

Metallkomplexe mit verbrückenden Dimethylphosphido-Liganden, V¹⁾

Additions- und Insertionsreaktionen des Zweikernkomplexes $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ mit Alkinen

Helmut Werner* und Ralf Zolk

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. Januar 1987

Der Zweikernkomplex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ (1) reagiert mit $C_2(CO_2Me)_2$ zu $C_6(CO_2Me)_6$ und einem Gemisch von vier isomeren Verbindungen 2–5, von denen $(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2[\mu-C_2(CO_2Me)_2]$ (2) und $(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-PMe_2-C(CO_2Me)=C(CO_2Me)-PMe_2]$ (3) isoliert wurden. Das Isomere 4 lagert bei der Aufarbeitung in 5 und dieses in 3 um. Bei der Umsetzung von 1 mit HC_2CO_2Me entstehen neben 1,2,4- und 1,3,5- $C_6H_3(CO_2Me)_3$ die zu 2 und 3 analogen Zweikernkomplexe 6 und 8, letzterer über die spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe 7. Die Röntgenstrukturanalyse von 3 zeigt, daß durch Insertion des Alkinmoleküls in die zwei Co–PMe₂-Bindungen eines Cobaltatoms von 1 ein neuartiger 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethen-Ligand entsteht, der sowohl chelatartig als auch verbrückend gebunden ist und insgesamt als 6-Elektronen-Donor wirkt. Die Protonierung von 6 führt zur Bildung eines kationischen Zweikernkomplexes 10 mit dem Vinylphosphoran $Me_2P-CH=CHCO_2Me$ als Brückenliganden, das über Phosphor an das eine und über die olefinische Doppelbindung an das zweite Cobaltatom koordiniert ist. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Reaktion von 3 und 8 mit HBF_4 eine Addition des Protons an die Metall-Metall-Bindung. Es bilden sich die Zweikernverbindungen $\{(C_5H_5Co)_2(\mu-H)[\mu-\eta^4-PMe_2-C(R)=C(CO_2Me)-PMe_2]\}BF_4$ (11; R = CO₂Me; 12; R = H), die mit NaOH in Methanol quantitativ wieder zu den Komplexen 3 bzw. 8 reagieren.

Metal Complexes with Bridging Dimethylphosphido Ligands, V¹⁾. — Addition and Insertion Reactions of the Dinuclear Complex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ with Alkenes

The dinuclear complex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ (1) reacts with $C_2(CO_2Me)_2$ to give $C_6(CO_2Me)_6$ and a mixture of four isomeric compounds 2–5 of which $(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2[\mu-C_2(CO_2Me)_2]$ (2) and $(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-PMe_2-C(CO_2Me)=C(CO_2Me)-PMe_2]$ (3) have been isolated. During work-up, isomer 4 rearranges to form 5 which further reacts to give 3. The reaction of 1 with HC_2CO_2Me produces besides 1,2,4- and 1,3,5- $C_6H_3(CO_2Me)_3$ the dinuclear complexes 6 and 8 which are structural analogues of 2 and 3; 8 is formed via 7 as intermediate. The X-ray crystal structure analysis of 3 shows that by insertion of an alkyne molecule into the two Co–PMe₂ bonds of one cobalt atom of 1 a novel 1,2-bis(dimethylphosphino)ethene ligand is obtained which is linked as a chelating as well as a bridging ligand to the two metals and behaves as a 6-electron donor group. Protonation of 6 leads to the formation of a cationic dinuclear complex 10 containing the vinylphosphane $Me_2P-CH=CHCO_2Me$ as a bridge which is coordinated via phosphorus to one and via the olefinic double bond to the other cobalt atom. In contrast to this, the complexes 3 and 8 react with HBF_4 by proton addition to the metal-metal bond. The dinuclear compounds $\{(C_5H_5Co)_2(\mu-H)[\mu-\eta^4-PMe_2-C(R)=C(CO_2Me)-PMe_2]\}BF_4$ (11; R = CO₂Me; 12; R = H) are produced which react with NaOH in methanol to reform quantitatively the complexes 3 and 8, respectively.

Reaktivitätsstudien an Zweikernkomplexen mit verbrückenden Phosphido-Liganden haben in den letzten Jahren ein zunehmendes Interesse gefunden²⁾. Dabei stand die Frage im Mittelpunkt, ob sich in einer Verbindung des allgemeinen Typs $L_mM(\mu-PR_2)_nML_m$ die Metallatome *kooperativ* verhalten und somit auf andere Weise, als dies in einkernigen Komplexen möglich ist, einfache ungesättigte Moleküle aktivieren. Es bestand überwiegend die Auffassung, daß Phosphidogruppen sehr stabile Brücken zwischen metallischen Zentren bilden und dadurch bei Addition eines Elektrophils oder eines Nucleophils eine Aufspaltung der Zweikernverbindung in zwei Molekühlhälfte verhindern.

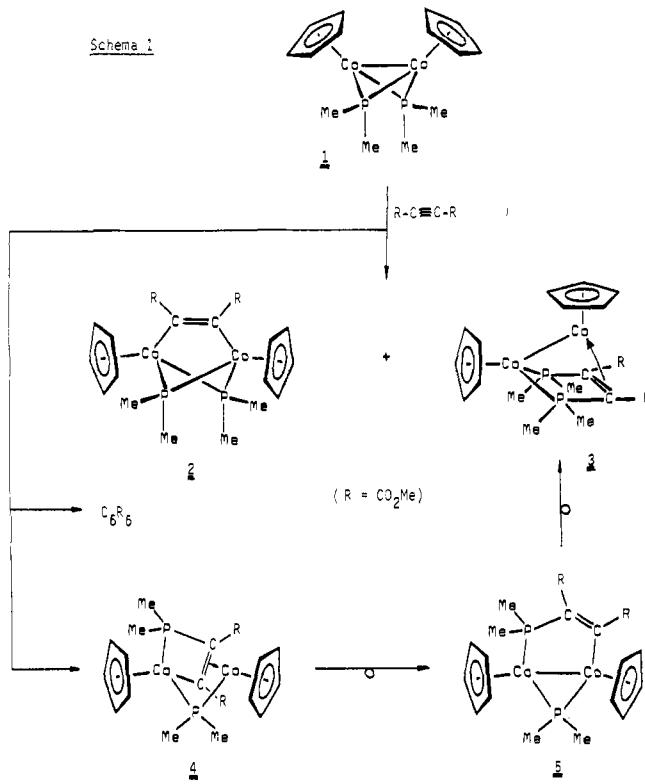
Dieses Bild mußte in jüngster Zeit jedoch schon mehrfach korrigiert werden. Wie wir^{1,3–5)} und andere^{2a–c,6)} zeigen konnten, ist das M_2P_2 -Gerüst zweifach phosphidoverbrückter Zweikernkomplexe bei weitem nicht so inert, wie ursprünglich vermutet, und kann z. B. durch Einschiebung von CH₂, O, S oder Se entsprechend modifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß eine solche Modifi-

cierung auch durch Insertion eines Alkins möglich ist. Dabei werden interessanterweise mehrere Strukturisomere gebildet, die sich zum Teil bereitwillig ineinander umlagern und damit die Flexibilität des Grundgerüsts bestätigen. Über die Einschiebung eines Alkins in μ_3 -PR- und μ_4 -PR-Brücken von Clustern haben soeben Huttner^{7a,b)} und Vahrenkamp^{7c)} berichtet.

