Chemie polyfunktioneller Moleküle, 114 [1]

Synthese und Struktur eines ionischen und nichtionischen, cyclischen Carbaphosphazens und eines Cobalt(III)phosphazenen-Komplexes

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 114 [1]

Synthesis and Structure of an Ionic and Non Ionic Cyclic Carbaphosphazene and of a Cobalt(III)phosphazene Complex

Jochen Ellermann^{a,*}, Jörg Sutter^a, Falk A. Knoch^a, Matthias Moll^a, Walter Bauer^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

^b Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1763–1773 (1994); eingegangen am 25. April 1994

Cyclic Carbaphosphazene Systems, Cobalt Complexes, Syntheses, NMR Spectra, X-Ray

Reaction of $\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)=\text{N}=(\text{Ph}_2)\text{PCoP}(\text{Ph}_2)=\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)=\text{N}=\text{PPh}_2$ (**1**) in CH_2Cl_2 with benzimidazole yields $(\text{CH}_2=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2)^+\text{Cl}^-$ (**[4]**⁺ Cl^-). The salt **[4]**⁺ BPh_4^- has been prepared in THF by metathesis of **[4]**⁺ Cl^- with NaBPh_4 . Deprotonation of the cationic ring in **[4]**⁺ BPh_4^- was accomplished using 1,8-diazabicyclo[5.4.0]^{1,7}undec-7-ene and resulted in the six-membered carbacyclophosphazene $\text{CH}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2$ (**6**). Treating **1** with 8-hydroxyquinoline in CH_2Cl_2 yields the octahedral *cis*-complex $(\text{N}^-\text{O})_2\text{CoP}(\text{Ph}_2)=\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)=\text{N}=\text{PPh}_2$ (**7**) (N^-O = 8-oxyquinolate group). The compounds **[4]**⁺ BPh_4^- , **6** and **7** are characterized by their IR, Raman, ³¹P{¹H} NMR, ¹³C{¹H} NMR, ¹H NMR and mass spectra. Crystals suitable for X-ray structure analyses have been obtained for **[4]**⁺ BPh_4^- and **7** × 0.5 CH_2Cl_2 . The colourless plates of **[4]**⁺ BPh_4^- crystallize in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$, with the lattice constants $a = 1172.7(3)$, $b = 1326.2(3)$, $c = 1806.1(6)$ pm; $\alpha = 100.79(2)^\circ$, $\beta = 103.71(3)^\circ$, $\gamma = 108.18(2)^\circ$. The black blocks of **7** × 0.5 CH_2Cl_2 crystallize in the monoclinic space group $\text{P}2_1/c$ with the lattice constants $a = 1159.0(10)$, $b = 2008.9(10)$, $c = 2034.6(12)$ pm; $\beta = 105.86(5)^\circ$.

Einleitung

Der Entdeckung des neuartigen spirocyclischen Cobaltaphosphazens **1** [2] folgten kürzlich die analogen, aber etwas anders strukturierten Spirocyclen des Nickels (**2a**) und Palladiums (**2b**) [3].

Es war nun von Interesse, das Triphosphazenen-Anion $[\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2]^-$ aus seinem bis-

her am besten zugänglichen Komplex **1** abzulösen. Auch weist **1** eine sehr gute Reaktivität auf [4].

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Zur Ablösung des triphosphazenenoiden Systems in seiner protonierten Form setzt man **1** mit Benzimidazol in CH_2Cl_2 -Lösung im Molverhältnis von 1:2 um (Gl. (1)). Dabei bildet sich ein blau-violetter Niederschlag von tetraedrisch strukturiertem, polymeren [5] Bis(benzimidazolato)cobalt(II) (**3**), der abfiltriert wird.

Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt, bis sich ein schwach-blauer, wachsartiger Feststoff gebildet hat. Hierbei handelt es sich überraschenderweise nicht um den protonierten, abgelösten Liganden $\text{Ph}_2\text{P}=\text{NH}=\text{PPh}_2=\text{N}=\text{PPh}_2$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Ellermann.

(5). In einer Reaktion mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 bildet sich vielmehr das cyclische Carba-phosphazenenkation [4]⁺ mit dem Gegenion Cl^- und Spuren von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (verantwortlich für die schwach blaue Farbe). Durch Gl. (1) wird nämlich nur die Primärreaktion beschrieben. Die Bildung des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ions kann so erklärt werden, daß entweder in einer Nebenreaktion, entsprechend Gl. (2), noch nicht umgesetztes **1** mit bereits nach Gl. (1) entstandenem Chlorwasserstoff reagiert,

oder, daß in einer Folgereaktion (Gl. (3)) der Produktkomplex **3** in geringem Umfange durch HCl unter Freisetzung von Benzimidazol wieder gespalten wird.

Im ersten Fall wird das abgelöste Triphosphazenen **5** mit CH_2Cl_2 nach Gl. (4) ebenfalls zu [4]⁺ ab-reagieren, während im zweiten Fall gemäß Gl. (3) Benzimidazol zurückgewonnen wird.

Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden, die belegen, daß das Hauptprodukt [4]⁺ Cl^- mit geringen Mengen $\{[\text{4}]^+\}_2[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ver-unreinigt ist (Nachweis s. exp. Teil). Zur Ge-winnung einer einheitlichen Verbindung mit ge-nau definierter stöchiometrischer Zusammens-etzung wird das Gemisch in THF mit Natriumtetra-phenylborat einer Metathesereaktion (Gl. (5)) unterworfen.

Durch den Austausch der relativ kleinen An-ionen Cl^- und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ gegen das große Tetra-

phenylborat-Anion erhält man außerdem eine gut kristallisierende Verbindung [4]⁺ BPh_4^- , deren farblose Kristalle röntgenstrukturanalytisch unter-sucht wurden.

Das nichtionische, cyclische Carbatriphospha-zen **6** erhält man durch Deprotonierung von [4]⁺ BPh_4^- mit DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]^{1,7}-undec-7-en) in Benzol gemäß Gl. (6). Ein weiterer Zugang zu den bisher spektrometrisch nicht cha-rakterisierten Verbindungen [4]⁺ Cl^- und **6** wurde bereits von R. Appel *et al.* [6] beschrieben.

An Stelle von Benzimidazol kann zur Ablösung des protonierten $\text{Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ -Li-gandensystems auch 8-Hydroxychinolin eingesetzt werden. Setzt man die Komponenten im Molver-hältnis von 3:1 in CH_2Cl_2 um, so wird allerdings nur ein Phosphazenenanion aus **1** abgespalten, wäh-rend gleichzeitig das Cobalt(II) in **1** zu Cobalt(III) oxidiert wird (Gl. (7)). Neben dem Komplex **7** wird Wasserstoff sowie nach Gl. (4) Chlorwasser-stoff und [4]⁺ Cl^- gebildet. Ein Äquivalent 8-Hy-droxychinolin bleibt unumgesetzt zurück.

