Präparative, IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten des vierzähligen Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan gegenüber zweikernigen Metallcarbonylen¹

JOCHEN ELLERMANN und WERNER ULLER

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 25 b, 1353—1358 [1970]; eingegangen am 24. Juli 1970)

Das potentielle vierzählige Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ wirkt gegenüber den zweikernigen Metallcarbonylen $Co_2(CO)_8$ und $Mn_2(CO)_{10}$ als lediglich dreizähliger Reaktionspartner und bildet mit ihnen unter Valenzdisproportionierung und CO-Eliminierung ein bicyclisches Dicarboxyl-kobalt(I)-Kation bzw. Tricarbonyl-mangan(I)-Kation sowie die entsprechenden Anionen $[Co(CO)_4]^\ominus$ und $[Mn(CO)_5]^\ominus$. Letztere lassen sich durch Umsetzungen mit $Na[B(C_6H_5)_4]$ gegen $[B(C_6H_5)_4]^\ominus$ austauschen. Die Strukturen der neuen Verbindungen werden in Zusammenhang mit Leitfähigkeitsmessungen, an Hand der IR- und Raman-aktiven (CO)- und (MC)-Valenzschwingungen sowie der (MCO)-Deformationsschwingungen (M = Metall) diskutiert. Für das schon länger bekannte $[Mn(CO)_5]^\ominus$ -Ion wird auf Grund der IR- und Raman-Daten eine Rassenzuordnung mitgeteilt.

In früheren Arbeiten berichteten wir über das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan²

gegenüber *einkernigen* Metallcarbonylen wie $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W)³ und $Ni(CO)_4$ ⁴. Die Untersuchungen haben ergeben, daß sich das tertiäre Phosphin mit den genannten Metallcarbonylen *bevorzugt* im Molverhältnis 1 : 2 umsetzt und in *einheitlicher* Reaktion monomere, spirocyclische Komplexe³⁻⁵ bildet.

In diesem Zusammenhang interessierte das komplexchemische Verhalten von **1** gegenüber *zweikernigen* Metallcarbonylen wie $Co_2(CO)_8$ und $Mn_2(CO)_{10}$. Setzt man sie mit **1** ebenfalls im Molverhältnis von 2 : 1 um, so erhält man in uneinheitlicher Reaktion ein Gemisch mehrerer Verbindungen, deren chromatographische Trennung infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit bisher nicht gelang. Die Reaktion verläuft jedoch *einheitlich*, wenn man ein Molverhältnis von 1 : 1 anwendet.

Präparative Ergebnisse

1. Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit $Co_2(CO)_8$

Von $Co_2(CO)_8$ ist bekannt, daß es mit dem *ein-zähligen* Organophosphin $P(C_6H_5)_3$ in unpolaren

Solvenzien das Substitutionsprodukt $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$, in polaren Solvenzien unter Valenzdisproportionierung die salzartige Verbindung $[Co^{+I}(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2][Co^{-I}(CO)_4]$ mit einem 5-fach koordinierten, diamagnetischen, in elektronischer Hinsicht *edelgasähnlichen* Kobalt(I)-Kation bildet⁶. Mit dem *zweizähligen* P-Liganden $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ (L) erfolgt nach SACCO⁷ ebenfalls Valenzdisproportionierung des $Co_2(CO)_8$, allerdings entsprechend Gl. (1).

Das komplexchemische Verhalten von *drei- und höherzähligen* Organophosphinen gegenüber $Co_2(CO)_8$ ist unseres Wissens noch nicht untersucht.

Setzt man das potentiell vierzählige Phosphin **1** mit Dikobaltoctacarbonyl im Molverhältnis 1 : 1 in benzolischer Lösung bei 80 °C um, so bildet es innerhalb von 3 Wochen unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol $Co_2(CO)_8$ das braunrote, kristalline Salz **2**. Dieses zeigt in Aceton die für einen 1 : 1-Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit. Der Salzcharakter von **2** wird weiterhin durch die doppelte Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat [Gl. (3)] bestätigt. Hierzu versetzt man eine acetonische Lösung von **2** mit einer solchen von $Na[B(C_6H_5)_4]$. Auf Zugabe von Wasser fällt das in polaren organischen Solven-

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. J. ELLERMANN, Institut f. Anorganische Chemie II der Univ. Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Fahrstr. 17.

