

# Chemie polyfunktioneller Moleküle, 132. Mitt. [1]. Synthese und Kristallstruktur paramagnetischen fünffach-koordinierten eines Cobalt(III)-Komplexes ausgehend von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$ und Luft<sup>a</sup>

Jochen Ellermann<sup>1,\*</sup>, Walter Bauer<sup>2</sup>, Martina Dotzler<sup>1</sup>, Frank W. Heinemann<sup>1</sup>  
und Matthias Moll<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen, Deutschland

<sup>2</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91054 Erlangen, Deutschland

Chemistry of Polyfunctional Molecules CXXXII [1]. Synthesis and Crystal Structure  
of a Paramagnetic Five-Fold Coordinated Cobalt(III) Complex from  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  
 $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$ , and Air<sup>a</sup>

**Summary.** The reaction of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  and  $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$  (**1**) in a molar ratio between 1:1 and 1:3 in toluene always leads to the formation of both the yellow by-product [*fac*- $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2\text{-P, P'})$ ] [ $\text{Co}(\text{CO})_4$ ] (**4**) and the red compound [ $(\text{Co})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-Ph}_2\text{P-N-PPh}_2)_2$ ] (**5**) that has already been characterized by spectroscopic data and X-ray analysis. Whereas **4** is obtained as a precipitate, the red compound **5** stays in solution and reacts in presence of air with the remaining ligand **1** in a non-stoichiometrical reaction to the violet cobalt(III) complex [ $\text{Co}(\eta^1\text{-O-PPh}_2\text{=N-PPh}_2\text{=O})(\eta^2\text{-O-PPh}_2\text{=N-PPh}_2\text{=O})_2$ ] (**6**). The crystal structure of **6** proves a distorted trigonal bipyramidal coordination of the oxygen atoms at the Co(III) ion. Surprisingly, complex **6** shows an unusual paramagnetism according to four unpaired electrons ( $5.21 \pm 0.04$  BM).

**Keywords.** Paramagnetic; Five-fold coordinated trigonal bipyramidal cobalt(III) complex; Crystal structure; Octaphenyl-tetraphospha-diazene; Imido-tetraphenyl-diphosphinate; Octacarbonyldicobalt.

## Einleitung

Das Tetraphosphadiazen  $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$  (**1**) [2, 3] ist leicht durch oxidative P,P-Kopplung [2–5] des Nichtmetallteils des kovalenten  $\text{LiN}(\text{PPh}_2)_2$  (**2**)

---

\* Corresponding author

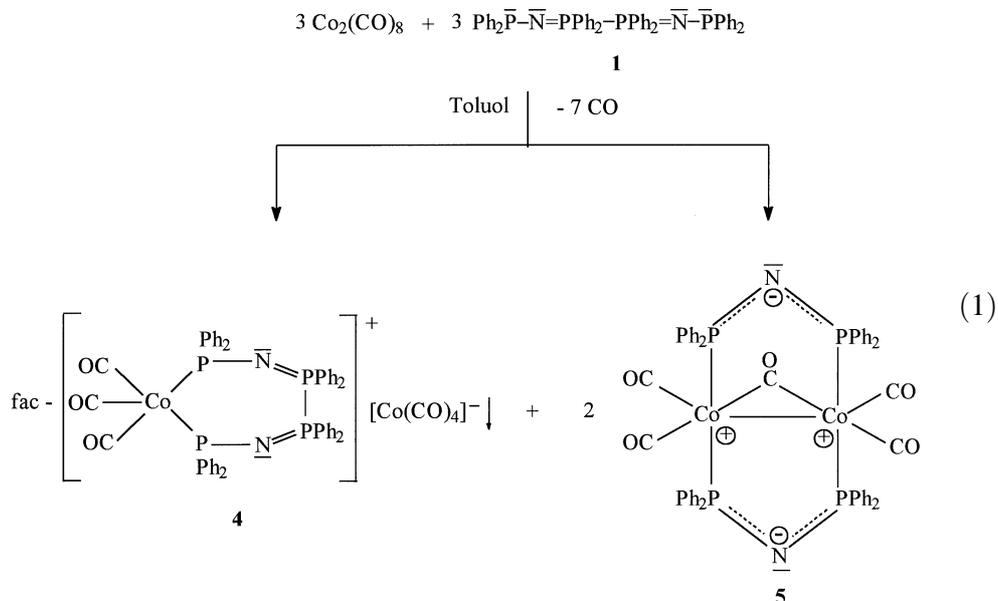
<sup>a</sup> Herrn Professor Dr. Ekkehard Lindner zum 65. Geburtstag gewidmet

[6–9] zugänglich. Obwohl das Molekül **1** zwei endständige Phosphanylgruppen mit koordinationsfähigen Elektronenpaaren enthält, zeigt es nur geringe Koordinations-tendenzen [5, 10]. Offensichtlich bildet **1** Siebenring-Chelate nur mit relativ großen Koordinationszentren, wie Arsen(I) oder Dimethylplatin [10], aus. Bei der Umsetzung von **1** mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$  (**3**) beobachtet man nämlich eine  $\text{PPh}_2$ -Eliminierung aus **1** und die Entstehung des röntgenographisch abgesicherten Sechsring-Eisen(II)-Chelatkomplexes  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2=\text{N-PPh}_2\text{-P,P'})]$  [11]. In diesem Zusammenhang interessierte das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber dem zu **3** isoelektronischen Octacarbonyldicobalt,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Von diesem ist bekannt, daß es sehr reaktionsfreudig ist. Damit erschien es als Reaktionspartner für das reaktionsträge **1** geradezu prädestiniert. Weiterhin weiß man, daß Octacarbonyldicobalt mit zweizähligen Organophosphanen bei Molverhältnissen von 1:1 bis 1:3 zu den verschiedenartigsten Cobaltcarbonylkomplexen reagiert [12–14].

