

in  $\text{MoS}_2$  einlagern läßt, bei der Reaktionstemperatur von  $500^\circ\text{C}$  auf ein Thiomolybdat(VI) reduzierend wirkt, so daß das Gleichgewicht obiger Reaktion ganz auf der linken Seite liegt.

Die Angabe von MÜLLER und SIEVERTS, daß das aus Thallium, Molybdän und Schwefel erhaltene Thio-

molybdat(IV) hexagonal kristallisieren soll, bezieht sich möglicherweise auf die hexagonal kristallisierenden Sulfide  $\text{Tl}_2\text{S}$  und  $\text{MoS}_2$ , die nach unseren Ergebnissen in einem solchen Reaktionsprodukt vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Bereitstellung von Sachmitteln.

## Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe. XXXVII<sup>1</sup>

### $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe

#### On Metaltrifluorophosphine Complexes. XXXVII<sup>1</sup>

#### $\pi$ -Allyl-tris(trifluorophosphine)-cobalt Complexes

THOMAS KRUCK, GERD SYLVESTER und INGE-PETRA KUNAU

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 28b, 28—33 [1973]; eingegangen am 29. September 1972)

$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ -reactions with conjugated diens,  $\pi$ -allylcomplexes  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Co}(\text{PF}_3)_3$

$\pi$ -Allyltris(trifluorophosphine)cobaltcomplexes,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Co}(\text{PF}_3)_3$ , are synthesized by the reaction of hydrido-tetrakis(trifluorophosphine)cobalt with conjugated dienes. Suitable dienes are butadiene, isoprene, chloroprene, *cis*-1.3-pentadiene, *trans-trans*-2.4-hexadiene, 2.3-dimethyl-1.3-butadiene, 2.4-dimethyl-1.3-pentadiene and 1.3-cyclohexadiene. The complexes are thermally stable up to  $100^\circ\text{C}$ . They can be sublimed at  $25^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr. They are extremely soluble in polar as well as in nonpolar organic solvents. Since the  $^1\text{H-NMR}$ -signals are only poorly resolved, it is not possible to distinguish between expected isomers. The IR-spectra are consistent with a tetrahedral arrangement of the ligands.

Mit dem  $\pi$ -Allyl-pentakis(trifluorphosphin)-tantal,  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ta}(\text{PF}_3)_5$ , war bisher nur ein Übergangsmetall-trifluorphosphin-Komplex bekannt, der als einzigen Fremdliganden den  $\pi$ -Allylrest enthält. Er bildet sich durch Reaktion der ätherischen Lösung von  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{-Ta}$  mit Trifluorphosphin unter Druck<sup>2</sup>. Neuerdings konnte im Tris( $\pi$ -allyl)-trifluorphosphin-chrom,  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{CrPF}_3$ , das bei der  $\text{PF}_3$ -Druckumsetzung von  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$  entsteht<sup>1</sup>, ein weiterer Vertreter dieser neuartigen Verbindungsklasse aufgefunden werden. Für einen systematischen Ausbau der Verbindungsklasse der  $\pi$ -Allyl-trifluorphosphin-metall-Komplexe schien es wegen der bisher geringen Ausbeuten sinnvoller,

Synthesewege zu beschreiten, bei denen man Trifluorphosphinmetall-Komplexe mit geeigneten organischen Agentien zur Reaktion bringt.

In besonderem Maße sollte Hydrido-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt für derartige Umsetzungen geeignet sein, da es leicht darstellbar ist und zum Teil ähnliche Eigenschaften wie das analoge Hydrido-tetracarbonylkobalt besitzt, von dem zahlreiche Allylderivate bekannt sind<sup>3</sup>. Nachstehend berichten wir über unsere Arbeiten auf diesem Gebiet und charakterisieren die ersten  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. KRUCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln 41, Haedenkampstr. 2.