¹ 26. Mitt. über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen; 25. Mitt.: J. ELLERMANN u. W. ULLER, Chem. Ber. 103 [1970], im Druck.

² J. ELLERMANN u. K. DORN, Chem. Ber. 99, 653 [1966].

³ J. ELLERMANN u. K. DORN, J. organomet. Chem. 6, 157 [1966].

⁴ J. ELLERMANN u. K. DORN, Angew. Chem. 78, 547 [1966]; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 [1966].

⁵ J. ELLERMANN u. K. DORN, Chem. Ber. 101, 643 [1968].

⁶ W. HIEBER u. W. FREYER, Chem. Ber. 91, 1230 [1958].

⁷ A. SACCO, Gazz. chim. ital. 93, 698 [1963].

zien leicht lösliche **3** aus. Die Struktur des in **2** und **3** enthaltenen pentakoordinierten, bicyclischen Dicarboxylkobalt(I)-Kations folgt aus den IR-Spektren (Tab. 1). Es ist isoelektronisch mit dem oben erwähnten $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^{\oplus}$ und unterscheidet sich von diesem lediglich durch Ersatz eines wei-

teren CO durch eine dritte tertiäre Phosphingruppe des insgesamt *dreizählig* wirkenden **1**. Wie bereits früher festgestellt⁸, kann **1** auf Grund seines tetraedrischen Verzweigungszentrums C gegenüber einem Koordinationszentrum maximal als dreizähliger Chelatbildner fungieren.

Verbindung: Phase:	2	3	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2^{11}$
	KBr/Nujol	KBr/Nujol	
$\nu(\text{CO})$			
$\delta(\text{CoCO})$			
$\nu(\text{CoC})$			
$\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$			

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen der bicyclischen Kobalt(I)-Komplexe in cm^{-1} . Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, b = breit. * Hier sind auch $\delta(\text{CoCO})$ bzw. $\nu(\text{CoC})$ des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-}$ zu erwarten.

2. Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Ähnlich wie mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert das tertiäre Phosphin **1** auch mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Allerdings ist es zweckmäßig die Reaktion nicht bei erhöhter Temperatur, sondern unter UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur durchzuführen. Setzt man unter diesen Bedingungen die Komponenten in benzolischer Lösung im Molverhältnis 1:1 um, so tritt

unter Eliminierung von 2 Mol CO /Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zunächst eine Farbvertiefung von gelb nach rot ein. Gleichzeitig scheiden sich aus der Reaktionslösung gelbe Öltröpfchen ab. Aus diesen kristallisiert innerhalb von 1–2 Wochen die extrem luftempfindliche, bicyclische Verbindung **4** aus. Leitfähigkeitsmessungen in Aceton bestätigen den 1:1-Elektrolytcharakter von **4**. Dementsprechend läßt es sich durch Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat in **5** überführen.

⁸ J. ELLERMANN u. W. GRUBER, Z. anorg. allg. Chem. **364**, 55 [1969].

IR- und Raman-Spektren

1. Die bicyclischen Kobalt(I)-Komplexe

Der durch Valenzdisproportionierung entstandene ionische Komplex **2** zeigt im Bereich der (CO)-Valenzschwingungen eine sehr intensitätsstarke und breite Absorption bei 1892 cm^{-1} , sowie 2 Banden mittlerer Intensität um 1977 und 2035 cm^{-1} (Tab. 1). Bei der Bande um 1892 cm^{-1} handelt es sich zweifelsfrei um die einzige IR-erlaubte, entartete (CO)-Valenzschwingung (F_2) des tetraedrisch konfigurierten $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ -Anions^{9, 10}.

