

Chemie polyfunktioneller Moleküle. 119 [1]

Tetracarbonyl-dicobalt-tetraedran-Komplexe mit den Liganden Bis(diphenylphosphanyl)amin, 2-Butin-1,4-diol und tert-Butylphosphaacetylen — Kristallstrukturanalyse des Phosphaalkin-Derivats

Diana Pohl, Jochen Ellermann* , Matthias Moll, Falk A. Knoch und Walter Bauer

Erlangen, Institute für Anorganische und Organische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1995.

Professor Gerhard Thiele zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. $\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ · $1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) reagiert in THF mit 2-Butin-1,4-diol, $\text{HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$ (5), zu dem dunkelroten Tetraedran-Komplex

$\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH-C}^2,\text{C}^3)$ · $(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ · THF (6 · THF). Mit tert.-Butylphosphaacetylen, $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ (7), bildet 4 den ebenfalls im Zentrum tetraedrisch strukturierten Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}$

$t\text{Bu-C}\equiv\text{P})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ (8). Die Verbindungen werden an Hand ihrer Massen-, IR-, $^31\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden von 8 aus Dioxan erhalten. Die dunkelroten Kristalle von $8 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1404,1(5)$, $b = 1330,0(7)$, $c = 2578,8(10)$ pm; $\beta = 90,82(3)^\circ$ aus.

Chemistry of Polyfunctional Molecules. 119 [1]

Tetracarbonyl-dicobalt-tetraedrane Complexes with the Ligands Bis(diphenylphosphanyl)amine, 2-Butin-1,4-diol, and tert-Butylphosphaacetylene — Crystal Structure of the Phosphaalkyne Derivative

Abstract. $\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ · $1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) reacts with 2-butine-1,4-diol, $\text{HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$ (5), to the dark-red tetraedrane complex $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH-C}^2,\text{C}^3)$ · $(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ · THF (6 · THF). With *t*-butylphosphaacetylene, $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ (7), 4 · THF forms $\text{Co}_2(\text{CO})_4 \cdot (\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}t\text{Bu-C}\equiv\text{P})(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH-PPh}_2\text{-}P,P')$ (8), which also belongs to the tetraedrane type. The compounds were characterized by their mass, IR, $^31\text{P}\{\text{H}\}$ NMR, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR,

and ^1H NMR spectra. Crystals suitable for X-ray structure analyses have been obtained for 8 from dioxane. The dark red blocks crystallize in the monoclinic $\text{P}2_1/c$ space group with the lattice constants $a = 1404,1(5)$, $b = 1330,0(7)$, $c = 2578,8(10)$ pm; $\beta = 90,82(3)^\circ$.

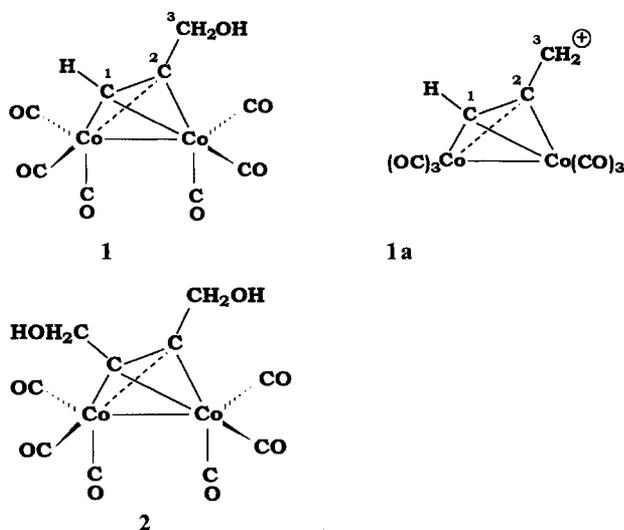
Keywords: Cobalt, tetraedrane complexes, alkyne, phosphalkyne, bis(diphenylphosphanyl)amine, X-ray structure

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat eine neue Verbindungsklasse von Naturprodukten, die sogenannten „Ene-diyne-Anti-Tumor-Antibiotika“ [2–7] große Bedeutung erlangt. Die konjugierten ungesättigten Systeme dieser Verbindungen dienen als Vorstufen für hochreaktive aromatische Diradikale [8]. Solche Diradikale sind in der Lage DNA-Stränge zu spalten und dadurch die Zellzerstörung herbeizuführen.

Die synthetische Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -alkin-Komplexen, wie zum Beispiel der Hexacarbonyldicobalt-stabilisierte Propargyl-Komplex 1, ist in letzter Zeit vermehrt in den Vordergrund getreten und stellt für die Krebsforschung eine neue Möglichkeit zur Darstellung von „Ene-diyne-Antibiotika“ dar [8]. Dabei dient die $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit als Schutzgruppe während z. B. am propargylischen Kohlenstoffatom-3 eine Reihe von Reaktionen [8, 9] durchgeführt werden können. Man erhält somit eine

vielseitige Propargylierungsmethode wenn sich ihr eine milde oxidative Demetallierung mit I_2 , $Fe(NO_3)_3$ oder $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ anschließt [8]. Immer mehr Bedeutung erlangen außerdem Umsetzungen von intermediär erzeugtem **1a** mit Nucleophilen wie z. B. Hydriden, Alkoholen, primären und sekundären Aminen, Phosphanen und Thioethern [9]. Kaum untersucht ist dagegen das Reaktionsverhalten [10] des mit **1** vergleichbaren 2-Butin-1,4-diol-Komplexes **2**.



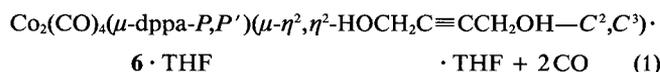
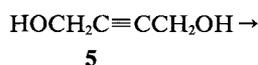
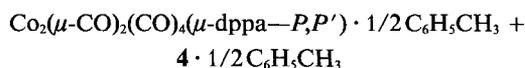
Kürzlich konnten wir zeigen, daß bei der Umsetzung von **2** mit einem Überschuß an Bis(diphenylphosphanyl)amin $(Ph_2P)_2NH$, dppa, (**3**) [11, 12], die $Co_2(CO)_6$ -Schutzgruppe an der $(Co-Co)$ -Bindung gespalten wird und hierbei unter teilweiser Deprotonierung und Oxidation des Liganden **3** der Cobalt(1+) Komplex $[Co^{1+}(CO)_2(Ph_2P-N \cdots N \cdots P(O)Ph_2-P^-)(Ph_2P-NH-PPh_2-P, P')]$ entsteht [13]. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die Schutzfunktion der $Co_2(CO)_6$ -Gruppe gefährdet ist, sobald in der Reaktionsmischung gleichzeitig tertiäre Organophosphane vorhanden sind und Temperaturen oberhalb $+50^\circ C$ [13] gewählt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierte nun die Frage, ob Alkine nur CO in $Co_2(CO)_8$ substituieren und dabei die Schutzgruppe $Co_2(CO)_6$ bilden, oder ob sie auch in $Co_2(CO)_6dppa$ (**4**) [14] CO ersetzen und dabei die neue, möglicherweise stabilere, Schutzgruppe $Co_2(CO)_4dppa$ entsteht.