## Ergebnisse und Diskussion

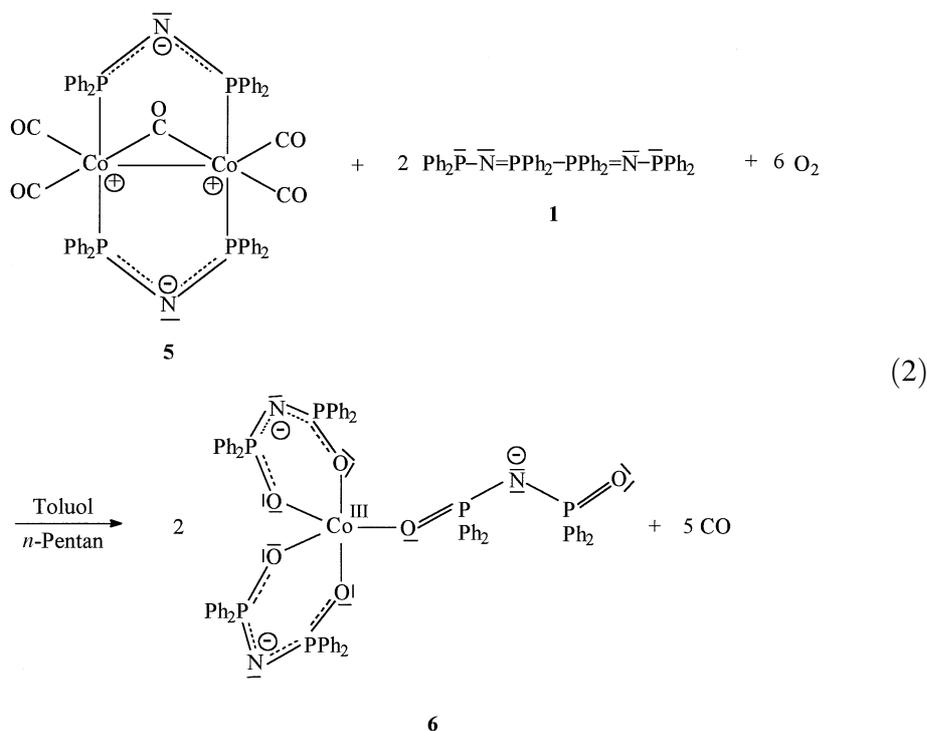
### Präparative Ergebnisse und Reaktionen

Octacarbonyldicobalt(0) reagiert mit 1,1,3,3,4,4,6,6-Octaphenyl-2,5-diaza-1,6( $\sigma^3\lambda^3$ )diphospha-3,4( $\sigma^4\lambda^5$ )diphospha-2,4-hexadien (**1**) in Toluol bei 20°C im Molverhältnis von 1:1.2 über 1:1.6 und 1:2 bis 1:3 innerhalb von 3 Stunden unter CO-Eliminierung stets zu einem gelben, sich aus der Lösung abscheidenden Festkörper **4** und einer tiefroten Lösung von **5** (Gl. (1)).



Die Reaktionsreihen mit unterschiedlichen Molverhältnissen von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu **1** haben gezeigt, daß sowohl die Ausbeute an **4** als auch an **5** bei einem Molverhältnis von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ :**1** = 1:3 am größten ist. Die Umsetzung liefert dann zu etwa 30 Prozent **4** und zu etwa 60% **5**. Daneben entsteht in geringen Mengen ein rotes, ölig-klebriges Zersetzungsprodukt, das stets an der Wandung des

Reaktionsgefäßes in dünner Schicht anhaftet, sodaß beim Abfiltrieren des gelben **4** gleichzeitig auch eine Abtrennung des ölig-klebrigen Produktes von der roten Lösung **5** möglich ist. Während **1** in einer Nebenreaktion mit Octacarbonyldicobalt(0) unter Valenzdisproportionierung reagiert, wird es in der Hauptreaktion durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reaktiv gespalten. Es entsteht als Oxidationsäquivalent die Cobalt(I)-Verbindung **5**, die das Spaltprodukt, das *Bis*(diphenylphosphanyl)amid-Ion  $[\text{Ph}_2\text{P-N-PPh}_2]^-$ , als metallverbrückenden Komplexliganden enthält. Sie kann aus der filtrierten Reaktionslösung durch Zugabe von *n*-Pentan ausgefällt werden. Da **5** jedoch bereits früher auf anderem Wege synthetisiert und vollständig, einschließlich Kristallstrukturanalyse, charakterisiert wurde [14], erfolgte im vorliegenden Fall seine Identifizierung lediglich anhand der typischen  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{PN})$ -Absorptionen sowie durch Überprüfung des Schmelzpunktes (siehe Experimentelles). Im allgemeinen wurde aber **5** für die weitere Umsetzung mit Sauerstoff nicht als Zwischenprodukt isoliert. Vielmehr wird in das nach der Abtrennung von **4** gewonnene rote Filtrat, das neben **5** auch noch überschüssiges **1** enthält, unmittelbar Luft eingeleitet. Dabei bildet sich innerhalb von 4 Stunden unter Farbänderung der Lösung von Tiefrot über Grün nach Blauviolett die Verbindung **6** (Gl. (2)). Nach Zugabe von *n*-Pentan kristallisiert **6** in röntgenfähigen violett-blauen Quadern aus.



