

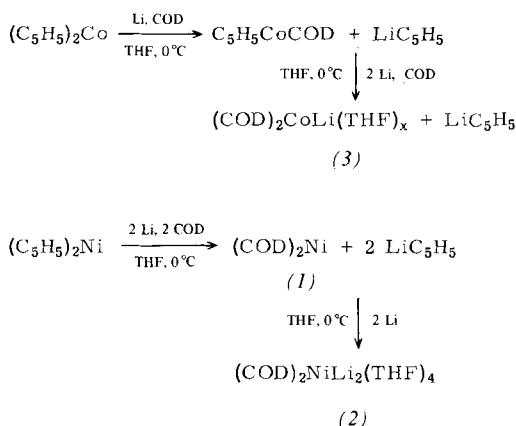
- [5] G. M. Sheldrick, Cambridge, unveröffentlicht.
 - [6] Abstände und Winkel in freiem S_2N_4 [7]: $\langle S-N \rangle = 1.616 \text{ \AA}$, $S \cdots S = 2.58$ und 2.59 \AA ; $\langle SNS \rangle = 113^\circ$, $\langle NSN \rangle = 105^\circ$.
 - [7] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963).

Bis(η -1,5-cyclooctadien)cobaltlithium

Von *Klaus Jonas, Richard Mynott, Carl Krüger, Janine C. Sekutowksi und Yi-Hung Tsay*^[*]

Nickel(0)-Olefin-Komplexe, die keine ausgesprochenen π -Acceptoren als Liganden enthalten, bilden mit Lithium definierte Dilithium-Nickel-Olefin-Komplexe^[1]. Wir berichten hier über ein weiteres Beispiel dieser Verbindungsklasse.

Metallocen-Komplexe $(C_5H_5)_2M$ reagieren mit Alkalimetallen unter Ablösung der beiden C_5H_5 -Ringe zu Alkalimetall- C_5H_5 und elementarem Übergangsmetall^[12]. Im Fall des Cobaltocens und Nickelocens haben wir nun gefunden, daß die Übergangsmetall-Abscheidung ausbleibt, wenn 1,5-Cyclooctadien (COD) zugesetzt wird. Es lassen sich dann der neue Cobalt-Komplex (3) sowie die schon bekannten Nickel-Komplexe (1)^[3] und (2)^[11] mit hohen Ausbeuten isolieren [z. B. (3): 85 %]^[7].



Wird (3) aus Ether umkristallisiert, so erhält man

(COD)₂CoLi(THF)₂ (3a),

bei Zusatz von Dimethoxyethan (DME) kristallisiert gelbes

$$(\text{COD})_2\text{CoLi(DME)}_3 \quad (3b).$$

Die neuen Cobalt-Komplexe (3) wurden durch Metallanalysen sowie durch Umsetzungen mit CO charakterisiert, wobei unter Verdrängung des COD vier CO pro LiCo verbraucht werden. Laut IR-Spektrum (THF) sind in (3) und im isoelektronischen (1) alle vier Doppelbindungen komplexiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\text{D}_8\text{-THF}$, RT) von (3b) zeigt für das Cyclooctadien zwei breite Signale bei $\tau = 7.57$ ($-\text{CH}_2$) und $\tau = 7.9$ ($\text{CH}=\text{CH}$) im Intensitätsverhältnis 2:1.

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von (3a) [$a = 14.094(1)$, $b = 18.799(3)$, $c = 17.500(3)$ Å, $\beta = 97.74(1)^\circ$, Raumgruppe C2/c, 3219 Reflexe, davon 1485

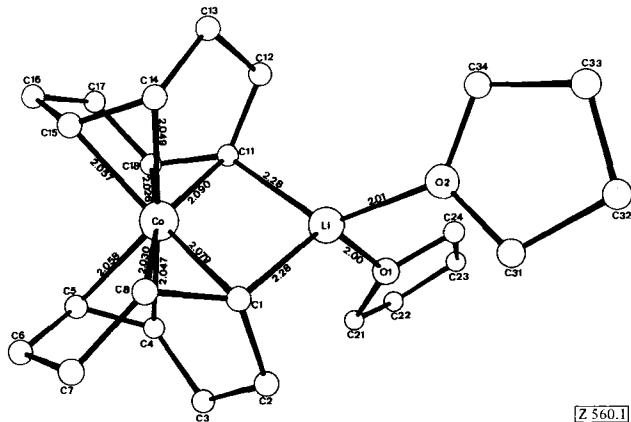


Abb. 1. Kristallstruktur von $(\text{COD})_2\text{C}_8\text{Li}(\text{THE})_2$ (3g).

