

# Ligandgesteuerte P<sub>2</sub>-Verknüpfung zu einem acyclischen P<sub>4</sub>-Liganden<sup>☆</sup>

Otto J. Scherer\*, Gerald Berg und Gotthelf Wolmershäuser<sup>†‡</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern, Germany

Eingegangen am 20. Dezember 1994

**Key Words:** P<sub>2</sub> and P<sub>4</sub> ligands / Ligand-induced P<sub>2</sub> coupling / Cobalt complexes

## Ligand-Induced P<sub>2</sub> Coupling to an Acyclic P<sub>4</sub> Ligand

The further terminal coordination of M(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo W) to [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), Cp<sup>'''</sup> = 1,2,4-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>, affords the polynuclear cobalt complexes [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>2</sub>(μ<sub>3(4)</sub>-η<sup>4:4:1:1</sup>(P<sub>4</sub>))M(CO)<sub>5</sub>]<sub>n</sub>, n = 1; M = Cr (**2a**), Mo (**2b**), W (**2c**) and n =

2, M = W (**3**). The X-ray crystal structure analyses as well as low-temperature <sup>31</sup>P-NMR studies show that in **1** the two P<sub>2</sub> ligands are rectangularly oriented while in **2b**, **2c**, and **3** they are coupled to an acyclic, trapezoidally arranged P<sub>4</sub> chain.

Für Komplexe mit substituentenfreien P<sub>n</sub>- und As<sub>n</sub>-Liganden kennt man inzwischen zahlreiche Syntheseverfahren und einige bemerkenswerte Reaktionen<sup>[1]</sup>. Die mechanistischen Aspekte sind dagegen kaum erforscht. Wichtige Hinweise liefert die Umsetzung des Zweikernkomplexes [Cp\*Co(μ-CO)]<sub>2</sub> mit gelbem Arsen, As<sub>4</sub>, die zu einer sukzessiven Spaltung von zwei, drei und vier (Bildung von zwei As<sub>2</sub>-Einheiten) As-As-Bindungen im As<sub>4</sub>-Tetraeder führt<sup>[2]</sup>. In der Koordinationssphäre von zwei Cp<sup>'''</sup>Co-Komplexfragmenten (Cp<sup>'''</sup> = 1,2,4-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>) konnte jetzt erstmals durch zusätzliche terminale Koordination der 16e-Fragmente M(CO)<sub>5</sub>, M = Cr, Mo, W, die Verknüpfung von zwei P<sub>2</sub>-Bausteinen zu einer P<sub>4</sub>-Kette realisiert werden.

## Synthese und NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **1**, **2a–c** und **3**

Ausgehend vom Cobalt-Einkernkomplex [Cp<sup>'''</sup>Co(CO)<sub>2</sub>] erhält man bei dessen Thermolyse mit weißem Phosphor [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2:2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) (30% Ausb.) sowie [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>3</sub>P<sub>n</sub>], n = 8 (23% Ausb.) und 12 (2% Ausb.)<sup>[3,4]</sup>. Die Umsetzung von **1** zu **2** und **3** veranschaulicht Schema 1.

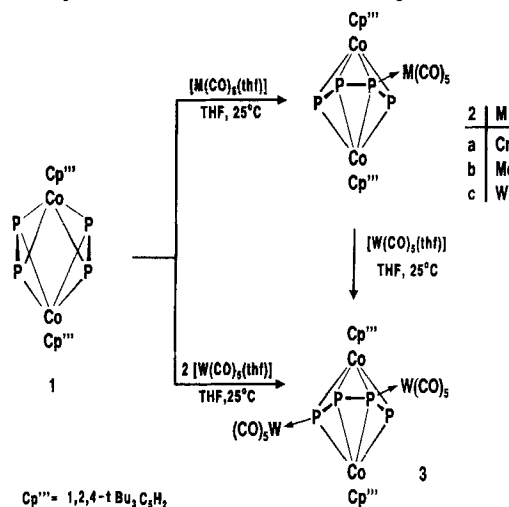
Die mäßig luftempfindlichen, violetten bis grauschwarzen Komplexe sind gut (**1**), mäßig (**2**) bzw. schlecht (**3**) löslich in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Pentan, Hexan). In polaren Solventien (z. B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) lösen sich alle Verbindungen gut bis sehr gut.