#### Instrumentell-analytische Ergebnisse von **4** und **6**

Das in Aceton gelöste **4** zeigt eine Leitfähigkeit, die die Verbindung als (1:1)-Elektrolyten ausweist (siehe Experimentelles). Es ist daher verständlich, daß das Salz **4** bei der Reaktion (1) sehr bald aus dem weitgehend unpolaren Reaktionsmedium Toluol ausfällt. Die ionische Struktur von **4** wird auch durch

die Lösungs- und Festkörper-Infrarotspektren belegt. Für das gelöste **4** beobachtet man die charakteristische, sehr intensive und breite  $\nu(\text{CO})$ -Absorption ( $F_2$ ) des tetraedrischen Tetracarbonylcobalt(-I)-Anions bei  $1890\text{ cm}^{-1}$  [15]. Im Festkörper ist die  $T_d$ -Symmetrie offensichtlich gestört, so daß im Festkörper-IR-Spektrum diese  $F_2$ -Bande ihre Dreifachentartung verliert und dementsprechend je eine Schulter zu höheren und niedrigeren Wellenzahlen aufweist (siehe Experimentelles). Drei weitere  $\nu(\text{CO})$ -Banden mit nahezu gleicher Intensität bei etwa  $2070$  (st),  $2010$  (st) und  $1990$  (sst)  $\text{cm}^{-1}$ , die sowohl im Festkörper- als auch Lösungs-IR-Spektrum auftreten, sind dem fünffach koordinierten Cobalt(I)-Kation zuzuordnen. Für das  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}_2$ -Koordinationspolyeder kommt eine trigonal-bipyramidale oder tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden in Frage. Bei einer trigonalen Bipyramide scheidet eine Struktur mit den drei CO-Gruppen in äquatorialen Positionen aus, da das Tetraphosphadiazen **1** eine zu kurze Kettenlänge aufweist, um mit seinen beiden endständigen P-Donatoren axiale Positionen einzunehmen. Auch kann eine meridionale Anordnung der drei CO-Liganden ausgeschlossen werden (lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie,  $3\nu(\text{CO})$ ,  $2A_1+B_2$ ), denn dann müßte von den drei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande, die der symmetrischen Schwingung ( $A_1$ ) der beiden *trans*-ständigen CO-Gruppen angehört, nur mit sehr geringer Intensität auftreten (fehlendes Dipolmoment). Übrig bleibt daher bei einem trigonal-bipyramidalen  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}_2$ -Koordinationspolyeder nur eine faciale Anordnung der drei CO-Gruppen (lokale Symmetrie  $C_s$ ,  $3\nu(\text{CO})$ -Absorptionen mit nahezu gleicher Intensität,  $2A'+A''$ ). Da eine solche faciale oder Dreiecksanordnung der CO-Gruppen auch die einzige Möglichkeit bei einem tetragonal-pyramidalen Koordinationspolyeder ist, kann zwischen beiden Geometrien nicht unterschieden werden.

Während man für **1** sehr breite und intensive IR-aktive  $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Absorptionen bei  $1188$  und  $1175\text{ cm}^{-1}$  findet [5], treten diese im IR-Spektrum von **4** zu größeren Wellenzahlen verschoben bei  $1270$  und  $1260\text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** findet man zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta = 68.93$  und  $17.39$  ppm. Ersteres ist verbreitert und wird dementsprechend den beiden an Cobalt gebundenen P-Atomen zugeordnet ( $^{59}\text{Co} = 100\%$ , Kernspin:  $I = 7/2$ ). Auffällig in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren des in Deuteroaceton gelösten **4** ist, daß die kationischen und anionischen CO-Gruppen nur ein einziges breites Signal bei  $\delta = 201.65$  ppm geben. Daraus kann gefolgert werden, daß Anion und Kation von **4** in Lösung Ionenpaare bilden, die einen schnellen CO-Austausch ermöglichen, wie wir dies auch bei vergleichbaren Komplexen beobachtet haben [16]. Bei der Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Phenylgruppen wird davon ausgegangen, daß, ähnlich wie bei den  $^{31}\text{P}$ -Signalen, die  $^{13}\text{C}$ -Signale der  $\text{Co-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen eine größere Tieffeldverschiebung erfahren als die der restlichen  $\text{P-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Einheiten. Ionenpaarbildungen, die schließlich unter CO-Eliminierung zu Substitutionsprodukten des Octacarbonyldicobalts führen, werden auch bei der Aufnahme der Massenspektren von **4** beobachtet (siehe Experimentelles).

Für die kristalline Cobalt(III)-Verbindung **6** wurde bei Raumtemperatur ein vier ungepaarten Elektronen entsprechender Paramagnetismus ( $5.21 \pm 0.04$  BM) festgestellt. Dies hat zur Folge, daß von **6** keine verwertbaren NMR-Spektren erhältlich sind. Paramagnetische Verschiebungen und Linienverbreiterungen führen z.B. bei den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu extrem breiten Signalen ( $\delta = 0$  und

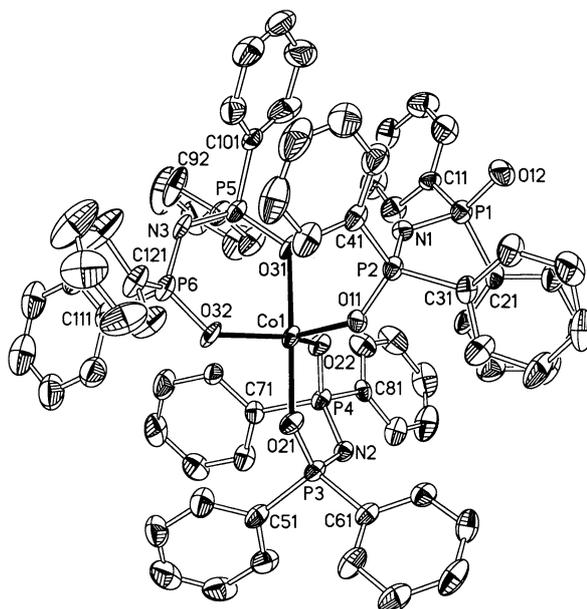


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall (ORTEP-Plot ohne H-Atome)

