$ -Bande im Festkörper-IR-Spektrum von **5** (Tabelle 2) folgt, daß alle OH-Gruppen in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Hinweise auf die Art des Wasserstoffbrückensystems in **5** sind aus der Kristallstrukturanalyse des wasserhaltigen  $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [20] nicht erhältlich, da in dieser Verbindung jede der beiden (CH<sub>2</sub>OH)-Gruppen dreidimensional in das Wasserstoffbrückenbindungssystem des Solvatwassers eingebunden sind. Die Komplexeinheit von **5** besitzt im Festzustand, höchstens C<sub>s</sub>-Symmetrie. Dies

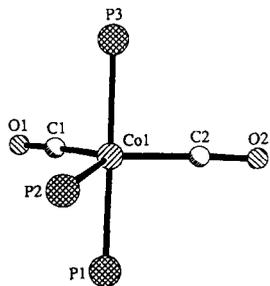


Abb. 2. Das trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder des Co(+1) in  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

Tabelle 2

Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2-\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}-\text{C}, \text{C}')(\mathbf{5})$  und  $[\text{Co}^+(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\text{P})(\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}(\mathbf{6} \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH})$

Zuordnung	IR <sup>a</sup> <b>5</b>	Zuordnung	IR <sup>a</sup> <b>6 · 2 CH<sub>3</sub>OH</b>
$\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$	3236 m,br	$\nu(\text{OH} \cdots \text{O})$	3445 s–m,br
$\nu(\text{CH}_2)$	2952 ss	$\nu(\text{CH}), \text{Ph}$	3052 s–m
	2936 ss	$\nu(\text{CH}_3)$	2918 s–m,br
	2858 s		2852 s–m
$\nu(\text{CO})$ :	2097 m–st		2923 s–m,br
$3A' + 3A''$	2060 st	$\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$	2828 s–m,br
	2048 st	$\delta(\text{NH})+$	2546 s–m,sf
	2031 sst	$\delta(\text{CH})e, \text{Ph}$	
	2012 sst	$\nu s(\text{CO})$	1991 st
	1973 Sch }	$\nu as(\text{CO})$	1938 sst
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1581 s–m	$\nu(\text{CC})k$	1586 s,br
$\delta(\text{CH}_2)$	1464 Sch }	$\nu(\text{CC})m$	1482 s–m
	1445 s–m }	$\nu(\text{CC})n$	1435 m–st
$\gamma(\text{CH}_2)$	1347 s	$\delta(\text{CH})e, \text{Ph}$	1303 s–m
	1308 s	$\delta(\text{NH} \cdots \text{O})$ u.	1200 Sch }
$\tau(\text{CH}_2)$	1259 ss	$\nu(\text{P}=\text{O})$ u.	1185 m }
	1230 s	$\nu(\text{P}=\text{N})$	1171 m–st
$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)$	1126 ss	$\nu(\text{P}=\text{N})$	1137 m–st
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1018 m	P-sens.q,	1118 m
	982 s–m	O=P–Ph	
$\rho(\text{CH}_2)$	790 s	P-sens.q,	1098 m
	741 s–m	P–Ph	
	695 s	$\delta(\text{CH})d, \text{Ph}$	1066 s–m
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	668 Sch }	$\delta(\text{CH})b, \text{Ph}$	1026 s–m
	650 s–m }	$\gamma$ ring p, Ph	998 s–m
$\gamma(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	601 s	$\gamma(\text{CH})i, \text{Ph}$	904 s
$\nu(\text{CoC}_2)$	590 s	$\gamma(\text{NH})/\nu(\text{NP}_2)$	841 s–m
[Acetylen]		$\gamma(\text{CH})f, \text{Ph}$	740 m
$\delta(\text{CoCO})$	513 st	P-sens.r,	718 m
	498 m–st	O=P–Ph	
$\nu(\text{CoC}), \text{CO}$	481 m	$\Phi(\text{CC})v$	695 m–st
$(3A' + 3A'')$	452 m	$\alpha(\text{CCC})s$	610 s
	430 s		
	420 s	$\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$	550 m–st,br
	406 s	P-sens.y,	529 m
		O=P–Ph	
		P-sens.y,	512 st
		P–Ph	

<sup>a</sup> Fest in KBr; **5** in Et<sub>2</sub>O gelöst:  $\nu(\text{CO})$ : 2093 m–st, 2054 sst, 2027 sst ( $\text{cm}^{-1}$ );  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  in DMSO gelöst:  $\nu(\text{CO})$ : 1990 st, 1937 sst ( $\text{cm}^{-1}$ ).

folgt aus dem Auftreten von 6  $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tabelle 2) der Rassen  $3A' + 3A''$ .