Die anderen Absorptionen müssen den CO-Gruppen des Kobalt(I)-Kations zugesprochen werden. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung zeigt **3**, das an Stelle von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ das Tetraphenylborat-Anion enthält, lediglich die Banden um 2035 und 1977 cm^{-1} . Da $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ gegenüber einem Koordinationszentrum maximal nur dreizählig und zwar *cis*-konfigurierend wirken kann, besitzt das pentakoordinierte, bicyclische Kobalt(I)-Kation die 2 CO-Gruppen ebenfalls in *cis*-Positionen. Als Koordinationspolyeder sind die Strukturen **a** und **b** zu diskutieren. Beide gehören der Punktgruppe C_s an. Dementsprechend sind für sie sowohl im IR-Spek-

trum als auch im Raman-Effekt jeweils 2(CO)-Valenz-, 2(CoC)-Valenz- und 4(CoCO)-Deformationsschwingungen zu erwarten. Die Rassenzuordnung ist für **a**: $2\nu(\text{CO}):2A'$, $2\nu(\text{CoC}):2A'$, $4\delta(\text{CoCO}):2A'+2A''$ und für **b**: $2\nu(\text{CO}):A'+A''$, $2\nu(\text{CoC}):A'+A''$, $4\delta(\text{CoCO}):2A'+2A''$. Auf IR-spektroskopischem Wege kann zwischen beiden Strukturen **a** und **b** nicht unterschieden werden. Eine Raman-spektroskopische Entscheidung auf Grund der Anzahl der polarisierten Linien der Rasse A' scheiterte an der tiefen Farbe von **2** und **3**.

Im langwelligen Bereich ($700 - 400 \text{ cm}^{-1}$) werden für das bicyclische Dicarboxyl-kobalt(I)-Kation neben den Ligandenabsorptionen insgesamt nur 5 neue IR-Absorptionen beobachtet. Es liegt die Vermutung nahe, daß eine der zu erwartenden 6 Absorptionen [$2 \nu(\text{CoC})$ und $4 \delta(\text{CoCO})$] unter den Ligandenabsorptionen zu liegen kommt, oder daß, ähnlich wie beim isoelektronischen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ ¹¹ geschehen, die $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppe nach der Methode der lokalen Symmetrie behandelt werden kann und dementsprechend eine Pseudo- C_{2v} -Symmetrie besitzt. Dann wären insgesamt nur sieben und davon im langwelligen Bereich 5 Absorptionen [$2 \nu(\text{CoC})$ ($A_1 + B_1$), $3 \delta(\text{CoCO})$ ($A_1 + B_1 + B_2$)] zu erwarten. Die Banden zwischen 600 und 500 cm^{-1} (Tab. 1) werden versuchsweise den $\delta(\text{CoCO})$, die Banden um 480 und 450 cm^{-1} den $\nu(\text{CoC})$ zugeordnet. Die Zuordnungen zu den $\nu(\text{CoC})$ sind etwas schwierig, da in diesem Bereich auch eine $\gamma(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ und eine $\delta(\text{CC}_4)$ des Liganden² auftritt und die gefundenen

⁹ W. HIEBER, W. BECK u. G. BRAUN, *Angew. Chem.* **72**, 795 [1960].

¹⁰ H. BEHRENS u. W. AQUILA, Z. anorg. allg. Chem. **356**, 8 [1967].

¹¹ H. P. FRITZ u. E. F. PAULUS, Z. Naturforsch. **18b**, 435 [1963].

Absorptionen häufig nur als Schulter oder Aufspaltungen dieser Banden gefunden werden.

Die für das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ in **2** zu erwartenden IR-aktiven $\nu(\text{CoC})(\text{F}_2)$ und $\delta(\text{CoCO})(\text{F}_2)$ bei 530 und 620 cm^{-1} wurden nicht beobachtet¹². Möglicherweise liegt eine der Banden unter der sehr intensitätsstarken $\delta(\text{CoCO})$ des Kobalt(I)-Kations bei 555 cm^{-1} . Die andere wird wahrscheinlich durch die δR^2 bei 620 cm^{-1} verdeckt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die $\nu_1(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)^2$ durch die Koordinierung von **1** an das Kobalt(I)-Kation kurzweilig verschoben wird.