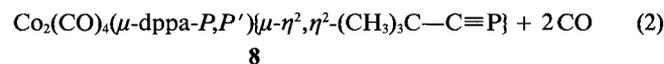
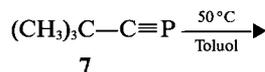
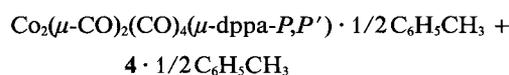
2 Ergebnisse und Diskussion

Setzt man zu diesem Zweck den Komplex $4 \cdot 1/2 C_6H_5CH_3$, der, wie in [14] beschrieben, aus Toluol als Hemisolvat erhältlich ist, mit überschüssigem 2-Butin-1,4-diol (**5**) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur entsprechend Gl.(1) um, so entsteht nach 7 Stunden der Tetracarbonyldicobalta-tetrahydran-Komplex **6** · THF.

Diese Reaktion zeigt gegenüber dem früher [13] beschriebenen Verfahren eindeutig, daß die Cobalt-Cobalt-Bindung intakt bleibt, sobald man zunächst bei Raumtemperatur den P-Donator dppa in $Co_2(CO)_8$ einführt



[14] und dann anschließend ebenfalls bei Raumtemperatur, in $4 \cdot 1/2 C_6H_5CH_3$ CO durch **5** substituiert. Daß die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden wichtig ist, und weniger die angewandte Temperatur ergibt auch die analoge Reaktion mit dem tert.-Butyl-phosphaacetylen **7** [15, 16]. Setzt man $4 \cdot 1/2 C_6H_5CH_3$ mit **7** entsprechend Gl. (2) in Toluol bei $50^\circ C$ um, so bildet sich innerhalb von 5 Stunden der dunkelrote, mikrokristalline Tetracarbonyldicobalta-phospha-tetrahydran-Komplex **8**, der aus Toluol ohne Kristallsolvans ausfällt.

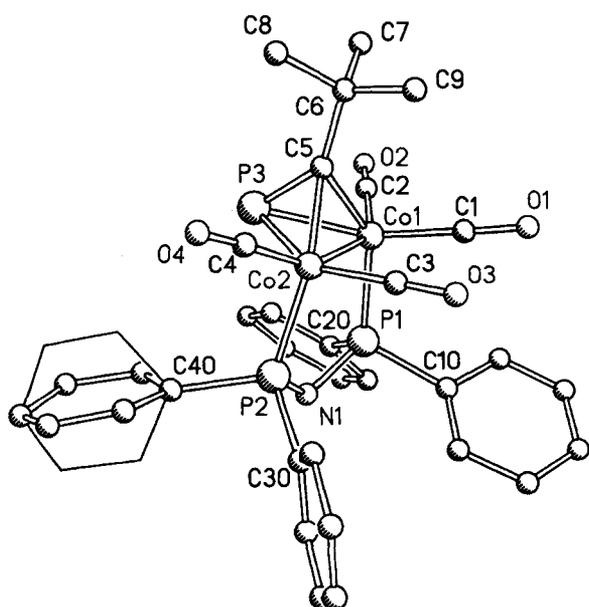


Die Verbindung **6** · THF kristallisiert aus THF/n-Hexan zwar in schönen dunkelroten, nadeligen Kristallbüscheln aus, jedoch sind diese für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Röntgenographisch verwertbare Kristalle erhält man dagegen von **8** aus Dioxan/n-Hexan in Form des Solvats $8 \cdot 2 C_4H_8O_2$.

Die **Kristallstrukturanalyse** von $8 \cdot 2$ Dioxan (Abb. 1, Tabelle 1 und 2) zeigt, daß der Phospha-alkin-Ligand **7** side-on an die Cobaltatome gebunden ist. Dadurch entsteht der $Co1-Co2-P3-C5$ -Tetrahydran-Heterocyclus (Abb. 1). Der $(P3-C5)$ -Abstand entspricht mit 169 pm nahezu dem einer $(P=C)$ -Doppelbindung (167 pm [17]). Demgemäß stellt der Tetrahydran-Heterocyclus eigentlich ein Tetrahydran-Ringsystem dar. Die $(Co1-Co2)$ -Bindungslänge folgt mit 249,4 pm den Erwartungen für eine $(Co-Co)$ -Einfachbindung [18], und ist typisch für $(Co-Co)$ -mehrfach überbrückte Komplexe [14, 18]. Bemerkenswert erscheint, daß die $(Co2-P3)$ - und $(Co1-P3)$ -Abstände mit etwa 228 pm etwas größer sind als die $(Co1-P1)$ - und $(Co2-P2)$ -Bindungslängen (etwa 220 pm), aber innerhalb der Schwankungsbreite (217–234 pm [19]) für koordinative $(Co-P)$ -Einfachbindungen liegen. Die $(Co1-C5)$ - und $(Co2-C5)$ -Abstände betragen etwa 199 pm und sind damit genauso lang wie $(Co-C)$ -Brückenbindungslängen in CO-verbrückten Dicobaltcarbonyl-Komplexen [14, 18] oder in Alkin-überbrückten Dicobalthexacarbonyl-Derivaten [20]. Aus der Tatsache, daß im Tetrahydran-Teil des Komplexes $8 \cdot 2$ Dioxan alle Bindungen, mit Ausnahme der $(P3-C5)$ -Bindung, nahezu Einfachbindungscharakter haben, folgt, wie theoretisch für Komplexe vom Typ $Co_2(CO)_6(\mu-\eta^2, \eta^2-R-C \equiv C-R)$ abgeleitet [20], daß