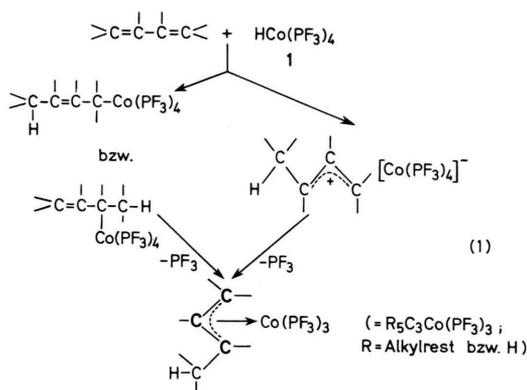
<sup>1</sup> XXXVI. Mitt.: TH. KRUCK, H.-L. DIEDERSHAGEN u. A. ENGELMANN, Z. anorg. allg. Chem., i. Druck.

<sup>2</sup> TH. KRUCK u. H.-U. HEMPEL, Angew. Chem. 83, 437 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. 10, 408 [1971].

<sup>3</sup> M. L. H. GREEN u. P. L. I. NAGY in Adv. Organometal. Chem. 2, 325 [1965].

Syntheseverfahren

Die beste Methode zur Darstellung von  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexen ist die Addition von Hydrido-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt (**1**) an konjugierte Diene, die über folgende denkbare kovalente bzw. ionogene Zwischenstufen zum allein isolierbaren Endprodukt  $R_5C_3Co(PF_3)_3$  mit der  $\pi$ -Allylgruppierung als Dreielektronendonator verläuft:



Da der erste Schritt dieser Reaktion sicherlich die Anlagerung eines Protons an eine Doppelbindung ist, sollte die Reaktion nur in solchen Lösungsmitteln ablaufen, in denen eine merkliche Dissoziation von **1** erfolgt. Es zeigte sich jedoch, daß beim Erhitzen der beiden Komponenten bereits in Diäthyläther, in welchem durch Leitfähigkeitsmessungen eine Dissoziation

von **1** nicht mehr sicher nachgewiesen werden konnte <sup>4</sup>, die Umsetzung in guter Ausbeute abläuft. Schon nach wenigen Minuten vertieft die anfangs nur schwach gelbe Lösung unter  $PF_3$ -Entbindung ihre Farbe über intensiv gelb nach orange. Die als Zwischenstufen denkbaren  $\sigma$ -Allyl-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe konnten in keinem Fall isoliert werden.

Aus den roten Reaktionslösungen werden der Äther und die niedrig siedenden Diene abkondensiert. **1** und die höher siedenden Diene gehen bei 25 °C/1 Torr über. Die zurückbleibenden kristallinen  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe sublimieren bei etwa 60 °C/0,3 Torr. Sie lösen sich außerordentlich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien wie Pentan, Äthanol, Aceton und Benzol, nicht dagegen in Wasser. Im Gegensatz zu fast allen anderen bekannten Trifluorphosphinkomplexen haben sie einen angenehmen aromatischen Geruch. Sie sind unter Stickstoff unbegrenzt haltbar und auch gegenüber Luft einige Zeit stabil.

In Tab. I sind die  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe, welche durch Umsetzung von **1** mit konjugierten Dienen gebildet werden, zusammengefaßt. Bei den meisten Reaktionen entstanden organische Nebenprodukte, die sich nur schwer, in einigen Fällen gar nicht, abtrennen ließen. In analysenreiner Form konnten nur 1-Methyl- $\pi$ -allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt,  $C_4H_7Co(PF_3)_3$  (**2**), 1,1-Dimethyl- $\pi$ -allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt,  $C_5H_9Co(PF_3)_3$  (**3**), und 1-Methyl-2-chloro- $\pi$ -allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt,  $C_4H_6ClCo(PF_3)_3$  (**4**), isoliert werden, während die Komplexe 1.1.2-Trimethyl- $\pi$ -allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt,  $C_6H_{11}Co(PF_3)_3$  (**7**), und  $\pi$ -Cyclohexenyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt,  $C_6H_9Co(PF_3)_3$

Tab. I. Darstellung und Eigenschaften von  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexen.