Reaktionen von $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ (1) mit $C_2(CO_2Me)_2$ und HC_2CO_2Me

Der Zweikernkomplex 1, der ausgehend von Cobaltocen und PMe₂H in fast quantitativer Ausbeute entsteht^{8,9)}, ist gegenüber C₂H₂, PhC₂H, C₂Ph₂ und C₂Me₂ völlig inert. Auch nach mehrtägigem Rühren einer benzolischen Lösung ist keine Veränderung des Reaktionssystems festzustellen. Mit C₂(CO₂Me)₂ findet dagegen unter gleichen Bedingungen eine Umsetzung statt, die nach 20 Stunden bei 25°C zu einem Gemisch von vier Co-haltigen Verbindungen [sowie zu C₆(CO₂Me)₆] führt (siehe Schema 1). Von den spektro-

skopisch charakterisierbaren Produkten konnten **4** und **5** nicht in reiner Form isoliert werden, da beim Versuch der Trennung durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 eine Umlagerung von **4** in **5** und von **5** in **3** erfolgt. Der μ -Alkin-Komplex **2** bildet rote, nadelförmige Kristalle, die in Pentan unlöslich, in Benzol und Ether wenig, in halogenierten Kohlenwasserstoffen jedoch gut löslich sind. Die in schwarzen, glänzenden Nadeln erhaltene Verbindung **3** löst sich im Gegensatz dazu auch in Benzol und Toluol sehr gut.



Die in Schema 1 gezeigten Strukturvorschläge für die vier isomeren Verbindungen **2–5** stützen sich in erster Linie auf die NMR- (^1H , ^{13}C , ^{31}P) (siehe Tab. 1 und 2) und IR-Spektren. Die symmetrische Koordination des Alkins in **2** wird durch das Auftreten von nur *einem* Signal für die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden belegt. Für die unterschiedlichen C_5H_5 -Ringe in **3**, **4** und **5** werden im Gegensatz dazu zwei Signale beobachtet. Die Protonen der PMe_2 -Gruppen ergeben im Fall von **2** und **3** zwei virtuelle Triplets. Das Auftreten von *vier* durch P-H-Kopplung zu Doublets aufgespaltenen Signalen für die PMe_2 -Protonen und von *zwei* Singulets für die OCH_3 -Protonen in den Spektren von **4** und **5** weist auf einen unsymmetrischen Molekülbau dieser Verbindungen hin.

In Übereinstimmung damit treten in den ^{31}P -NMR-Spektren von **4** und **5** für die unterschiedlichen PMe_2 -Einheiten ebenfalls jeweils *zwei* Doublets auf. Die starke Hochfeldverschiebung der Signale von **4** steht mit der Erfahrung im Einklang, daß Phosphoratome, die Bestandteil eines MC_2P -Vierrings sind oder zwei Metalle, welche nicht durch eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind, unter Ausbildung eines MPMX -Vierrings verbrücken, eine deutliche Abschir-

mung erfahren.¹⁰⁾ Im Gegensatz hierzu sind die ^{31}P -NMR-Signale der Verbindung **5**, in der eine Co-Co-Bindung vorliegt, stark tieffeldverschoben. Die Resonanz bei $\delta = 145.68$ ist dem Phosphoratom der $\mu\text{-PMe}_2$ -Gruppe, diejenige bei $\delta = 34.74$ dem Phosphoratom des $\text{Co}_2\text{C}_2\text{P}$ -Fünfrings zuzuordnen. Sehr ähnliche chemische Verschiebungen, wie für **4** und **5** beobachtet, werden auch in anderen Komplexen mit MC_2P -Vier- bzw. $\text{M}_2\text{C}_2\text{P}$ -Fünfringsystemen gefunden.^{11,12)}

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2–8** (^1H : **2** in CDCl_3 , **3–8** in C_6D_6 ; δ in ppm gegen TMS int.; ^{31}P : **2** in CDCl_3 bei -50°C , **3–8** in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ bei -60°C ; δ in ppm gegen 85% H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)^{a)}

	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{PMe}_2)$	$^2J(\text{PH})/N$	$^3J(\text{PH})$	$J(\text{PP})$
2	4.39 (s)		3.57 (s)	1.66 (vt)	10.8	-17.61 (s)	
				1.59 (vt)	14.1		
3	4.68 (s)		3.61 (s)	2.62 (vt)	11.6	11.74 (s)	
	4.40 (t)	0.4		1.05 (vt)	8.4		
4	4.52 (s)		3.65 (s)	2.30 (d)	10.5	-45.28 (d)	69.2
	4.27 (s)		3.47 (s)	1.81 (d)	10.2	-15.03 (d)	69.2
				1.40 (d)	11.3		
5	4.69 (d)	0.3	3.67 (s)	2.02 (d)	9.5	145.68 (d)	41.7
	4.36 (dd) ^{b)}		3.40 (s)	1.82 (d)	10.9	34.74 (d)	41.7
				1.43 (d)	9.6		
				1.36 (d)	12.3		
6^{c)}	4.47 (s)		3.64 s	1.48 (vt)	13.5	-24.61 (s)	
	4.20 (s)			1.39 (vt)	11.2		
7^{d)}	4.67 (s)		3.66 (s)	2.05 (d)	10.4	142.15 (d)	41.7
	4.48 (dd) ^{b)}			1.76 (d)	9.8	35.05 (d)	41.7
				1.55 (d)	11.7		
				1.17 (d)	9.7		
8^{e)}	4.50 (s)		3.53 (s)	2.92 (dd) ^{f)}	10.8	15.89 (d)	78.2
	4.39 (t)	0.4		2.63 (dd) ^{f)}	10.8	0.08 (d)	78.2
				1.06 (d)	8.0		
				0.83 (d)	8.0		

^{a)} Verwendete Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, vt = virtuelles Triplet, — ^{b)} $J(\text{PH}) \approx J(\text{P}'\text{H}) = 0.6$ Hz. — ^{c)} $\delta(\text{CH}) = 9.63$ (s, br). — ^{d)} Signal für =CH-Protonen nicht genau zu lokalisieren. — ^{e)} $\delta(\text{PCH}) = 3.02$ (dd), $^3J(\text{PH}) = 33.1$, $^2J(\text{PH}) = 7.4$ Hz. — ^{f)} $J(\text{PH}) = 1.2$ Hz.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3** und **8** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (δ in ppm gegen TMS int.; J und N in Hz)^{a)}

	$\delta(\text{CO}_2\text{Me})$	J/N	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{PC} =)$	$\delta(\text{PMe}_2)$	J/N
3	175.74 (vt)	17.3	80.49 (s)	50.87 (s)	31.12 (vt) ^{b)}	26.00 (s)	
			78.36 (s)			24.89 (vt)	25.9
8	178.15 (d)	16.4	80.05 (s)	50.33 (s)	24.71 (dd) ^{c)}	27.66 (s)	
			77.31 (s)		23.87 (dd) ^{d)}	26.24 (s)	
						24.13 (d)	28.3
						23.61 (d)	27.8

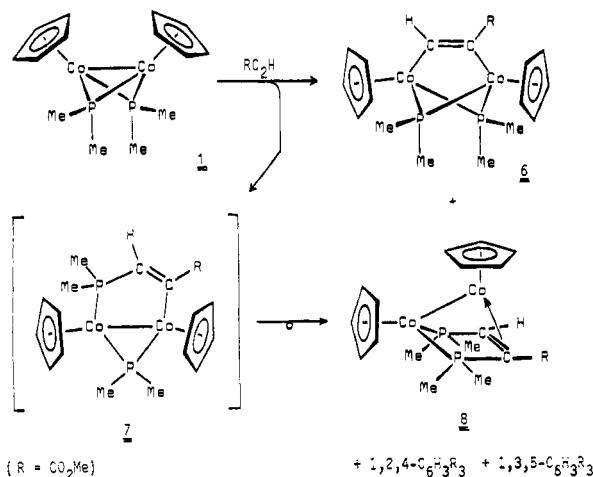
^{a)} Verwendete Abkürzungen siehe Tab. 1. — ^{b)} $N = 69.1$ Hz. — ^{c)} $J(\text{PC}) = 51.2$ und 28.0 Hz. — ^{d)} $J(\text{PC}) = 51.8$ und 28.0 Hz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** zeigt für die Kohlenstoffatome der CO_2 -Gruppen ein virtuelles Triplet und für diejenigen der OCH_3 -Gruppen ein Singulett im üblichen Bereich.¹³⁾ Für die olefinischen C-Atome resultiert ebenfalls ein virtuelles Triplet, dessen Kopplungskonstante einen partiellen Doppelbindungscharakter der P-C-Ringbindungen anzeigen.

Die Reaktion von **1** mit $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ nimmt einen ähnlichen Verlauf wie diejenige mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (siehe Schema 2).

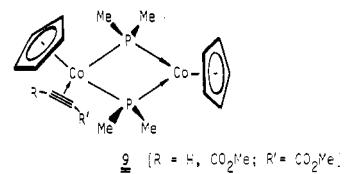
Nach 48stündigem Erwärmen einer Benzol-Lösung auf 50°C erhält man ein Produktgemisch, aus dem **6** und **8** isoliert und in dem **7** sowie die entsprechenden Benzolderivate 1,2,4- und 1,3,5-C₆H₃(CO₂Me)₃ spektroskopisch nachgewiesen werden können. Hinweise auf die Bildung einer zu **4** analogen Verbindung ließen sich nicht finden. **7** lagert (ähnlich wie **5**) bei chromatographischer Aufarbeitung in **8** um. In Farbe, Luftbeständigkeit und Löslichkeitsverhalten unterscheiden sich **6** und **2** sowie **8** und **3** praktisch nicht.

Schema 2



Die NMR-Daten von **6**–**8** sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Auffallend groß ist im ¹H-NMR-Spektrum von **8** die Kopplung der ³¹P-Kerne zu dem olefinischen Proton, die über drei Bindungen 33.1 Hz (trans-ständiges Phosphoratom) und über zwei Bindungen 7.4 Hz (geminale Phosphoratom) beträgt. Zusammen mit P–C-Kopplungskonstanten von jeweils ca. 28 und 51 Hz für die Signale der beiden olefinischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum unterstützen diese Befunde die oben bereits geäußerte Vermutung, daß PC-Doppelbindungsanteile in dem fünfgliedrigen CoP₂C₂-Metalla-Heterocyclus vorliegen. Hinzuweisen ist schließlich noch auf die erstaunliche Tieffeldverschiebung des Signals des olefinischen Protons im ¹H-NMR-Spektrum von **6** ($\delta = 9.63$), das in einem ähnlichen Bereich wie das Signal des α -H-Atoms einer metallgebundenen Vinylgruppe liegt¹⁴⁾.

Zum Bildungsmechanismus der Zweikernkomplexe **2**–**5** und **6**–**8** können nur Vermutungen geäußert werden. Im Einklang mit der Tatsache, daß Elektrophile die Ausgangsverbindung **1** bevorzugt an den metallischen Zentren angreifen^{5,8,9,15)}, nehmen wir an, daß primär eine Zwischenstufe des Typs **9** entsteht. Hier liegt formal ein Cobaltatom in der Oxidationsstufe +3 und eines in der Oxidationsstufe +1 vor. Eine anschließende Umlagerung unter Wanderung des Alkins in die Brückenposition, begleitet von der Knüpfung zweier Co–C- σ -Bindungen, würde zu den Komplexen **2** und **6** führen. Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist für die Bildung von $[L_2(CO)_2Ir_2(\mu-StBu)_2(\mu-C_2(CF_3)_2)]$ aus $[L_2(CO)_2Ir_2(\mu-StBu)_2]$ und $C_2(CF_3)_2$ belegt¹⁶⁾.



Die spektroskopisch nachgewiesene Zwischenstufe **4** mit einem CoPC=C-Vierring könnte aus **9** durch Insertion des Alkins in eine der beiden dativen P–Co-Bindungen entstehen. Während analoge MC(=O)C=C-Vierringe, entstanden durch Wechselwirkung eines Alkins RC₂R' mit einer Metall-gebundenen CO-Gruppe, in größerer Zahl bekannt sind^{13,17)}, gibt es für die Bildung eines MPC=C-Vierrings durch Insertion von RC₂R' in eine M– μ -P-Bindung bisher nur wenige Beispiele^{11,14c,18)}. Für die rasche Umlagerung von **4** in **5** (bzw. für das Entstehen von **7** aus der vermuteten Zwischenstufe **9**) dürfte die Ausbildung des weniger gespannten CoPC=CCo-Fünfrings die entscheidende Triebkraft sein. Der letzte Schritt – die Umwandlung von **5** in **3** bzw. von **7** in **8** – verläuft dagegen wesentlich langsamer und liefert unter nochmaliger Insertion einer Vinyl-Einheit in die zweite Co– μ -P-Bindung das thermodynamisch stabilste Endprodukt. In dem Zweikernkomplex **3** bzw. **8** ist formal ein 18-Elektronen-Fragment, $C_5H_5Co(\eta^2-Me_2-PCR=CR'PM_2)$, mit einem 16-Elektronen-Fragment, $C_5H_5Co(C=C)$, verknüpft, ähnlich wie man es von Verbindungen des Typs $[C_5Me_5CoC_4R_4]CoC_5Me_5$ kennt¹⁹⁾. Bemerkenswert an der Bildung von **3** bzw. **8** ist, daß durch die zweimalige Einschiebung des Alkins in die Co–PMe₂-Bindungen ein neuartiger 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethen-Ligand entsteht, der sowohl chelatartig als auch verbrückend gebunden ist und insgesamt als 6-Elektronen-Donor wirkt. Die Vorteile der Templat-Synthese eines sonst wahrscheinlich nur schwer zugänglichen Moleküls werden hier einmal mehr deutlich.

Recht interessant ist auch die Bildung von C₆(CO₂Me)₆ und der Isomeren 1,2,4- und 1,3,5-C₆H₃(CO₂Me)₃ als Nebenprodukte der Reaktion von **1** mit C₂(CO₂Me)₂ bzw. HC₂CO₂Me (siehe Schema 1 und 2). Bei der durch einkernige Übergangsmetallkomplexe initiierten Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten nimmt man allgemein an, daß primär eine Koordination des Alkins an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum erfolgt und sich nachfolgend ein Metallacyclopentadien bildet²⁰⁾. Im vorliegenden Fall könnte die Primärstufe der Verbindung **9** entsprechen, die wahrscheinlich die Möglichkeit hat, entweder *intramolekular* zu **4**, etc. oder *intermolekular* mit einem zweiten RC₂R'-Molekül zu einem weiteren Intermediat und schließlich zu C₆R₃R' zu reagieren.

Molekülstruktur von **3**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3** ist in Tab. 3 und 4 sowie in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Der Abstand Co1–Co2, der 258.8(1) pm beträgt und damit das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung bestätigt, ist nur geringfügig größer als in **1** (254.4(2) pm)⁹⁾ und in dem damit vergleichbaren Komplex (C₅H₅Co)(μ -PMe₂)(μ -CH₂PMe₂)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) in 3 [M1 und M2 repräsentieren die Schwerpunkte der C₅H₅-Ringe an Co-1 und Co-2]

Co1-Co2	258.8(1)	P1-C1	179.2(5)	M1-Co1-Co2	139.1	Co2-C1-P1	88.6(2)
Co1-P1	210.2(2)	P1-C7	184.4(7)	M1-Co1-P1	134.3	Co2-C1-C2	69.8(3)
Co1-P2	211.2(1)	P1-C9	181.9(7)	M1-Co1-P2	132.4	Co2-C1-C3	126.3(4)
Co1-C11	206.0(8)	P2-C2	177.7(5)	P1-Co1-P2	88.1(1)	P1-C1-C2	113.4(4)
Co1-C12	203.4(12)	P2-C8	181.6(5)	M2-Co2-Co1	130.4	P1-C1-C3	119.7(4)
Co1-C13	206.7(8)	P2-C10	182.4(6)	M2-Co2-C1	140.8	C2-C1-C3	123.8(5)
Co1-C14	207.8(7)	C1-C2	145.2(7)	M2-Co2-C2	142.4	Co2-C2-P2	98.9(2)
Co1-C15	206.8(6)	C1-C3	147.4(9)	C1-Co2-Co1	83.3(2)	Co2-C2-C1	67.0(3)
Co1-M1	170.1	C2-C4	148.6(7)	C2-Co2-Co1	82.1(1)	Co2-C2-C4	117.8(3)
Co2-C1	195.2(5)	C3-01	119.8(9)	C1-Co2-C2	43.2(2)	P2-C2-C1	115.6(4)
Co2-C2	199.1(5)	C3-03	132.3(8)	Co1-P1-C1	103.0(2)	P2-C2-C4	123.8(4)
Co2-C16	205.1(7)	C4-02	120.3(7)	Co1-P1-C7	117.1(2)	C1-C2-C4	120.1(4)
Co2-C17	204.7(5)	C4-04	132.7(7)	Co1-P1-C9	119.7(2)	C1-C3-01	126.7(6)
Co2-C18	203.1(9)	C5-03	140.7(9)	C1-P1-C7	109.8(3)	C1-C3-03	112.1(5)
Co2-C19	205.6(15)	C6-04	142.6(7)	C1-P1-C9	107.9(3)	O1-C3-03	121.2(6)
Co2-C20	203.1(9)	C-C _{Cp1} * ¹	136.9	C7-P1-C9	99.2(3)	C3-03-C5	116.9(6)
Co2-M2	168.1	C-C _{Cp2} * ¹	136.6	Co1-P2-C2	102.6(2)	C2-C4-02	125.7(5)
				Co1-P2-C8	116.2(2)	C2-C4-04	111.4(5)
				Co1-P2-C10	116.9(2)	O2-C4-04	122.8(5)
* Mittlerer C-C-Abstand in den C ₅ H ₅ -Ringen an Co1 und Co2				C2-P2-C8	111.8(2)	C4-04-C6	115.8(5)
				C2-P2-C10	108.8(2)		
				C8-P2-C10	100.8(3)		

Tab. 4. Interplanarwinkel (Grad) in 3 und Abstände (pm) einiger Atome zu den Ebenen M1—Co1—Co2—M2 und P1—P2—C3—C4

Interplanarwinkel	
C11 bis C15: C16 bis C20	89.4
C11 bis C15: Co1—P1—P2	72.1
C16 bis C20: Co2—C1—C2	57.2
C1—C2—C3—C4: Co2—C1—C2	115.0
P1—P2—C1—C2: Co2—C1—C2	78.7
P1—P2—C1—C2: C1—C2—C3—C4	165.9
P2—C2—C4: P1—C1—C3	154.8
P1—P2—C1—C2: Co1—P1—P2	141.2
P1—P2—C3—C4: Co2—C1—C2	72.7
Abstände zu	
M1—Co1—Co2—M2	
P1	—146.6
P2	146.3
C1	—70.7
C2	74.3
C3	—150.5
C4	151.9
C7	—197.0
C8	191.8
C9	—311.4
C10	310.6
P1—P2—C3—C4	
Co2	192.1(1)
C1	20.3(5)
C2	13.8(5)

(256.5(2) pm)⁵. Erwartungsgemäß liegen die Atome P1, P2, C1 und C2 in einer Ebene, die mit der durch Co1, P1 und P2 gebildeten Ebene einen Winkel von 141.2° einschließt. Der Abstand der beiden Phosphoratome P1 und P2 zu den olefinischen C-Atomen C1 und C2 (im Mittel 178.5 pm) ist — wie schon aufgrund der NMR-Daten vermutet — kürzer als zu den Methyl-C-Atomen (im Mittel 182.6 pm). Gleichzeitig sind die Winkel C(CH₃)—P—C(CH₃) mit 100.0° (im Mittel) kleiner als die Winkel C(CH₃)—P—C(Olefin) mit 109.6° (im Mittel). Die Carboxyl-C-Atome C3 und C4 sind

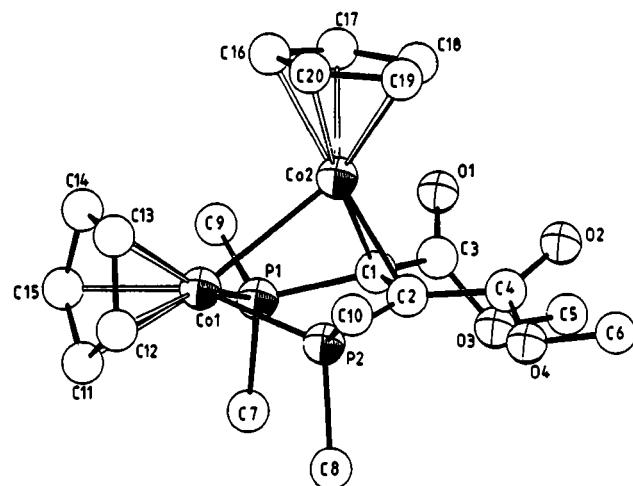


Abb. 1. Molekülstruktur von 3

trigonal-planar koordiniert. Die Strukturparameter der beiden Estergruppen entsprechen denen anderer Komplexe mit einer CO₂Me-Einheit, wobei lediglich zu erwähnen ist, daß die Abstände O—CH₃ mit 141.7 pm (im Mittel) etwas kürzer als sonst üblich (ca. 145.5 pm)²¹ sind.

Der Bindungsabstand C1—C2 (145.2(7) pm) ist gegenüber dem einer normalen C=C-Doppelbindung erheblich aufgeweitet, was offensichtlich auf die zwei elektronenziehenden CO₂Me-Substituenten zurückgeht. In Tetracyanethen-Komplexen, in denen vier elektronenziehende Gruppen an der C=C-Doppelbindung vorliegen, werden noch längere C=C-Abstände (z. B. 149 pm in (PPh₃)₂Pt[C₂(CN)₄]²²) gefunden. Bemerkenswert ist auch die räumliche Lage der vier

Substituenten an der Doppelbindung in **3**. Nimmt man als Olefin-Ebene die senkrecht auf der Ebene $\text{Co}_1 - \text{C}1 - \text{C}2$ stehende an, so liegen $\text{C}3$ und $\text{C}4$ vom Metall abgewendet unter dieser Ebene, $\text{P}1$ und $\text{P}2$ jedoch darüber. Dieser ungewöhnliche Befund wird wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die $\text{C} = \text{C}$ -Doppelbindung Bestandteil eines relativ starren Fünfrings ist und gleichzeitig eine starke metallische Wechselwirkung zwischen $\text{Co}1$ und $\text{Co}2$ besteht.

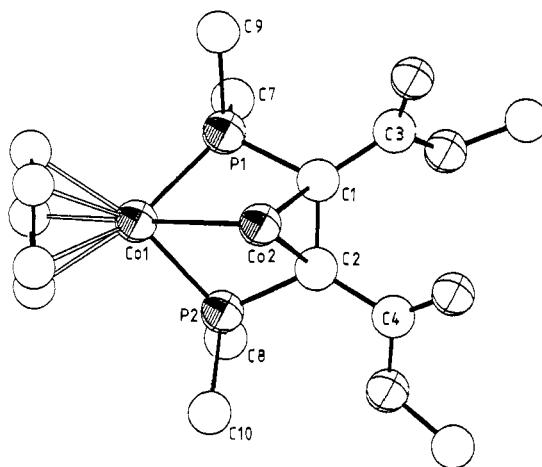


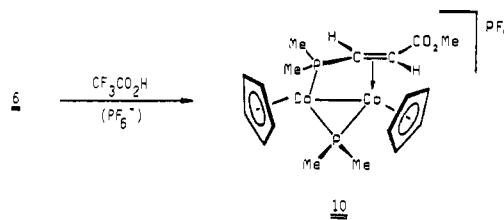
Abb. 2. Blick auf **3** senkrecht zur Ebene $\text{Co}1 - \text{P}1 - \text{C}1 - \text{C}2 - \text{P}2$ (der C_5H_5 -Ring an $\text{Co}2$ ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, besitzt **3** eine nicht-kristallographische Spiegelebene, die durch die Schwerpunkte der Cyclopentadienylringe und die beiden Cobaltatome geht. Die Abstände der miteinander korrespondierenden Atome zu beiden Seiten dieser Ebene sind in Tab. 4 aufgeführt. Die C_5H_5 -Ringe stehen praktisch senkrecht aufeinander. Der Abstand von $\text{Co}1$ und $\text{Co}2$ zu den Schwerpunkten der jeweiligen Cyclopentadienyl-Liganden differiert um 2 pm und spiegelt den durch den unterschiedlichen Elektronenreichtum der Metalle bedingten Unterschied in den Bindungskräften wider. Die $\text{Co} - \text{P}$ -Abstände sind mit 210.2(2) und 211.2(1) pm deutlich kleiner als in **1⁹** und einigen anderen, daraus erhaltenen Zweikernkomplexen^{4,5,15}; sie zählen zu den kürzesten bisher beobachteten Cobalt-Phosphor-Bindungen überhaupt.

Protonierung der Komplexe **3**, **6** und **8**

Die Ausgangsverbindung **1** reagiert mit Brönsted-Säuren HX (wie z. B. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) unter Angriff des Protons an der $\text{Co} - \text{Co}$ -Bindung und Bildung des Kations $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu-\text{PMe}_2)_2(\mu-\text{H})]^+$ ^{8,9}. Unter gleichen Bedingungen findet auch eine Protonierung des Komplexes **6** statt. Nach Umfällen mit NH_4PF_6 wird in nahezu quantitativer Ausbeute ein dunkelbrauner, kristalliner Feststoff (**10**) isoliert, dem aufgrund der Elementaranalyse, der Leitfähigkeit und der NMR-Daten (siehe Tab. 5) sehr wahrscheinlich die in der nachfolgenden Gleichung gezeigte Struktur zukommt.

Die Verbindung **10**, die einen η^3 -Vinylphosphan-Liganden als Brücke enthält, bildet sich vermutlich über eine μ -Vinyl-Co₂-Zwischenstufe, die durch Angriff des Protons an



Tab. 5. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **10** – **12** (^1H : **10**, **11** in $[\text{D}_6]$ Aceton, **12** in CD_3NO_2 ; δ in ppm gegen TMS int.; ^{31}P : in $[\text{D}_6]$ Aceton bei -60°C ; δ in ppm gegen 85% H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)^{a)}

	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{PMe}_2)$	$^2J(\text{PH})/N$	$\delta(\text{CoH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_2)$	$J(\text{PP})$
10^{b)}	5.42 (d) ^{c)} 5.39 (dd) ^{d)}	3.78 (s) e)	2.63 (d) 2.59 (d) 1.82 (d) 1.29 (d)	12.6 10.2 12.7 11.1		172.07 (d) –3.96 (d)	36.5 36.5	
11	5.43 (s) 5.02 (s)	3.71 (s) f)	2.65 (vt) 1.66 (vt)	13.2 9.9	–26.03 (t)	44.5	22.95 (s)	
12	5.14 (s) 4.83 (s)	g)	2.76 (d) 2.54 (d) 1.54 (d) 1.52 (d)	12.8 12.8 10.4 10.4	–27.42 (dd) ^{g)}	45.0	25.87 (d) 11.73 (d)	46.6 46.6

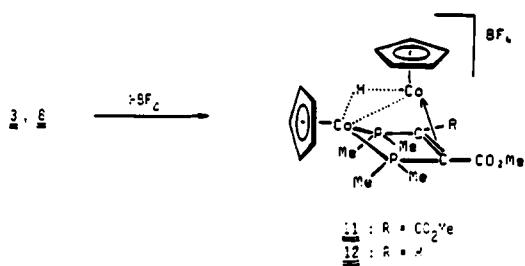
^{a)} Verwendete Abkürzungen siehe Tab. 1. – ^{b)} $\delta(\text{PF}_6) = -147.54$ (sept), $J(\text{PF}) = 706.6$ Hz. – ^{c)} $J(\text{PH}) = 0.6$ Hz. – ^{d)} $J(\text{PH}) \approx J(\text{P}'\text{H}) = 0.7$ Hz. – ^{e)} $\delta(\text{CHCO}_2\text{Me}) = 3.45$ (ddd), $J(\text{HH}) = 11.9$, $J(\text{PH}) = 9.9$ und 2.1 Hz; Signal für $\text{PC}(\text{H})$ = nicht genau zu lokalisieren. – ^{f)} $\delta(\text{CHCO}_2\text{Me}) = 3.83$ (dd), ^{g)} $J(\text{PH}) = 32.1$, $^2J(\text{PH}) = 5.4$ Hz. – ^{g)} $J(\text{PH}) \approx J(\text{P}'\text{H}) = 45.0$ Hz.

der $\text{Co} - \text{C}(\text{CO}_2\text{Me})$ -Bindung von **6** entsteht. Anschließende Wanderung der Vinylgruppe an eines der beiden Phosphoratome unter gleichzeitiger Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung könnte zu **10** führen. Eine Stütze für diesen Vorschlag liefern kürzlich publizierte Ergebnisse von Mays et al., die bei der Umsetzung des unsymmetrisch verbrückten Zweikernkomplexes $\text{Mn}_2(\mu-\eta^2-\text{CH} = \text{CH}_2)(\mu-\text{PPh}_2)(\text{CO})_2$ mit Zweielektronen-Donoren L (z. B. PEt_3 , $t\text{BuNC}$) Verbindungen des Typs $\text{Mn}_2(\mu-\eta^3-\text{PPh}_2\text{CH} = \text{CH}_2)(\text{CO})_2\text{L}$ erhielten^{14c)}. Durch Insertion der Vinylgruppe in eine $\text{Mn} - \text{P}$ -Bindung wird hierbei der verbrückende η^3 -Vinylphosphan-Ligand gebildet.

Das Vorliegen einer $\text{Co} - \text{Co}$ -Bindung in **10** wird vor allem durch ein ^{31}P -NMR-Signal bei sehr tiefem Feld ($\delta = 172.07$) für das Phosphoratom der $\mu\text{-PMe}_2$ -Gruppe bestätigt. Für vergleichbare Komplexe ohne Metall-Metall-Bindung wie z. B. **2** oder **6** werden in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁰ wesentlich kleinere Werte für die chemische Verschiebung gefunden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **10** resultieren für die nichtäquivalenten, P-gebundenen Methygruppen vier Dubletts und für die C_5H_5 -Liganden ein Dublett und ein Triplet. Während das Signal des zum Phosphor α -ständigen olefinischen Protons verdeckt wird, beobachtet man für das andere olefinische Proton (*cis*-ständig zu PMe_2) ein Acht-Linien-Spektrum, das sich durch H – H- und zweifache P – H-Kopplung ergibt. Wie ^{31}P -Entkopplungsexperimente zeigen, ist die kleinere der P – H-Kopplungen auf das $\mu\text{-PMe}_2$ -Phosphoratom und die größere auf das Phosphoratom des Vinylphosphan-Liganden zurückzuführen.

Die Protonierung der mit 6 strukturverwandten Verbindung **2** liefert ebenfalls einen braunen Feststoff, dessen genaue Charakterisierung jedoch nicht gelungen ist. Bei der Reinigung durch Chromatographie oder Umkristallisation bildete sich der Komplex **2** zurück, was auf eine hohe Labilität des Protonierungsproduktes in Lösung hinweist.

Erfolgreich verliefen im Gegensatz dazu die Versuche zur Addition eines Protons an die Metall-Metall-Bindung von **3** und **8**. Diese zweikernigen 34-Elektronen-Komplexe besitzen mindestens ein elektronenreiches Cobaltatom (das an die beiden PMe_2 -Gruppen gebunden ist) und sind daher Metall-Basen²³⁾. Bei der Protonierung mit einer etherischen Lösung von HBF_4 entstehen Produkte, denen eine Struktur entsprechend **11** bzw. **12** zuzusprechen ist. Wichtigstes Indiz für die Annahme, daß sich das Proton in metallverbrückender Position befindet, sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen jeweils bei sehr hohem Feld ($\delta = -26.03$ für **11** und -27.42 für **12**) ein durch P-H-Kopplung zu einem Triplet aufgespaltenes Signal austritt. Das verbrückende Proton ist somit noch wesentlich stärker abgeschirmt als in $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu-\text{PMe}_2)_2(\mu-\text{H})]^+$ ($\delta = -21.00$)⁹⁾ oder in Cobalt-Zweikernkomplexen mit terminalen Hydridliganden^{8,15)}. Die weiteren Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** und **12** ähneln, ebenso wie die Signale der $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren, denen der nicht-protonierten Verbindungen **3** und **8**, sind jedoch aufgrund des entschirmenden Effekts der positiven Ladung meist deutlich tieffeldverschoben.



Die Bildung von **11** aus **3** und von **12** aus **8** ist reversibel. Bei Reaktion der protonierten Verbindungen mit NaOH in Methanol findet innerhalb weniger Minuten eine vollständige Rückbildung der Ausgangskomplexe statt. In dieser Hinsicht verhalten sich also $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu-\text{PMe}_2)_2(\mu-\text{H})]^+$ und die Kationen von **11** bzw. **12** analog. Deutlich unterschiedlich reagieren sie jedoch mit Lewis-Basen L wie z. B. CO oder PMe_3 . Während die Einwirkung dieser Donorliganden auf $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu-\text{PMe}_2)_2(\mu-\text{H})]\text{PF}_6^-$ rasch zu einer Öffnung der Hydridbrücke und Bildung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Co}(\mu-\text{PMe}_2)_2\text{Co}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_5]\text{PF}_6^-$ führt¹⁵⁾, sind **11** und **12** gegenüber CO oder PMe_3 unter gleichen Bedingungen nahezu völlig inert. Erst nach mehrstündiger Umsetzung von **11** mit Trimethylphosphan entstehen geringe Mengen der deprotonierten Verbindung **3**. In kinetischer Beziehung ähnelt also die (CoHCo) -Dreizentrenbindung in **11** und **12** mehr der endständigen Co-H-Bindung in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}-(\text{PMe}_2)_2]^-$ ²⁴⁾ als der Brückenbindung in dem symmetrisch gebauten Kation von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu-\text{PMe}_2)_2(\mu-\text{H})]\text{PF}_6^-$ ¹⁵⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der Firma BASF AG, Ludwigshafen, für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C. P. Kneis sind wir für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen, und ganz besonders Herrn Prof. Dr. U. Schubert und Herrn Dr. Ch. Burschka für zahlreiche Ratschläge zu großem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturangabe dargestellt^{8,9)}. — Schmelzpunkte mit DTA; Äquivalentleitfähigkeit Λ in CH_3NO_2 .

Reaktion von 1 mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$: Eine Lösung von 300 mg (0.8 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 0.3 ml (2.4 mmol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) gelöst und die Lösung filtriert. Im Filtrat lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch neben $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6$ ²⁵⁾ und geringen Mengen **2** und **3** die Verbindungen **4** und **5** (siehe Schema 1) nachweisen. Die Lösung wird auf eine mit Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) beschickte Säule aufgetragen und zuerst mit Benzol eine dunkelgrüne Zone eluiert. Diese enthält neben einem kleinen Anteil von **4** die Verbindungen **3** und **5**. Anschließend wird mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1:2) eine rote Zone eluiert. Die grüne Lösung wird noch zweimal an Al_2O_3 (s. o.) chromatographiert und enthält dann ausschließlich **3**. Zur weiteren Reinigung wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in 3 ml Toluol gelöst, die Lösung mit 10 ml Pentan versetzt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich schwarze, glänzende Kristalle von **3**, die mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 170 mg (41%). — Die rote Lösung wird noch einmal an Al_2O_3 (s. o.) mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1:2) chromatographiert, das Eluat zur Trockne gebracht und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ umkristallisiert. Man erhält rote, nadelförmige Kristalle von **2**. Ausb. 55 mg (13%).

μ -[1-Acetylendicarbonsäure-dimethylester]bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -dimethylphosphido)-dicobalt (2**):** Schmp. 195°C (Zers.). — MS: m/z (%): = 512 (49; M^+), 497 (100; $\text{M}^- - \text{CH}_3$), 482 (16; $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 388 (4; $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$), 370 [2; $\text{M}^+ - \text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$], 189 [46; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$], 124 (18; CoC_5H_5^+). — IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680, 1667, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1501 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (512.3) Ber. C 46.90 H 5.51 Co 23.01
Gef. C 46.87 H 5.33 Co 23.10

μ -[1-2- η^2 - C_{5H_5} -1,2-Bis(dimethylphosphino)-1,2-ethendicarbon-säure-dimethylester- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]bis(η^5 -cyclopentadienyl)dicobalt- $(\text{Co}-\text{Co})$ (3**):** Schmp. 226°C (Zers.). — MS: m/z (%): = 512 (46; M^-), 497 (100; $\text{M}^- - \text{CH}_3$), 482 (19; $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 388 (6; $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$), 189 [33; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$], 124 (21; CoC_5H_5^+). — IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1707, 1686 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (512.3) Ber. C 46.90 H 5.51 Co 23.01
Gef. C 47.09 H 5.54 Co 23.58

Reaktion von 1 mit $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$: Eine Lösung von 300 mg (0.8 mmol) **1** in 10 ml Benzol wird mit 0.4 ml (4.5 mmol) $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt und 2 d bei 50°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird filtriert und über Al_2O_3 (s. o.) chromatographiert. Mit Benzol/Hexan (1:1) wird eine dunkelgrüne Zone eluiert, in der sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch neben 1,2,4- und 1,3,5-

$C_6H_5(CO_2Me)_3^{25)}$ sowie einer kleinen Menge 7 (siehe Schema 2) der Komplex 8 nachweisen lässt. Anschließend wird mit Benzol/Ether (1:1) eine rote Zone eluiert. Die grüne Lösung wird noch zweimal an Al_2O_3 (s. o.) chromatographiert und das Eluat wie für 3 beschrieben aufgearbeitet. Man erhält schwarze Kristalle von 8. Ausb. 77 mg (21%). — Die rote Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand zweimal aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle von 6. Ausb. 103 mg (28%).

$\mu\text{-}(\text{Acetylencarbonsäure-methylester})\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-dicobalt}$ (6): Schmp. 189 °C (Zers.). — MS: m/z (%): = 454 (53; M^+), 439 (100; $M^+ - CH_3$), 424 (32; $M^+ - 2CH_3$), 409 (23; $M^+ - 3CH_3$), 370 (8; $M^+ - HC_2CO_2Me$), 330 (6; $M^+ - C_5H_5Co$); 189 [63; $Co(C_5H_5)_2^-$], 124 (20; $CoC_5H_5^+$). — IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1662, $\nu(C=C)$ 1442 cm⁻¹.

$C_{18}H_{26}Co_2O_2P_2$ (454.2) Ber. C 47.60 H 5.77 Co 25.95
Gef. C 47.88 H 5.93 Co 25.78

$\mu\text{-}(\text{1-2-}\eta^2\text{-cyclo-1,2-Bis(dimethylphosphino)-1-ethencarbonsäure-methylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dicobalt}/Co-Co$ (8): Schmp. 164 °C (Zers.). — MS: m/z (%): = 454 (53; M^+), 439 (100; $M^+ - CH_3$), 424 (20; $M^+ - 2CH_3$), 409 (24; $M^+ - 3CH_3$), 330 (7; $M^+ - C_5H_5Co$), 189 [25; $Co(C_5H_5)_2^-$], 124 (16; $CoC_5H_5^+$). — IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1666 cm⁻¹.

$C_{18}H_{26}Co_2O_2P_2$ (454.2) Ber. C 47.60 H 5.77 Co 25.95
Gef. C 47.68 H 6.03 Co 26.03

$Bis(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-}\mu\text{-}(\text{1-2-}\eta^2\text{-cyclo-1,2-Bis(dimethylphosphino)-1-ethencarbonsäure-methylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-1-ethencarbonsäure-methylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\text{1-2-}\eta^2\text{-cyclo-1,2-Bis(dimethylphosphino)-1-ethencarbonsäure-methylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-dicobalt}/Co-Co$ (10): Eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) 6 in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 40 μ l (0.52 mmol) CF_3CO_2H in 2 ml CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Dabei tritt eine Farbvertiefung der roten Lösung ein. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 2 ml Methanol gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 50 mg (0.31 mmol) NH_4PF_6 in 2 ml Methanol versetzt. Bei tropfenweiser Zugabe von 3.5 ml Wasser entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Methanol, Ether und Pentan gewaschen wird. Der Rückstand wird in wenig Aceton gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (s. o.) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) resultieren dunkelbraune Kristalle. Ausb. 136 mg (86%). Zers.-P. 254 °C. — $\Lambda = 82 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $C=O$ $\delta = 172.27$ (d), $J(PC) = 8.7$ Hz; C_5H_5 88.49 (s) und 84.52 (s); OCH_3 52.68 (s); $=CH$ 49.12 (d), $J(PC) = 11.3$ Hz; PCH_3 26.56 (d), $J(PC) = 26.2$ Hz, und 20.29 (d), $J(PC) = 36.5$ Hz, und 19.83 (d), $J(PC) = 29.7$ Hz und 19.80 (s); $PC(H) = 25.96$ (d), $J(PC) = 40.3$ Hz. — IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1702 cm⁻¹.

$C_{18}H_{22}Co_2F_6O_2P_3$ (600.2) Ber. C 36.02 H 4.53 Co 19.64
Gef. C 35.93 H 4.41 Co 19.51

$\mu\text{-}(\text{1-2-}\eta^2\text{-cyclo-1,2-Bis(dimethylphosphino)-1-2-ethencarbon-säure-dimethylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\text{hydrido})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-dicobalt}/Co-Co$ (11): Eine Lösung von 180 mg (0.35 mmol) 3 in 20 ml Ether wird tropfenweise mit 0.2 ml (0.80 mmol) einer 35proz. HBF_4 -Lösung in Ether versetzt. Es bildet sich ein dunkler Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und in wenig Aceton gelöst wird. Die Lösung wird über Al_2O_3 (s. o.) chromatographiert, das Eluat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1:2:2) umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune, glänzende Kristalle. Ausb. 184 mg (94%). Zers.-P. 188 °C. — $\Lambda = 97 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1718, 1683 cm⁻¹.

$C_{20}H_{29}BCo_2F_6O_4P_2$ (600.1) Ber. C 40.03 H 4.87 Co 19.64
Gef. C 39.85 H 4.72 Co 19.80

$\mu\text{-}(\text{1-2-}\eta^2\text{-cyclo-1,2-Bis(dimethylphosphino)-1-ethencarbonsäure-methylester-}P_{Co},P'_{Co})\text{-}\mu\text{-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\text{hydrido})\text{-}\mu\text{-}(\text{dimethylphosphido})\text{-dicobalt-Co-Co-tetrafluoroborat}$ (12): Analog wie für 11 beschrieben, ausgehend von 159 mg (0.35 mmol) 8. Dunkelbraune Kristalle. Ausb. 92%. Zers.-P. 222 °C. — $\Lambda = 82 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1671 cm⁻¹.

$C_{18}H_{27}BCo_2F_6O_2P_2$ (542.0) Ber. C 39.89 H 5.02 Co 21.74
Gef. C 40.23 H 5.14 Co 21.03

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 3: Einkristalle aus Toluol/Pentan (4:1) bei -30 °C; Kristallgröße: $0.15 \times 0.20 \times 0.25$ mm; Kristallfarbe: schwarz. Orthorhomatische Elementarzelle, Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$); $a = 879.2(3)$, $b = 1569.0(5)$, $c = 1602.2(5)$ pm, $V = 2210.2 \cdot 10^6$ pm³; $d_{\text{calcd}} = 1.54 \text{ gcm}^{-3}$, $d_{\text{exp}} = 1.52 \text{ gcm}^{-3}$; Strahlung $Mo-K_\alpha$ 71.069 pm, $\mu(Mo-K_\alpha)$ 17.3 cm⁻¹. Graphitmonochromator, Meßbereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 52^\circ$; unabhängige Reflexe: 2475, Strukturfaktoren: 2221 ($F_0 \geq 3\sigma(F_0)$), verfeinerte Parameter: 253, Reflex/Parameter-Verhältnis 8.8: R_1 0.040, R_2 0.032, GOF 1.98. Angabe der Atomkoordinaten in Tab. 6. — Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52254, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Atomkoordinaten der Verbindung 3

Atom	x/a	y/b	z/c	θ_{eq}
Co1	0.2395(1)	0.1828(1)	0.3394(1)	3.49(3)
Co2	0.2161(1)	0.0591(1)	0.2333(1)	3.66(3)
P1	0.4512(2)	0.1348(1)	0.3008(1)	3.67(7)
P2	0.2066(2)	0.2280(1)	0.2166(1)	3.33(6)
C1	0.5646(7)	-0.0230(4)	0.1638(3)	10.14(36)
O2	0.2979(6)	0.0732(3)	0.0245(2)	6.90(26)
O3	0.5982(6)	0.0949(3)	0.0921(3)	7.49(29)
O4	0.1930(5)	0.2018(2)	0.0321(2)	5.36(22)
C1	0.4246(6)	0.0999(3)	0.1962(3)	3.42(25)
C2	0.2944(5)	0.1475(3)	0.1552(3)	3.12(21)
C3	0.5305(8)	0.0498(5)	0.1512(4)	5.51(35)
C4	0.2655(7)	0.1355(3)	0.0646(3)	4.19(27)
C5	0.6901(10)	0.0499(6)	0.0354(5)	9.39(53)
C6	0.1403(9)	0.1914(4)	-0.0514(4)	7.29(41)
C7	0.6132(7)	0.2096(4)	0.3015(4)	6.35(38)
C8	0.2835(7)	0.3329(1)	0.1938(3)	5.33(30)
C9	0.5374(7)	0.0465(4)	0.3572(4)	5.99(35)
C10	0.0105(6)	0.2413(4)	0.1818(3)	4.92(31)
C11	0.2450(15)	0.2722(5)	0.4335(5)	9.73(58)
C12	0.1031(16)	0.2687(7)	0.3981(5)	9.65(70)
C13	0.0466(9)	0.1888(8)	0.4130(5)	7.78(52)
C14	0.1542(11)	0.1419(5)	0.4535(4)	5.96(38)
C15	0.2772(9)	0.1931(6)	0.4664(4)	6.57(41)
C16	0.1192(11)	-0.0310(4)	0.3094(4)	6.17(40)
C17	0.2187(9)	-0.0693(3)	0.2563(5)	6.69(39)
C18	0.1692(15)	-0.0541(5)	0.1774(5)	9.98(66)
C19	0.0380(18)	-0.0052(9)	0.1790(9)	14.78(112)
C20	0.0110(10)	0.0073(6)	0.2621(9)	10.06(63)

CAS-Registry-Nummern

1: 69277-85-6 / 2: 108010-43-1 / 3: 108010-44-2 / 4: 108010-45-3 / 5: 108010-46-4 / 6: 108010-47-5 / 7: 108010-48-6 / 8: 108010-49-7 / 10: 108010-51-1 / 11: 108010-53-3 / 12: 108010-55-5 / HC_2CO_2Me : 922-67-8 / $C_6(CO_2Me)_3$: 6237-59-8 / 1,2,4- $C_6H_3(CO_2Me)_3$: 2459-10-1 / 1,3,5- $C_6H_3(CO_2Me)_3$: 2672-58-4

¹¹ IV. Mitteil.: H. Werner, G. Luxenburger, W. Hofmann, M. Nadvornik, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

¹² Für neuere Arbeiten auf diesem Gebiet siehe: ^{2a} A. J. Carty, *Adv. Chem. Ser.* **196** (1982) 163; *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 113. —

- ^{2b)} G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 729. — ^{2c)} A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) 125. — ^{2d)} R. G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont, J. H. Nordick, *Organometallics* **2** (1983) 1481. — ^{2e)} L. Chen, D. J. Kountz, D. W. Meek, *Organometallics* **4** (1985) 598. — ^{2f)} J. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 888.
- ³⁾ B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C 47.
- ⁴⁾ R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C 53.
- ⁵⁾ R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 233.
- ⁶⁾ ^{6a)} Y.-F. Yu, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, *Organometallics* **5** (1986) 47. — ^{6b)} Y.-F. Yu, Ch.-N. Chau, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4098.
- ⁷⁾ ^{7a)} K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 237. — ^{7b)} K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1119. — ^{7c)} T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 789.
- ⁸⁾ H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* **91** (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 158.
- ⁹⁾ H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 173.
- ¹⁰⁾ P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- ¹¹⁾ R. Regragui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **3** (1984) 814.
- ¹²⁾ W. J. Young, J. A. Ibers, *Organometallics* **2** (1983) 979.
- ¹³⁾ ^{13a)} A. F. Dyke, S. A. R. Knox, P. J. Naish, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1297. — ^{13b)} S. R. Finnimore, S. A. R. Knox, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1783.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} K. Endrich, R. Korswagen, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 919. — ^{14b)} R. F. Gerlach, D. N. Duffy, M. D. Curtis, *Organometallics* **2** (1983) 1172. — ^{14c)} J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, K. Hendrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 205. — ^{14d)} M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **3** (1984) 185.
- ¹⁵⁾ H. Werner, R. Zolk, W. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 65.
- ¹⁶⁾ A. W. Coleman, D. T. Eadie, S. R. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 922.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} R. S. Dickson, G. S. Evans, G. D. Fallon, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) C 49. — ^{17b)} N. M. Boag, R. J. Goodfellow, M. Green, B. Hessner, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2585.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} K. Yasufuku, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) C 28. — ^{18b)} W. F. Smith, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 896.
- ¹⁹⁾ U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **119** (1986) 116.
- ²⁰⁾ ^{20a)} P. M. Maitlis, *Pure Appl. Chem.* **33** (1973) 489. — ^{20b)} S. Otsuma, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245. — ^{20c)} H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 505. — ^{20d)} K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539. — ^{20e)} R. Diercks, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 428.
- ²¹⁾ ^{21a)} M. Cowie, T. G. Southern, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 246. — ^{21b)} H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, *Chem. Ber.* **120** (1987) 379.
- ²²⁾ F. R. Hartley, *Angew. Chem.* **84** (1972) 657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 596.
- ²³⁾ ^{23a)} D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **3** (1970) 231. — ^{23b)} H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- ²⁴⁾ H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3481.
- ²⁵⁾ C. J. Pouchert, J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra* (1974).

[12/87]