## Dynamische NMR-Studien

Im Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **1** sowie in den Hochtemperatur-Spektren der Mehrkernkomplexe **2** und **3** findet man für die beiden 1,2,4-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>-Liganden (Cp<sup>'''</sup>) die bei freier Rotation um die Co–Cp<sup>'''</sup><sub>(zentr.)</sub>-Achse zu erwartenden drei Signale vom Integralverhältnis 2:18:9 (Tab. 1). Bei tiefer Temperatur (210 K) werden aufgrund der meßbar langsamen Cp<sup>'''</sup>–Co-Rotation die Signale in fünf Singulettresonanzen vom Verhält-

nis 1:1:9:9:9 aufgespalten. ΔG<sup>‡</sup><sub>TC</sub> liegt für die Dreikernkomplexe **2a**, **b**, **c** im Bereich von 58.2–61.7 kJ/mol; eine deutlich niedrigere Cp<sup>'''</sup>–Co-Rotationsbarriere von 45.5 kJ/mol findet man beim Vierkernkomplex **3**.

Schema 1. Synthese der Cobalt-Mehrkernkomplexe **2** und **3**



In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, veranschaulicht am Beispiel des Komplexes [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>4:4:1:1</sup>-P<sub>4</sub>){Mo(CO)<sub>5</sub>}] (**2b**) (Abb. 1), findet man bei 210 K in allen Fällen die Aufspaltung des A<sub>4</sub>-Spinsystems (370 K) in ein ABCD-Spinsystem (A tiefste, D höchste chem. Verschiebung).

Die intramolekular ablaufende (Verdünnungsexperimente) Äquilibrierung der vier Phosphor-Atome bei erhöhter Temperatur läßt sich durch Bindungsfluktuation im P<sub>4</sub>-Gerüst und damit einhergehender metallotroper Wanderung des M(CO)<sub>5</sub>-Fragmentes deuten. Nur beim Vierkernkomplex **3** finden sich Hinweise (siehe Tab. 1) auf eine Separierung beider Prozesse. Für die P<sub>2</sub>–P<sub>3</sub>-Bindung (formal Einfachbindung) der Dreikernkomplexe **2a–c** unterscheiden sich die <sup>1</sup>J(PP)-Werte (256–260 Hz) kaum; ein deutlicher Anstieg auf 313 Hz ist beim Vierkernkomplex **3** zu beobachten. Die Kopplungskonstanten zwischen P<sub>2</sub> und P<sub>3</sub>

<sup>[\*]</sup> Röntgenstrukturanalysen.

und den „terminalen“ P1,P4-Atomen (formal Doppelbindungen) sind mit 407–485 Hz erwartungsgemäß größer.

### Diskussion der Molekülstrukturen von 1, 2b, 2c und 3

Abb. 2–4 geben die Molekülstrukturen im Kristall, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel und Tab. 3 Angaben zu den Kristallstrukturanalysen wieder. Schema 2 listet die bindenden und nichtbindenden Abstände der  $(P_2)_2$ - und  $P_4M_n$  ( $M = W, n = 1, 2$ )-Teilgerüste auf.