–150 ppm), die sich vom Rauschuntergrund kaum abheben und daher nicht sicher zugeordnet werden können. In den Festkörper-IR-Spektren von **6** lassen sich die Schwingungsbanden des (OPNPO)-Gerüsts nach Aussondern der lagekonstanten Phenylschwingungen [7, 17] relativ leicht auffinden und zuordnen [18]. In Zusammenhang mit der Interpretation des für eine Cobalt(III)-Verbindung ungewöhnlichen Magnetismus [19, 20] und des Elektronenspektrums war eine Kristallstrukturanalyse von **6** von Interesse. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **6**. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung von **6**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Peripherie des Moleküls **6** wird von 12 sterisch anspruchsvollen Phenylringen gebildet, welche die innere Koordinationssphäre stark abschirmen. Das zentrale Cobaltion wird von dem Imido-tetraphenyl-diphosphinat-Liganden  $[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$  zweimal chelatisierend und einmal einzähnig umgeben, so daß eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale  $\text{CoO}_5$ -Koordination entsteht. Der axiale (O(21)-Co(1)-O(31))-Winkel ist mit  $178.5^\circ$  nahezu linear. Die äquatorial/äquatorialen Winkel weichen mit  $118.4$ ,  $111.6$  und  $129.7^\circ$  bis zu 8% vom Idealwert von  $120^\circ$  ab. Prozentual geringer sind die Abweichungen vom idealen  $90^\circ$ -Winkel bei den äquatorial/axialen Winkeln. Die Werte liegen zwischen  $85.0$  und  $96.3^\circ$ . Innerhalb der beiden  $(\text{CoO}_2\text{P}_2\text{N})$ -Chelat-Sechsringe zeigen die (PNP)-Winkel mit  $119.6^\circ$  (am N(2)) und  $127.3^\circ$  (am N(3)) beachtliche Unterschiede. Am stärksten aufgeweitet ist der P(1)-N(1)-P(2) – Winkel ( $131.8^\circ$ ) im einzähnig koordinierten  $[(\text{O})\text{PPh}_2\text{NPPh}_2(\text{O})]^-$ -Liganden. In ihm betragen die (PN)-Bindungslängen 167 und 168 pm und entsprechen damit völlig denen des Neutralliganden  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{=S})\text{-NH-P}(\text{=S})\text{Ph}_2$  [21], d.h. es liegen (P-N)-Einfachbindungen mit einem nur geringen Doppelbindungsanteil vor. Dagegen sind die (P(1)-O(12)- und (P(2)-O(11))-

**Tabelle 1.** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung von **6**

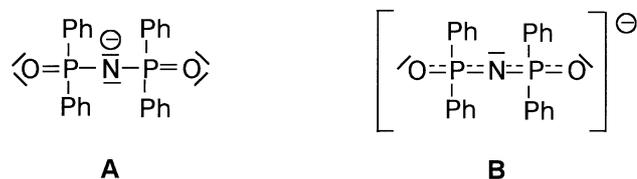
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> CoN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub>	
<i>M<sub>r</sub></i> (g/mol)	1307.98	
Farbe, Zustand	violett-blaue Quader	
Kristalldimension (mm <sup>3</sup> )	0.5×0.3×0.2	
Kristallsystem	monoklin	
<i>F</i> (000)	2712	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
<i>a</i> (pm)	1275.4(2)	
<i>b</i> (pm)	2443.2(3)	
<i>c</i> (pm)	2200.5(6)	
$\alpha = \gamma$ (°)	90	
$\beta$ (°)	105.790(10)	
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> )	6.598(2)	
Formeleinheiten in der EZ	4	
<i>d<sub>ber</sub></i> (g · cm <sup>-3</sup> )	1.317	
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.460	
Meßtemperatur (K)	200(2)	
Diffraktometer	Siemens P4	
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 71.073$ pm)	
Meßverfahren	$\omega$ -scans mit variabler Geschwindigkeit	
Scan-Geschwindigkeit (°/min)	3.0–30.0°	
Winkelbereich (°)	4.2 ≤ 2 $\theta$ ≤ 52.02	
Indexgrenzen	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -4 ≤ <i>k</i> ≤ 30; 27 ≤ <i>l</i> ≤ 26	
Gemessene Reflexe	15585	
Unabhängige Reflexe	12975 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1414)	
Beobachtete Reflexe	4455 ( <i>F</i> <sub>o</sub> ≥ 4.0 $\sigma$ ( <i>F</i> ))	
Verfeinerte Parameter ( <i>p</i> )	793	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> <sup>2</sup>	
Goodness-of-Fit an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.672	
Endgültige <i>R</i> -Werte ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0554; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1000	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1605; <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1164	
Restelektronendichte:		
$\Delta\rho$ max/min (e · Å <sup>-3</sup> )	0.559/–0.883	
verwendete Rechenprogramme:		
Messung:	XSCAnS 2.10b	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)
Datenreduktion:	XSCAnS 2.10b	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)
Strukturlösung:	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)
Verfeinerung:	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)
Moleküldarstellung:	SHELXTL 5.03	(Siemens Analytical X-Ray Instr., 1994)

Bindungslängen sehr kurz (146.9 und 148.6 pm) und entsprechen weitgehend (P=O)-Doppelbindungen [22, 23]. Demgemäß sind Bindungsverhältnisse in dem  $\eta^1$ -koordinierten Anion am besten gemäß Formelbild A (Abb. 2) mit einer negativen Ladung am Stickstoff wiederzugeben.