2. Die bicyclischen Mangan(I)-Komplexe

$\text{DaC}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ gegenüber einem Koordinationszentrum, wie eingangs schon erwähnt, maximal als dreizähliger, *cis*-konfigurierender Ligand wirken kann, muß das durch Valenzdisproportionierung entstandene bicyclische Tricarbonyl-mangan-Kation die drei CO-Gruppen ebenfalls in *cis*-Anordnung enthalten und eine Oktaeder-Symmetrie der Punkt-

gruppe C_{3v} besitzen. Es ist daher mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ¹¹ isoelektronisch und isoster. Das mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische und isostere $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ hat, wie schon länger bekannt ist¹³, eine trigonal-bipyramidale Struktur und gehört der Punktgruppe D_{3h} an.

Da in **5** das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Ion durch $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ ersetzt ist, ist das IR-Spektrum hinsichtlich der Absorptionen der (CO)-Valenz-, (MnC)-Valenz- und (MnCO)-Deformationsschwingungen relativ einfach (Tab. 2). Das Auffinden der verschiedenen Banden, insbesondere der der (MnCO)-Deformationsschwingungen wird durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ¹¹ sehr erleichtert. Insgesamt sind für das bicyclische *cis*-Tricarbonyl-mangan(I)-Kation im IR- und Raman-Spektrum jeweils 2 $\nu(\text{CO})(\text{A}_1 + \text{E})$, 2 $\nu(\text{MnC})(\text{A}_1 + \text{E})$ und 3 $\delta(\text{MnCO})(\text{A}_1 + 2\text{E})$ zu erwarten. Von diesen sind die Schwingungen der Rasse A_1 im Raman-Effekt polarisiert. Durch Vergleich mit dem Raman-Spektrum von **4** können die Schwingungen dieser

Verbindung: Phase: Spektrum:	$\text{Mn}(\text{CO})_3\pi\text{-C}_5\text{H}_5^*$ IR	5 CH_2Cl_2 IR	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{**}$ IR	4 CH_2Cl_2 Raman
$\nu(\text{CO})$	2025 (A_1) 1930 (E)	2034 st (A_1) 1966 st (E)	1898 sst (A_2'')	2033 s-m, p (A_1) 1965 s (E) A_2'' : Raman-inaktiv
$\delta(\text{MnCO})$		664 sst (A_1)	1863 sst (E') 683 st (A_2'') 659 st (E')	1905 s-m, p (A_1') 1896 s-m, p (A_1') 1865 m, b (E') A_2'' : Raman-inaktiv
	632	627 st (E)	626 st (E') E'' : IR-inaktiv	665 m, p (A_1) 623 s-m (E) 607 s (E'')
	538	552 m-st (E)	564 s (E') 568 m (E') 554 st (E)	585 s (E') 559 s (E)
$\nu(\text{MnC})$			A_1' : IR-inaktiv A_1' : IR-inaktiv	546 s-m, p (A_1') 511 s-m, p (A_1')
		456 s-m (E) 440 ss (A_1)	511 m (A_2'') 467 m (E') $\gamma\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\gamma\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	A_2'' : Raman-inaktiv 470 s-m (E') 451 m (E) 438 m, p (A_1)
$\nu(\text{CC}_4)/\rho(\text{CH}_2)^{***}$		1050 s 1033 s-m 1021 s-m	440 ss (A_1) 1045 s 1030 s 1018 s	1033 m-st, p (A')
		846 m 822 s-m	857 s-m 848 s-m 830 s-m	860 s, p (A') 838 s-m (A'') 834 s, p (A')

Tab. 2. Charakteristische Absorptionen der bicyclischen Tricarbonyl-mangan(I)-Komplexe in cm^{-1} . Abkürzungen: wie in Tab. 1, p = polarisiert; * aus l. c.¹¹; ** ausl. c.¹³ ohne Rassenzuordnung; *** im IR: Phase = KBr.