unbeobachtet, $R = 0.064$]. Die Bindungswinkel am Cobalt-Atom weichen paarweise so stark vom idealen Tetraeder ab (dieses tritt im isoelektronischen $\text{Ni}(\text{COD})_2$ auf^[4]), daß eher eine trigonale Bipyramide vorliegt. Deren äquatoriale Positionen sind vom Li und von je einer Doppelbindung der beiden olefinischen Liganden besetzt [C1—C8: 1.413(7) Å; C11—C18: 1.419(7) Å]. Durch die Überbrückung zu den axialen Positionen des Co [C4—C5: 1.391(8) Å; C14—C15: 1.401(8) Å] ergibt sich für die COD-Liganden eine stark verzerrte Wannenform. Kurze Li—C-Abstände (Li—C1; Li—C11) deuten auf eine starke Ionenpaar-Wechselwirkung^[5] des tetraedrisch umgebenen Li-Atoms mit C-Atomen der Doppelbindungen in äquatorialen Positionen. Der Li—Co-Abstand [2.654(8) Å] ist deutlich größer als die Summe der kovalenten Radien beider Atome.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum^[6] von (3a) bei Raumtemperatur zeigt nur zwei Signale für das COD bei 69.1 und 34.7 ppm (D_8 -THF) oder bei 69.5 und 33.7 ppm (D_8 -Toluol). Beim Abkühlen einer Lösung in D_8 -THF werden die COD-Signale erst unterhalb -60°C erheblich breiter. In D_8 -Toluol dagegen beginnt die Verbreiterung bereits um 0°C , bei -77°C beobachtet man acht Signale ungefähr gleicher Intensität. Vier Signale liegen bei 79.6, 74.3, 71.5 und 50.7 ppm (alle d, mittlere Verschiebung 69.0 ppm), die restlichen vier bei 38.3, 38.0, 30.2 und 29.0 ppm (alle t, mittlere Verschiebung 33.9 ppm). Die Temperaturabhängigkeiten sind reversibel. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (3a) in D_8 -Toluol bei -77°C ist mit der Struktur des kristallinen Komplexes vereinbar; durch die äquatoriale Lage des Li-Atoms am Cobalt sind vier verschiedene Paare olefinischer und aliphatischer C-Atome zu erwarten. Mit Temperaturerhöhung in D_8 -Toluol wird ein Platzwechsel des Li-Atoms am $(\text{COD})_2\text{Co}$ -Rest beobachtet. Das stark solvatisierende D_8 -THF beschleunigt diesen Austausch.

Eingegangen am 20. September 1976 [Z 560]

CAS-Registry-Nummern:

(COD)₂CoLi(THF)₂: 60718-95-8 / (C₅H₅)₂Co: 1277-43-6 /

¹³C: 14762-74-4.

- [1] K. Jonas, *Angew. Chem.* **87**, 809 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 752 (1975); K. R. Pörschke, *Dissertation, Universität Bochum* 1975.
 - [2] D. S. Trifan u. L. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2746 (1957); H. D. Fritz u. L. Schäfer, *Chem. Ber.* **97**, 1829 (1964); G. E. Watt u. L. J. Baye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2099 (1964); A. B. Brown u. H. Reich, *J. Org. Chem.* **35**, 1191 (1970).
 - [3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966); K. Fischer, K. Jonas u. G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, 620 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 565 (1973).
 - [4] H. Dierks u. H. Dietrich, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **122**, 1 (1965).
 - [5] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts u. Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88**, 52 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 48 (1976); R. Zerger, W. Rhine u. G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974).

[*] Dr. K. Jonas [+], Dr. R. Mynott [**], Dr. C. Krüger [***], Dr. J. C. Sekutowski [***] [****] und Dr. Y.-H. Tsay [***]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembeckerstraße 5, D-4330 Mülheim

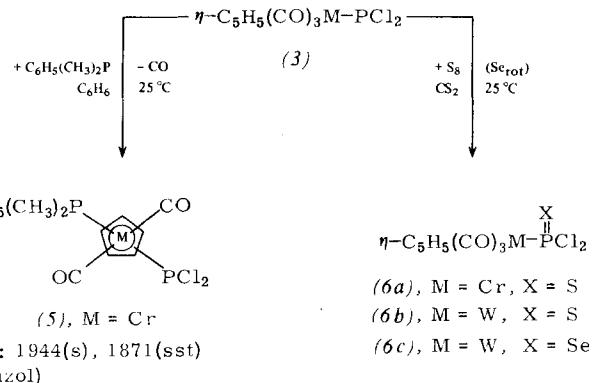
[+] Korrespondenzautor

[**] ^{13}C -NMR-Spektren.

[""] Röntgenstrukturanalyse.

[****] *J. C. S.* dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

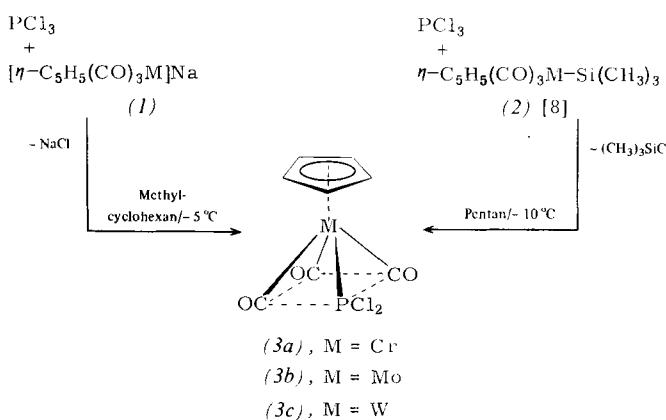
- [6] Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25.2 MHz aufgenommen. Verschiebungen bezogen auf TMS, Multiplizitäten im „off-resonance“-entkoppelten Verfahren durch d = Dublett und t = Triplette gekennzeichnet.
 [7] Anmerkung bei der Korrektur (21. Oktober 1976): Isoelektronische Komplexe des Eisens konnten ebenfalls auf diesem Wege dargestellt werden.