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa-}P_3P')\{\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{C-C}\equiv\text{P}\} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (**8** · 2 Dioxan)

Summenformel	$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{NO}_4\text{P}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
M_r [g/mol]	891,56
Farbe, Zustand	Rote Blöcke
Kristalldimension [mm ³]	0,8 × 0,6 × 0,6
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	1404,1(5)
b [pm]	1330,0(7)
c [pm]	2578,8(10)
β [°]	90,82(3)
Zellvolumen V [nm ³]	4,815(3)
Zahl d. Formeleinheiten/Zelle	4
d_{ber} [g/cm ³]	1,23
μ [mm ⁻¹] Absorptionskoeff.	0,816
Meßtemperatur [K]	200
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoK α
Scan-Technik	ω -scan
Winkelbereich [°]	$3,0 < 2\theta < 54,0$
Scan-Geschw. [°/min]	3,0 – 30,0
Gemessene Reflexe	13179
Unabhängige Reflexe	10552
Beobachtete Reflexe	5838
σ -Kriterium	$F > 4,0\sigma(F)$
Verfeinerte Parameter	478
R1/wR2	0,0871/0,2731
Verwendetes Rechenprogramm	SHELXL 93

**Abb. 1** Molekülstruktur von **8** · 2 Dioxan im Kristall. Das Wasserstoffatom am N1 und die H-Atome an den Phenylringen fehlen. Der Phenylring mit dem C40-Atom und eines der beiden weggelassenen Dioxanmoleküle sind fehlgeordnet

auch in **8** · 2 Dioxan eine erhebliche „Elektronen-Rückgabe“ aus der Dicobalt-Einheit in die Phosphoralkin-Gruppe stattfindet. Der tert.-Butylrest mit seinem zentralen C6-Atom, der im freien Liganden **7** mit der

($\text{P}\equiv\text{C}$)-Einheit einen 180° -Winkel bildet [15], weist im **8** · 2 Dioxan gegenüber der (P3—C5)-Bindung nur noch einen 139° -Winkel auf, und ist damit gegenüber der ursprünglichen Linearität um 41° [21] verändert.

Die (P—N)-Bindungslängen weisen mit etwa 169 pm nur einen geringfügigen Doppelbindungsanteil auf und sind charakteristisch für den koordinierten dppa-Liganden [14, 18]. Das gleiche gilt für den (P1—N1—P2)-Winkel, der 122° groß ist.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **8** · 2 Dioxan; Standardabweichungen in Klammern

Co(1)—C(2)	181,0(7)	C(1)—O(1)	116,2(9)
Co(1)—C(1)	180,5(8)	C(2)—O(2)	112,3(8)
Co(1)—C(5)	198,0(6)	C(3)—O(3)	113,6(9)
Co(1)—P(1)	220,0(2)	C(4)—O(4)	115,6(9)
Co(1)—P(3)	228,9(2)	P(1)—N(1)	169,4(5)
Co(1)—Co(2)	249,4(1)	P(2)—N(1)	169,3(5)
Co(2)—C(4)	176,1(7)	P(3)—C(5)	169,4(7)
Co(2)—C(3)	181,4(9)	C(5)—C(6)	152,7(9)
Co(2)—C(5)	200,5(6)	C(6)—C(8)	151,7(11)
Co(2)—P(2)	220,6(2)	C(6)—C(7)	154,9(11)
Co(2)—P(3)	227,5(2)	C(6)—C(9)	155,7(12)
C(2)—Co(1)—C(1)	103,9(3)	C(5)—Co(1)—Co(2)	51,7(2)
C(2)—Co(1)—C(5)	103,9(3)	P(1)—Co(1)—Co(2)	93,74(6)
C(1)—Co(1)—C(5)	102,5(3)	P(3)—Co(1)—Co(2)	56,62(5)
C(2)—Co(1)—P(1)	99,2(2)	C(4)—Co(2)—C(3)	101,0(4)
C(1)—Co(1)—P(1)	102,0(2)	C(4)—Co(2)—C(5)	103,3(3)
C(5)—Co(1)—P(1)	140,9(2)	C(3)—Co(2)—C(5)	105,2(3)
C(2)—Co(1)—P(3)	92,3(3)	C(4)—Co(2)—P(2)	100,2(3)
C(1)—Co(1)—P(3)	147,9(2)	C(3)—Co(2)—P(2)	103,1(2)
C(5)—Co(1)—P(3)	46,1(2)	C(5)—Co(2)—P(2)	138,6(2)
P(1)—Co(1)—P(3)	102,47(7)	C(4)—Co(2)—P(3)	101,0(3)
C(2)—Co(1)—Co(2)	148,4(2)	C(3)—Co(2)—P(3)	147,4(2)
C(1)—Co(1)—Co(2)	101,4(2)	C(5)—Co(2)—P(3)	46,1(2)
P(2)—Co(2)—P(3)	96,28(7)	C(6)—C(5)—P(3)	138,5(5)
C(4)—Co(2)—Co(1)	153,1(3)	C(6)—C(5)—Co(1)	132,2(4)
C(3)—Co(2)—Co(1)	94,0(2)	P(3)—C(5)—Co(1)	76,6(3)
C(5)—Co(2)—Co(1)	50,8(2)	C(6)—C(5)—Co(2)	132,2(5)
P(2)—Co(2)—Co(1)	97,94(6)	P(3)—C(5)—Co(2)	75,4(2)
P(3)—Co(2)—Co(1)	57,13(5)	Co(1)—C(5)—Co(2)	77,5(2)
N(1)—P(1)—Co(1)	113,1(2)	C(5)—C(6)—C(8)	109,3(6)
N(1)—P(2)—Co(2)	110,3(2)	C(5)—C(6)—C(7)	108,2(6)
C(5)—P(3)—Co(2)	58,5(2)	C(8)—C(6)—C(7)	110,3(7)
C(5)—P(3)—Co(1)	57,3(2)	C(5)—C(6)—C(9)	112,0(6)
Co(2)—P(3)—Co(1)	66,25(6)	C(8)—C(6)—C(9)	109,1(7)
P(2)—N(1)—P(1)	122,3(3)	C(7)—C(6)—C(9)	107,9(7)
Co(1)—C(1)—O(1)	177,8(7)	Co(1)—C(2)—O(2)	179,2(7)
Co(2)—C(3)—O(3)	177,7(7)	Co(2)—C(4)—O(4)	179,5(9)

Überraschend an **8** · 2 Dioxan ist, daß der C40-Phenylring und eines der beiden Dioxan Moleküle fehlgeordnet sind. Stabile und röntgenographisch gut charakterisierbare Komplexe erhält man wahrscheinlich erst dann, wenn man das P3-Atom noch zusätzlich, z. B. an einen Metallpentacarbonyl-Rest, koordiniert [21]. Offensichtlich wird dann die Lücke, die der abgewinkelte tert.-Butylrest auf der „P3-Seite“ des Moleküls hinterläßt, besser ausge-

füllt. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_6(t\text{BuCP})$ bisher nur als rotes, lichtempfindliches, lediglich durch IR- und Massenspektrum charakterisiertes, Öl erhalten wurde [22].