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Eingesetztes Dien	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	Schmp. [°C]	Zers. <sup>ab</sup> [°C]
<b>2</b>	$C_4H_7Co(PF_3)_3$	378,0	Butadien	20	35	140
<b>3</b>	$C_5H_9Co(PF_3)_3$	392,0	Isopren	80	98	150
<b>4</b>	$C_4H_6ClCo(PF_3)_3$	412,4	Chloropren	80	65	100
<b>5</b>	$C_5H_9Co(PF_3)_3$	392,0	cis-1.3-Pentadien	30	31	110
<b>6</b>	$C_6H_{11}Co(PF_3)_3$	406,0	trans, trans-2.4-Hexadien	ca. 5	35	100
<b>7</b>	$C_6H_{11}Co(PF_3)_3$	406,0	2.3-Dimethyl-1.3-butadien	ca. 10	—	100
<b>8</b>	$C_7H_{13}Co(PF_3)_3$	420,0	2.4-Dimethyl-1.3-pentadien	ca. 10	—	100
<b>9</b>	$C_6H_9Co(PF_3)_3$	404,0	1.3-Cyclohexadien	ca. 10	—	110

<sup>a</sup> Bez. auf **1**.

<sup>4</sup> W. LANG, Dissertation T. H. München 1966, S. 15.

(9), so stark verunreinigt waren, daß sie nur als Öle anfielen und eine Bestimmung ihrer physikalischen Konstanten nicht gelang.

Nachdem somit beim Kobalt erstmals an der  $\pi$ -Allylgruppierung alkylsubstituierte Allylderivate eines Metalltrifluorosphin-Komplexes dargestellt und identifiziert waren, war es von besonderem Interesse, einen Syntheseweg für die Stammverbindung  $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zu finden. Bei allen bisherigen Umsetzungen von **1** oder seinem Salz K[Co(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit Alkylhalogeniden<sup>10</sup> wurde nie eine Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildet; entweder trat keine Reaktion ein oder es wurden lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet. Bei der Reaktion von Allylchlorid mit K[Co(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in siedender ätherischer Lösung bildet sich hingegen in geringer Ausbeute eine gelbe, äußerst flüchtige Flüssigkeit, die bereits bei 55 °C/760 Torr überdestilliert. Die massenspektroskopische Untersuchung (vgl. Diskuss. d. Erg.) ergab eindeutig, daß tatsächlich  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorosphin)-kobalt,  $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**10**), entstanden war.

### Ergebnisse und Diskussion

Ein entscheidender Beitrag zur Aufklärung der Konstitution der dargestellten  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorosphin)-kobalt-Komplexe wurde durch die Massenspektroskopie erbracht<sup>5</sup>. Da sich sämtliche Verbindungen durch eine hohe Flüchtigkeit auszeichnen, sind sie in besonderem Maße für derartige Untersuchungen geeignet. Einerseits konnte durch das Auftreten der Mo-

lekülsignale das Mol.-Gew. der Komplexe bestimmt werden, andererseits ergab sich aus ihrem Abbauverhalten die Summenformel und die Konstitution.