Der Komplex **7** kristallisiert aus Dichlormethan mit einem halben Mol CH_2Cl_2 als $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ aus und wurde als solches röntgenstrukturanaly-tisch untersucht.

Kristallstrukturanalysen

Molekülstruktur des Kations [4]⁺

Strukturinformationen über das Kation [4]⁺ sind der Abb. 1 und der Tab. I zu entnehmen. Ausge-wählte Kristalldaten und Angaben zu der Kristall-strukturbestimmung sind in Tab. II [7] aufgelistet [8].

Die P-N-Abstände weisen mit $160 \pm 1,5 \text{ pm}$ (Tab. I) deutliche Doppelbindungsanteile auf [9]. Sowohl die P-N-Bindungslängen als auch die P-N-P- und N-P-N-Bindungswinkel entspre-chen den Werten für cyclische Phosphazensysteme [10]. Erwartungsgemäß sind die P(1)-C(1)- ($182,0 \text{ pm}$) und P(2)-C(1)-Bindungsabstände

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] im Kation $[\text{4}]^+$. Standardabweichung in Klammern.

Bindungslängen			
P(1)–C(1)	182,0(5)	P(2)–C(1)	182,8(5)
P(1)–N(2)	158,7(4)	P(2)–N(1)	159,0(4)
P(3)–N(1)	160,1(4)	P(3)–N(2)	161,1(4)
P(1)–C(10)	179,7(4)	P(1)–C(20)	180,5(5)
P(2)–C(30)	179,4(4)	P(2)–C(40)	179,3(5)
P(3)–C(50)	180,4(5)	P(3)–C(60)	181,0(4)
C(1)–H(1 A)	110,6	C(1)–H(1 B)	107,6
Bindungswinkel			
C(1)–P(1)–N(2)	112,3(2)	N(2)–P(1)–C(10)	110,4(2)
N(2)–P(1)–C(20)	113,0(2)	C(1)–P(2)–N(1)	111,8(2)
N(1)–P(2)–C(30)	112,3(2)	N(1)–P(2)–C(40)	110,1(2)
N(1)–P(3)–N(2)	117,4(2)	N(2)–P(3)–C(50)	107,3(2)
N(2)–P(3)–C(60)	109,0(2)	P(1)–C(1)–P(2)	112,4(2)
P(1)–N(2)–P(3)	125,3(3)	P(2)–N(1)–P(3)	123,8(3)

Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{4}]^+$ im Kristall (ohne Phenyl-H-Atome).

(182,8 pm) um ca. 3 pm länger als die (P–C_{Phenyl})-Bindungen (~180 pm). Der Carbaphosphazenenring weist eine Boot-Konformation auf, bei der der N(1)–P(3)–N(2)-Teil gegenüber dem P(1)–C(1)–P(2)-Teil deutlich flacher ausgebildet ist (Abb. 2).

Molekülstruktur des Cobalt(III)-Komplexes

$7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Die Strukturinformationen sind Abb. 3 und der Tab. III zu entnehmen. Ausgewählte Kristalldaten und Angaben zu der Kristallstrukturbestimmung von $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ sind in Tab. II [7] aufgelistet [11].

Bei **7** fällt auf, daß die beiden Oxychinolinatringe das Cobalt(III) oktaedrisch so koordinieren, daß die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) *trans*-Positionen einnehmen, während die N(70)- und N(80)-Atome zueinander in *cis*-Stellung stehen. Der Cobaltaphosphazenenring besitzt eine Halbsesselkonformation mit einem nahezu planaren P(1)–N(1)–P(2)–N(2)–P(3)-Teil. Die P–N-Bindungslängen betragen wiederum etwa 160 pm.

Kernresonanzspektren

Die NMR-Daten von $[\text{4}]^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$, $\frac{1}{2} \text{CoCl}_4^{2-}$), $[\text{4}]^+\text{BPh}_4^-$, **6** und $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, sind in Tab. IV aufgeführt.

Die Signalzuordnungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ergibt sich aus den Intensitätsverhältnissen, sowie den Aufspaltungsmustern. Ein Vergleich von **6** mit $[\text{4}]^+$ zeigt, daß die Lagen der P_A-

Tab. II. Ausgewählte kristallographische Daten zu den Strukturbestimmungen von $[4]^+BPh_4^-$ und $7 \times 0,5 CH_2Cl_2$.

	$[4]^+BPh_4^-$	$7 \times 0,5 CH_2Cl_2$
Summenformel	$C_{61}H_{52}BN_2P_3$	$C_{54,5}H_{43}ClCoN_4O_2P_3$
Formelgewicht [g/mol]	916,8	973,3
Farbe, Zustand	farblose Platten	schwarze Quader
Kristalldim. [mm ³]	0,9×0,5×0,3	0,6×0,6×0,5
F(000)	964	2008
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	monoklin $P2_1/c$
<i>a</i> [pm]	1172,7(3)	1159,0(10)
<i>b</i> [pm]	1326,2(3)	2008,9(10)
<i>c</i> [pm]	1806,1(6)	2034,6(12)
α [°]	100,79(2)	–
β [°]	103,71(3)	105,86(5)
γ [°]	108,18(2)	–
Zellvolumen <i>V</i> [nm ³]	2,487(1)	4,578(7)
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
<i>d</i> _{ber.} [g/cm ³]	1,22	1,42
Meßtemperatur [K]	293	200
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	Mo–K α (λ = 71,073 pm)	Mo–K α (λ = 71,073 pm)
Meßverfahren	ω -scan	ω -scan
Winkel-Bereich [°]	$3 < 2\theta < 54$	$3 < 2\theta < 54$
Scan-Geschw. [°/min]	3,0–30	3,0–30
Gemessene Reflexe	12195	10541
Unabhängige Reflexe	10888	9126
Beobachtete Reflexe	4903	3848
σ -Kriterium	$F > 4\sigma(F)$	$F > 4\sigma(F)$
Absorptionskoeffizient μ [cm ^{–1}]	1,62	5,87
Absorptionskorrektur	N/A	N/A
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
H-Atomlagen	aus Differenz-Fouriersynthese	aus Differenz-Fouriersynthese
Verfeinerte Parameter	604	585
<i>R</i> ; <i>R</i> _w	0,058; 0,048	0,056; 0,049
Restelektronendichte [e/Å ³]	0,35	0,81
Rechenprogramm	SHELXTL-PLUS (VMS) [7]	SHELXTL-PLUS (VMS) [7]

und P_B-Signale vertauscht sind. In den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von $[4]^+A^-$ und $[4]^+BPh_4^-$ wurden die Lagen der Resonanzen der CH₂-Gruppe des Phosphazenenringes durch DEPT- und $^{13}C\{^1H\}$ -COSY-Messungen ermittelt. Die P,C-Kopplungskonstante für das CH₂-Triplet-Signal bei δ = 24,7 ppm der CH₂-Gruppe von $[4]^+A^-$ konnte aufgrund des durch die geringe Löslichkeit bedingten hohen Grundrauschens nicht ermittelt werden. Die ^{13}C -Signale der BPh₄[–]-Gruppe von $[4]^+BPh_4^-$ lassen sich aufgrund von Literaturdaten aus-

Abb. 2. Konformation des Carbaphosphazenenringes in $[4]^+$. Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$. Standardabweichung in Klammern.