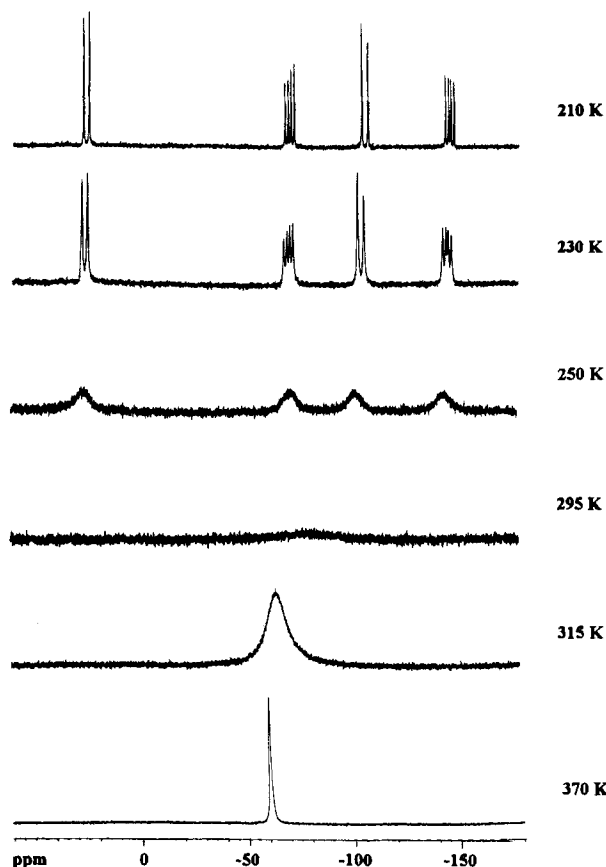
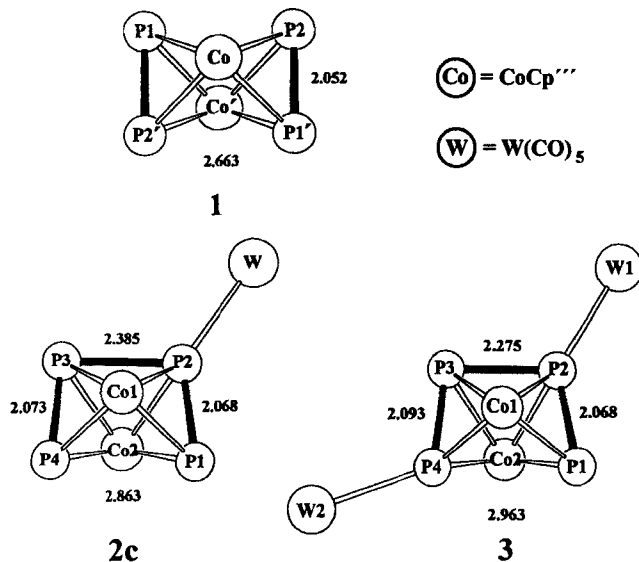
Komplexe mit zwei nahezu rechteckig angeordneten  $P_2$ -Liganden konnten röntgenographisch erstmals bei  $[(C_5Me_4Et)Rh]_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)_2$  (4)<sup>[5]</sup> und  $[(Cp^*Co)_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)_2]$  (5)<sup>[6]</sup> sowie bei  $[(OC)_4Fe(\mu-P_2)]_2(\mu-Fe_2(CO)_6)_2$  (6)<sup>[7]</sup> nachgewiesen werden. Bei 1 (Tab. 2), 4 und 5 unterscheiden sich die bindenden, kurzen P–P-Abstände [2.052(2)–2.053(4) Å] der zu Acetylen isolobalen und iso(valenz)elektronischen  $P_2$ -Liganden so gut wie nicht. P...P liegt mit 2.663(2)–2.845(2) Å im nichtbindenden Bereich (vgl. Schema 2). Bei 6 findet man 2.130(3) und 2.603(4) Å. Mit der Verknüpfung der beiden  $P_2$ -Bausteine zu einem trapezförmigen  $P_4$ -Liganden, der formal als ein *s-cis*-Tetraphosphabutadiendiyl-System angesehen werden kann, ergeben sich folgende strukturelle Änderungen: a) Die kurzen P–P-Abstände werden geringfügig länger