Der (P(2)-O(11))-Bindungsgrad ist wegen der Cobalt-Koordination des O(11)-Atoms geringfügig niedriger. Gänzlich andere Bindungsverhältnisse, entsprechend

**Tabelle 2.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel(°) von **6** (Standardabweichungen in Klammern)

a) Bindungslängen					
Co(1)-O(32)	198.0(4)	Co(1)-O(22)	201.3(3)	Co(1)-O(11)	202.3(3)
Co(1)-O(21)	206.7(4)	Co(1)-O(31)	219.6(4)	P(1)-O(12)	146.9(3)
P(1)-N(1)	168.1(4)	P(1)-C(11)	180.8(5)	P(1)-C(21)	183.2(5)
P(2)-O(11)	148.6(3)	P(2)-N(1)	167.0(4)	P(2)-C(31)	180.9(5)
P(2)-C(41)	182.2(5)	P(3)-O(21)	153.0(3)	P(3)-N(2)	160.4(4)
P(3)-C(51)	179.4(6)	P(3)-C(61)	182.0(5)	P(4)-O(22)	153.3(3)
P(4)-N(2)	159.8(4)	P(4)-C(81)	178.9(5)	P(4)-C(71)	181.4(5)
P(5)-O(31)	153.0(3)	P(5)-N(3)	157.5(5)	P(5)-C(101)	178.1(6)
P(5)-C(91)	182.6(5)	P(6)-O(32)	152.7(4)	P(6)-N(3)	158.1(5)
P(6)-C(121)	181.1(6)	P(6)-C(111)	183.7(6)		
b) Bindungswinkel					
O(32)-Co(1)-O(22)	129.7(2)	O(32)-Co(1)-O(11)	118.4(2)		
O(22)-Co(1)-O(11)	111.59(14)	O(32)-Co(1)-O(21)	87.62(14)		
O(22)-Co(1)-O(21)	96.28(13)	O(11)-Co(1)-O(21)	91.52(14)		
O(32)-Co(1)-O(31)	91.12(14)	O(22)-Co(1)-O(31)	85.06(13)		
O(11)-Co(1)-O(31)	88.47(12)	O(21)-Co(1)-O(31)	178.56(14)		
O(12)-P(1)-N(1)	116.6(2)	C(11)-P(1)-C(21)	108.8(2)		
O(11)-P(2)-N(1)	113.0(2)	C(31)-P(2)-C(41)	111.9(2)		
O(21)-P(3)-N(2)	115.9(2)	C(51)-P(3)-C(61)	106.7(3)		
O(22)-P(4)-N(2)	117.2(2)	C(81)-P(4)-C(71)	106.5(2)		
O(31)-P(5)-N(3)	116.3(2)	C(101)-P(5)-C(91)	105.6(3)		
O(32)-P(6)-N(3)	118.2(2)	C(121)-P(6)-C(111)	105.1(3)		
P(2)-N(1)-P(1)	131.8(2)	P(4)-N(2)-P(3)	119.6(3)		
P(5)-N(3)-P(6)	127.3(3)	P(2)-O(11)-Co(1)	132.7(2)		
P(3)-O(21)-Co(1)	129.0(2)	P(4)-O(22)-Co(1)	122.1(2)		
P(5)-O(31)-Co(1)	126.6(2)	P(6)-O(32)-Co(1)	134.0(3)		

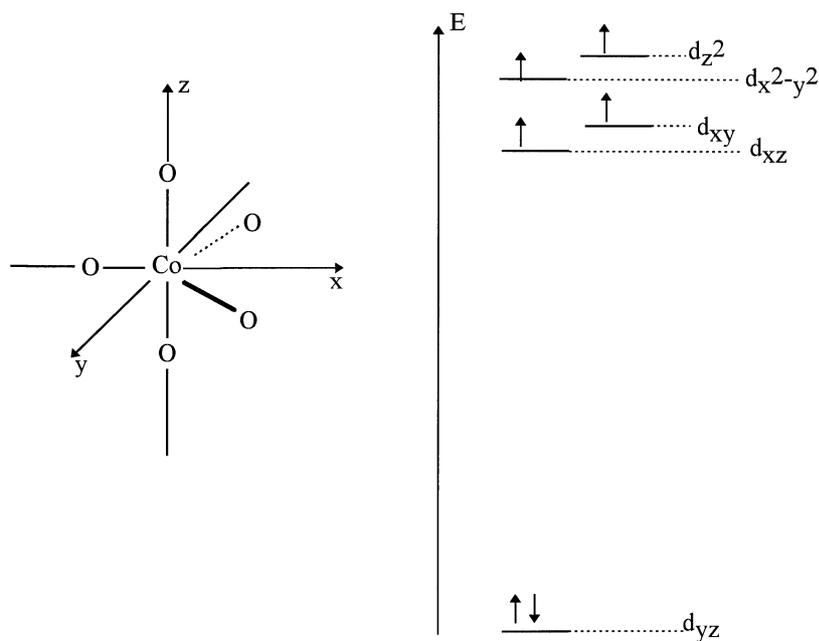
**Abb. 2.** Formelbilder zu den Bindungsverhältnissen des einzähnig (A) und chelatisierend (B) koordinierten Liganden  $[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^-$  in **6**

Formelbild B (Abb. 2), finden sich in dem zweizähnig chelatisierend wirkenden  $\eta^2$ -Ligandensystem. Dort sind die (P-O)-Bindungslängen mit im Mittel 153.0 pm deutlich länger, während die (P-N)-Bindungslängen mit durchschnittlich 158.9 pm beachtlich kürzer sind. Diese Bindungslängen sind charakteristisch für Imidophosphazenenkomplexe [3, 24–28]. Es muß somit von einer  $\pi$ -Elektronendelokalisation

und Verteilung der negativen Ladung über das gesamte Chelatligandengerüst ausgegangen werden.

Während die (Co-O)-Bindungslängen der drei äquatorial gebundenen Sauerstoffatome (198–202 pm) im Erwartungsbereich für Cobalt(III)-Sauerstoff-Bindungen liegen (189–199 pm) [29], weichen die axialen Cobalt-Sauerstoff-Abstände hiervon deutlich ab. Mit 219.6 (Co(1)-O(31)) und 206.7 (Co(1)-O(21)) pm liegen sie einerseits sogar über, andererseits unter dem Erwartungswert für Cobalt(II)-Sauerstoff-Bindungslängen (213 pm) [29].