Bindungslängen			
Co(1)–P(1)	225,7(3)	Co(1)–P(3)	225,0(3)
Co(1)–O(1)	190,1(5)	Co(1)–O(2)	189,9(5)
Co(1)–N(70)	199,6(7)	Co(1)–N(80)	201,0(6)
P(1)–N(1)	159,9(5)	P(1)–C(10)	183,0(9)
P(1)–C(20)	182,1(8)	N(1)–P(2)	159,6(7)
P(2)–N(2)	159,1(6)	P(2)–C(30)	179,6(7)
P(2)–C(40)	181,2(7)	N(2)–P(3)	161,5(5)
P(3)–C(50)	181,7(8)	P(3)–C(60)	185,0(8)
O(1)–C(77)	133,6(10)	O(2)–C(87)	131,4(10)
Bindungswinkel			
P(1)–Co(1)–P(3)	87,4(1)	P(1)–Co(1)–O(1)	98,1(2)
P(3)–Co(1)–O(1)	96,6(2)	P(1)–Co(1)–O(2)	87,1(2)
P(3)–Co(1)–O(2)	88,4(2)	O(1)–Co(1)–O(2)	173,0(2)
P(1)–Co(1)–N(70)	93,0(2)	P(3)–Co(1)–N(70)	179,1(2)
O(1)–Co(1)–N(70)	84,2(2)	O(2)–Co(1)–N(70)	90,9(2)
P(1)–Co(1)–N(80)	171,7(2)	P(3)–Co(1)–N(80)	93,2(2)
O(1)–Co(1)–N(80)	90,1(2)	O(2)–Co(1)–N(80)	84,6(2)
N(70)–Co(1)–N(80)	86,3(3)	Co(1)–P(1)–N(1)	114,3(2)
Co(1)–P(1)–C(10)	110,3(2)	N(1)–P(1)–C(10)	103,0(3)
Co(1)–P(1)–C(20)	116,6(3)	N(1)–P(1)–C(20)	107,9(3)
C(10)–P(1)–C(20)	103,4(4)	P(1)–N(1)–P(2)	124,2(4)
N(1)–P(2)–N(2)	119,5(3)	N(1)–P(2)–C(30)	109,1(4)
N(2)–P(2)–C(30)	109,2(3)	N(1)–P(2)–C(40)	109,1(3)
N(2)–P(2)–C(40)	106,1(4)	C(30)–P(2)–C(40)	102,3(3)
P(2)–N(2)–P(3)	128,2(4)	Co(1)–P(3)–N(2)	116,1(3)
Co(1)–P(3)–C(50)	109,9(3)	N(2)–P(3)–C(50)	103,9(3)
Co(1)–P(3)–C(60)	118,0(3)	N(2)–P(3)–C(60)	104,6(3)
C(50)–P(3)–C(60)	102,6(4)	Co(1)–O(1)–C(77)	112,5(4)
Co(1)–O(2)–C(87)	112,7(4)	Co(1)–N(70)–C(71)	129,7(5)
Co(1)–N(70)–C(78)	110,7(5)	O(2)–C(87)–C(88)	118,3(7)

sondern [12]. Für Verbindung **6** wurde die Zuordnung des ^{13}C -Signals des Carba-Atoms bei $\delta = 6,60$ ppm (Lösungsmittel: C_6D_6) durch DEPT-Messungen abgesichert und entspricht, so wie auch das zugehörige ^1H -Signal bei $\delta = 1,5$ ppm, Literaturwerten [13]. Die Bestimmung der Phenyl- ^{13}C -Resonanzen von **6** mußte, um Überdeckungen mit den C_6D_6 - ^{13}C -Signalen auszuschließen, trotz schlechterer Löslichkeit mit CD_2Cl_2 als Lösungsmittel ausgeführt werden.

Für das in CD_2Cl_2 gelöste $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ können die ^{13}C -Signale des 8-Oxychinolinanteils aufgrund von Literaturdaten [14, 15], die für in $[\text{D}_6]$ -DMSO gelöstes 8-Hydroxychinolin ermittelt wurden, zugeordnet werden. Erwartungsgemäß komplexer ist die Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der P-Phenyl-C-Atome. Ein Isotopomer mit einem ^{13}C -Atom in der *ipso*-Position eines Phenylringes an einem der beiden (bei R.T.) chemisch äquivalenten P_A -Atome (Nomenklatur s. Tab. IV) bildet ein ABCX-Spinsystem, mit A, B, C = ^{31}P und X = ^{13}C . Gleiches gilt für die *ortho*-, *meta*- und *para*-

^{13}C -Atome. Eine Auswertung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums nach den Regeln erster Ordnung ist nicht zulässig. Zusätzlich sind die beiden Phenylgruppen am gleichen P_A -Atom jeweils diastereotop, so daß jeder Satz ^{13}C -Signale zweifach, bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, erscheinen wird. Hingegen bilden die Isotopomere mit ^{13}C in den Phenylgruppen am P_B jeweils ein A_2BX -System mit den beiden bei Raumtemperatur magnetisch äquivalenten P_A -Atomen. Eine Auswertung nach den Regeln erster Ordnung führt hier zu den Dublett-Aufspaltungen der Signale mit den zugehörigen Kopplungskonstanten in erwarteter Größenordnung [1, 16].