[2.061(4)–2.093(7) Å]. – b) Die neue „kurze“ Trapezseite weist P–P-Bindungslängen von 2.385(5)–2.275(8) Å auf, wobei beim Übergang von den Dreikernkomplexen 2b, c zum Vierkernkomplex 3 die stärkste Verkürzung eintritt (Schema 2). Vergleichbare und sogar längere bindende P–P-Abstände sind bekannt<sup>[8]</sup>. Bemerkenswert ist, daß sich sowohl bei den Komplexen 1, 4, 5 und 6 mit rechteckiger als auch bei 2b, c und 3 mit trapezförmiger  $P_4$ -Anordnung die Mittelwerte aus den vier P–P-Abständen (2.35–2.39 Å) nur geringfügig unterscheiden. – c) Bei den Co–P-Abständen fällt auf, daß Co1,2–P4 deutlich [2.275(3)–2.284(5) Å] und Co1,2–P1 geringfügig kürzer [2.307(6)–2.325(3) Å] als alle übrigen Abstände sind, was zur Folge hat, daß die koordinierten  $Cp^*Co$ -Einheiten auf die offene  $P_4$ -Trapezseite hin verschoben werden. Die Cobalt-Atome nähern sich somit der Position, die sie im Idealfall einer pentagonalen Bipyramide über einem  $P_5$ -Mitteldeck einnehmen würden. Dies spiegelt sich auch in den Co–P–Co-Winkeln wider, die an P1 [86.8(1)–87.9(2)°] etwas, an P4 [88.7(1)–89.2(2)°] merklich größer sind. – d) Die Trapez-Innenwinkel an P2 und P3 werden beim Übergang vom Dreikernkomplex 2c zum Vierkernkomplex 3 um 3–4° aufgeweitet [94.9(2)–98.4(2) und 97.3(3)–101.8(3)°].

Tab. 1. Temperaturabhängige  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR- sowie IR (νCO)-Daten der Komplexe 1, 2a, b, c und 3

	$[(Cp^*Co)_2(P_2)_2]$ 1	$[(Cp^*Co)_2P_4(Cr(CO)_5)]$ 2a	$[(Cp^*Co)_2P_4(Mo(CO)_5)]$ 2b	$[(Cp^*Co)_2P_4(W(CO)_5)]$ 2c	$[(Cp^*Co)_2P_4(W(CO)_5)_2]$ 3
$^1H$ -NMR [a]	210 K	210 K	210 K	210 K	210 K
δ	4.45 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.43 (s, 18 H)	5.04 (s, 2 H) 4.41 (s, 2 H) 1.55 (s, 18 H) 1.52 (s, 18 H) 1.33 (s, 18 H)	4.43 (s, 2 H) 4.11 (s, 2 H) 1.45 (s, 18 H) 1.35 (s, 18 H) 1.21 (s, 18 H)	4.49 (s, 2 H) 4.12 (s, 2 H) 1.44 (s, 18 H) 1.35 (s, 18 H) 1.20 (s, 18 H)	4.51 (s, br, 2 H) 4.17 (s, br, 2 H) 1.53 (s, br, 18 H) 1.45 (s, br, 18 H) 1.21 (s, br, 18 H)
$T_c$ [K] ± 5 K		290	280	290	220
ΔG <sup>‡</sup> <sub>T<sub>c</sub></sub> [kJ/mol]		61.7 ± 1	58.2 ± 1	60.3 ± 1	45.5 ± 1
		370 K	370 K	370 K	320 K
		4.63 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.30 (s, 18 H)	4.54 (s, 4 H) 1.54 (s, 36 H) 1.33 (s, 18 H)	4.57 (s, 4 H) 1.53 (s, 36 H) 1.31 (s, 18 H)	4.44 (s, 4 H) 1.56 (s, 36 H) 1.28 (s, 18 H)
$^{31}P$ -NMR [b]	298 K	210 K	210 K	210 K	210 K
δ	-46.9 (s, 4 P)	P <sub>A</sub> 46.8 (d, 1 P); 427 P <sub>B</sub> -23.9 (dd, 1 P); 259, 473 P <sub>C</sub> -106.6 (d, 1 P); 473 P <sub>D</sub> -150.4 (dd, 1 P); 259, 427	25.7 (d, 1 P); 429 -70.7 (dd, 1 P); 256, 477 -106.7 (d, 1 P); 477 -147.2 (dd, 1 P); 256, 429	28.2 (d, 1 P); 430 -102.5 (dd, 1 P); 260, 483,* -121.4 (d, 1 P); 483 -152.6 (dd, 1 P); 260, 430 * <sup>1</sup> J(PW)=246	-31.3 (d, br, 1 P); 407 -86.8 (d, 1 P); 485 -119.8 (dd, 1 P); 313, 485,* -143.7 (dd, 1 P); 313, 407 * <sup>1</sup> J(PW)=242
$T_c$ [K] ± 5 K		315	295	285	260
		370 K -53.2 (s, br, 4 P)	370 K -60.9 (s, br, 4 P)	370 K -73.1 (s, br, 4 P)	300 K [d] ca. -56 (br) ca. -127 (br)
IR [c]					
ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ]		2058 (m), 1955 (vs), 1939 (s), 1930 (vs)	2067 (m), 1961 (vs), 1936 (vs)	2066 (s), 1952 (vs), 1934 (s), 1926 (vs)	2069 (s), 2060 (s), 1949 (s, br), 1926 (s, br)