Diese außergewöhnlichen Unterschiede in den Cobalt-Sauerstoff-Bindungslängen, dürften auch verantwortlich für das außergewöhnliche magnetische Verhalten von **6** sein. Ganz allgemein sind oktaedrische high-spin Cobalt(III)-Komplexe ( $d^6$ ) schon sehr selten [30]. In weit stärkerem Maße gilt dies für paramagnetische fünffach koordinierte Cobalt(III)-Verbindungen [19, 20, 31]. Bei diesen wenigen Verbindungen handelt es sich ausschließlich um quadratisch-pyramidale Cobalt(III)-Komplexe vom Typ  $[\text{CoN}_4\text{X}]$  mit Stickstoff und anderen Donorliganden. Sie weisen, soweit gemessen [19, 20], ein magnetisches Moment von 2.8 BM (entsprechend zwei ungepaarten Elektronen) auf. Die Verbindung **6** stellt unseres Wissens einen bisher noch nicht bekannten Komplexotyp dar. Sie besitzt nämlich neben einer trigonal-bipyramidalen Struktur eine ausschließliche Sauerstoffkoordination und ein ungewöhnliches magnetisches Moment von  $5.21 \pm 0.04$  BM, entsprechend 4 ungepaarten Elektronen. In Übereinstimmung mit dem UV/Vis-Spektrum, das eine breite Absorption mit 3 Maxima bei 16025, 16835, und  $18215 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Schulter bei  $19085 \text{ cm}^{-1}$  zeigt, wird für **6** ein d-Orbitalenergie- und Elektronenbesetzungsschema gemäß Abb. 3 angenommen.



**Abb. 3.** Koordinatensystem und angenommene energetische Lage der 3d-Orbitale zueinander (einschließlich Elektronenbesetzung von **6**)

Da die vier Absorptionen relativ dicht beieinander liegen, ist davon auszugehen, daß auch die vier d-Orbitale energetisch keine großen Unterschiede aufweisen, sodaß viermal eine Einfachbesetzung von Elektronen mit parallelem Spin erfolgt.

Bei dem gewählten Koordinatensystem (Abb. 3) ist das energetisch höchste Orbital mit den stärksten Ligandenkontakten das  $d_{z^2}$ -Orbital und das energetisch günstigste Orbital mit dem größten Abstand zu den O-Donatoren das  $d_{yz}$ -Orbital. Das Spinsystem für **6** ist  $S=2$  und die Multiplizität  $M=5$ . Da jedoch das  $\text{CoO}_5$ -Koordinationspolyeder in **6** keine Symmetrie aufweist, sind die Elektronenübergänge in **6** nicht durch eine Termsymbolik beschreibbar und werden daher wie folgt angegeben:  $d_{yz} \rightarrow d_{xz}$ :  $16025 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ :  $16835 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ :  $18215 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ :  $19085 \text{ cm}^{-1}$ .

## Experimentelles

Die Umsetzungen wurden anfänglich unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren entwässert und  $\text{N}_2$ -gesättigt.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde von der Hoechst AG, Frankfurt/Main gespendet,  $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$  (**1**) wurde nach Lit. [2] synthetisiert.

C-, H- und N-Analysen wurden mit den Elementaranalysatoren Modell 1106 und 1108 der Fa. Erba Science ausgeführt. Zur Bestimmung von Cobalt und Phosphor werden die Verbindungen so lange mit konz.  $\text{HNO}_3$  abgeraucht, bis klare Analysenlösungen entstehen. Das Cobalt wird mit Titriplex-III [32] und Murexid als Indikator titrimetrisch bestimmt, während Phosphor gravimetrisch aus  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [33] ermittelt wird.

Kernresonanzspektren in Lösung: **6**: JEOL EX-270-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz:  $269.60 \text{ MHz}$  ( $^1\text{H}$ -NMR), JEOL GX-270-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz:  $109.40 \text{ MHz}$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR); **4**: JEOL Alpha 500-NMR-Spektrometer, Meßfrequenzen:  $500.00 \text{ MHz}$  ( $^1\text{H}$ -NMR),  $125.65 \text{ MHz}$  ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR),  $202.35 \text{ MHz}$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - $\delta$ -Werte (ppm) sind auf TMS bezogen und wurden ausgehend von den Solvenssignalen umgerechnet. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf 85% ige Phosphorsäure als externen Standard referenziert.

IR-Spektren: Perkin Elmer 16 PC FT-IR-Spektrometer und Perkin-Elmer 983-Spektrometer, verwendete Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter; Massenspektren JEOL JMS-700-Spektrometer, Ionisation durch Felddesorption; Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal IA 6304; Leitfähigkeitsmessungen: Meßgerät WTW LF 90 mit Meßsonde WTW KLE 1 in Aceton. Magnetische Messung: Magnetic Susceptibility Balance, Fa. Johnson Matthey; UV/Vis-Messung: Shimadzu UV-3101 PC.

*[fac-1,1,1-Tricarbonyl-2,2,4,4,5,5,7,7-octaphenyl-1-cobalta(1)-3,6-diaza-2,4,5,7-tetraphosphacyclohepta-3,5-dien]tetracarbonylcobaltat(-I)* (**4**)

Zu einer frisch filtrierten Lösung von  $0.420 \text{ g}$  ( $1.228 \text{ mmol}$ )  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in  $50 \text{ ml}$  Toluol gibt man bei etwa  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren portionsweise  $2.832 \text{ g}$  ( $3.684 \text{ mmol}$ ) festes  $\text{Ph}_2\text{P-N=PPh}_2\text{-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$  (**1**). Unter Schaumentwicklung entweicht  $\text{CO}$ . Nach einer Reaktionszeit von  $3 \text{ h}$  bilden sich in geringer Menge ein nicht identifiziertes rotes klebriges Öl, eine rote Lösung und ein gelber Niederschlag von **4**, von dem abfiltriert wird. Während das rote klebrige Öl an der Wandung des Reaktionsgefäßes haften bleibt, erhält man gleichzeitig ein klares rotes Filtrat mit **5** und überschüssigem **1**. Die Aufarbeitung oder Weiterverwendung des Filtrats wird später beschrieben.