Die symmetrische Multiplettaufspaltung der *ipso*- ^{13}C -Signale der beiden diastereotopen P_A -Phenylringe bei $\delta = 138,50$ und $\delta = 137,86$ ppm, welche jeweils vom Aussehen einem Triplet von Dubletts gleicht, konnte durch Simulation nachvollzogen werden (Abb. 4). Das C,P-Spinsystem wurde dabei als homonuklear definiert und die chemischen Verschiebungen der beiden P_A -Kerne willkürlich auf 0,00 und 0,04 ppm (Isotopeneffekt!), sowie P_B auf 26,70 ppm festgelegt. Für die Verschiebungen der beiden diastereotopen C-*ipso*, P_A –Ph wurden dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum $\delta_\text{I} = 138,50$ und $\delta_\text{II} = 137,86$ ppm entnommen. Für die Simulation stand nur der X-Teil (^{13}C -Spektrum) des ABCX-Spinsystems zur Verfügung. Der ABC-Teil wird von den ^{13}C -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum gebildet. Diese waren im vorliegenden Fall nicht erkennbar. Die Simulation umfaßt daher nur die C,P-Kopplungskonstanten. Die homonukleare Kopplungskonstante der beiden chemisch nicht-äquivalenten P-Atome ist dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum entnehmbar [$^2J(\text{P}_\text{A}–\text{P}_\text{B}) = 29,2$ Hz]. Hingegen läßt sich die homonukleare Kopplung der beiden im ^{13}C -Isotopomer chemisch nicht-äquivalenten P_A -Kerne im ^{31}P -Spektrum nicht erkennen und wurde für die Simulation willkürlich auf 0 Hz gesetzt. Außerdem wurden zu $\delta_\text{I} = 138,50$ ppm die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}_\text{A}–^{13}\text{C}) = ^4J(^{31}\text{P}_{\text{C}=\text{A}}–^{13}\text{C}) = 26,0$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}_\text{B}–^{13}\text{C}) = 8,5$ Hz, sowie zu $\delta_\text{II} = 137,86$ ppm die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}_\text{A}–^{13}\text{C}) = ^4J(^{31}\text{P}_{\text{C}=\text{A}}–^{13}\text{C}) = 23,9$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}_\text{B}–^{13}\text{C}) = 4,6$ Hz angenommen. Abb. 4 zeigt die gemessenen Signale der C-*ipso*, P_A –Ph (OBS) in Gegenüberstellung zum berechneten Spektrum. Die Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Spektrum dient als Nachweis für das Vorliegen des

Tab. IV. Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten.

Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -/ ^1H -NMR (δ in ppm; Lösungsmittel: CD_2Cl_2)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ in ppm; Lösungsmittel: CD_2Cl_2)
Cl^- ; $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $([4]^+ \text{A}^-)$	20,25 [s, 1 P; P_B] 13,45 [s, 2 P; P_A] 8,00 [m, 12 H; Ph] 7,45 [m, 6 H; Ph] 7,30 [m, 12 H; Ph] 4,83 [t, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 12,6 \text{ Hz}$; 2 H; CH_2]	136,25 [d „t“, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 135,4 \text{ Hz}$; 4 C; C-i, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 133,25 [s, 4 C; C-p, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 132,20 [s, 2 C; C-p, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 131,35 [„5-Linien-m“, 8 C; C-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 130,65 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 10,2 \text{ Hz}$; 4 C; C-o, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 129,26 [„5-Linien-m“, 8 C; C-m, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 129,09 [d, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13,7 \text{ Hz}$; 4 C; C-m, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 24,71 [t, 1 C; CH_2]
BPh_4^- $([4]^+ \text{BPh}_4^-)$	21,15 [s, 1 P; P_B] 12,65 [s, 2 P; P_A] 8,03 [m, 4 H; Ph] 7,48 [m, 34 H; Ph] 6,98 [„t“, 8 H; H-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 6,85 [„t“, 4 H; H-o, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 3,10 [t, $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 11,8 \text{ Hz}$; 2 H; CH_2]	164,47 [quart., $^1J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 49,3 \text{ Hz}$; 4 C; C-i, B-Ph] 136,36 [br. s, 8 C; C-o, B-Ph] 135,36 [d „t“, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 139,6 \text{ Hz}$; 2 C; C-i, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 134,10 [s, 4 C; C-p; $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 132,68 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,3 \text{ Hz}$; 2 C; C-p, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 130,96 [„5-Linien-m“, 8 C; C-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 130,68 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11,4 \text{ Hz}$; 4 C; C-o, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 129,79 [„5-Linien-m“, 8 C; C-m, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 129,32 [d, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13,7 \text{ Hz}$; 4 C; C-m, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 128,52 [dd, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 112,2 \text{ Hz}$; 2 C; C-i, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 125,99 [quart., $^3J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 2,8 \text{ Hz}$; 8 C; C-m, B-Ph] 122,07 [s, 4 C; C-p, B-Ph] 23,17 [td, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 48,0 \text{ Hz}$; $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 13,4 \text{ Hz}$; 1 C; CH_2]
(6)	19,60 [s, 2 P; P_A] 18,00 [s, 1 P; P_B] 7,63 [m, 12 H; H-o, Ph] 7,20 [m, 18 H; H-m, H-p, Ph] 1,50 [br. s, 1 H; CH]	140,53 [d „t“, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 115,8 \text{ Hz}$; 4 C; C-i, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 139,31 [d „t“, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 129,6 \text{ Hz}$; 2 C; C-i, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 130,95 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11,0 \text{ Hz}$; 4 C; C-o, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 130,63 [„t“, 8 C; C-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 130,48 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,8 \text{ Hz}$; 2 C; C-p, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 130,29 [br. s, 4 C; C-p, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 128,21 [„t“, 8 C; C-m, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 128,16 [d, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11,0 \text{ Hz}$; 4 C; C-m, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 6,60 ^b [td, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 116,3 \text{ Hz}$; $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 18,4 \text{ Hz}$; 1 C; CH]
$(7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2)$	(δ in ppm; Lösungsmittel: CDCl_3) 51,0 [br. s, 2 P; P_A] 24,3 [t, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29,2 \text{ Hz}$; 1 P; P_B] 8,3–6,2 [m, 42 H; H-aromat.] 5,3 [s, 1 H; 0,5 CH_2Cl_2]	168,44 [t, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,8 \text{ Hz}$; 2 C; C7] 145,00 [s, 2 C; C1] 144,68 [s, 2 C; C8] 141,65 [d „t“, $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 135,1 \text{ Hz}$; 2 C; C-i, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 138,50 [m, 2 C; C-i, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] ^c 137,86 [m, 2 C; C-i, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] ^c 135,57 [s, 2 C; C3] 131,92 [„t“, 4 C; C-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 131,48 [„t“, 4 C; C-o, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 131,20 [d, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 9,2 \text{ Hz}$; 4 C; C-o, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 130,08 [s, 2 C; C9] 129,81 [d, $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 1,8 \text{ Hz}$; 2 C; C-p, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 129,17 [s, 2 C; C5] 128,85 [br. s, 2 C; C-p, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 128,39 [br. s, 2 C; C-p, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 128,04 [d, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12,9 \text{ Hz}$; 4 C; C-m, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$] 127,17 [„t“, 4 C; C-m, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 126,55 [„t“, 4 C; C-m, $\text{P}_\text{A}-\text{Ph}$] 121,70 [s, 2 C; C2] 114,40 [s, 2 C; C4] 110,45 [s, 2 C; C6]

^a Diese Signale überlagern 2 C von C-i, $\text{P}_\text{B}-\text{Ph}$; ^b Signalmittlung: Jeol-JNM-EX-270, Meßfrequenz: 67,7 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR); Lösungsmittel: C_6D_6 ; ^c Aufspaltungsmuster siehe Abb. 4.

ABCX-Spinsystems. Allerdings sind die Werte der angenommenen Kopplungskonstanten, insbesondere die Annahme $^1J(^{31}\text{P}_\text{A}-^{13}\text{C}) = ^4J(^{31}\text{P}_\text{C}=\text{A}-^{13}\text{C})$ nur als versuchsweise anzusehen, da mehrere Lösungen, evtl. mit negativen Kopplungskonstanten existieren können.