¹² H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 158, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

¹³ W. F. EDGELL, J. HUFF, T. THOMAS, H. LEHMANN, C. ANGEL u. G. ASATO, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1254 [1960].

Rasse zweifelsfrei zugeordnet werden. Die restlichen Absorptionen, die im Infraroten allgemein breit und intensitätsstark sind, müssen daher denen der Rasse E zugeschrieben werden. Wie das IR-Spektrum von 5 zeigt, werden die Erwartungen hinsichtlich der Anzahl der Banden voll erfüllt.

Für das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ -Ion (D_{3h}), dessen IR-Spektrum ohne Rassenzuordnung bereits früher mitgeteilt wurde¹³, sind nach der Schwingungsanalyse im IR-Spektrum $2 \nu(\text{CO}) (A_2'' + E')$, $2 \nu(\text{MnC}) (A_2'' + E')$, sowie $3 \delta(\text{MnCO}) (A_2'' + 2 E')$ zu erwarten. Die Zahl der von EDGELL et al.¹³ beobachteten IR-Absorptionen (Tab. 2) stimmt mit diesen Erwartungen gut überein. Von diesen Schwingungen sind die der Rasse A_2'' Raman-inaktiv und sollten sich daher nur im IR-Spektrum von 4 finden. Die restlichen IR-Absorptionen sind der Rasse E' zuzuschreiben und treten als depolarisierte Linien auch im Raman-Effekt auf. Im IR-Spektrum verboten, aber zusätzlich im Raman-Spektrum erlaubt sind die Schwingungen der Rasse E'' und A_1' . Eine Unterscheidung zwischen beiden kann für 4 an Hand der Polarisierbarkeit (A_1') getroffen werden. Die Schwingungen der Rasse E'' dürfen somit als depolarisierte Linien lediglich im Raman-Spektrum vertreten sein. Insgesamt sind im Raman-Spektrum für $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$ $3 \nu(\text{CO}) (2 A_1' + E')$, $3 \nu(\text{MnC}) (2 A_1' + E')$ sowie $4 \delta(\text{MnCO}) (2 E' + 2 E'')$ zu erwarten. Diese Erwartungen sind lediglich hinsichtlich der $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{MnC})$ voll erfüllt. Bemerkenswert erscheint, daß jeweils eine Schwingung der Rasse A_1' an nahezu der gleichen Stelle absorbiert wie die Raman-inaktiven $\nu(\text{MnC})$ und $\nu(\text{CO})$ der Rasse A_2'' . Ein Umstand der auch schon für das isostere $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet wurde¹⁴.

Für das Bicyclooctangerüst der manganhaltigen Kationen ist auf Grund der Aufspaltungen (Tab. 2) der miteinander koppelnden $\nu(\text{CC}_4)$ und $\rho(\text{CH}_2)$ anzunehmen, daß seine Symmetrie von C_{3v} nach C_s erniedrigt wurde. Die Raman-Daten weisen in die gleiche Richtung.

Experimenteller Teil

1. Bicyclische Dicarboxyl-kobalt(I)-Komplexe

a) 1.1-Dicarboxyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-kobalta(I)-2.6.7-triphasa-bicyclo-[2.2.2]octan-tetracarboxylkobaltat(-I) 2: Bringt man

344 mg (1 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 809 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, in 20 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3 Wochen bei 80 °C zur Reaktion, so fallen aus der Reaktionslösung braunrote Kristalle aus. Unter Umständen erhält man zwei Phasen, eine tiefbraune und darüber eine rotbraune. Im Verlauf mehrerer Tage kristallisiert aus dem tiefbraunen Öl die analoge Verbindung aus. Die abfiltrierten (G3) Kristalle werden so lange mit Benzol gewaschen bis das Filtrat farblos abläuft, dann mit 20 ml Petroläther. Die zurückbleibende, im Vakuum getrocknete, rotbraune Substanz verfärbt sich nach kurzem Luftzutritt nach schmutziggelblich. Sie löst sich in polaren Solvenzien, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und 1.2-Dichloräthan, während sie in sämtlichen unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Schmp.: Zusammensintern ab 188 °C, bei 195 °C dunkelbraune Schmelze unter Gasentwicklung. Ausb. ca. 80 Prozent.