Funktionelle Übergangsmetallphosphane^[1]

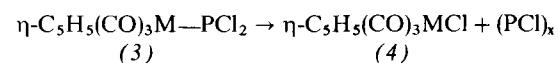
Von Wolfgang Malisch und Robert Alsmann^[*]

Übergangsmetall-substituierte Phosphane haben eine ausgeprägte Tendenz zur Aggregation unter Liganden-Eliminierung^[2]. Nur in wenigen, sterisch oder elektronisch günstigen Fällen sind sie präparativ zugänglich^[3]. Es gelang uns jetzt, die ersten funktionellen Vertreter (3) dieser Substanzklasse durch Metallierung von Phosphortrichlorid mit Salzen des Typs (1) oder mit davon abgeleiteten Trimethylsilyl-Komplexen (2) als luftempfindliche, tieffarbige Kristalle zu erhalten.



Die Verbindungen (3a) bis (3c) sind in Pentan und Cyclohexan mäßig löslich, besser in Benzol oder THF, erleiden dort aber rasch Abbau unter Bildung der komplexen Metallhalogenide (4). Der Abbau läuft in der Reihe (3a) \ll (3c) $<$ (3b) zunehmend schneller ab und kann durch Erwärmen

beschleunigt werden^[4]. Neben dem komplexen Metallhalogenid entsteht ein P- und Cl-haltiges Material, das wir aus Gründen der Stöchiometrie als $(\text{PCl})_x$ formulieren.



Brauchbare Ausbeuten (60 bis 70 %) an (3) werden daher nur in unpolaren Medien erzielt, speziell dann, wenn – ausgehend von (2) – durch homogene Reaktionsführung für eine geringe thermische Belastung gesorgt wird.

Der Abbau (3) \rightarrow (4) weist die Verbindungen (3) als Übergangsmetall-Analoga der bei Umsetzungen von mehrfach chlorierten Phosphor(III)-Verbindungen mit Alkalimetallen postulierten^[5] Alkalimetall-chlorophosphane aus. Sie sind jedoch stabiler und sollten sich ebenso wie verwandte Systeme^[4] zur Erzeugung von Phosphor(I)-Einheiten eignen^[6]. Als einleitenden Schritt des Zerfalls vermuten wir das Lösen der zentralen Bindung und als Triebkraft eine hohe Ladungsdichte am Übergangsmetall und Phosphor. In Übereinstimmung damit führt der Ersatz von Kohlenmonoxid gegen Organylphosphoran – er liefert ausschließlich das *trans*-Isomer (5) und verstärkt den elektronisch ungünstigen Zustand – zu Metallphosphanen, die noch bereitwilliger Metallhalogenid abspalten.

Die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphor durch Schwefel oder Selen [(6)] stabilisiert dagegen die Me-

Tabelle 1. Physikalische Daten der Komplexe (3) und (6) [a].

	Fp [°C] [b] Farbe	$\delta^{1}\text{H(d)}$ [d] $J^{1}\text{H-C}^{31}\text{P}$	NMR [c] $\delta^{31}\text{P}$ [e] $J^{31}\text{P}^{183}\text{W}$	IR [f] vCO [cm^{-1}]
(3a)	ab 85 (Zers.) goldgelb	3.56 1.9	421	2020 1973 1952
(3b)	ab 84 (Zers.) ockergelb	4.60 1.6	394	2022 1971 1952
(3c)	ab 86 (Zers.) orangegegelb	4.70 1.2	362	2021 1967 1947
(6a)	ab 202 (Zers.) grüngegelb	2.72 0.9	196	2040 1985 [g]
(6b)	143–145 (Zers.) hellgelb	3.04 0.8	89 284	2052 1975 [g]
(6c)	81–83 (Zers.) orangerot	4.32 0.7	62 262	2048 1972 [g]

[a] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[b] Geschlossene Kapillare, Cu-Block.

[c] Chemische Verschiebung [ppm] ausnahmslos zu niedrigerem Feld relativ zu TMS (int.) oder H_3PO_4 (ext.); Kopplungskonstanten in Hz.

[d] In C_6D_6 , – (6a) in CS_2 , (6b) in THF.

[e] In THF, – (6a) in C_6D_6 , (6b) in CD_3CN .

[f] 0.1 mm NaCl-Flüssigkeitsküvetten (unkomp.); (3) in Cyclohexan, (6) in CS_2 .

[g] Intensive, breite AbsorPTIONen.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, cand. stud. ref. R. Alsmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

tall-Phosphor-Bindung. Die Verbindungen (6) bilden sich ohne katalytische Assistenz oder thermische Induktion und lassen sich auch nicht durch stark basische Organylphosphane (die