In Lösung findet man jedoch nur 3 CO-Valenzschwingungsbänder, wie man sie für isolierte  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten der Punktgruppe C<sub>s</sub> erwarten sollte. Bezüglich der Bandenzuordnung zu den Schwingungen der (CH<sub>2</sub>OH)-Gruppe [21,22], der koordinierten Acetyleneinheit [23] und der  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Koordinationspolyeder [4,24–26] wird auf Literaturangaben Bezug genommen. Neben den charakteristischen Schwingungsbändern des Liganden dppa [27] bzw. der PPh<sub>2</sub>-Gruppen [4,28] und des Solvat Methanols findet man im IR-Spektrum von  $6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  insbesondere drei intensive Absorptionen zwischen 1185 und 1135  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 2). Sie können

zweifelsfrei den  $\nu(\text{P}=\text{O})$ - und  $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingungen des koordinierten Liganden  $[\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O})-\text{Ph}_2]^\ominus$  zugeordnet werden. In Übereinstimmung mit dem Vorliegen eines fünfbindigen Phosphors in der  $[-\text{P}(\text{O})-\text{Ph}_2]$ -Gruppe finden sich die P-sensitiven Phenylschwingungen q und r [29] um 20 Wellenzahlen höher als sonst üblich [27].

Wegen des Quadrupolmoments des Reinelements Cobalt ( $I = 7/2$ ) findet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $6 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  die Signale der an Cobalt koordinierten  $\text{PPh}_2$ -Gruppen als stark verbreiterte Singulets (siehe Experimenteller Teil). Da diese Gruppen in den koordinierten Liganden  $\text{dppa}$  and  $\text{dppaO}^-$  im Atomverhältnis von 2:1 vorliegen, ist aufgrund der spektralen Integrationswerte eine zweifelsfreie Zuordnung möglich. Das Signal der nichtkoordinierten  $(\text{P}=\text{O})$ -Gruppe ist dagegen scharf und durch eine  $^2\text{J}(\text{PP})$ -Kopplung zum Dublett aufgespalten (siehe Experimenteller Teil).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $6 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale der C-*ipso*-Kohlenstoffatome alle durch  $^1\text{J}(\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplungen zu Dubletts aufgespalten und durch weitere  $^3\text{J}(\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplungen, sowie durch das Quadrupolmoment des Cobalts verbreitert. Die Zuordnung der C-*ipso*-, aber auch der anderen  $^{13}\text{C}$ -Signale, erfolgte aufgrund von Kopplungskonstanten, wie sie für  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  [30,31] und Diphenylphosphinoxid-Derivative [31] bekannt wurden, sowie aufgrund eigener Ergebnisse, die anhand von Spektrensimulationen [4,5] ermittelt wurden. Trotz dieser Detailkenntnisse können, wegen einiger Signalüberlagerungen (im Experimentellen Teil mit '+' angegeben), die Signalzuordnungen nur versuchsweise sein. Überraschend ist, daß für  $\text{dppaO}^-$  die  $(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung zu den C-*m*- größer als zu den C-*o*-Atomen ist, und daß für  $\text{dppa}$  nur eine  $(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung zu den C-*m*-Atomen beobachtet wird.

## 2. Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren entwässert und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt (Gerät: Electrothermal IA 6340).

C-, H- und N-Analysen wurden mit dem Elementaranalysator Modell 1106 der Fa. Erba Science ausgeführt. Kernresonanzspektren wurden in 5 mm-Röhrchen mit einem Jeol JNM-GX-270 bzw. Jeol-EX-270 FT-NMR-Spektrometer registriert. Meßfrequenzen: 270 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR), 67.70 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR), 109.4 ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit 85-proz. Phosphorsäure als externem Standard vermessen. IR-Spektren: Perkin-Elmer 1620 FT-IR-Gerät. Verwen-

dete Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf.