Der gelbe Rückstand **4** wird zweimal mit je  $15 \text{ cm}^3$  Toluol und einmal mit  $15 \text{ cm}^3$  *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 0.409 g (0.378 mmol, 29.3%); Schmp.: 143°C; C<sub>55</sub>H<sub>40</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>P<sub>4</sub> (1082.83); ber.: C 61.02, H 3.72, N 2.60, Co 10.89, P 11.44%; gef.: C 61.47, H 3.87, N 2.38, Co 10.72, P 11.30%; Leitfähigkeit (Aceton, 23°C):  $c = 2.04 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\Lambda_0 = 50.49 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; MS (FD, Aceton, Quelltemp. 180°C):  $m/z$  (%) = 1055 (25) ([Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PPh<sub>2</sub>-N=PPh<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>)·H)], 998 (100) (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>-N=PPh<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>)), 942 (30) (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>-N=PPh<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>)); <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25.0°C):  $\delta$  (ppm) = 7.85–7.09 (m, H-arom); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25.4°C):  $\delta$  (ppm) = 201.65 (s, br, 7C, CO kationisch u. anionisch), 142.15 (s, br, 4C, C-*i*, Co-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 141.67 (s, 4C, C-*i*, P-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 134.86 (s, 4C, C-*p*, Co-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 133.76 (t, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 6.16 Hz, 8C, C-*o*, Co-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 131.85 (s, 4C, C-*p*, P-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 131.40 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 6.22 Hz, 8C, C-*m*, Co-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 130.25 (t, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 6.16 Hz, 8C, C-*o*, P-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 129.61 (t, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 6.22 Hz, 8C, C-*m*, P-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25.4°C):  $\delta$ (ppm) = 68.93 (s, br, 2P, CoP<sub>2</sub>), 17.39 (s, 2P, PP); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2072 st, 2017 st, 1984 sst ( $\nu$ (CO), Kation), 1905 st Sch +1880 sst +1870 st Sch ( $\nu$ (CO), Anion), 1270 sst Sch ( $\nu$ (P=N)) +1260 sst ( $\nu$ (P=N)), 1182 m-st ( $\nu$ (PN)), 1105 m-st (P<sup>IV</sup>-Ph sens. q), 1095 st (P<sup>III</sup>-Ph sens. q), 689 sst ( $\delta$ (CC) v, Ph) +675 m Sch ( $\nu$ (P-P)), 570 m Sch ( $\gamma$ (P-N=P)) +553 sst ( $\delta$ (CoCO), [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 365 s Sch +353 m ( $\delta$ (P-N=P)); IR (Aceton, cm<sup>-1</sup>): 2069 s-m, 2010 m, 1992 m ( $\nu$ (CO), Kation), 1890 sst ( $\nu$ (CO), [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>).

#### *$\mu$ -Carbonyl-tetracarbonyl-bis- $\mu$ -[bis(diphenylphosphanyl)amido]dicobalt(I) (Co-Co) (5)*

Aus dem nach dem Abfiltrieren von **4** erhältlichen roten Filtrat (siehe oben) kann vor dem Einleiten von Luft und Weiterverarbeitung zu **6** das rote Zwischenprodukt **5** durch Zugabe von 40 cm<sup>3</sup> *n*-Pentan ausgefällt werden. Es wird zweimal mit jeweils 15 cm<sup>3</sup> *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2044 st, 2006 sst, 1977 st, 1960 sst ( $\nu$ (CO), endständig), 1786 st ( $\nu$ (C=O), Brücke), 1149 m ( $\nu$ (P $\cdots$ N)), 1102 m, 1094 m (P-Ph sens. q), 803 s-m, 791 m ( $\nu$ (P-N)); Schmp.: 269°C.

#### *Bis( $\eta^2$ -imido-tetraphenyl-diphosphinato-*O,O'*)- $\eta^1$ -imido-tetraphenyl-diphosphinato-*O*-cobalt(III) (6)*

In das nach Abtrennen von **4** gewonnene rote Filtrat leitet man Luft ein; dabei schlägt die Farbe der Lösung von Tiefrot über Grün nach Blau um, wobei die Lösung im durchscheinenden Licht noch immer einen roten Schimmer zeigt. Sie wird mit 30 cm<sup>3</sup> *n*-Pentan überschichtet. Nach 4 d entstehen violett-blaue röntgenfähige Kristalle von **6**.

Ausb.: 1.403 g (1.073 mmol, 43.7%); Schmp.: 240°C; C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>6</sub> (1308.08); ber.: C 66.11, H 4.62, N 3.21%; gef.: C 65.03, H 4.51, N 2.97%; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1222 st Sch +1214 sst ( $\nu$ (P=N)), 1143 sst ( $\nu$ (P=O)), 1131 st Sch +1128 sst +1095 st ( $\nu$ (P=N) +  $\nu$ (P=O) + P-Ph sens. q), 1067 m-st ( $\nu$ (P=O)), 1047 s-m ( $\nu$ (P=O)), 952 m-st ( $\nu$ (P-N)/ $\nu$ (P-O)), 823 s-m, 800 m ( $\nu$ (P-N)/ $\nu$ (P-O)), 733 st, 724 st (PPh-sens. r), 694 sst ( $\delta$ (CC) v, Ph), 590 s-m ( $\gamma$ (OPN)), 554 sst ( $\gamma$ (NP<sub>2</sub>)); MS (70 eV, EI, Quelltemp. 180°C, Einlaßtemp. 180°C),  $m/z$  (%) = 891 (90) (Co(O-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>=O)<sub>2</sub>), 814 (25) (Co(O-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>=O)<sub>2</sub>, Ph), 476 (15) (H-Co(O-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>=O)), 416 (55) (O=PPh<sub>2</sub>-N=PPh<sub>2</sub>-O), 369 (10) (Ph<sub>2</sub>P-PPh<sub>2</sub>, -H), 340 (55) (O=PPh=N(H)-PPh<sub>2</sub>=O), 325 (50) (O=PPh=PPh<sub>2</sub>-O), 260 (15) (CoOPPh<sub>2</sub>); MS (FD):  $m/z$  (%) = 1310 (100) (Co(O=PPh<sub>2</sub>=N(H)-PPh<sub>2</sub>=O)<sub>3</sub>), 891 (40) (Co(O-PPh<sub>2</sub>=N-PPh<sub>2</sub>=O)<sub>2</sub>); Magnetische Messung:  $\mu_{\text{eff}} = 5.21 \pm 0.04$  BM; UV/Vis-Messung (Quarzküvette, 4 cm<sup>3</sup>, Toluol,  $c = 30 \text{ mg/cm}^3$ ): siehe Ergebnisse und Diskussion.