Das **Massenspektrum** von $6 \cdot \text{THF}$ zeigt nach Verlust des Kristalltetrahydrofurans den Molekülpeak des monomeren Komplexes. Bei **8** beobachtet man als massenhöchste Einheit sowohl im FD- als auch im EI-Massenspektrum das um 3 Masseneinheiten erhöhte monomere Molekulation (s. Exp. Teil). Es ist anzunehmen, daß die hochreaktive Verbindung **8** unter den massenspektrometrischen Bedingungen sekundär H_2 anlagert und hierbei das Sekundär-Molekulation

$\text{M}^* = \text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Ph}_2\text{P-NH}_2\text{-PPh}_2^+)((\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{PH}_3)$ bildet, das dann im EI-Massenspektrum eine zu erwartende Fragmentierung zeigt. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang, daß kein Bruchstückion mit der monomeren ($m/e = 100$) oder dimeren ($m/e = 200$) Masse der ($t\text{Bu-CP}$)-Einheit beobachtet wird [23–25].

Die **IR-Spektren** von $6 \cdot \text{THF}$, **8** und $8 \cdot 2$ Dioxan sind in Tabelle 3 vergleichend gegenübergestellt. Nach dem Aussondern der zahlreichen lagekonstanten Schwingungsbanden der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen [26–28] lassen sich die übrigen Absorptionen, insbesondere durch Vergleich mit den IR-Banden von **2** [13] gut und weitestgehend zweifelsfrei zuordnen.

Aus dem Auftreten von lediglich zwei breiten Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei etwa 3400 und 3130 cm^{-1} folgt, für $6 \cdot \text{THF}$, daß alle OH- und NH-Gruppen in Wasserstoffbrücken-Bindungen gebunden sind. Da in $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die beiden (CH_2OH) -Gruppen und das Solvatwasser im Festzustand ein kompliziertes dreidimensionales Wasserstoffbrückensystem aufbauen [20], ist mit einem ähnlich komplizierten H-Brückensystem auch für das THF-haltige **6** zu rechnen. Bemerkenswert erscheint, daß die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption des freien 2-Butin-1,4-diols **5** von 2212 cm^{-1} auf 1578 cm^{-1} im Komplex $6 \cdot \text{THF}$ erniedrigt wird. Daraus läßt sich nach Siebert [29] für die (CC) -Bindung des Tetrahederteils von $6 \cdot \text{THF}$ ein Bindungsgrad von 1,8 abschätzen. Dieser Wert entspricht auch röntgenographischen Befunden für Komplexe des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-R})$ [20], die Bindungslängen von etwa einer $(\text{C}=\text{C})$ -Doppelbindung ergeben [30]. Dementsprechend werden die Bindungsverhältnisse im Tetrahederteil von $6 \cdot \text{THF}$ am besten durch die beiden Resonanzformen **6a** und **6b** beschrieben (Abb. 2). Dabei kommt der mesomeren Form **6a** das größere Gewicht zu.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei **8**. Aus der Kristallstrukturanalyse von $8 \cdot 2$ Dioxan folgt für die (P3-C5) -Bindung eine Bindungslänge die nur etwas länger als eine $(\text{P}=\text{C})$ -Doppelbindung ist [17], aber deutlich kürzer als die einer $(\text{P}-\text{C})$ -Einfachbindung (183 pm [17, 31]) gefunden wird. Dementsprechend sollte $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ (**7**), das im freien Zustand eine intensive IR-aktive $\nu(\text{P}\equiv\text{C})$ -Bande bei 1533 cm^{-1} aufweist [15], im komplexierten Zustand eine ähnlich starke IR-Bande um 1000 cm^{-1} geben

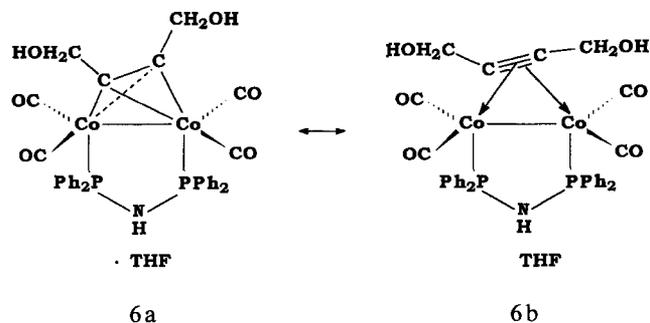


Abb. 2 Resonanzstrukturen von **6**

[32, 33]. Tatsächlich finden sich aber für **8** bzw. $8 \cdot 2$ Dioxan im Bereich von 1000 [$\nu(\text{P}=\text{C})$] bis 700 cm^{-1} [$\nu(\text{P}-\text{C})$] nur IR-Banden, die zweifelsfrei dem Liganden dppa und dem Solvat Dioxan zugeordnet werden können. Im Vergleich mit $6 \cdot \text{THF}$ zeigen **8** und $8 \cdot 2$ Dioxan, lediglich oberhalb 1000 cm^{-1} , und zwar zwischen 1250 und 1290 cm^{-1} neue und intensive IR-Banden. In diesem Bereich sind neben der meist schwachen bis mittleren $\delta(\text{NH})$ -Bande des dppa [14, 26] noch die $\rho(\text{CH}_3)$ -Absorptionen des tert.-Butylrestes zu erwarten. Da sie mit den $(\text{C}-\text{C})$ -Valenzschwingungen mischen geben sie Banden bei relativ hohen Wellenzahlen ($1250\text{--}1130 \text{ cm}^{-1}$) [34]. Im vorliegenden Fall werden sie offensichtlich durch die intensive Absorption bei etwa 1260 cm^{-1} zu noch höheren Wellenzahlen ($1270\text{--}1290 \text{ cm}^{-1}$) abgestoßen. Auf Grund der mittelstarken Intensität lag die Vermutung nahe, daß in der 1260er Bande des festen **8** zwei Absorptionen zusammenfallen. Tatsächlich liefert das $\text{IR-CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsspektrum von **8** zwei Banden bei 1264 und 1258 cm^{-1} . Von diesen wird die Absorption bei niedrigen Wellenzahlen versuchsweise der $\nu(\text{P}=\text{C})$ des Tetrahedrangerüsts zugeordnet. Von den Resonanzformen **8a, b** hat auch hier die Form **a**, wie die Röntgenstrukturanalyse beweist, das größere Gewicht.