[a] 1 (200.13 MHz,  $C_6D_6$ ), 2a (400.14 MHz,  $C_7D_8$ ), 2b, c, 3 (440.14 MHz,  $CDCl_3$ ), TMS int. – [b] 1 (80.81 MHz,  $C_6D_6$ ), 2a ( $C_7D_8$ ), 2b ( $CD_2Cl_2/CDCl_3 = 2:1$ , t. T.,  $C_7D_8$ , h. T.), 2c ( $CDCl_3$ , t. T.,  $C_7D_8$ , h. T.), 3 ( $CDCl_3$ , t. T. sowie bis 340 K); t. T. = Tieftemp.-Spektrum, h. T. = Hochtemp.-Spektrum; 2 und 3 161.98 MHz, 85proz.  $H_3PO_4$  extern. <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> besitzen negatives Vorzeichen. – [c] 2 in *n*-Hexan, 3 in  $CH_2Cl_2$ . – [d] Die breiten Signale können wegen der schlechten Löslichkeit von 3 in  $C_7D_8$  nur noch zur Koaleszenz ( $T_c = 320$  K), aber nicht mehr zu einem A<sub>4</sub>-Spinsystem (h. T.-Grenzfall) gebracht werden.

Abb. 1. Temperaturabhängiges <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Komplexes [(Cp<sup>'''</sup>Co)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-η<sup>4:4:1</sup>-P<sub>4</sub>){Mo(CO)<sub>5</sub>}] (**2b**)Schema 2. Bindende und nichtbindende Gerüstabstände bei den Komplexen **1**, **2c** und **3**

Bei **1**, **2b**, **c** und **3** liegen die vier P-Atome in einer Ebene. Die Cp<sup>'''</sup>-Ringebenen weichen bei **1** um 1.7°, bei **2b** um 7.0 bzw. 7.1°, bei **2c** um 7.3 bzw. 5.8° und bei **3** um 5.5 bzw. 3.9° von der Parallelität zur P<sub>4</sub>-Ebene ab. Für Co1...Co2 findet man Abstände im Bereich von 3.164–3.203 Å (Tab. 2).

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **1**, **2b**, **c** und **3**

	[Cp <sup>'''</sup> <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) Molekül A [Å]	[Cp <sup>'''</sup> <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> - Mo(CO) <sub>5</sub> ] ( <b>2b</b> )	[Cp <sup>'''</sup> <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> - W(CO) <sub>5</sub> ] ( <b>2c</b> )	[Cp <sup>'''</sup> <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> - W(CO) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>3</b> )
Co1...Co2	3.164 Co,Co'	3.199	3.185	3.203
Co1-Cp <sup>'''</sup> (Zentr.)	1.705 Co'	1.71	1.71	1.74
Co2-Cp <sup>'''</sup> (Zentr.)		1.72	1.71	1.71
Co1-P1	2.301(1)Co,P1	2.325(3)	2.317(4)	2.308(6)
Co1-P2	2.310(1)Co,P1'	2.340(3)	2.328(3)	2.357(6)
Co1-P3	2.310(2)Co,P2	2.347(3)	2.353(4)	2.392(5)
Co1-P4	2.312(2)CoP2'	2.275(3)	2.276(3)	2.284(5)
Co2-P1		2.320(3)	2.317(4)	2.307(6)
Co2-P2		2.339(3)	2.315(3)	2.358(5)
Co2-P3		2.341(3)	2.346(4)	2.411(6)
Co2-P4		2.284(3)	2.282(3)	2.277(6)
P1-P2		2.061(4)	2.068(5)	2.068(7)
P2-P3	2.052(2)P1P2'	2.379(4)	2.385(5)	2.275(8)
P3-P4		2.071(4)	2.073(5)	2.093(7)
P1...P4	2.663(2)P1'P2'	2.880	2.863	2.963
M-P2		2.548(3)(Mo)	2.548(3)(W)	2.557(5)(W)
M-P4				2.628(6)(W)
P1-P2-P3	90.3(1)P2'P1P2	98.2(1)	98.4(2)	101.8(3)
P2-P3-P4	89.7(1)P1'P2P1	95.7(1)	94.9(2)	97.3(3)
Co1-P1-Co2	86.7(1)CoP1Co'	86.9(1)	86.8(1)	87.9(2)
Co1-P2-Co2	86.4(1)CoP2'Co'	86.1(1)	86.6(1)	85.6(2)
Co1-P3-Co2		85.9(1)	85.4(1)	83.7(2)
Co1-P4-Co2		88.9(1)	88.7(1)	89.2(2)

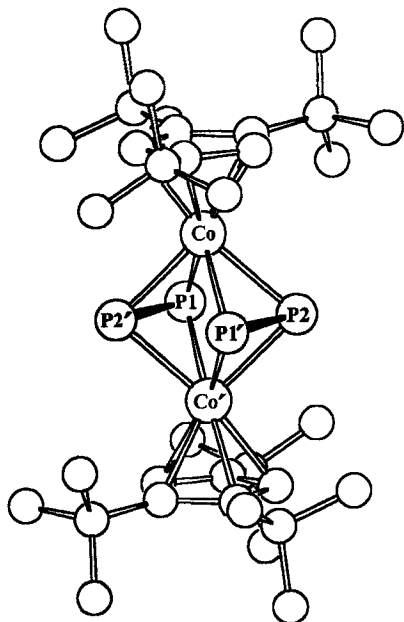
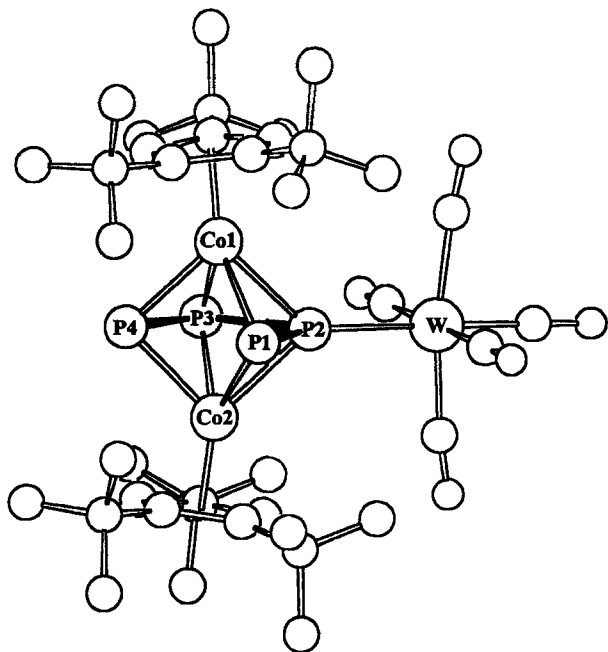
[a] Zwei rotationsfehlgeordnete Moleküle (Besetzungsgrad A:B = 86.1:13.9) in der Einheitszelle, die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln nur geringfügig unterscheiden.

Tab. 3. Daten zu den Kristallstrukturanalysen der Komplexe **1**, **2b**, **2c** und **3**

	<b>1</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>3</b>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>2</sub> MoO <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P <sub>4</sub> W ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>58</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>4</sub> W <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>
Molmasse	708.6	944.6	1117.4	1356.4
Kristalldimension [mm]	0.55x0.3x0.3	0.8x0.15x0.08	0.07x0.15x0.25	0.38x0.2x0.1
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n
Elementarzelle				
a [Å]	8.476(2)	11.133(6)	12.381(2)	12.685(3)
b [Å]	13.6340(10)	12.524(8)	13.828(3)	22.945(5)
c [Å]	16.204(3)	17.725(9)	14.634(3)	18.803(4)
α [°]	90	69.80(5)	103.98(3)	90
β [°]	100.596(9)	79.39(4)	96.28(3)	105.70(3)
γ [°]	90	70.92(5)	90.56(3)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1840.6(6)	2185(2)	2414.9(8)	5269(2)
Z	2	2	2	4
d <sub>ber.</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.278	1.436	1.534	1.755
F(000)	752	976	1120	2724
2θ-Bereich [°]	5-55	4-55	4-55	4-46
gemessene Reflexe	4829	10466	12563	8282
unabhängige Reflexe	4186	9867	11009	6794
verfeinerte Parameter	212	487	513	581
R1	0.080	0.1622	0.1849	0.1564
w R2 [b]	0.115	0.2509	0.2169	0.1599
Restelektronen	-0.672/	0.679/	1.250/	1.399/
dichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.348	-0.761	-1.083	-0.979
Transmission				
min.	0.96	0.93	0.48	0.47
max.	1.00	1.00	1.00	0.90

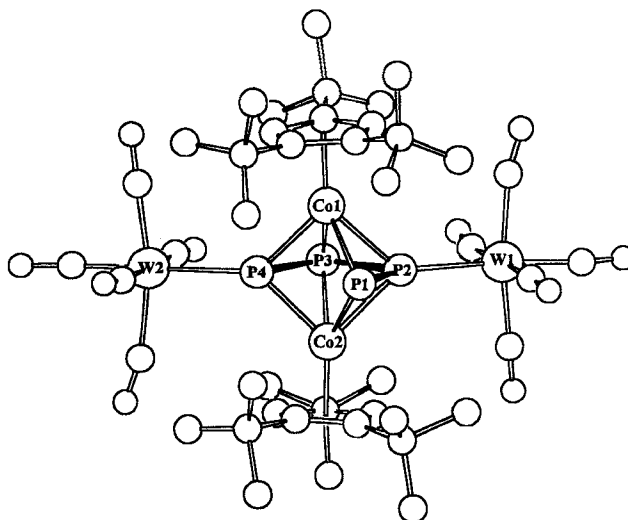
[a] Eingebautes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde nicht in die Verfeinerung einbezogen.  
 [b] Berücksichtigt alle Daten.

Die Wade-Mingos-Elektronenzählregeln<sup>[9]</sup> weisen das Co<sub>2</sub>P<sub>4</sub>-Gerüst von **2** und **3** als *nido*-pentagonale Bipyramide

Abb. 2. Molekülstruktur von  $[(Cp^*Co)_2(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$  (**1**) im KristallAbb. 3. Molekülstruktur von  $[(Cp^*Co)_2(\mu_3-\eta^{4:4:1}-P_4)\{W(CO)_5\}]$  (**2c**) im Kristall

mit  $(n+2)$  GEP (Gerüstelektronenpaare) aus. Diesen Strukturtyp mit fehlender Basisecke findet man auch bei  $(tBu)_2N_2B_4R_2^{[10a]}$  und  $\{[(C_5Me_4Et)Fe]_2(\mu-\eta^{2:2}-AsS)_2\}^{[10b]}$  mit jeweils  $(n+2)$  GEP; er wird u. a. auch bei  $[(Cp^*Cr)_2B_4H_8]^{[10c]}$  mit extremem Elektronenmangel,  $(n-1)$  GEP, diskutiert.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. G. B. wurde durch ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ und durch ein Landesgraduierten-Stipendium unterstützt.

Abb. 4. Molekülstruktur von  $[(Cp^*Co)_2(\mu_4-\eta^{4:4:1:1}-P_4)\{W(CO)_5\}_2]$  (**3**) im Kristall

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. –  $^1H$ ,  $^{31}P$ -NMR: Bruker AC 200 und AMX 400. – Ausgangsmaterialien:  $[Cp^*Co(CO)_2]$ ,  $Cp^* = 1,2,4$ - $tBu_3C_5H_2$  und **1**<sup>[3,4]</sup>,  $[M(CO)_5(thf)]$ ,  $M = Cr, Mo, W$ <sup>[11]</sup>.

**Allgemeine Versuchsvorschrift für die Dreikernkomplexe 2a–c:** Man gibt die ca. drei- bis vierfache Menge an frisch hergestelltem  $[M(CO)_5(thf)]$ , gelöst in THF, zu in Substanz vorgelegtem **1** und rührt bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit ca. 10 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit bas.  $Al_2O_3$ -II versetzt und bis zur Rieselfähigkeit i. Vak. getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an basischem Aluminiumoxid-II (Säule:  $20 \times 1$  cm) liefert mit Petrolether **2** in guten Ausbeuten als anthrazitfarbene Fraktion. Bei **2c** erhält man mit Petrolether/Ether ( $\approx 30:1$ ) noch zusätzlich geringe Mengen des Vierkernkomplexes **3** als blaugraue Fraktion.

Tab. 4. Experimentelle Daten und Elementaranalysen der Komplexe **2a–c** und **3**

	<b>2a</b> ( $M = Cr$ )	<b>2b</b> ( $M = Mo$ )	<b>2c</b> ( $M = W$ )	<b>3</b>
$M(CO)_6$ , mg(mmol)	296.5(1.35)	241.6(0.92)	847.6(2.41)	
<b>1</b> , mg(mmol)	316(0.45)	201.5(0.28)	409.2(0.52)	
THF, ml	50	100	90	
Reaktionsdauer, h	7	52	50	
Ausb., mg(%)	348.2(87)	186(71)	352.9(59)	16.3(2) [a]
Summenformel	$C_{39}H_{58}Co_2CrO_5P_4$	$C_{39}H_{58}Co_2MoO_5P_4$	$C_{39}H_{58}Co_2WO_5$	$C_{44}H_{58}Co_2O_{10}$
(Molmasse)	(900.6)	(944.6)	$P_4W \cdot CH_2Cl_2$ (1117.4)	$P_4W_2 \cdot CH_2Cl_2$ (1441.3)
C ber. (gef.) %	52.01(51.22)	49.59(49.18)	43.00(42.78)	37.50(37.31)
H ber. (gef.) %	6.49( 6.71)	6.19( 6.42)	5.41( 5.46)	4.20( 4.33)

[a] Gezielte Synthese aus **2c**, siehe exp. Teil.

**Gezielte Synthese von 3:** Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie voranstehend. 169.1 mg (0.48 mmol)  $W(CO)_6$ , 188.6 mg (0.13 mmol) **2c**, 50 ml THF, Reaktionsdauer 28 h. Ausb. 35.5 mg (19.5%).

Kristallstrukturanalysen von **1**, **2b**, **c** und **3**<sup>[12]</sup>, Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD-4 bei **1**, Siemens-P4 bei **2b**, **c** und **3**; Mo-K<sub>α</sub>; λ = 0.71073; T [K] 293, Strukturlösung: SHELXS-86, Strukturverfeinerung: SHELXL-93.

★ Herrn Prof. Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Neueste Übersichten: <sup>[1a]</sup> O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122. – <sup>[1b]</sup> M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55. – <sup>[1c]</sup> A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 169–190, sowie M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112.
- [2] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2367–2372.
- [3] Teil der Dissertation G. Berg, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [4] O. J. Scherer, G. Berg, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [5] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 405–406.
- [6] M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991–3996.
- [7] M. Scheer, M. Dargatz, K. Schenzel, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 123–132.
- [8] Z. B.: P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 7–18; M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038–1039; O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852–854; J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1821–1831; A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.
- [9] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 29–87.
- [10] <sup>[10a]</sup> R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915. – <sup>[10b]</sup> H. Brunner, L. Poll, J. Wachter, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 117–122. – <sup>[10c]</sup> K. J. Deck, Y. Nishihara, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8408–8409.
- [11] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 398–406.
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401597 (**1**), -401598 (**2b**), -401599 (**2c**), -491547 (**3**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[442/94]