Die Triplettaufspaltungen der *ortho*- und *meta*-C-Signale der Phenylgruppen an P_A dürfen ebenfalls nicht nach den Regeln erster Ordnung ausgewertet werden, sie sind vielmehr eine Folge der ebenfalls vorhandenen homonuklearen P,P-Kopplungen, sowie der Tatsache, daß (im ^{12}C -Isotopo-

Abb. 4. Gemessenes (OBS) und berechnetes (CALC) Aufspaltungsmuster des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signals der diastereotopen C-*ipso*, P_A -Ph von **7**.

mer) chemisch äquivalente P-Atome vorliegen. In Lit. [1] wurde das Auftreten von Triplettsstrukturen von C-*ortho* und C-*meta* von Phenylgruppen eines vergleichbaren ABCX-Systems durch Simulation nachgewiesen. Diese „virtuellen Kopplungen“ wurden in Tab. IV mit „ $\sim$ “ gekennzeichnet.

Für die Zuordnung der ^{13}C -Phenylsignale der Verbindungen mit dem Kation $[\mathbf{4}]^+$ und des ungeladenen Moleküls **6** liegen gleiche Verhältnisse vor, nur daß die Spiegelbildsymmetrie der beiden Carbaphosphazenenringe das Auftreten von Diastereotopen Phenylringen ausschließt. Als Besonderheit im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum der $[\mathbf{4}]^+$ -haltigen Salze ist das Auftreten von symmetrischen Fünf-Linienmultipletts zu nennen, die in ihrem Aussehen den sonst beobachteten virtuellen Tripletts für C-*ortho* und C-*meta* ähneln und deswegen analog zugeordnet wurden.

Durch temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen wurde untersucht, ob die Breite des P_A -Singulets von **7** nur durch das Quadrupolmoment $I = 7/2$ des Cobalts verursacht wird oder ob eventuell ein dynamischer Effekt bei Raumtemperatur wirksam ist. Durch das schnelle Durchschwingen des P1–Co1–P3-Segments durch die mittlere Ringebene des Cobaltaphosphazenenringes, d.h. durch die im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Einnahme von zwei zueinander diastereoisomerer Halbsesselkonformationen, werden die beiden P_A chemisch äquivalent. Bei Unterschreiten der Koaleszenztemperatur ($T_\text{C} \approx 174,25 \text{ K}$) sind die beiden P_A -Atome als diastereotop erkennbar und das Singulett-Signal bei $\delta = 51,0 \text{ ppm}$ spaltet in zwei durch 860 Hz getrennte Signalgruppen auf (Abb. 5). Eine Linienformanalyse und genaue Bestimmung von $\Delta G^\ddagger$

Abb. 5. Temperaturabhängige 161,842-MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren des P_A -Signals von **7** (Lösungsmittel: CD_2Cl_2).

war aufgrund der unzureichenden Daten und der linienverbreitenden Einflüsse des Quadrupolmomentes des Cobalts nicht möglich. Der Näherungswert für $\Delta G^\ddagger$ kann nach [17] ($T_\text{C} = 174,25 \text{ K}$) mit 31 kJ/mol angegeben werden. Da die Verbreiterung des P_A -Singulettsignals erst ab 100 °C unterhalb der Raumtemperatur merklich wird und dann innerhalb eines Abkühlintervalles von weiteren 30 °C die Koaleszenztemperatur erreicht wird, ist die Signalbreite bei Raumtemperatur einzig und allein durch das Quadrupolmoment des Cobalts bedingt. Verkürzt wird hierbei nur die Spin,Spin-Relaxationszeit (T_2) der an Cobalt gebundenen P-Atome. Die Spin,Gitter-Relaxationszeit (T_1) bleibt unbeeinflusst. Dies äußert sich in der auch bei R.T. noch beobachtbaren skalaren P,P-Kopplung am Signal von P_B ($\delta = 24,3 \text{ ppm}$, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29,2 \text{ Hz}$).

IR- und Raman-Spektren

In den IR- und Raman-Spektren (s. exp. Teil) von $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$ und **6** lassen sich nach dem Aussondern der lagekonstanten Schwingungen der P-gebundenen Phenylringe [18–20] die Absorptionen des Phosphazengerüsts und die charakteristischen Banden des Tetraphenylborats leicht zuordnen. Von $7 \times 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ konnte wegen der schwarz-roten Farbe des Komplexes kein Raman-Spektrum erhalten werden. Das IR-Spektrum wird vorwiegend durch die Banden des 8-Oxychinolinatanteils geprägt. Bezüglich der Zuordnung

dieser Banden wird vorwiegend auf Literaturangaben für 8-Hydroxychinolin und 8-Deuteroxychinolin [21] Bezug genommen. Bei der Komplexbildung wird die intensive Bande des 8-Hydroxychinolins bei 1409 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen (1369 cm^{-1}) verschoben und dürfte damit vorwiegend $\nu(\text{C}=\text{N})$ - [22] oder $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{Co})$ -Charakter besitzen. In ihrer Intensität stark abgeschwächt und etwas langwellig verschoben werden die starken 8-Hydroxychinolin-Absorptionen bei 1285 , 1274 und 1223 cm^{-1} . Sie dürften $\nu(\text{CN})$ - [22], $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ - [21, 23] und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Charakter [24] besitzen. Die intensive 8-Hydroxychinolin-Absorption bei 1206 cm^{-1} [21] verschwindet bei der Komplexbildung von **7** völlig und kann damit zweifelsfrei einer $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ -Bindung [21] zugeordnet werden. Da in letzter Zeit 8-Oxychinolinat-Arylphosphan-Komplexe zunehmend an Bedeutung gewinnen [25] werden im exp. Teil alle charakteristischen Banden von **7**×0,5 CH_2Cl_2 mitgeteilt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel waren entwässert und N_2 -gesättigt. Die Verbindung **1** ist gemäß Lit. [2] erhältlich; die übrigen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsprodukte, die vor Gebrauch gereinigt und getrocknet wurden.