#### *Kristallstrukturanalyse von 6*

Die Elementarzelle wurde mit 51 Reflexen ermittelt. Die Strukturlösung erfolgte nach den in Tabelle 1 gemachten Angaben. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sämtliche H-Atome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen, wobei die H-Atome mit

einem isotropen Auslenkungsparameter versehen wurden, der dem 1.5-fachen des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des sie tragenden C-Atomes entspricht<sup>a</sup>.

## Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. *D. Sellmann* sind wir für die großzügige Unterstützung bei der Kristallstrukturbestimmung sehr dankbar. Weiterhin wurden diese Untersuchungen durch die *Hoechst AG*, Frankfurt/Main, gefördert.

## References

- [1] 131. Mitteilung: Winkler A, Heinemann FW, Moll M, Ellermann J (1999) *Inorg Chim Acta* **284**: 288
- [2] Braunstein P, Hasselbring R, Tiripicchio A, Ugozzoli F (1995) *Chem Commun* 37
- [3] Ellermann J, Gabold P, Knoch FA, Moll M, Schmidt A, Schütz M (1996) *Z Naturforsch* **51 b**: 201 und die dort zit Lit
- [4] Winkler A, Bauer W, Heinemann FW, Garcia-Montalvo V, Ellermann J (1998) *Eur J Inorg Chem* 437
- [5] Dotzler M, Schmidt A, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1996) *Polyhedron* **15**: 4425
- [6] Schmidbaur H, Wagner FE, Wohlleben-Hammer A (1979) *Chem Ber* **112**: 496
- [7] Ellermann J, Lietz M (1980) *Z Naturforsch* **35 b**: 64
- [8] Schmidpeter A, Steinmüller F, Sheldrick WS (1989) *Z Anorg Allg Chem* **579**: 158
- [9] Kremer T, Hampel F, Knoch FA, Bauer W, Schmidt A, Gabold P, Schütz M, Ellermann J, Schleyer PvR (1996) *Organometallics* **15**: 4776
- [10] Slawin AMZ, Smith MB, Woollins JD (1996) *Chem Commun* 2095
- [11] Ellermann J, Schütz M, Heinemann FW, Moll M, Bauer W (1997) *Z Naturforsch* **52b**: 795
- [12] Ellermann J (1975) *J Organomet Chem* **94**: 201
- [13] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) *J Organomet Chem* **481**: 259
- [14] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) *Chem Ber* **127**: 2167
- [15] Nakamoto K (1977) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn. Wiley, New York Brisbane Toronto, p 280
- [16] Nähere Einzelheiten siehe Pohl D (1995) Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, und Dotzler M (1999) Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- [17] Maslowky E Jr (1977) *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*. Wiley, New York London Sydney Toronto, S 399
- [18] Whiffen DH (1956) *J Chem Soc (London)* 1350
- [19] Higson BM, McKenzie ED (1972) *J Chem Soc Dalton Trans* 269
- [20] Bailey NA, McKenzie ED, Worthington JM (1977) *J Chem Soc Dalton Trans* 763
- [21] Nöth H (1982) *Z Naturforsch* **37b**: 1491
- [22] Greenwood NN, Earnshaw A (1984) *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford New York Toronto Paris Frankfurt, p 579
- [23] Cotton FA, Wilkinson G (1985) *Anorganische Chemie*, 4 Aufl. VCH Weinheim, S 464
- [24] Silvestru C, Haiduc I, Cea-Olivares R, Zimbron A (1994) *Polyhedron* **13**: 3159
- [25] Cea-Olivares R, Munoz MA (1993) *Monatsh Chem* **124**: 471

<sup>a</sup> Kristallographische Daten der Struktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 120948 hinterlegt. Eine Kopie der Daten kann kostenfrei bei The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +44(1223)336-033, e-mail: deposit@chemcris.cam.ac.uk) angefordert werden.

- [26] Day RO, Holmes RR, Schmidpeter A, Stoll K, Howe L (1991) Chem Ber **124**: 2443
- [27] Garcia-Montalvo V, Cea-Olivares R, Williams D, Espinosa-Perez G (1996) Inorg Chem **35**: 3948
- [28] Hasselbring R, Roesky HW, Heine A, Stalke D, Sheldrick GM (1994) Z Naturforsch **49 b**: 43
- [29] Wells FA (1984) Structural Inorganic Chemistry, 5th edn. Clarendon Press, Oxford, p 1209
- [30] Loc cit [29] S 1208
- [31] Hitchcock PB, McLaughlin GM (1976) J Chem Soc Dalton Trans 1927 und die dort cit Lit
- [32] Merck E Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex<sup>®</sup> Darmstadt, S 36 f
- [33] Lux H (1963) Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. 4 Aufl Bergmann, München, S 63 u S 199

*Received May 25, 1999. Accepted June 24, 1999*