### 2.1. $\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-2-Butin-1,4-diol-C-C'-hexacarbonyl-cobalt}(\text{Co-Co})$ (5)

Man löst 2.641 g (7.7 mmol) **3** in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und versetzt die rote Lösung mit 0.664 g (7.7 mmol) festem **4**. Sofort tritt eine starke Gasentwicklung durch austretendes Kohlenmonoxid ein. Nach etwa 3 h Rühren bei  $40^\circ\text{C}$  wird die tiefrote Reaktionslösung unter vermindertem Druck zur Hälfte eingengt und mit dem doppelten Volumen an *n*-Pentan überschichtet. Dabei fällt nach kurzem Rühren rotes mikrokristallines **5** aus, das abfiltriert mit 30 ml *n*-Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 2.2 g (76.8%); Schmp. (Zers.): ab  $130^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 32.82; H, 1.74;  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{Co}_2$  (372.01) ber.: C, 32.28; H, 1.74%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $19.6^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4.35$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.00 (s, 2H, OH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25.1^\circ\text{C}$ ): 199 (s, 2C, CO); 94.8 (s, 2C,  $\text{C}_2$ ); 63.5 (s, 2C,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

### 2.2. Dicarbonyl-(*N,N*-diphenylphosphoryl-diphenylphosphino)amido-bis(diphenylphosphino)amin-cobalt (+1) · 2 Methanol ( $6 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ )

Man löst 0.905 g (2.43 mmol) **5** in 60 ml Toluol, gibt zu der tiefroten Lösung 1.87 g (4.87 mmol) **2** und läßt 8 h bei  $60^\circ\text{C}$  Rühren. Aus der zu Beginn klaren Lösung fällt nach ca. 5 h ein gelber Niederschlag von **6** aus, der abfiltriert, mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet wird. Durch Umkristallisation aus DMSO/Methanol/*n*-Hexan kristallisieren nach 7 d bei  $4^\circ\text{C}$  kleine gelbe Kristalle aus, die erneut abfiltriert und 2 h im Hochvakuum getrocknet werden. Die Verbindung  $6 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  ist in DMSO löslich und unlöslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, Aceton, Methanol, *n*-Hexan und *n*-Pentan. Ausbeute: 0.9 g (38.4%); Schm.-Bereich:  $102\text{--}120^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 63.63; H, 4.93; N, 2.07;  $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{CoN}_2\text{O}_5\text{P}_4$  (964.8) ber.: C, 64.73; H, 5.12; N, 2.90%.  $^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ,  $19^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.95\text{--}6.70$  (m, 40 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.11 (q,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 5.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 3.31 (s, br, 1H, NH), 3.14 (d,  $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 5.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 202.1$  (s, br, 1C, CO), 201.7 (s, br, 1C, CO), 142.55 (d, br,  $^1\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 54$  Hz, 2C, C-*i*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{dppaO}^-$ ) + 141.25 (d, br,  $^1\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 122$  Hz, 2C, C-*i*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , O =  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{dppaO}^-$ ), 136.10 (d, br,  $^1\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 40.6$  Hz, 4C, C-*i*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{PPh}_2$ ,  $\text{dppa}$ ), 130.8 (d,  $^2\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 8.0$  Hz, 8C, C-*o*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{dppaO}^-$ ) + 130.6 (s, 8C, C-*o*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{dppa}$ ), 128.5 (s, 8C, C-*p*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{dppa} + \text{dppaO}^-$ ), 127.0 (d,  $^3\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 11.3$  Hz, 8C, C-*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{dppaO}^-$ ), 126.7 (d,  $^3\text{J}(\text{P}^{13}\text{C}) = 8.5$  Hz, 8C, C-*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{dppa}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- $\text{D}_6$ ,  $22^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 64.5$  (s, br, 2P, Co-koord.,

Tabelle 3

Kristalldaten und Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{Co}^{+1}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-P)(\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2)] \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH} (6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH})$  (Standardabweichungen in Klammern)

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{CoN}_2\text{O}_5\text{P}_4$
Molmasse [g/mol]	964.8
Farbe, Zustand	gelbe Platten
Kristalldim. [mm <sup>3</sup> ]	0.6 × 0.4 × 0.2
Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
a(pm)	1183.8(6)
b(pm)	1828.7(12)
c(pm)	2238.4(15)
β(°)	90.83(5)
Zellvolumen V [nm <sup>3</sup> ]	4.845(5)
Formeleinheit Z	4
ρ <sub>ber.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.323
Meßtemp. (K)	293
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo Kα
Meßverfahren	ω-scan
Winkelber. (°)	3 < 2θ < 54
Scan-Geschwind.	3–29.3
Zahl der Reflexe:	
Gemessen	11649
Beobachtet	2788
Absorptionskoeffizient μ(mm <sup>-1</sup> )	0.535
Verfeinerte Parameter	557
R/Rw	0.072/0.060

dppa), 53.0 (s, br, 1P, Co-koord., dppa-O<sup>-</sup>), 8.6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>31</sup>P) = 43.8 Hz, 1P, P=O, dppa-O<sup>-</sup>).