Elementaranalysen: Elementaranalysatoren Modelle 1106 (C,H,N) und 1108 (C,H,N,S) der Fa. Erba Science. – **Massenspektren:** Varian-MAT 212, Ionisation durch Elektronenstoß oder Felddesorption. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – **Kernresonanzspektren:** Die ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$, $1/2\text{ CoCl}_4^{2-}$), $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$, **6** und **7**×0,5 CH_2Cl_2 , sowie das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ wurden in 5-mm-Röhrchen mit einem Jeol-JNM-GX-270- oder JNM-EX-270-FT-NMR-Spektrometer bei R.T. registriert. Meßfrequenzen: $269,6\text{ MHz}$ (^1H -NMR), $109,4\text{ MHz}$ (^{31}P -NMR), $67,70\text{ MHz}$ (^{13}C -NMR). Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der Substanzen $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$, **6** und **7**×0,5 CH_2Cl_2 wurden bei R.T. auf einem Jeol-JNM-GX-400-FT-NMR-Spektrometer, Meßfrequenz $100,637\text{ MHz}$, aufgenommen. Auf selbigem Spektrometer wurden für Verbindung **7**×0,5 CH_2Cl_2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren mit programmiertem Temperaturverlauf gemessen, Meßfrequenz $161,842\text{ MHz}$. Alle δ -Werte

sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und auf Standardbedingungen (TMS) umgerechnet mit positiven Werten bei tiefem Feld. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit 85-proz. Phosphorsäure als externem Standard vermessen oder bei Tieftemperaturmessungen von **7**×0,5 CH_2Cl_2 das P_B -Triplett-Signal als externer Standard auf $\delta = 24,3\text{ ppm}$ gesetzt. Die Spektrensimulation erfolgte mit dem Jeol-Programm COMIC. – **IR-Spektren:** Perkin-Elmer-983-Spektrometer. – **Raman-Spektren:** Raman-Spektrometer-XY der Fa. Dilor, Ar-Ionenlaser (Spectra Physics, Modell Stabilität 2014, Erregerlinie $\lambda = 514,53\text{ nm}$). Die Substanzen wurden in Festsubstanz in Glaskapillaren vermessen. – **UV-VIS-Spektren:** Shimadzu UV-3101 PC. – **Schmelzpunkte** (unkorrigiert, in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Electrothermal IA-6304. – **Verwendete Abkürzungen** (Schwingungsspektren): sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf.

1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4-diaza-1,3-diphospha-5-phosphoniumcyclohexa-1,3-dien-tetraphenyloborat ($[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$)

a) Synthese von $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$; $1/2\text{ [CoCl}_4\text{]}^{2-}$)

Zu einer Lösung von **1** ($1,23\text{ g}$, $1,00\text{ mmol}$) in $20\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ gibt man bei R.T. und unter Lichtabschluß Benzimidazol ($0,236\text{ g}$, $2,00\text{ mmol}$). Innerhalb 8 h fällt aus der anfänglich dunkelroten, klaren Lösung Bis(benzimidazolato)-cobalt(II) [26] als blauvioletter Feststoff aus, und die überstehende klare Lösung ist schwach blau. Sie wird abfiltriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel weitestgehend entfernt. Der zurückbleibende hellblaue Feststoff hat eine wachsartige bis ölige Beschaffenheit und besteht, von geringen Spuren unumgesetzten Benzimidazols abgesehen, vorwiegend aus $[\mathbf{4}]^+\text{Cl}^-$, das mit Spuren ($[\mathbf{4}]^+)_2([\text{CoCl}_4]^{2-})$ verunreinigt ist. – MS (FD): m/z : $597\text{ }[\mathbf{4}]^+$.

Der Nachweis des Tetrachlorocobalt(II)-Anions gelang durch Vergleich des UV-VIS-Spektrums des Reaktionsproduktes mit dem von Li_2CoCl_4 . Beide Substanzen wurden jeweils als THF-Lösungen registriert. In beiden Fällen wurde das gleiche Bandensystem des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ für den elektronischen Übergang $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ gefunden [27]. Die Bande ist dreifach aufgespalten mit lokalen Maxima bei 14350 , 15100 und 16025 cm^{-1} . Zusätzlich läßt sich das Vorliegen von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ im VIS-nahen Teil des IR-Spektrums von $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$ bzw. $1/2\text{ [CoCl}_4\text{]}^{2-}$) indirekt nachweisen. Man findet nämlich die dem längstwelligen Elektronen-

übergang ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ zuzuordnende Absorption als scharfe Doppelbande bei 2760 und 2700 cm^{-1} mit mittlerer Intensität. Im allgemeinen wird dieser längstwellige Übergang, der der Tetraederaufspaltung Δt entspricht, nur selten beobachtet [27], und meist berechnet [28]. Für $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ wäre eigentlich eine Absorption bei etwa 3200 cm^{-1} zu erwarten gewesen. Da aber $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ als KBr-Preßling vermessen wurde, ist anzunehmen, daß bei der großen Verdünnung mit KBr aus $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ im Festkörper $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ oder $[\text{CoClBr}_3]^{2-}$ entstanden ist. Die niedrigere Lage [28] der Absorption und ihre Aufspaltung in zwei Banden infolge Symmetrierniedrigung würde so ihre zwanglose Erklärung finden.

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$: 3080 s, 3051 m, 3015 s–m, 2990 s [$\nu(\text{CH})$, Ph]; 2950 s–m, 2880 s [$\nu(\text{CH}_2)$]; 2760 m, 2700 m [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$]; 1364 s–m [$\delta(\text{CH}_2)$]; 1292 s–m [$\gamma(\text{CH}_2)$]; 1233 sst, 1182 st, 1171 st [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1119 st + 1110 m–st Sch [$\nu(\text{P}=\text{N}) + \text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. q}$]; 997 m [γ ring p, Ph]; 863 m–st [$\varrho(\text{CH}_2)$]; 784 m–st, 765 s–m [$\nu(\text{P}-\text{CH}_2)$]; 722 st + 710 s Sch [$\text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. r}$]; 692 sst [$\delta(\text{CC})$ v, P–Ph]; 592 m [$\gamma(\text{P}-\text{N}-\text{P})$]; 537 st, 512 st, 494 st [P–Ph sens. y]; 445 m, 411 m, 400 m [P–Ph sens. t].

b) Metathese mit NaBPh_4

Das Reaktionsprodukt $[\mathbf{4}]^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{Cl}^-$; $1/2[\text{CoCl}_4]^{2-}$) wird in 20 ml THF gelöst, mit NaBPh_4 (0,685 g, 2,00 mmol) versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trennt das trübe, blaue Öl chromatographisch an einer neutralen Aluminiumoxidsäule (Säulendurchmesser: 2,5 cm, Laufstrecke: 20 cm, Trägermaterial: ICN Alumina N, Aktivität I, 60 mesh, Laufmittel: CH_2Cl_2) in eine farblose Phase ($[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$) und eine blaue Phase (Na_2CoCl_4). Die Lösung von $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$ in CH_2Cl_2 wird unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 10 ml eingeeengt und anschließend mit 20 ml *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb 2 d kristallisieren klare farblose, solvatfreie Kristalle von $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$ aus, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können. Ausbeute: 1,31 g (71% d. Th.). Die Verbindung $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 und kaum löslich in Benzol, *n*-Pentan. Schmp. 232°C .