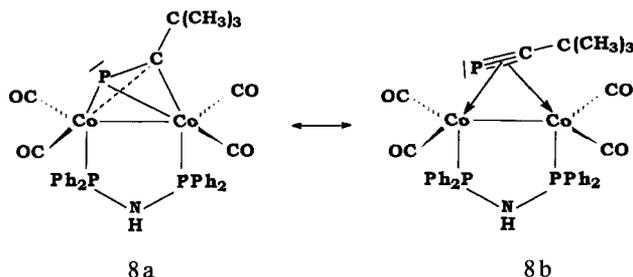


Abb. 3 Resonanzstrukturen von **8**

Aus dem Auftreten von jeweils 4 CO-Valenzschwingungsbanden in den Lösungs-IR-Spektren von **6** und **8** folgt, daß **6** höchstens C_{2v} , aber vermutlich wie **8**, bestenfalls C_s -Molekülsymmetrie besitzt. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden entspricht denen ähnlich zusammengesetzter Phospha- und Arsaalkin-Komplexen vom Typ $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{E})\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ (**9**) ($\text{R} = \text{Me, Ph; E} = \text{P, As}$) [35], jedoch zeigen diese nur 2 IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Banden.

Tabelle 3 Charakteristische IR-Banden [cm^{-1}] von **6** · THF, **8** und **8** · 2 Dioxan

Zuordnung	6 · THF in KBr ^{a)}	8 in KBr	8 in CH_2Cl_2 ^{b)}	8 · 2 Dioxan in KBr
$\nu(\text{OH} \cdot \cdot \text{O})$	3440 s-m, br 3325 s Sch			
$\nu(\text{NH})$		3370 s Sch 3341 m, sf 3332 s-m, Sch	3322 s	
$\nu(\text{NH} \cdot \cdot \text{O})$	3132 s-m, br			3174 s-m, br
$\nu(\text{CH})\text{Ph}$	3076 s 3053 s	3074 s 3053 s-m 3005 s	3052 s-m	3070 s 3059 s
$\nu(\text{CH}_3)$ bzw. $\nu(\text{CH}_2)$	2970 s 2946 s 2929 s 2872 s 2840 s	2958 s-m 2941 s-m 2916 s 2891 s 2856 s	2984 s-m 2964 s-m 2942 s 2896 s 2860 s	2958 m 2940 s-m 2913 s-m 2888 s-m 2853 m
$\nu(\text{CO})$	2059 s-m 2023 sst 1990 sst 1979 st, Sch 1967 st, Sch 1947 st	2018 st 1985 sst	2026 m-st 1997 sst	2017 st 1990 sst
$\nu(\text{C}=\text{C})$		1965 sst 1937 st	1971 m-st 1954 s-m, Sch	1963 sst 1947 m-st
Tetrahedran $\nu(\text{CC})$ k, Ph $\nu(\text{CC})$ l, Ph $\nu(\text{CC})$ m, Ph $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1578 s-m, br 1570 s, sf 1560 s, sf 1482 s-m	1587 s 1570 ss 1482 s-m 1472 s-m 1453 s	1573 ss 1482 s 1472 ss 1454 ss	1586 s, sf 1571 s, sf 1482 s-m 1472 s-m 1452 s-m
$\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CC})$ n, Ph $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ $\gamma(\text{CH}_2)$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CC})$ o, Ph $\delta(\text{CH})$ e, Ph $\rho(\text{CH}_3)$ $\gamma(\text{CH}_2)$ [CH_2Cl_2] ^{c)} $\delta(\text{NH})$ und $\nu(\text{P}=\text{C})$ $\tau(\text{CH}_2)$	1458 s 1433 m 1368 s-m 1311 s-m 1277 s Sch 1245 s Sch 1227 ss Sch	1433 m-st 1382 s 1350 s-m 1329 ss 1304 s 1276 m 1260 m	1435 m 1384 s 1355 s 1328 ss 1305 s 1272 m 1268 s-m ^{c)} 1264 m-st 1258 m-st ^{b)}	unter 1452 1434 m-st 1382 ss 1364 s 1353 s-m 1330 Sch 1301 s-m 1289 s-m, br unter 1289 1253 m-st
$\delta(\text{CH})$ a, Ph $\delta(\text{CH})$ c, Ph $\nu(\text{C}-\text{CH}_2)/$ $\rho(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ Dioxan P-Ph sens. q $\delta(\text{CH})$ d, Ph $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, THF bzw. Dioxan $\delta(\text{CH})$ b, Ph γ ring Ph u. $\nu(-\text{C}-\text{O}-)$ Diol $\gamma(\text{CH})$ j, Ph $\gamma(\text{CH})$ i, Ph	1180 s-m 1159 s 1132 ss 1096 m 1067 s-m 1050 s-m 1027 s-m 1001 m 986 m 970 s-m Sch	1184 s-m 1158 s 1094 m-st 1069 m-st 1025 s 998 s 980 ss 910 s Sch	1185 s	1183 s-m 1158 s 1119 m-st 1098 m-st 1081 m 1066 m 1046 s-m 1028 s 999 s 978 ss 919 s

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	6 · THF in KBr ^{a)}	8 in KBr	8 in CH ₂ Cl ₂ ^{b)}	8 · 2 Dioxan in KBr
$\nu(\text{PN})/\gamma(\text{HNP}_2)$ $\rho(\text{CH}_2)$ Dioxan	911 m-st	901 m-st		907 m-st
				887 m
$\gamma(\text{CH})$ g, Ph	852 s Sch	845 s		872 st
$\nu(\text{PN})$	799 m	792 m-st		849 s
$\gamma(\text{CH})$ f, Ph	742 m-st	744 m-st		800 m
		736 m-st		740 m-st
$\varphi(\text{CC})$ v, Ph	697 st	696 st		699 st
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	674 s-m			
$\delta(\text{CCC})$ s, Ph	615 s	618 ss		612 m
$\delta(\text{CC}_3)$ <i>t</i> Bu		594 m		592 m
$\delta(\text{CoCO})$ und	540 st	537 st		536 st
P—Ph sens. y	522 st	516 m-st		516 m-st
und	494 st	508 m-st		508 Sch
$\nu(\text{CoC})$ bzw.	482 m	482 m-st		492 m
$\nu(\text{CoC}_2)$		447 s		447 s
	422 s	425 s		422 s
	414 s	408 s-m		409 s

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf.