Die Massenspektren aller  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorosphin)-kobalt-Komplexe (Tab. II) zeigen im wesentlichen das gleiche Bild wie die homogenen Trifluorosphinmetall-Komplexe. Die Molekülonen treten in allen Fällen mit geringer Intensität auf. Signale mit höheren Massenzahlen werden bei keiner Substanz aufgezeichnet. Dadurch, daß der Fremdlingand  $\pi$ -R<sub>3</sub>C<sub>3</sub> im Molekül vorhanden ist, tritt allerdings eine Änderung in den Spektren auf. In ihrer Möglichkeit zur Stabilisierung einer positiven Ladung unterscheiden sich Trifluorosphin und der (substituierte) Allylrest wesentlich. Während PF<sub>3</sub> durch sein hohes Akzeptorvermögen eine positive Ladung am Kobalt destabilisiert, kann der Allylligand einen Teil dieser Ladung übernehmen. Tatsächlich beginnt der Abbau des Moleküls stets mit der Abspaltung von Trifluorosphin; das Ion Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, das durch Eliminierung des Allylrestes entsteht, konnte nur bei **10** beobachtet werden (s. Tab. II). Auch im weiteren Verlauf des Abbaus treten die positiven Ionen, die den Allylrest noch enthalten, mit größerer relativer Intensität auf, als es der statistischen Wahrscheinlichkeit entspricht (s. Tab. III). Das Ausmaß der Stabilisierung der positiven Ladung bei verschiedenen Substituenten am Allylsystem läßt sich ebenfalls qualitativ aus den Massenspektren erkennen. Alkylgruppen verstärken sie erwartungsgemäß, während das elektronenziehende Chlor eine Abschwächung bewirkt.

Tab. II. Massenspektroskopische Daten von  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorosphin)-kobalt-Komplexen (Atlas CH-4, TO4-Ionenquelle, 70 eV).

Ion	Verbindung:	relative Häufigkeit								
		<b>10</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
RCo(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>		4	8	7	3	13	13	13	10	3
RCo(PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		55	100	92	34	90	100	57	100	71
Co(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>		9	—	—	—	—	—	—	—	—
RCoPF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		49	78	56	33	91	65	43	63	24
Co(PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		63	20	9	14	16	11	3	41	38
RCo <sup>+</sup>		75	85	100	100	100	86	100	—*	100
CoPF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		100	69	49	77	90	62	57	—*	94

\* Nicht gemessen.

<sup>5</sup> Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. GLINKA und Herrn Dipl.-Chem. H. VILTER.

<sup>6</sup> Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. P. JUNKES.

<sup>7</sup> R. J. CLARK u. E. O. BRIMM, Inorg. Chem. 4, 651 [1965].

<sup>8</sup> TH. KRUCK u. K. BAUR, Chem. Ber. 98, 3070 [1965].

<sup>9</sup> TH. KRUCK, K. BAUR u. W. LANG, Chem. Ber. 101, 138 [1968].

<sup>10</sup> TH. KRUCK, W. LANG, N. DERNER u. M. STADLER, Chem. Ber. 101, 3816 [1968].

<sup>11</sup> Der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabriken AG, Ludwigshafen, danken wir für die Durchführung der Analysen.

Tab. III. Statistische Abbauwahrscheinlichkeit und gefundenes Abbauverhalten von  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexen.

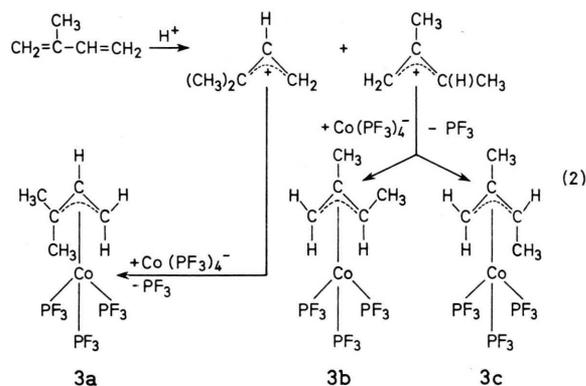
Statistische Erwartung:	$\text{Co}(\text{PF}_3)_3^+/\text{RCoPF}_3^+$ 1 : 1	$\text{CoPF}_3^+/\text{RCo}^+$ 1 : 0,33
Gefunden:		
<b>10</b>	1 : 0,8	1 : 0,8
<b>2</b>	1 : 3,9	1 : 1,2
<b>3</b>	1 : 6,2	1 : 2,0
<b>4</b>	1 : 2,4	1 : 1,3
<b>5</b>	1 : 5,7	1 : 1,1
<b>6</b>	1 : 5,9	1 : 1,3
<b>7</b>	1 : 14,3	1 : 1,8
<b>9</b>	1 : 0,6	1 : 1,3

Neben den in Tab. II aufgeführten Ionen treten noch solche auf, die aus Fluorabspaltungen oder Umlagerungen sowie Fragmentierung des organischen Liganden resultieren. So ist z. B. beim Abbau von **4** die Eliminierung von Chlorwasserstoff zu beobachten.

Die Massenspektren der Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen von **1** mit 1.3-Cyclohexadien, 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien und 2.3-Dimethyl-1.3-butadien zeigen eine Besonderheit. Neben dem Auftreten der

Molekülionen der  $\pi$ -Allylkomplexe **9**, **8** und **7** und den daraus entstehenden Abbauprodukten beobachtet man im unteren Massenbereich Signale, die offenbar aus einer *Dimerisierung der eingesetzten Diene* resultieren. Aus dem Verhältnis der Intensitäten dieser Signale zu denen der Komplexe läßt sich ihr Anteil am Gemisch abschätzen. Danach sind die Dimeren bei der Umsetzung mit 1.3-Cyclohexadien zu etwa 30 %, mit 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien zu etwa 50 % und mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien zu etwa 70 % am Reaktionsprodukt beteiligt.

Obwohl die Massenspektren wertvolle Aussagen über die Zusammensetzung der Verbindungen zulassen, so geben sie doch keinen Aufschluß über die Stellung der Substituenten am Allylsystem. Mit Ausnahme der Komplexe **7**, **9** und **10** sind für alle Verbindungen *mehrere Isomere* denkbar. Bei der Umsetzung von **1** mit *Isopren* kann z. B. das Proton in 1- und 4-Stellung angreifen (vgl. Gl. 2) und damit zwei verschiedene Allylkationen bilden, die dann mit  $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^-$  unter  $\text{PF}_3$ -Entbindung zu den Produkten **3a**, **3b** oder **3c** weiterreagieren können:



Besonders hohe Erwartungen wurden daher an die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzuntersuchung geknüpft. Durch sie sollte es möglich sein festzustellen, welches der verschiedenen möglichen Isomeren entsteht oder ob Ge-

mische aus mehreren vorliegen. Bei allen aufgenommenen  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  wurden jedoch lediglich breite Signale aufgezeichnet, die keinerlei Feinstruktur erkennen ließen. Da bei entsprechenden Metallcarbonyl-

Komplexen derartige Schwierigkeiten nicht auftreten, ist der Grund für dieses Verhalten in den zusätzlichen Kopplungen mit den drei Phosphorkernen – möglicherweise auch mit den Fluoratomen – zu suchen, die das Spektrum so linienreich machen, daß eine Auflösung in einzelne Banden nicht mehr gelingt.

Allein aus der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonen ist es nicht möglich, zwischen den verschiedenen Isomeren eindeutig zu unterscheiden. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** und **3** macht es jedoch wahrscheinlich, daß die Struktur **3a** vorliegt. Für **2** werden fünf Signale bei  $\tau = 5,8$  (rel. Intensität 1), 6,1 (1), 7,1 (1), 7,7 (1) und 9,2 (3) ppm gefunden, während die chemischen Verschiebungen der Protonen von **3** bei  $\tau = 5,5$  (1), 6,3 (1), 6,8 (1), 7,9 (3) und 8,5 (3) ppm liegen. Da bekanntlich bei  $\pi$ -Allylkomplexen das Signal bei niedrigstem Feld dem meso-Proton zuzuordnen ist, dürfte bei Vorliegen der Strukturen **3b** oder **3c** kein Signal unterhalb von  $\tau = 6,0$  ppm auftreten. Das Resonanzsignal bei  $\tau = 5,5$  ppm kann deshalb als Hinweis gewertet werden, daß auch in **3** das meso-Proton vorhanden ist und beide Methylgruppen an einem entständigen Kohlenstoffatom des Allylsystems gebunden sind.

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren geben keinen weiteren Hinweis auf die Struktur der  $\pi$ -Allylkomplexe. Durch sie wird lediglich die magnetische Äquivalenz der PF<sub>3</sub>-Gruppen bewiesen. Die Signale sind um etwa 13 ppm gegenüber F<sub>3</sub>CCl nach höherem Feld verschoben. Die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>P-F</sub> liegen mit einem Wert von 1330 Hz im gleichen Bereich wie die anderer Metalltrifluorphosphin-Komplexe.

Die IR-Spektren der  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Komplexe zeigen im Bereich der C-H- und C-C-Valenzschwingungen im allgemeinen eine so geringe Absorption, daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Wichtiger für die Ermittlung der Struktur dieser Verbindungen sind ohnehin die P-F-Valenzschwingungsfrequenzen.

Tab. IV. P-F-Valenzfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) von Metalltrifluorphosphin-Komplexen des Typs LM(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

$\pi$ -C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Co <sup>-</sup> (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Co <sup>-</sup> (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ni(CO) (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>7</sup>	Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>8</sup>
923 m	923 m	927 m 892 st	904 sst
879 m	879 m	879 st	856 sst
840 m	840 m	857 st	829 sst

In Tab. IV werden die IR-Spektren zweier charakteristischer  $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt-Kom-

plexe denen ähnlicher Verbindungen vom Typ LM(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (L = Fremdlingand) gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, daß der Habitus aller Spektren gleich ist. Die langwellige Verschiebung der P-F-Banden bei Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> resultiert aus der stärkeren negativen Beladung des Metalls durch den guten Donator Triphenylphosphin. Es ist daher anzunehmen, daß alle diese Verbindungen isoster sind.

Da für die Vergleichssubstanzen C<sub>3v</sub>-Symmetrie bewiesen werden konnte, muß auch in den Komplexen **2** bis **10** eine tetraedische Anordnung der Liganden um das Kobaltatom vorliegen.

### Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Agentien waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. HCo(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (**1**) wurde durch Reaktion von käuflichem Kobaltpulver mit Wasserstoff und Trifluorphosphin unter Druck hergestellt <sup>9</sup>. K[Co(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wurde durch Reduktion von **1** mit Kaliumalgal erhalten <sup>10</sup>.

#### 1. $\pi$ -Allyl-tris(trifluorphosphin)-kobalt (**10**)

Eine Lösung von 10,0 g (22,0 mMol) K[Co(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] in 50 ml Diäthyläther wird tropfenweise mit einem Überschuß an Allylchlorid (ca. 50 mMol) versetzt und 15 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die entstandene grüne Lösung wird vom ausgefallenen grün-blauen Niederschlag abfiltriert und über eine Vigreux-Kolonnen rektifiziert. Bei 55 °C geht **10** als gelbliche Flüssigkeit über. Ausbeute an **10** 0,5 g (6 % d. Th. bez. auf K[Co(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]).

CoC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub> 363,9  
Mol.-Gew. 364 (massenspekt.).

#### 2. Umsetzungen von Hydrido-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt mit konjugierten Dienen

Bei allen Umsetzungen wird – soweit nicht anders vermerkt – eine Lösung von 10,3 g (25,0 mMol) **1** in ca. 25 ml Äther mit der doppelten molaren Menge des Diens versetzt und unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Schon in der ersten Stunde setzt eine Gasentwicklung ein und die Lösung färbt sich intensiv orangerot. Nach 24 bis 35 Stdn. Reaktionsdauer werden der Äther und nicht umgesetzte Ausgangssubstanzen bei leichtem Vakuum abkondensiert und die Reaktionsprodukte gereinigt.

a) *Butadien*: Die Reaktion wird bei der Siedetemperatur des Butadiens durchgeführt. Das Rohprodukt wird durch dreimaliges Sublimieren bei 80°/12 Torr gereinigt.

Ausbeute an **2** 1,8 g (19 % d. Th. bez. auf **1**).  
CoC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (378,0)

Ber. C 12,71 H 1,87 F 45,24 P 24,59 Co 15,59,  
Gef. <sup>11</sup> C 13,0 H 2,1 F 45,0 P 24,1 Co 15,5.  
Mol.-Gew. 378 (massenspektr.).

b) *Isopren*: Die gelb-roten Kristalle sind nach zweimaligem Sublimieren bei 80°/1 Torr analysenrein.

Ausbeute an **3** 7,9 g (81 % d. Th. bez. auf **1**).

CoC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (392,0)

Ber. C 15,32 H 2,31 F 43,62 P 23,71 Co 15,04,

Gef. C 15,9 H 2,6 F 43,0 P 23,0 Co 15,1.

Mol.-Gew. 392 (massenspektr.).

c) *Chloropren*: Der nur teilweise feste Rückstand wird bei 0,3 Torr umkondensiert und in einen Sublimator überführt. Nach dreimaligem Sublimieren bei 60 °C/1 Torr erhält man **4** als wachsartige rote Kristalle.

Ausbeute an **4** 8,0 g (78 % d. Th. bez. auf **1**).

CoC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (412,4)

Ber. C 11,65 H 1,47 Cl 8,60 P 22,53 F 41,46 Co 14,29,

Gef. C 12,0 H 1,7 Cl 7,8 P 21,7 F 39,6 Co 14,1.

Mol.-Gew. 413 (massenspektr.).

d) *Cis-1.3-Pentadien*: Das zurückbleibende rote Öl wird durch mehrmaliges Umkondensieren bei 10<sup>-3</sup> Torr gereinigt. **5** bildet wachsartige, rote Kristalle.

Ausbeute an **5** 2,9 g (30 % d. Th. bez. auf **1**).

CoC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (392,0)

Mol.-Gew. 392 (massenspektr.).

**5** wurde durch Massen- und IR-Spektren identifiziert.

e) *Trans, trans-2.4-Hexadien*: Aus dem öligen roten Rückstand erhält man durch Umkondensieren und zweimaliges Sublimieren bei 10<sup>-3</sup> Torr rote, wachsartige Kristalle von **6**.

Ausbeute an **6** 0,5 g (5 % d. Th. bez. auf **1**).

CoC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>P<sub>3</sub> (406,0)

Mol.-Gew. 406 (massenspektr.).

**6** wurde an Hand seiner Massen- und IR-Spektren identifiziert.

f) *2.4-Dimethyl-1.3-pentadien*: Es bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück, die bei 80 °C/1 Torr destilliert wird.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> konnte aus dem Gemisch mit C<sub>14</sub>H<sub>24</sub> massenspektroskopisch identifiziert werden.

g) *2.3-Dimethyl-1.3-butadien*: Der rotbraune Rückstand wird bei 25 °C/10<sup>-3</sup> Torr überkondensiert. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde im Gemisch mit C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> massenspektroskopisch nachgewiesen.

h) *1.3-Cyclohexadien*: Das verbleibende rote Öl wird bei 25 °C/10<sup>-3</sup> Torr umkondensiert. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Co(PF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde im Gemisch mit C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> massenspektroskopisch nachgewiesen.

### Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden in der Gasphase mit einem Beckmann IR-10-Gerät aufgenommen. Die verwendete Gaszelle hat eine Schichtdicke von 100 mm.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Atlas-CH 4-Gerät unter Verwendung der Ionenquelle TO 4 durchgeführt. Die Verdampfung der Proben erfolgte bei Raumtemperatur über das Einlaßsystem MOL.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kerninduktionsspektrometer KIS-2 der Fa. Spektrospin, Zürich, aufgenommen. Die Substanzproben wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Als externer Standard diente TMS bzw. Cl<sub>3</sub>CF.

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Gewährung eines Stipendiums (I.-P. K.) gedankt.