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$: 3051 m, 3040 s–m + 3020 s Sch, 2995 s–m + 2980 s Sch [$\nu(\text{CH})$, Ph]; 2945 s–m, 2891 s–m [$\nu(\text{CH}_2)$]; 1358 s–m [$\delta(\text{CH}_2)$]; 1219 sst, 1175 sst [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1118 st [$\nu(\text{P}=\text{N}) + \text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. q}$]; 998 m [γ ring p, Ph]; 854 m–st [$\varrho(\text{CH}_2)$]; 776 m–st, 735 st [$\nu(\text{P}-\text{CH}_2)$]; 722 m–st [$\text{P}^{\text{V}}\text{-Ph$

sens. r]; 711 st [$\delta(\text{CC})$ v, B–Ph]; 708 m–st [$\text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. r}$]; 691 sst [$\delta(\text{CC})$ v, P–Ph]; 590 m [$\gamma(\text{PNP})$]; 536 st, 518 s, 507 st [P–Ph sens. y]; 483 s–m, 470 m [B–Ph sens. t + P–Ph sens. y]; 422 s–m, 408 m [P–Ph sens. t]; 390 s [$\delta(\text{P}-\text{C}-\text{P})$]; 380 s, 354 s–m [$\delta(\text{P}-\text{N}-\text{P})$].

Raman (reine Festschubstanz, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$: 3054 st, 3041 s, 3031 m–st, 3021 s–m, 3005 s [$\nu(\text{CH})$, Ph]; 2942 s, 2889 s–m [$\nu(\text{CH}_2)$]; 1176 s [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1119 m, 1102 s [$\nu(\text{P}=\text{N}) + \text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. q}$]; 1000 st, 992 sst [γ ring p, B–Ph + P–Ph]; 855 s [$\varrho(\text{CH}_2)$]; 774 ss, 746 ss [$\nu(\text{P}-\text{CH}_2)$]; 722 s [$\text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. r}$]; 716 [$\delta(\text{CC})$, B–Ph]; 695 s [$\delta(\text{CC})$ v, P–Ph]; 668 m, 660 m [B–Ph sens. y]; 518 ss, 507 ss, 470 ss [P–Ph sens. y]; 434 ss, 410 ss [P–Ph sens. t]; 391 ss [$\delta(\text{P}-\text{C}-\text{P})$].

MS (EI, Einlaßtemp. 290°C , Quellentemp. 180°C , 70 eV): m/z (%): 596 (80) [$\mathbf{4}^+ - \text{H}$], 519 (15) [$\mathbf{4}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$], 383 (10) [$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}-\text{PPh}_2^+$], 306 (13) [$\text{PhP}-\text{CH}-\text{PPh}_2^+$], 242 (75) [BPh_3^+], 164 (100) [$\text{BPh}_2^+ - \text{H}$]; MS (FD, Emitter-Hochspannung 7 kV, Quellentemp. 180°C): m/z : 597 [$\mathbf{4}^+$].

Elementaranalyse von $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{BN}_2\text{P}_3$ (916,8)

Ber. C 79,91 H 5,72 N 3,06%,

Gef. C 79,62 H 5,55 N 3,06%.

1,1,3,3,5,5-Hexaphenyl-2,4-diaza-1,3,5-triphosphabenzol (**6**)

Eine Suspension von 0,766 g $[\mathbf{4}]^+\text{BPh}_4^-$ (0,835 mmol) in 20 ml Benzol wird mit 0,125 ml (0,835 mmol) DBU (1,8-Diazabicyclo-[5.4.0^{1,7}]-undec-7-en) versetzt. Innerhalb 2 h fällt $[\text{DBU}-\text{H}]^+\text{BPh}_4^-$ quantitativ als flockiger Feststoff aus. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat mit 60 ml *n*-Pentan überschichtet. Während 24 h kristallisiert das Produkt **6** in farblosen, klaren Kristallplatten aus. Ausbeute: 0,47 g (94% d. Th.). Die Verbindung **6** ist gut löslich in Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 und unlöslich in *n*-Pentan. Schmp. 225°C .

IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$: 3073 s, 3051 s–m, 3015 s, 3005 s, 2990 ss [$\nu(\text{CH})$, Ph]; 2960 s [$\nu(\text{CH})$, Phosphazen]; 1280 s [$\delta(\text{CH})$, Phosphazen]; 1201 sst, 1169 st [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1117 m, 1111 m [$\nu(\text{P}=\text{N}) + \text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. q}$]; 998 s–m [γ ring p, P–Ph]; 951 m, br [$\gamma(\text{CH})$, Phosphazen]; 830 s–m + 805 s–m, br [$\nu(\text{P}=\text{CH})$]; 718 m–st [$\text{P}^{\text{V}}\text{-Ph sens. r}$]; 694 st [$\delta(\text{CC})$ v, P–Ph]; 539 s, 517 st, 470 s [P–Ph sens. y]; 430 s, 415 s–m [P–Ph sens. t], 352 s [$\delta(\text{P}-\text{N}-\text{P})$].

Raman (reine Festschubstanz, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$: 3047 st + 3029 Sch, 3001 s, 2983 s [$\nu(\text{CH})$, Ph]; 2949 s, br [$\nu(\text{CH})$, Phosphazen]; 1274 ss [$\delta(\text{CH})$, Phosphazen]; 1176 s [$\nu(\text{P}=\text{N})$]; 1114 m [$\nu(\text{P}=\text{N}) +$

P^V -Ph sens. q]; 996 sst [γ ring p, P-Ph]; 829 ss [$\nu(P\equiv CH)$]; 711 ss, 697 s [P^V -Ph sens. r]; 686 m [$\delta(CC)$ v, P-Ph]; 512 ss, 462 ss [P-Ph sens. y]; 432 ss [P-Ph sens. t]; 395 ss [$\delta(P-C-P)$].

MS (EI, Einlaßtemp. 290 °C, Quellentemp. 180 °C, 70 eV): m/z (%): 594 (100) [$6^+-2 H$], 518 (36) [$6^+-C_6H_6$], 411 (9) [6^+-PPh_2]; 384 (20) [$Ph_2P=N-PPh_2^+$], 306 (13) [$PhP-CH-PPh_2^+$], 262 [PPh_3], 182 (63) [$PPh_2^+-2 H$], 78 (15) ($C_6H_6^+$). MS (FD, Emitterhochspannung 14 kV, Quellentemp. 180 °C: m/z : 596 [6^+].

Elementaranalyse von $C_{37}H_{31}N_2P_3$ (596,6)

Ber. C 74,49 H 5,24 N 4,70%,

Gef. C 75,54 H 5,50 N 4,46%.