Gasanalyse: 44,2 mg CO entspr. 1,97 Mol CO/Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theor. 2 Mol).

$\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1096,8)

Ber. C 64,61 H 4,41 Co 10,93 P 11,28,

Gef. C 64,70 H 4,52 Co 10,59 P 10,82.

Leitfähigkeit in Aceton (20 °C): 2,49 mg in 20,06 ml, $v = 8820 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 189 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) 1.1-Dicarboxyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-kobalta(I)-2.6.7-triphasa-bicyclo-[2.2.2]octan-tetracarboxylkobaltat(-I) 3: Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 220 mg (0,2 mMol) 1.1-Dicarboxyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-kobalta(I)-2.6.7-triphasa-bicyclo-[2.2.2]octan-tetracarboxylkobaltat(-I) in 10 ml Aceton, filtriert (G4) und tropft unter Rühren eine filtrierte acetonsche Lösung von 342 mg (1 mMol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ hinzu. Aus einer Pipette läßt man langsam N_2 -gesättigtes Wasser in die Reaktionslösung laufen, bis ein schwer löslicher brauner Niederschlag entsteht. Dieser wird mehrmals aus Aceton-Wasser umgefällt und so analysenrein erhalten.

$\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{BCoO}_2\text{P}_4$ (1242,9)

Ber. C 76,25 H 5,47,

Gef. C 76,47 H 5,92.

2. Bicyclische Tricarboxyl-mangan(I)-Komplexe

a) 1.1.1-Tricarboxyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-mangana(I)-2.6.7-triphasa-bicyclo-[2.2.2]octan-pentacarboxylmanganat(-I) 4: 390 mg (1 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 809 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ werden in einem mit flüssigem N_2 gekühlten Einschlußrohr mit 20 ml Benzol versetzt. Nach dem Abschmelzen im Hochvakuum wird das Einschlußrohr auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine langsame Gasentwicklung zu beobachten ist. Beim Bestrahlen mit UV-Licht wird diese immer lebhafter und die anfänglich gelbe Reaktionslösung verfärbt sich nach rot. Nachdem die CO-Entwicklung beendet ist (ca. 9 Stdn.), läßt man das Einschlußrohr so lange liegen, bis sich aus den während der Reaktion abgeschiedenen hellgelben Öltröpfchen Kristalle gebildet haben (ca.

¹⁴ I. c. ¹², S. 157 und die dort zit. Literatur.

1–2 Wochen). Die isolierte Verbindung wird aus Methylchlorid-Petroläther (1 : 1) umgefällt und somit analysenrein erhalten. Die hellgelbe Substanz löst sich in 1,2-Dichloräthan, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton, THF, Acetonitril, Nitrobenzol und DMF sehr gut, in Alkoholen, Trichloräthylen und Dioxan ist sie mäßig löslich. In aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Cyclohexan und Äther ist die Verbindung unlöslich. Sie ist extrem luftempfindlich. Schmp.: Zussammensintern ab 193°C , ab 198°C honiggelbe Schmelze unter Gasentwicklung. Ausb. ca. 80 Prozent.

Gasanalyse: 44,8 ml CO entspr. 2 Mol CO/Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (theor. 2 Mol).

$\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (1142,8)

Ber. C 64,11 H 4,23 Mn 9,62 P 10,82,

Gef. C 63,65 H 4,45 Mn 9,30 P 10,59.