^{a)} 6 · THF gelöst in CH₂Cl₂: 2028 m, 1997 sst, 1970 m-st, 1953 s-m Sch [$\nu(\text{CO})$].

^{b)} 8 gelöst in Toluol: 3301 s [$\nu(\text{NH})$], 2026 st, 1998 sst, 1973 st, 1958 m [$\nu(\text{CO})$], 1253 st [möglicherweise $\nu(\text{P}=\text{C})$ des koordin. *t*BuCP].

^{c)} Nicht völlig kompensiertes Lösungsmittel CH₂Cl₂.

Es ist daher anzunehmen, daß die Komplexe **9** eine höhere Symmetrie besitzen und möglicherweise die PPh₃-Liganden in *trans*-Stellung enthalten. Das Vorliegen von THF in 6 · THF folgt aus der charakteristischen (C—O—C)-Bande bei etwa 1050 cm⁻¹ [36, 37].

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von 6 · THF und **8** weisen jeweils ein charakteristisches, breites Singulett [13, 14, 18] für den koordinierten Liganden dppa (**3**) zwischen ($\delta = 92$ und 95 ppm auf. Für **8** beobachtet man ein zusätzliches, weniger breites Singulett bei $\delta = -92,5$ ppm. Es tritt im Vergleich zu ersterem Signal mit halber Intensität auf und wird dementsprechend dem koordinierten *t*Bu—C≡P (**7**) zugeordnet. Außerdem ist diese Hochfeldlage typisch für **7** in einer Tetraedran-Bindung [38]. Die Signalverbreiterungen werden durch das Reinelement ⁵⁹Co mit dem Kernspin $I = 7/2$ und dem Quadrupolmoment des Stickstoffs (¹⁴N, $I = 1$; 99,6%) verursacht. Die für das koordinierte **7** festgestellte geringere Signalbreite deutet auf eine gegenüber **3** weniger feste Bindung an das Cobalt hin. In Übereinstimmung damit sind auch die (Co1—P3)- und (Co2—P3)-Abstände um etwa 8 pm größer als die (Co1—P1)- und die (Co2—P2)-Abstände (Tabelle 2). Temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Messungen zwischen 100 und -95 °C geben keinerlei Hinweise auf dynamische Vorgänge in **8**, d. h. der breite Singulettcharakter der ³¹P-Resonanzen bleibt in diesem Temperaturbereich weitgehend erhalten. Kopplungen zwischen den einzelnen ³¹P-Kernen von **8** wurden, möglicherweise wegen der Linienbreite, nicht beobachtet. Die Kopplungs-

konstanten müßten gegebenenfalls unterhalb 30 Hz liegen.

Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum des in CDCl₃ gelösten 6 · THF (s. Exp. Teil) zeigt entsprechend der Gleichwertigkeit aller 4 CO-Gruppen (Abb. 2) für diese nur ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 204,85$ ppm. Das Signal der (C≡C)-Gruppe, das für das freie 2-Butin-1,4-diol (**5**) bei $\delta = 84,32$ ppm (weitere Angaben s. Exp. Teil) gefunden wird, beobachtet man für 6 · THF tieffeldverschoben als Singulett bei $\delta = 96,55$ ppm. Auch die ¹³C-Resonanz der (CH₂OH)-Gruppen weist gegenüber **5** eine Tieffeldverschiebung von etwa 12 ppm auf. Die ¹³C-Signale der P-gebundenen Phenylringe sind zwar einfach, aber nicht nach den Regeln 1. Ordnung interpretierbar. Sie werden meist als virtuelle Triplets [39] beobachtet. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, befinden sich in **8** 2 CO-Gruppen in *cis*-Stellung zum Alkin-Phosphor, während die anderen beiden Kohlenmonoxid-Liganden eine *cis*-Position zum Alkin-Kohlenstoff einnehmen. Demgemäß findet man im ¹³C-NMR-Spektrum von **8** zwei breite ¹³CO-Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1 bei $\delta = 208,2$ und 203,5 ppm. Der Alkin-Kohlenstoff des koordinierten **7** liefert zwar ein durch Cobalt ($I = 7/2$) verbreitertes, aber nach den Regeln 1. Ordnung zu erwartendes Dublett von Triplets bei $\delta = 178,75$ ppm. Gegenüber den freien Liganden **7** [15] ist das Signal etwas hochfeldverschoben, entspricht aber, ebenso wie die ¹J(³¹P¹³C)-Kopplungskonstante von etwa 122 Hz, den Erwartungen [35]. Die ²J(³¹P¹³C)-Kopplungskonstante durch das koordinierte

dppa beträgt 17,6 Hz. Im *tert*-Butyl-Teil ist die durch den Alkin-Phosphor verursachte $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung bekanntermaßen [40] kleiner als die $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Kopplung (s. Exp. Teil). Die C-*ipso*-, C-*ortho*-, C-*meta*- und C-*para*-Signale der Phenylringe entsprechen in ihrem Aussehen weitgehend denen, wie sie für den dppa-Teil von $(\text{Co}^+)_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\mu\text{-dppa}^-)(\mu\text{-PPh}_2^-)$ (10) [14] beobachtet und durch Simulation bestätigt wurden. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale von **8** wurden durch DEPT-Messungen abgesichert.

