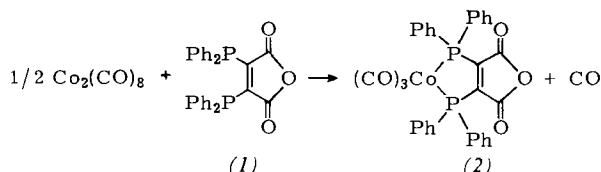


Ein einkerniger paramagnetischer Bisphosphinotricarbonylcobalt(0)-Komplex

Von Dieter Fenske[*]

Carbonylmittel(0)-Komplexe sind, von wenigen Ausnahmen wie $\text{V}(\text{CO})_6$ abgesehen, diamagnetisch. Das gleiche gilt für ihre phosphan-substituierten Derivate. Wir erhielten jetzt einen paramagnetischen Cobalt(0)-Komplex (2), in welchem fünf Elektronenpaardonoren am Co koordiniert sind. Diese Verbindung entsteht bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid (1)^[1, 2] in Toluol.



(2) kristallisiert aus Ether/Dichlorethan in dunkelgrünen, säulenförmigen Kristallen, die im durchscheinenden Licht einen ausgeprägten Dichroismus zeigen. Sie sind an der Luft beständig; in Lösung zersetzen sie sich langsam zu einer roten, noch nicht charakterisierten Verbindung.

Bei normaler komplexchemischer Bindung der fünf Elektronenpaardonoren in (2) enthielte die Valenzschale des Co ein Elektron mehr, als der Kryptonschale entspricht. Ein solcher Zustand sollte nicht stabil sein. Spektroskopische und ESCA-Messungen gestatteten keine Entscheidung. Wir haben deshalb eine röntgendiffraktometrische Strukturbestimmung durchgeführt.

(2) kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnam mit $a = 16.76(1)$, $b = 7.871(6)$, $c = 21.24(1)$ Å und $Z = 4$. Die Struktur wurde aus 1881 Diffraktometerdaten (davon 320 unbeobachtet) nach der Schweratommethode gelöst und bis zu einem R-Wert von 0.046 verfeinert (Abb. 1).

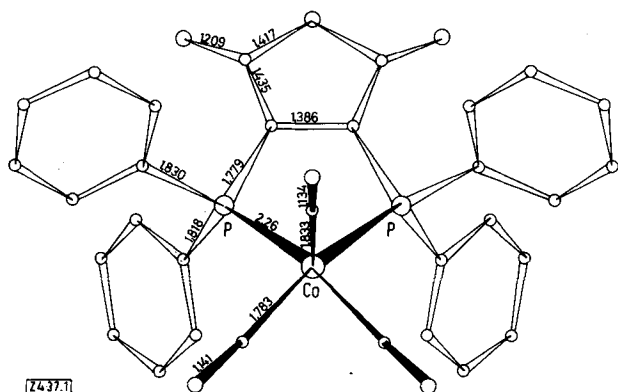


Abb. 1. Molekülstruktur von [Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]tricarbonylcobalt(0) (2). Blickrichtung entlang der b-Achse.

Die P-Atome des chelatförmig gebundenen Liganden (1) bilden mit den C-Atomen der Carbonylgruppen um das Co-Atom eine verzerrt-quadratische Pyramide mit einer Symmetrieebene. Die Abstände in den CO-Gruppen sind sehr kurz; dem entspricht die Lage der drei im IR-Spektrum (KBr-Preßling) bei $2015\text{--}2075\text{ cm}^{-1}$ beobachteten $\nu(\text{C}=\text{O})$. Aus dem langen C=C-Abstand im Phosphorliganden ist auf eine be-

trächtliche Delokalisierung der π -Elektronen zu schließen. In einem Chelatkomplex, den (1) mit NiI_2 bildet, haben wir die gleiche C=C-Bindungslänge wie in (2) gefunden, aber 0.04 Å kürzere C=O-Abstände der Säureanhydridgruppe als in (2)^[2]. Dieser Bindungsunterschied äußert sich auch in der Lage der beiden $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Säureanhydridgruppe, die im NiI_2 -Komplex von (1) bei 1840 und 1770 cm^{-1} , in (2) dagegen bei 1740 und 1670 cm^{-1} gefunden werden.

Die erhöhte Carbonylschwingung der CO-Liganden, die derjenigen beim kationischen Komplex $[\text{Co}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2]^+$ entspricht^[3], und die erniedrigte Carbonylschwingung der Säureanhydridgruppe in (2) werden als Hinweise dafür angesehen, daß das ungepaarte Elektron in (2) auf den Phosphorliganden delokalisiert wird. Im Grenzzustand wird dieser zum Radikalanion, das fünffach koordinierte Co zum Kation. Das ESR-Signal^[4] dieses Elektrons bildet in CH_2Cl_2 -Lösung drei Oktettgruppen im Intensitätsverhältnis 1:2:1, entsprechend einer Kopplung des Elektrons mit Phosphor und Cobalt. Für den g-Faktor und die Kopplungskonstanten ergaben sich $g = 2.00418$, $a_p = 11.11$ G und $a_{\text{Co}} = 1.21$ G. Aus magnetischen Messungen an der festen Substanz wurde $\mu_{\text{eff}} = 2.10 \mu_B$ (bei 25°C) ermittelt. Dieser Wert zeigt einen hohen Bahnanteil des magnetischen Moments an.

[Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid]tricarbonylcobalt(0) (2)

Zu 2.56 g (7.5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gelöst in 20 ml Toluol, gibt man bei 0°C 7.46 g (16.0 mmol) (1), gelöst in 50 ml Toluol. Innerhalb weniger Minuten fällt unter CO-Entwicklung ein grüner Niederschlag aus. Nach 30 min filtriert man unter Luftausschluß und erhält 8.60 g (94%) (2).

Eingegangen am 26. Februar 1976 [Z 437]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58919-00-9 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1.

[1] D. Fenske u. H. J. Becher, Chem. Ber. 107, 117 (1974); 108, 2115 (1975).

[2] H. J. Becher, W. Bensmann u. D. Fenske, unveröffentlicht.

[3] W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 91, 1230 (1958); O. Vohler, ibid. 91, 1235 (1958).

[4] Herrn Dr. Sustmann danke ich für Messung und Diskussion des ESR-Spektrums.

Selektive Hydrierungen 1,1-disubstituierter Cyclopropan-Derivate[**]

Von Claus Gröger und Hans Musso[*]

Der Einfluß von Substituenten auf die Bindungen im Cyclopropanring ist am Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht experimentell nachgewiesen und theoretisch behandelt worden^[2]. Wenn Überlappung von p-Orbitalen der Substituenten zu den Walsh-Orbitalen des Cyclopropan gegeben ist, dann schwächen elektronenspendende Substituenten die gegenüberliegende $\text{C}^2\text{--C}^3$ -Bindung, während elektronenanziehende Gruppen diese Bindung verstärken. Bei der Hydrogenolyse von Cyclopropan-Derivaten sollte sich die schwächste Bindung des Ringes am schnellsten öffnen^[1], wenn man sterische Faktoren zunächst vernachlässigt.

[*] Prof. Dr. H. Musso und C. Gröger

Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, 7500 Karlsruhe 1

[**] Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Alle neuen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und Spektren. – 3. Mitteilung: [1].

[*] Dr. D. Fenske

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, 4400 Münster