Leitfähigkeit in Aceton (20°C): 6,4 mg in 20,06 ml, $\nu = 3578 \text{ l Mol}^{-1}$, $\mu = 112,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

b) 1.1.1-Tricarbonyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-mangana(I)-2.6.7-triphasphabicyclo[2.2.2]octan-tetraphenylborat 5: 229 mg 0,2

mMol) 1.1.1-Tricarbonyl-2.2.6.6.7.7-hexaphenyl-4-diphenylphosphinomethyl-1-mangana(I)-2.6.7-triphasphabicyclo[2.2.2]octan-pentacarbonylmanganat(-I) und 342 mg (1 mMol) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ werden in je 10 ml Aceton gelöst, filtriert (G4) und dann vereinigt. Zu der gelben Lösung tropft man langsam N_2 -gesättigtes Wasser hinzu, wobei eine hellgelbe, kristalline Verbindung erhalten wird. Diese filtriert man (G3), wäscht mehrmals mit N_2 -gesättigtem Wasser und trocknet anschließend im Hochvakuum. Die Substanz hält hartnäckig Aceton zurück. Sie wird so oft aus 20 ml CH_2Cl_2 umkristallisiert, bis sich IR-spektroskopisch kein Aceton ($\nu(\text{CO})$: 1715 cm^{-1}) mehr nachweisen läßt.

$\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{BMnO}_3\text{P}_4$ (1266,9)

Ber. C 75,80 H 5,38,

Gef. C 75,12 H 5,43.

Herrn Professor Dr. H. BEHRENS danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. E. LINDNER für die Aufnahme der Raman-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des Raman-Spektrometers.

Über Organometall-Verbindungen von Stickstoff-Systemen IV *

Pyrrolylkomplexe des Titans und Nickels

Pyrrolyl Compounds of Titanium and Nickel

DIETER TILLE

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Fachbereich anorganische Chemie

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1358–1363 [1970]; eingegangen am 13. Juli 1970)

As known from various biological important macrocycles (porphyrines, corrines) the single heterocycle $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ is able to form pyrrolyl compounds with a transition metal-to-nitrogen bond. These can be synthesized from metal halides and LiPyr in ether or THF under anaerobic conditions. Binary and coordination compounds as well as Cp-derivatives of both Ti and Ni, their chemical, magnetic, IR- and PMR-spectroscopic properties are described to confirm the structures.

Neben der intensiven Bearbeitung, die die makrozyklischen Pyrrol-Pigmente in der präparativen organischen Chemie gefunden haben (WILLSTÄTTER¹, FISCHER², WOODWARD³) steht unmittelbar die hohe Bedeutung der Metallkomplexe der Porphyrine (Cytochrome, Hämoglobine, Chlorophylle) und der Corrine (Cobalamine) für den Ablauf grundlegender biologischer Stoffwechselvorgänge, was sich an-

genähert ausdrückt in einer aufwendigen Suche nach Vertretern dieser Stoffklasse in Apollo-11-Bodenproben⁴.

Für die Natur der chemischen Bindung ($\text{M}-\text{N}_4$) in der Ebene des Makrozyklus ist ein kovalenter Bindungscharakter anzunehmen mit einem hohen Grad von Stabilisierung durch das planare aromatische System, jedoch ist mehrfach vermutet worden,

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. TILLE, Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR-69 Jena, Beutenbergstr. 11.

* Vorangegangene Mitteilungen: Z. Naturforsch. **21 b**, 1239 [1966]; Z. Chem. **6**, 394 [1966]; Proc. 2nd Conference Coordination Chemistry Smolenice ČSSR, Dec. 1969.

¹ R. WILLSTÄTTER u. A. STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll, Springer-Verlag, Berlin 1913.

² H. FISCHER u. H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.

³ R. B. WOODWARD, Angew. Chem. **72**, 651 [1960].

⁴ G. W. HODGSON, E. PETERSON, K. A. KVENVOLDEN, E. BUNNENBERG, B. HALPERN u. C. PONNAMPERUMA, Science [Washington] **167**, 763 [1970].