Das ^1H -NMR-Spektrum des in CDCl_3 gelösten $6 \cdot \text{THF}$ führt teilweise zu Überlappungen bei den Signalen der (CH_2OH) -Gruppen und des Solvat-THF's (s. Exp. Teil), aufgrund derer sich die Zuordnung schwierig gestaltet. Geht man zu $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel über, so treten keine Überlappungen mehr auf. Dabei weisen Linienform und Aufspaltungsmuster der Wasserstoffresonanzen des koordinierten 2-Butin-1,4-diol (**5**) (Abb. 4 a – d) einige interessante Aspekte auf. Die beiden Phosphoratome des dppa (**3**) bilden mit H-Atomen des koordinierten **5** ein $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''\text{BB}'\text{XX}'$ -Spinsystem ($\text{A} = \text{A}' = \text{A}'' = \text{A}''' = \text{CH}_2$; $\text{B} = \text{B}' = \text{OH}$; $\text{X} = \text{X}' = \text{P}$). Aufgrund der Integration (in Abb. 4 a – d nicht eingezeichnet) ist das Multiplett bei $\delta = 4,44$ ppm den CH_2 -Wasserstoffatomen (Abb. 4 a) und das Triplet bei $\delta = 5,03$ ppm den OH-Protonen zuzuordnen. $^5J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplungen sind im allgemeinen sehr klein [41] und werden bei normaler Aufnahmetechnik eines ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 4 a) nicht beobachtet. Dementsprechend findet man für das (OH)-Triplet keine zusätzlichen Kopplungen mit den Phosphoratomen des dppa. In Übereinstimmung damit hat eine ^{31}P -Entkoppelung (Abb. 4 d) auch keinen Einfluß auf die Signalform des (OH)-Triplets. Lediglich das CH_2 -Signal wird zum Dublett vereinfacht: Ohne ^{31}P -Kopplung bilden die Protonen der OH-Gruppen den B-teil eines A_2B -Systems ($\text{A}_2 = \text{CH}_2$). Die Kopplungskonstante $^3J(^1\text{H}^1\text{H})$ beträgt 5,8 Hz. Unter den Bedingungen der ^{31}P -Entkoppelung bilden die CH_2OH -Gruppen isolierte Spinsysteme ohne Wechselwirkung.

Wird das normale ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4 a) mit einer Auflösungsverbesserung durch Multiplikation des FID mit einer Gauß-Filterfunktion prozessiert (Abb. 4 b), so erscheint das CH_2 -Signal bei $\delta = 4,45$ ppm als *scheinbar einfaches* „Dublett von Triplets“. Der Dublettcharakter wird verursacht durch die Kopplung mit dem H-Atom B der OH-Gruppe, während die Tripletaufspaltung ihren Ursprung in einer Kopplung mit den P-Atomen X, X' des dppa hat. In dem „Dublett von Triplets“ ist also eine $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H})$ -Kopplung von etwa 3 Hz [41] enthalten. Entkoppelt man schließlich selektiv die (OH)-Wasserstoffe (Abb. 4 c), so beobachtet man für die CH_2 -Gruppen den $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''$ -Teil eines $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''\text{XX}'$ -Spinsystems. Die Integration über die ^1H -Signale des Komplexes **8** (s. Exp. Teil) beweist neben dem ^{31}P -NMR-Spektrum, daß in ihm die Liganden dppa und $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ im Molverhältnis von 1:1 enthalten sind.

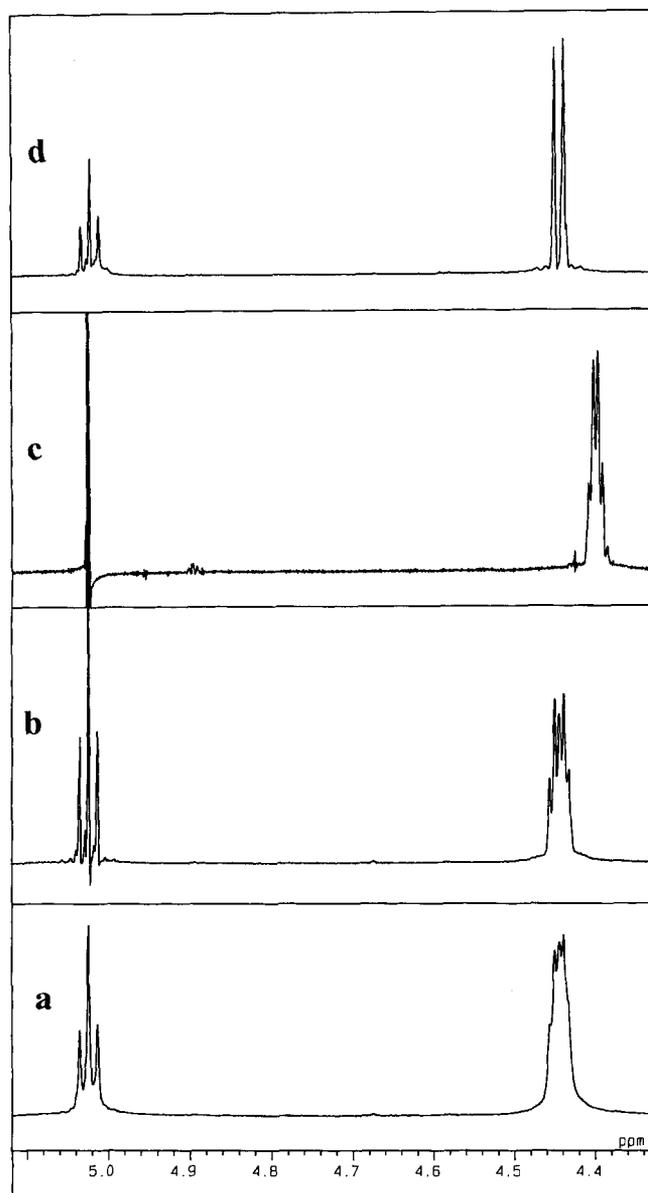


Abb. 4 Signale des koordinierten 2-Butin-1,4-diols in **6**
 a) 2-Butin-1,4-diol-Teil des normalen ^1H -NMR-Spektrums von **6**
 b) 2-Butin-1,4-diol-Teil mit Auflösungsvergrößerung bei Anwendung des Filters Gauß-window GF 0,5; BF – 1,5
 c) 2-Butin-1,4-diol-Teil mit selektiver ^1H -Entkopplung für den OH-Triplett-Teil
 d) 2-Butin-1,4-diol-Teil mit ^{31}P -Entkopplung

Die Struktur des NH-Signals bei $\delta = 3,59$ als Triplet von Dubletts kann mit der symmetrischen Tetraedranstruktur (Abb. 1) gut in Einklang gebracht werden.