[Bis(8-oxychinolinato)]-[1,1,3,3,5,5-hexaphenyl-diaza-1,5($\sigma^3\lambda^3$)diphospha-3($\sigma^4\lambda^5$)phosphato(-1)- P^I, P^5]cobalt(III) Dichlormethan (2/1) ($7 \times 0,5 CH_2Cl_2$)

Einer Lösung von 1,23 g (1,00 mmol) **1** in 30 ml CH_2Cl_2 wird 0,44 g (3,03 mmol) 8-Hydroxychinolin zugesetzt. Die anfangs tiefrote Lösung nimmt nach 24 h Rühren bei R.T. eine gelbbraune Farbe an. Die Lösung wird unter vermindertem Druck bis auf ein Volumen von 5 ml eingengt und anschließend über eine neutrale Aluminiumoxidsäule (Säulendurchmesser: 2,5 cm, Laufstrecke: 25 cm, Trägermaterial: ICN Alumina N, Aktivität I, 60 mesh, Laufmittel: CH_2Cl_2) chromatographiert. Die in Front laufende gelbgrüne Bande wird abgetrennt, das Lösungsmittel bis auf ein Restvolumen von 10 ml reduziert und anschließend mit 40 ml *n*-Pentan überschichtet. Innerhalb 2 d scheiden sich schwarze bis rot-grüne quaderförmige Kristalle von $7 \times 0,5 CH_2Cl_2$, die auch für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden, aus. Ausbeute: 0,73 g (75% d. Th.). Die Verbindung $7 \times 0,5 CH_2Cl_2$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, mäßig in THF, Benzol, Toluol und nahezu unlöslich in *n*-Pentan. Schmp. 275 °C. (Im schwachbrau-

nen Rückstand des Säuleneluats konnte IR-spektroskopisch das Kation [**4**]⁺ nachgewiesen werden.)

IR (KBr, cm^{-1} , Ox = Oxinatanion): $\bar{\nu}$: 3051 s-m [$\nu(CH)$, Ph+Ox]; 2990 ss, 2960 ss [$\nu(CH_2)$, CH_2Cl_2 -Solvat]; 1595 s-m [$\nu(CC)$, Ox]; 1586 s-m [$\nu(CC)$ k, Ph]; 1567 m+1560 Sch [$\nu(CC)$, Ox]; 1495 st [$\nu(CC)$, Ox]; 1479 s-m [$\nu(CC)$ m, Ph]; 1461 sst [$\nu(CC)$, Ox]; 1433 m [$\nu(CC)$, Ox+ $\nu(CC)$ n, Ph]; 1385 s-m [$\nu(CC)$ o, Ph]; 1375 m [$\nu(CC)$, Ox]; 1369 m-st [$\nu(CN)$, Ox]; 1319 m [$\delta(CH)$ e, Ph]; 1283 m [$\nu(CN)$, Ox]; 1266 s-m [$\delta(C-O \cdots Co)$]; 1220 m [$\delta(CH)$, Ox]; 1194 st, 1173 m-st [$\nu(P\equiv N)$]; 1155 m [$\delta(CH)$, Ox]; 1144 m [$\delta(CH)$, Ox]; 1120 s [P^V -Ph sens. q]; 1109 s-m [$\delta(CH)$, Ox]; 1092 s-m [$\nu(C-O)$, Ox]; 1070 s [$\delta(CH)$ d, Ph]; 1052 s [$\delta(CH)$, Ox]; 1027 s-m [$\delta(CH)$ b, Ph]; 999 s [γ ring p, Ph]; 972 ss [$\gamma(CH)$ j, Ph]; 855 s [$\gamma(CH)$ g, Ph]; 818 m-st [$\gamma(CH)$, Ox]; 805 s-m [$\gamma(CH)$, Ox]; 781 m [$\gamma(CH)$, Ox]; 744 st [$\gamma(CH)$, Ox]; 715 m [P^V -Ph sens. r+ $\gamma(CH)$, Ox]; 695 sst [$\delta(CC)$ v, Ph]; 677 m [$\nu(C-Cl)$, CH_2Cl_2 -Solvat]; 649 s [γ ring, Ox]; 618 s [$\delta(CCC)$ s, Ph]; 590 s-m [$\gamma(P-N-P)$]; 568 st [γ ring, Ox]; 534 st [P^V -Ph sens. y]; 521 st, 494 m [P^{III} -Ph sens. y]; 472 s-m+455 Sch, 432 s [P-Ph sens. t]; 413 s [γ ring, Ox].

MS (FD, Emitter-Hochspannung 8 kV, Quellentemp. 150 °C): m/z : 931 [**7**+ H^+].

Elementaranalyse von $C_{54,5}H_{43}ClCoN_4O_2P_3$ (973,3)

Ber. C 67,26 H 4,45 N 5,76%,

Gef. C 67,34 H 4,49 N 5,25%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann danken wir für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse, der Firma Hoechst AG für Chemikalienspenden.

- [1] 113. Mitteilung: D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **481**, 259 (1994).
- [2] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem.* **105**, 763 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 700 (1993).
- [3] J. Ellermann, J. Sutter, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 2006 (1993).
- [4] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, *Chem. Ber.* **127**, 1015 (1994).
- [5] M. M. Cordes, J. L. Walter, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1421 (1968) und die dort zit. Lit.
- [6] R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn, *Chem. Ber.* **105**, 2476 (1972).
- [7] SHELXTL-PLUS (VMS), Version 4.21, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (1990).
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400801 angefordert werden.
- [9] R. Hasselbring, H. W. Roesky, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **49b**, 43 (1994).
- [10] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Appendix I, Academic Press, New York (1972).
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400800 angefordert werden.
- [12] H. O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, S. 542, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1984).
- [13] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, *Chem. Ber.* **114**, 1428 (1981).
- [14] J. Kidric, D. Hadzi, D. Kocjan, *Org. Magn. Reson.* **15**, 280 (1981).
- [15] W. Bremser, L. Ernst, W. Fachinger, R. Gerhards, A. Hardt, P. M. E. Lewis, *Carbon ^{13}NMR Spectral Data*, 4. Aufl. (1987).
- [16] Loc. cit. [12] S. 533.
- [17] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., S. 94, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
- [18] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.
- [19] E. Maslowsky Jr., *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, S. 399, Verlag John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1977).
- [20] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch.* **35b**, 64 (1980).
- [21] B. Marchon, L. Bokobza, G. Cote, *Spectrochim. Acta* **42A**, 537 (1986) und die dort zit. Lit.
- [22] J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley, *Spectrochim. Acta* **19**, 549 (1963).
- [23] F. Gomez-Beltran, M. P. Puebla-Remacha, R. M. De Val Mallen, *Opt. Pura Aplic.* **13**, 21 (1980).
- [24] N. B. Colthup, L. H. Daly, St. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 275, Academic Press, New York, London (1964).
- [25] A. Kolb, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **32**, 5132 (1993).
- [26] R. Bonnett, D. C. Bradley, K. J. Fisher, I. F. Rendall, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1622.
- [27] D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, S. 16 und S. 188, Mc Graw-Hill, London, New York, Sydney, Toronto, Mexico, Johannesburg (1968).
- [28] D. Nicholls in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Editorial Board: J. C. Bailar (Jr.), H. J. Emeleus, Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), S. 1091, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1973).