### 2.3. Röntgenstrukturanalyse von 6 · 2 CH<sub>3</sub>OH [32]

Ein aus DMSO/Methanol/n-Hexan gewonnener, gelber, plattenförmiger Einkristall mit den Abmessungen 0.60 × 0.40 × 0.20 mm<sup>3</sup> wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 293 K vermessen. Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS, [33]) mit anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Intensitätsmessung erfolgte mit ω-Scan (3.0–29.30° min<sup>-1</sup>) im Beugungswinkelbereich 3° < 2θ < 54° für 11649 Reflexe. Der asymmetrische Datensatz ergab 10559 Reflexe, wovon 2788 mit F > 4σ (F) "beobachtet" wurden. Tabelle 3 enthält die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von 6 · 2 CH<sub>3</sub>OH.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG Frankfurt/Main, und hier insbesondere Herrn Prof. Dr. K. Kühlein, für die Förderung der vorliegenden Unter-

suchungen, Herrn Prof. Dr. D. Sellmann und Herrn W. Donaubauer für die Unterstützung bei der Kristallstrukturbestimmung.

### Literatur und Bemerkungen

- [1] J. Ellermann, C. Schelle, M. Moll, F.A. Knoch und W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] J. Ellermann, J. Sutter, F.A. Knoch und M. Moll, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 763; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 700.
- [3] J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F.A. Knoch und M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 2006.
- [4] D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 259.
- [5] D. Pohl, J. Ellermann, F.A. Knoch, M. Moll und W. Bauer, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 2167.
- [6] H.W. Sternberg, H. Greenfield, R.A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby und I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1457.
- [7] L.S. Chia, W.R. Cullen, M.C.L. Gerry und E.C. Lerner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2975.
- [8] S. Aime, L. Milone, D. Osella, G.E. Hawkes und E.W. Randall, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 171.
- [9] S.C. Bennett, A. Gelling und M.J. Went, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 189.
- [10] J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C29.
- [11] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann und M. Gomm, *Acta Crystallogr.*, C43 (1987) 1795.
- [12] R. Rossi, L. Marvelli, A. Marchi, L. Magon, V. Bertolasi und V. Ferretti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 339.
- [13] M. Akita, M. Terada, N. Ishii, H. Hirakawa und G. Morooka, *J. Organomet. Chem.*, 473 (1994) 175.
- [14] G. de Leeuw, J.S. Field, R.J. Haines und E.M. Minshall, *S. Afr. J. Chem.*, 41 (1988) 9.
- [15] J. Ellermann, F.A. Knoch und K.J. Meier, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1657.
- [16] H. Nöth und E. Fluck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 39 (1984) 744.
- [17] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann und M. Gomm, *Acta Crystallogr.*, C44 (1988) 443.
- [18] H. Zimmermann, M. Gomm, E. Köck und J. Ellermann, *Acta Crystallogr.*, C44 (1988) 480.
- [19] H. Zimmermann, M. Gomm, E. Köck und J. Ellermann, *Acta Crystallogr.*, C42 (1986) 1757.
- [20] F. Baert, A. Guelzim und P. Coppens, *Acta Crystallogr.*, B40 (1984) 590.
- [21] K. Tsuji, H. Yamada, K. Suzuki und I. Nitta, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 475.
- [22] K. Brodersen, W. Rölz, G. Jordan, R. Gerbeth und J. Ellermann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 132.
- [23] Y. Iwashita, F. Tamura und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1179.
- [24] D. Bauernschmitt, H. Behrens und J. Ellermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1362.
- [25] J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 1271.
- [26] J. Ellermann und N. Geheeb, *Z. Naturforsch., Teil B*, 30 (1975) 566.
- [27] J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 64.
- [28] J. Ellermann und L. Mader, *Spectrochim. Acta, Teil A*, 37 (1981) 449.
- [29] D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (London), (1956) 1350.
- [30] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in*

*der organischen Chemie*, 2. Thieme, Stuttgart, 1984, 217 und 259 und die dort zitierte Literatur.

[31] H.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984, 199, 214, 533.

[32] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-

76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-401379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[33] SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.11/V, Copyright 1990 by Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI.