Hydrido-carbonyl-, Deuterido-carbonyl- und Carbamoyl-carbonyl-cobalt(I)-Komplexe des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans [1]

Hydrido-carbonyl, Deuterido-carbonyl and Carbamoyl-carbonyl-cobalt(I) Complexes of Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methane [1]

Dieter Bauernschmitt, Helmut Behrens* und Jochen Ellermann*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **34b**, 1362–1368 (1979); eingegangen am 5. Juni 1979

Cobaltcarbonyl Hydrides, Cobaltcarbonyl Carbamoyl Complex, Tetratertiary Phosphine, IR Spectra, Raman Spectra

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) was synthesized in a simple manner from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and the tetratertiary phosphine $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$, which acts only as a tridentate ligand. $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ reacts with NH_4PF_6 , NaBH_4 , NaBD_4 or liquid ammonia at 20°C to $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$, $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$, $\text{CoD}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BD}_3)_2$ or $\text{Co}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$. In liquid ammonia $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ at 60°C yields the hydride $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$. The new compounds were characterized, as much as possible, by their IR, Raman and ^1H NMR data.

Einleitung

Unsubstituierte und substituierte Metallcarbonyl-halogenide und Metallcarbonylkation-Komplexe reagieren mit flüssigem Ammoniak, in Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen am Metall koordinierten Liganden, zu Carbamoyl-carbonyl- oder Hydrido-carbonyl-Komplexen [2–11]. Verschiedentlich enthielten diese Komplexe *mono*- [4–6, 8, 9], *di*- [10, 12] und *tritertiäre* Phosphinliganden [7]. In der vorliegenden Arbeit wird über neue Hydrido-carbonyl-, Deuterido-carbonyl- und Carbamoyl-carbonyl-cobalt(I)-Komplexe des *tetratertiären* Phosphins Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan, $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (**1**) berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$

Bereits früher [13] konnte gezeigt werden, daß sich $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit **1** in Benzol unter Valenzdisproportionierung zu **2** umsetzt (Gl. (1)). Diese Darstellungsmethode

konnte, wie im experimentellen Teil dargelegt, erheblich vereinfacht werden. Insbesondere wurde die Reaktionszeit von 30 Tagen auf einen Tag verkürzt. Das orangefarbene **2** zeigt in Aceton die erwartete Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten. Durch doppelte Umsetzung mit NH_4PF_6 in Aceton/Methanol erhält man das bisher nicht bekannte Cobalt(+I)-Salz $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (**3**). Es kristallisiert mit *ca.* 0,3 mol Aceton aus und erweist sich in Aceton als 1:1-Elektrolyt.

Die IR- und Raman-Spektren der ionischen, in CH_2Cl_2 gelösten Dicarbonyl-cobalt(+I)-Kationkomplexe **2** und **3** zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden mittlerer bis starker Intensität bei *ca.* 2035 und *ca.* 1975 cm^{-1} , die zweifelsfrei dem Cobalt(+I)-Kation zugeordnet werden können (Tab. I). Von diesen ist die höherfrequente Bande im Raman-Effekt polarisiert, die niederfrequente depolarisiert. Die für **2** zusätzlich noch zu beobachtende $\nu(\text{CO})$ -Bande bei *ca.* 1890 cm^{-1} gehört der Rasse F_2 des tetraedrischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ -Ions an.

Da $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ auf Grund seiner Geometrie gegenüber einem Koordinationszentrum maximal nur dreizählig, und zwar *cis*-konfigurierend wirken kann, besetzt es in einem Koordinationspolyeder die Positionen eines Dreiecks. Dementsprechend muß das pentakoordinierte Cobalt(I)-Kation von **2** und **3** die beiden CO-Gruppen ebenfalls in *cis*-Positionen enthalten. Als Koordinationspolyeder kom-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Behrens oder Prof. Dr. J. Ellermann.

men für $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]^+$ die trigonale Bipyramide **a** oder die tetragonale Pyramide **b** in Frage.

Beide gehören der Punktgruppe C_s an. Demgemäß sind für sie sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum jeweils 2 (CO)-Valenz-, 2 (CoC)-Valenz- und 4 (CoCO)-Deformationsschwingungen zu erwarten. Die Rassenzuordnungen sind jedoch unterschiedlich, und zwar für **a**: $2 \nu(\text{CO}) : 2 A'$, $2 \nu(\text{CoC}) : 2 A'$, $4 \delta(\text{CoCO}) : 2 A' + 2 A''$ und für **b**: $2 \nu(\text{CO}) : A' + A''$, $2 \nu(\text{CoC}) : A' + A''$, $4 \delta(\text{CoCO}) : 2 A' + 2 A''$. IR-spektroskopisch kann zwischen beiden Strukturen nicht unterschieden werden. Jedoch sollten beim Vorliegen von **a** die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden im Raman-Effekt polarisiert sein. Tatsächlich wird aber im Raman-Spektrum von **2** nur eine polarisierte $\nu(\text{CO})$ -Bande (A') beobachtet. Mit gro-

ßer Wahrscheinlichkeit wird daher in **2** und **3** tetragonal-pyramidal koordiniertes Cobalt(I) (**b**) oder ein Cobalt(+I) mit erheblich verzerrter trigonaler Bipyramide vorliegen. Eine weitergehende Absicherung dieser Ergebnisse im langwelligen Bereich war nicht möglich, da schon im Festkörper-Ramanspektrum von **2** nicht alle zu erwartenden $\nu(\text{CoC})$ - und $\delta(\text{CoCO})$ -Banden des Kations beobachtet wurden (Tab. I). Außerdem konnten wegen der begrenzten Löslichkeit von **2** in CH_2Cl_2 und wegen der tiefen Farbigkeit der Verbindung keine eindeutig interpretierbaren Lösungs-Raman-Spektren für den langwelligen Bereich erhalten werden. Lediglich der linienarme $\nu(\text{CO})$ -Bereich ließ sich einwandfrei aufnehmen. Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CoC})$ -Banden des $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Anions konnten aufgefunden und zweifelsfrei zugeordnet werden [14]. Auch die charakteristischen Schwingungen des PF_6^- -Ions von **3** wurden eindeutig bestimmt [15]. Der Gehalt an Kristallaceton folgt aus dem Auftreten der $\nu(>\text{C}=\text{O})$ -, $\delta_s(\text{CH}_3)$ - und $\nu(\text{CC}_2)$ -Banden (Tab. I), die nahezu an gleicher Stelle beobachtet werden wie im reinen Lösungsmittel.

Tab. I. Charakteristische Schwingungsbänder von $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**2**) und $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (**3**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1} .

Verbindung: Spektrum: Phase:	$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (2)				$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (3)		
	IR fest*	CH_2Cl_2	Raman fest**	CH_2Cl_2	IR fest*	CH_2Cl_2	Raman fest**
$\nu(\text{CO})$ Kation							
A'	2033 mSch 2024 m-st 2003 sSch	2035 m-st	2021 m	2033 s-m, p	2024 sst 1990 s	2033 m-st	2023 m
A''	1957 m-st	1977 m-st	1951 m	1974 s-m, dp	1959 sst 1915 s	1975 m-st	1956 m-st
$\nu(\text{CO})$ Anion	F_2	1882 sst, br	1892 sst, br	1882 m-st 1862 m***			
$\nu(>\text{C}=\text{O})$ Aceton					1706 m		
$\delta_s(\text{CH}_3)$ Aceton					1365 s-m		
$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_2)$ Aceton					1228 s-m		
$\nu(\text{PF}_6)$	F_{1u} A_{1g}				850 sst, br	853 st	741 s
$\delta(\text{CoCO})$	588 m	590 s-m	587 s		588 m	589 s-m	587 s-m
$\nu(\text{PF}_6)$	$E_g ?$						562 s-m
$\delta(\text{CoCO})$	555 st, br	565 sSch 558 sst 537 s	555 s-m		559 stSch 553 st 535 s-mSch	557 m-st	552 s-m
$\nu(\text{CoC})$ Anion	F_2			527 s-m			
$\nu(\text{CoC})$ Kation			505 m 481 s		486 s-m	487 s	510 m 485 ss
$\nu(\text{CoC})$ Anion	A_1	435 s, br	443 m-st				

* Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. ** Reine Festsubstanz. *** Vermutlich Kristalleffekt.

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert.

2. Die Umsetzung von

mit NaBH_4 bzw. NaBD_4

Wie im folgenden gezeigt wird, kann **2** als Ausgangsmaterial für die Synthese verschiedener CO-haltiger und CO-freier [16] Cobalt(+I)-Komplexe dienen. Setzt man **2** mit in THF suspendiertem, nicht völlig wasserfreiem Natriumtetrahydridoborat bei 60 °C im Einschlußrohr um, so erhält man innerhalb weniger Stunden, vermutlich entsprechend Gl. (2), den Hydridodicarbonyl-cobalt(+I)-Komplex **4**. Dieser ist auch bei Raumtemperatur erhältlich, wenn man eine Lösung von **2** in THF mit darin suspendiertem NaBH_4 14 Tage rührt.

Bemerkenswert erscheint, daß bei dieser Reaktion im Kation von **2** nicht CO, sondern eine koordinierte Phosphingruppe durch H^- substituiert wird und daß die nicht am Cobalt koordinierten Phosphingruppen durch BH_3 gebunden werden. Ein ähn-

liches Verhalten wurde bereits früher bei vergleichbaren Cobalt(+I)-Komplexen des tertiären Phosphins $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ beobachtet [7]. Im übrigen konnte bei der Umsetzung im Einschlußrohr nachgewiesen werden, daß bei der Reaktion (2) kein CO eliminiert wird. **4** zeigt in Aceton keine Leitfähigkeit und erweist sich nach osmotrischen Molmassenbestimmungen als monomer.

Den analogen Deuteridokomplex $\text{CoD}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BD}_3)_2$ (**5**) erhält man bei der Umsetzung von **2** mit NaBD_4 .

Die charakteristischen IR-Absorptionen von **4** und **5** sind mit ihren Zuordnungen in Tab. II zusammengestellt. Aus den starken Intensitäten und dem jeweils geringen Frequenzabstand der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden folgt für **4** und **5**, daß die beiden endständigen CO-Gruppen jeweils in *cis*-Stellung zueinander stehen. Das Vorliegen eines BH_3 - bzw. BD_3 -Addukts ergibt sich aus der Lage der $(\text{BH}_3/\text{BD}_3)$ -Valenz- und Deformationsschwingungen [7, 17, 18] sowie aus der Lage der α -sensitiven Schwingung der an BH_3 bzw. BD_3 koordinierten $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen bei 1105 cm^{-1} [18, 19]. Entsprechend einer C_{3v} -Symmetrie der koordinierten BH_3 -Gruppen beobachtet man 2 $\nu(\text{BH})$ -Banden der Rassen A_1 und E [17]. Bei den (BD) -Valenzschwingungen fallen diese Banden zu einer breiten Absorption bei 1800 cm^{-1} zusam-

Tab. II. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$ (**4**) und $\text{CoD}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BD}_3)_2$ (**5**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in cm^{-1} .

Verbindung: Phase:		Hydrido-Komplex 4 fest*		Deuterido-Komplex 5 fest* CH_2Cl_2	
$\nu(\text{BH})$	E A_1	2395 m 2300 s, br	durch CH_2Cl_2 -Bd. verdeckt		
$\nu(\text{CO})$	A' A''	1980 st 1919 sst	1983 m-st 1921 st	1979 st 1920 sst	1983 m-st 1921 st
$\nu(\text{BD})$	$\text{E} + \text{A}_1$			1798 m, br 1105 m	1800 s-m, br
$\nu(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ (an BH_3/BD_3 koord.)		1105 mSch			
$\nu(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ (an Co koord.)		1095 m-st		1095 m	
$\delta(\text{BH}_3)$		1065 s-m			
$\rho(\text{BH}_3) +$ $\delta(\text{CoH}) +$ $\nu(\text{CC}_4)$	] br	883 s-mSch 850 m 830 Sch		828 m, br	
$\nu(\text{PB})$		657 m		657 m	
$\rho(\text{BD}_3)$				605 m	606 s-m
$\delta(\text{CoCO})$		580 m, br	580 s, br	583 s-m	590 s
$\delta(\text{CoD})$				561 m	566 s-m
$\delta(\text{CoCO})$		546 m-st	547 s-m	546 m-st	548 m

* Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert. Abkürzungen wie in Tab. I.

men. Das Verhältnis der Wellenzahlen $\nu(\text{BH})/\nu(\text{BD})$ entspricht annähernd dem zu erwartenden Wert $\sqrt{2}:1$. Eine (CoH) -Valenzschwingung kann nicht zugeordnet werden, möglicherweise liegt sie unter der sehr intensiven $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1920 cm^{-1} . Die $\nu(\text{CoH})$ -Banden treten ohnehin, wie später noch gezeigt wird, nur mit schwacher Intensität auf. Auch die $\nu(\text{CoD})$ -Bande, die um 1400 cm^{-1} zu erwarten ist [7], dürfte durch die zahlreichen Ligandenbanden in diesem Bereich verdeckt sein.

Der Nachweis des Hydridwasserstoffs folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Es wird ein schwaches, breites Signal (Kopplung mit ^{59}Co , Spin = $7/2$ und ^{31}P , Spin = $1/2$) bei $\tau = 20,7$ ppm (innerer Standard: TMS; d_6 -Aceton) gefunden. Die Phenyl- und CH_2 -Protonen geben Multipletts bei $\tau = 2-3$ und 7 bis $7,75$ ppm. Wie bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBH}_3$ [20] können die erwartungsgemäß flachen Signale der BH_3 -Wasserstoffatome (Kopplung mit ^{11}B , Spin = $3/2$; ^{10}B , Spin = 3 ; ^{31}P , Spin = $1/2$) nicht eindeutig bestimmt werden. Ein Teil des primär zu erwartenden Quartetts scheint unter dem CH_2 -Multiplett zu liegen. Dies folgt aus den Integrationswerten und aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 4 und 5.

3. Die Umsetzung von

mit flüssigem Ammoniak

Setzt man 2 mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur um, so bildet sich innerhalb von ca. 12 h der orangefarbene, kristalline Carbamoyl-carbonylcobalt(+I)-Komplex 6 in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. (3)). Das bei der Reaktion mitent-

standene $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wird mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen. Der Mechanismus derartiger Reaktionen wurde bereits früher mitgeteilt [5].

Führt man die Umsetzung von 2 mit flüssigem Ammoniak jedoch nicht bei Raumtemperatur durch, sondern erhitzt man die Komponenten eine Woche

im Einschlußrohr auf 60°C , so bildet sich gemäß Gl. (4) der Hydrido-carbonyl-cobalt(+I)-Komplex 7

in Form gelber Nadeln. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion (4) über den Carbamoyl-Komplex 6 verläuft, denn erhitzt man diesen 3-4 Tage in flüssigem Ammoniak auf 60°C , so geht er ebenfalls in den in flüssigem Ammoniak schwerlöslichen gelben Hydrido-Komplex 7 über. Die Identifizierung erfolgte durch das Schwingungsspektrum. Das entsprechende Gl. (4) gebildete Ammoniumcyanat wandelt sich unter den angegebenen Bedingungen teilweise in Harnstoff um. Die Reinigung des bicyclischen Hydrido-cobalt(+I)-Komplexes erfolgte durch Umfällen aus Aceton/Methanol. Der Versuch der Darstellung eines entsprechenden Deutero-Komplexes durch Behandeln von 7 mit CDCl_3 schlug fehl. In Aceton zeigt 7 keine Leitfähigkeit, Molmassenbestimmungen in diesem Lösungsmittel beweisen den monomeren Bau.

IR- und ^1H -NMR-Spektren des Carbamoyl- und des Hydrido-cobalt(+I)-Komplexes. Das IR-Spektrum des Carbamoyl-Komplexes 6 weist eine sehr starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1890 cm^{-1} auf (Tab. III). Die für die Säureamidgruppierung charakteristi-

Tab. III. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{Co}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (6) (R = C₆H₅) in cm^{-1} .

Phase	fest*	CH_2Cl_2
$\nu(\text{NH}_2)$	3495 s 3340 s	
$\nu(\text{CO})$	1896 sst	1890 m-st
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1590 m-st	
$\nu(>\text{C}=\text{N}<)$	1583 m-st	1583 m, br
$\delta(\text{NH}_2)$	1550 m	1550 m
$\varrho(\text{NH}_2)$	1216 Sch 1189 m, br	
$\gamma(\text{NH}_2)$	1057 s	
$\delta, \nu(\text{Co}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{N})$	663 m 625 m	
$\delta(\text{CoCO})$	550 m-st	

* Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

sehen Schwingungen [5, 6] konnten aufgefunden und eindeutig zugeordnet werden (Tab. III). Kurzwellige Lage und relativ scharfe Kontur der $\nu(\text{NH}_2)$ -Banden zeigen an, daß im Festzustand die einzelnen Moleküle von **6**, wenn überhaupt, nur eine geringe Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken der Carbamoyl-Gruppen eingehen (vgl. auch [6] und [11]).

Das IR-Spektrum des bicyclischen Hydridocarbonyl-cobalt(+I)-Komplexes **7** weist eine starke $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei *ca.* 1880 cm^{-1} und eine deutlich schwächere $\nu(\text{CoH})$ -Bande bei *ca.* 1940 cm^{-1} auf (Tab. IV). Wenn auch im vorliegenden Fall die Zuordnung der $\nu(\text{CoH})$ -Schwingung, aus dem oben angeführten Grunde, nicht durch Deuterierung belegt werden konnte, so ist sie dennoch als absolut sicher anzusehen. Dies ergibt ein Vergleich mit den IR-Spektren der vollkommen analog gebauten Komplexe $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ und $\text{CoD}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ [7].

Tab. IV. Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (**7**) in cm^{-1} .

Phase	fest*	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CoH})$	1935 s-m	1940 s-m, brSch
$\nu(\text{CO})$	1870 sst 1851 sSch	1880 st
$\delta(\text{CoH}) + \nu(\text{CC}_4)$	858 m 845 m 828 m	
$\delta(\text{CoCO})$	605 m 570 m 562 m	612 s 570 s, br

* Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** findet man u.a. eine Co-H-Resonanz bei $\tau = 20,85$ ppm (innerer Standard TMS; d_6 -Aceton), die auf Grund der Kopplung mit ^{59}Co und ^{31}P wiederum stark verbreitert ist.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bezüglich der Experimentiertechnik in flüssigem Ammoniak sei auf Literaturangaben verwiesen [21]. Die IR-, Raman- und ^1H -NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Beckman IR 7, IR 12, FIR 720; Cary Modell 82; Jeol JNM-C-60 HL. Die Bestimmung der relativen Molmassen erfolgte mit einem Knauer Dampfdruck-Osmometer.

Ausgangsmaterialien: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde durch Hochdrucksynthese aus oberflächenaktiviertem Cobalt bei 200 bar CO und 200 °C im 1-Liter-Rotierautoklaven hergestellt. Das nach 72 h erhaltene Rohprodukt wird durch Sublimation bei 50 °C im Hochvakuum gereinigt. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ wurde wie in der Lit. [22, 23] beschrieben dargestellt. NaBH_4 und NaBD_4 stammten von den Firmen Bayer (Leverkusen) und Merck (Darmstadt).

1. Dicarboxyl-tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-P.P'.P''-cobalt(+I)-tetracarboxylcobaltat(—I)

Man löst 342 mg (1 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 40 ml Benzol und gibt 809 mg (1 mmol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan portionsweise hinzu. Unter Aufschäumen entweicht CO und es fallen orangefarbene Kristalle aus, die abfiltriert (G3) und zweimal mit 20 ml Benzol und 20 ml Petrolether gewaschen werden. Das analysenrein anfallende **2** erweist sich in trockenem Zustand als verhältnismäßig luftstabil. Es löst sich in polaren Solvenzien wie Aceton, THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 ; in Benzol und Ethanol ist **2** wenig und in Ether und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Ausbeute: *ca.* 90%.

Wird die Reaktion im Einschlußrohr durchgeführt, so kann an der Geissler-Pumpe freigesetztes CO volumetrisch bestimmt werden. Gasanalyse: 44 ml CO entsprechen 1,96 mmol/mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (theoretisch 2 mmol). Schmp.: ab 188 °C Zersetzung.

$\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1094,8)

Ber. C 64,73 H 4,42,

Gef. C 64,59 H 4,53.

Leitfähigkeit in Aceton (22 °C): 62,7 mg in 40 ml, $\kappa = 699,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda = 123,9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Dicarboxyl-tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-P.P'.P''-cobalt(+I)-hexafluorophosphat(V)-aceton(3/1),

1097 mg (*ca.* 1 mmol) **2** werden in 20 ml Aceton gelöst, filtriert und unter Rühren mit 30 ml Methanol versetzt. Zu dieser klaren Lösung tropft man eine filtrierte Lösung von 1 g (*ca.* 6 mmol) NH_4PF_6 in 10 ml Methanol zu. Nach kurzer Zeit fällt ein orangefarbener, kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert (G3) und dreimal mit je 10 ml Methanol gewaschen wird. Die Substanz enthält neben Aceton auch etwas Methanol als Solvat. Ein einheitliches **3** erhält man, wenn man das Produkt in Aceton löst und das Lösungsmittel im Vakuum abzieht. **3** ist in polaren Solvenzien wie Aceton, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Ether gut, in Methanol mäßig und in unpolaren Solvenzien unlöslich. Ausbeute *ca.* 85%; Schmp.: ab 173 °C Zersetzung.

C₅₆H₅₀CoF₆O_{2,33}P₅ (1088,2)

Ber. C 61,81 H 4,63 Co 5,42 P 14,23,
Gef. C 60,53 H 4,68 Co 5,44 P 14,03.

Leitfähigkeit in Aceton (22 °C): 13,8 mg in 40 ml;
 $\nu = 3105,6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda = 127,3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Dicarboxyl-hydrido-[1.3-bis(diphenylphosphino)-2.2-bis(trihydroxydiphenylphosphinomethyl)-propan-P,P']-cobalt(+I),
 $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (4)

a) 1097 mg (1 mmol)

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und 200 mg (*ca.* 5 mmol) NaBH₄ werden mit 30 ml THF im Einschlußrohr 5 h auf 60 °C erhitzt. Die Lösung färbt sich von orangerot nach gelb. Die Lösung wird filtriert (G4) und das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt. Man nimmt das erhaltene gelbe Pulver in 20 ml Benzol auf und chromatographiert über eine Säule mit neutralem Al₂O₃. Danach wird die benzolische Lösung eingengt und der Hydrido-komplex 4 mit 30 ml Petrolether gefällt. Man filtriert das Produkt ab (G3), wäscht mit 10 ml Petrolether und trocknet 2 h im Ultrahochvakuum. Gasanalyse: kein freigesetztes CO. ¹H-NMR (Aceton-d₆; TMS): $\tau = 2\text{--}3 \text{ ppm}$ (m; 40H, C₆H₅); 7–7,75 ppm (m; 8H, CH₂ und *ca.* 2H, BH₃); BH₃-Signal (s. Text).

b) 1,4 g (1,28 mmol)

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ gelöst in 50 ml THF mit 500 mg (*ca.* 12 mmol) suspendiertem, nicht völlig wasserfreiem NaBH₄ zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich von orangerot nach gelb. Nun arbeitet man wie unter a) beschrieben auf.

Die Verbindung löst sich in Aceton, CHCl₃ und Benzol; sie ist in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Ausbeute *ca.* 65%. Schmp.: ab 122 °C Zersetzung unter Gasentwicklung.

C₅₅H₅₅B₂CoO₂P₄ (952,5)

Ber. C 69,35 H 5,82 Co 6,19 P 13,01,
Gef. C 68,85 H 5,60 Co 6,33 P 12,72.

In Aceton konnte keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Mol.-Masse: 800 (osmometrisch in CHCl₃).

4. Dicarboxyl-deuterido-[1.3-bis(diphenylphosphino)-2.2-bis(trideuteriodobor-diphenylphosphinomethyl)propan-P,P']-cobalt(+I),

$\text{CoD}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2 \cdot \text{BD}_3)_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (5)

Die Verbindung 5 wird wie unter 3a) beschrieben mit NaBD₄ dargestellt und analog aufgearbeitet. ¹H-NMR (Aceton-d₆, TMS): $\tau = 2\text{--}3 \text{ ppm}$ (m; 40H, C₆H₅); 7–8 ppm (m; 8H, CH₂).

C₅₅H₄₈D₇B₂CoO₂P₄ (959,0)

Ber. C 68,85 H, D 6,50,
Gef. C 68,37 H, D 6,71.

5. Carbamoyl-carboxyl-tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-P,P',P'',cobalt(+I), $\text{Co}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (6)

Im Einschlußrohr kondensiert man auf 1097 mg (1 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (2) *ca.* 20 ml flüssiges Ammoniak. Nach dem Abschmelzen schüttelt man das Einschlußrohr bei Raumtemperatur. Der ionische Komplex 2 geht allmählich in Lösung und orange Kristalle 6 fallen aus.

Man saugt das Produkt über eine Ammoniakfritte ab und wäscht zweimal mit je 10 ml flüssigem NH₃ nach. Danach trocknet man 6 im Hochvakuum. Die Substanz ist in Aceton und CH₂Cl₂ mäßig löslich. Ausbeute *ca.* 90%. Schmp.: ab 214 °C Zersetzung.

C₅₅H₅₀CoNO₂P₄ (939,8)

Ber. C 70,29 H 5,36 N 1,49 Co 6,27 P 13,18,
Gef. C 70,44 H 5,25 N 1,34 Co 6,01 P 12,87.

In Aceton konnte keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Mol.-Gew.: 842 (osmometrisch in Aceton).

6. Carbonyl-hydrido-tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-P,P',P'',cobalt(+I), $\text{CoH}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (7)

Auf 1097 mg (1 mmol)

$[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ werden im Einschlußrohr *ca.* 20 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Man erhitzt das abgeschmolzene Reaktionsgefäß eine Woche auf 60 °C. Es scheiden sich gelborange Kristalle neben einem farblosen Produkt ab. Beide werden über eine Ammoniakfritte abgesaugt und dreimal mit je 10 ml flüssigem NH₃ gewaschen. Nach dem Trocknen wird die Substanz durch Lösen in 15 ml Aceton vom Nebenprodukt abgetrennt. Die abfiltrierte Lösung (G3) versetzt man mit 20 ml Methanol und engt ein. Dabei scheidet sich das Hydrid 7 als gelber, feinkristalliner Niederschlag ab. Man filtriert ab (G3), wäscht mit 10 ml Methanol nach und trocknet das analysenreine Produkt 2 h im Ultrahochvakuum. 7 ist in Aceton und CH₂Cl₂ löslich und in Ether, Methanol, Benzol und Cyclohexan unlöslich. Ausbeute *ca.* 50%. Schmp.: ab 143 °C Zersetzung. ¹H-NMR (Aceton-d₆; TMS) 2–3 ppm (m; 40H, C₆H₅), 7–7,75 ppm (m; 8H, CH₂).

C₅₄H₄₉OCOP₄ (896,8)

Ber. C 72,32 H 5,51 Co 6,57,
Gef. C 71,45 H 5,42 Co 6,34.

In Aceton konnte keine Leitfähigkeit festgestellt werden. Mol.-Masse: 650 (osmometrisch in Aceton).

Abschließend sei noch vermerkt, daß beim

75-stündigen Erhitzen von **6** in flüssigem Ammoniak bei 60 °C im Einschlußrohr ebenfalls **7** gebildet wird. Die Substanz wird wie oben beschrieben isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

-
- [1] Gleichzeitig XXXV. Mitt. der Reihe: „Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle und der Cyanokomplexe in flüssigem Ammoniak“, XXXIV. Mitt.: Zitat [11]; sowie 54. Mitt. der Reihe: „Chemie polyfunktioneller Liganden“, 53. Mitt.: J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele u. G. Zoubek, *Z. Naturforsch.* **34b**, 975 (1979).
- [2] H. Behrens, Four Decades of Metal Carbonyl Chemistry in Liquid Ammonia, Aspects and Prospects; in R. West u. F. G. A. Stone (Herausg.): *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 18, Academic Press, New York, im Druck.
- [3] H. Behrens, E. Lindner u. P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 137 (1969).
- [4] H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild u. R. J. Lampe, *J. Organomet. Chem.* **34**, 367 (1972).
- [5] H. Krohberger, H. Behrens u. J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **46**, 139 (1972).
- [6] J. Ellermann, H. Behrens u. H. Krohberger, *J. Organomet. Chem.* **46**, 119 (1972).
- [7] J. Ellermann, J. F. Schindler, H. Behrens u. H. Schlenker, *J. Organomet. Chem.* **108**, 239 (1976).
- [8] A. Pfister, H. Behrens u. M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 53 (1977).
- [9] H. Behrens, R. J. Lampe, P. Merbach u. M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **159**, 201 (1978).
- [10] H. Behrens, A. Jungbauer, G. Landgraf, W. Popp u. P. Würstl, Third European Inorganic Chemistry Symposium, Cortona, Abstracts S. 23 (1978).
- [11] D. Messer, G. Landgraf u. H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **172**, 349 (1979).
- [12] H. Behrens u. G. Landgraf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] J. Ellermann u. W. Uller, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1353 (1970).
- [14] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 158, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- [15] L. c. [14], S. 82.
- [16] J. Ellermann u. D. Bauernschmitt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] L. c. [14], S. 142.
- [18] J. Ellermann u. W. H. Gruber, *Chem. Ber.* **102**, 1 (1969).
- [19] H. D. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- [20] M. A. Frisch, H. G. Heal, H. Mackle u. J. O. Madden, *J. Chem. Soc.* **1965**, 899.
- [21] H. Behrens u. J. Vogel, *Chem. Ber.* **96**, 2220 (1963).
- [22] J. Ellermann u. K. Dorn, *Chem. Ber.* **99**, 653 (1966).
- [23] J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski u. F. Poersch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 306 (1968).