Magnetische Messungen ergaben für **8** Diamagnetismus, d. h. die in den verschiedenen NMR-Spektren beobachteten Linienverbreiterungen sind *nicht* auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen.

3 Experimenteller Teil

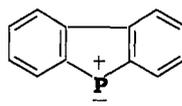
Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Verbindung

$4 \cdot 1/2 C_6H_5CH_3$ wird analog dem in Lit. [14] beschriebenen Komplex $Co_2(\mu-CO)_2(CO)_4(\mu-dppa) \cdot 1/2 C_6H_6$, jedoch in Toluol dargestellt. 2-Butin-1,4-diol (**5**) wurde von Merck-Schuchardt käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. $tBu-C \equiv P$ wird nach Lit. [15, 16] dargestellt. **Elementaranalyse**: Modelle 1106 (C, H, N) und 1108 (C, H, N, S) der Fa. Erba Science. — **NMR-Spektren**: 5-mm-Röhrchen, JEOL JNM-GX-270-FT-NMR Spektrometer; Meßfrequenzen: 270 (1H -NMR), 67,94 (^{13}C -NMR), 109,4 MHz (^{31}P -NMR); JEOL-Alpha-500 FT-Spektrometer; 500,0 MHz (1H). Die δ -Werte sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und wurden auf TMS umgerechnet, mit positiven δ -Werten bei tiefem Feld. — **^{31}P -NMR**: 85% Phosphorsäure als externer Standard. — **IR**: Perkin-Elmer 1620 FT-IR-Spektrometer. — **Magnetische Messungen**: Johnson Mathey Magnetic Susceptibility Balance. — **Schmelzpunkte**: (unkorrigiert, in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt): Elektrothermal IA 6304. — **Massenspektren**: Varian MAT 212, Ionisation durch Felddesorption bzw. Elektronenstoß.

$\mu(\eta^2, \eta^2$ -2-Butin-1,4-diol- C^3)-tetracarbonyl- μ -[bis(diphenylphosphanyl)amin(P, P')]-dicobalt(Co—Co)-Tetrahydrofuran (1/1) (6 · THF): 1,041 g (1,45 mmol) $4 \cdot C_6H_5CH_3$ werden in 50 ml THF gelöst und mit 0,2 g (2,32 mmol) festes 2-Butin-1,4-diol (**5**) versetzt. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Lösung von orange nach dunkelrot und gleichzeitig beobachtet man eine lebhafte CO-Entwicklung. Nach ca. 7stündigem Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung zur Hälfte eingengt, über Filterflocken abfiltriert, und mit 30 ml n-Hexan überschichtet. Innerhalb von 3 Tagen kristallisieren feine tiefrote Nadeln von **6** · THF aus, die abfiltriert mit 30 ml n-Hexan gewaschen und 7 Stunden im Hochvakuum getrocknet werden. Die Verbindung **6** · THF ist gut löslich in CH_2Cl_2 , THF und Aceton dagegen unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausbeute: 0,874 g (1,13 mmol), 78% ; Schmp. (Zers.): $> 167^\circ C$. Elementaranalyse: $C_{36}H_{35}Co_2NO_7P_2$ (773,52) C 55,73 (ber. 55,90); H 4,67 (4,56); N 0,92 (1,81)%. 1H -NMR ($CDCl_3$, $18,9^\circ C$, 269,60 MHz): δ (ppm) = 7,4 (s, br, 20H, C_6H_5), 4,65 (s, br, 4H, CH_2OH), 3,73 (s, br, 6H, CH_2-O-CH_2 , THF und CH_2OH), 2,55 (s, br, 1H, NH), 1,85 (s, 4H, CH_2-CH_2 , THF); — 1H (^{31}P)-NMR ($(CD_3)_2SO$, $21,5^\circ C$, 500,0 MHz): δ (ppm) = 7,50 (s, 8H, H-o, C_6H_5), 7,40 (s, 12H, H-m u. H-p, C_6H_5), 5,03 (t, 2H, OH, $^3J(H^1H) = 5,8$ Hz; bei selektiver 1H -Entkopplung: s), 4,44 (m, 4H, CH_2OH ; bei selektiver ^{31}P -Entkopplung: d: $^3J(H^1H) = 5,8$ Hz); mit Auflösungsvergrößerung und Gaußwindow GF 0,5, BF = 1,5 und 1H -gekoppelt: „dt“. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, $22,0^\circ C$, 109,4 MHz): δ (ppm) = 93,0 (s, br, dppa); (C_4D_8O , $22,0^\circ C$, 109,4 MHz): 94,5 (s, br); ($80,0^\circ C$): 94,2 (s, br); ($100,0^\circ C$): 94,0 (s, br). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, $19,6^\circ C$, 67,70 MHz): δ (ppm) = 204,85 (s, br, 4C, CO), 140,85 (virt. t, 4C, C-i, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 23,7$ Hz), 131,0 (t, 8C, C-o, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 8,8$ Hz), 130,65 (s, 4C, C-p, C_6H_5), 129,2 (t, 8C, C-m, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,4$ Hz), 96,55 (s, 2C, Alkin-Co-koord.), 68,64 (s, 2C, C—O—C, THF), 65,38 (s, br, 2C, $-CH_2OH$), 26,28 (s, 2C, C—C, THF). — MS (FD, CH_2Cl_2 , Quelltemp. $180^\circ C$): $m/e = 701$ (M^+ , ohne THF). Spektrometrische Daten von $HO-CH_2-C \equiv C-CH_2-OH$ (**5**) zu Vergleichszwecken: 1H -NMR ($(CD_3)_2SO$, $22,0^\circ C$, 269,60 MHz): δ (ppm) = 5,23 (s, 2H, OH), 4,20 (s, 4H, CH_2); — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($(CD_3)_2SO$, $22,3^\circ C$, 67,70 MHz): δ (ppm) = 84,32 (s, 2C, $C \equiv C$), 49,47 (s, 2C, CH_2).

$\mu(\eta^2, \eta^2$ -tert-Butyl-phospha-acetylen- C, P)-tetracarbonyl- μ -[bis(diphenylphosphanyl)amin(P, P')]-dicobalt (Co—Co) (8**)**:

1,746 g (2,43 mmol) $4 \cdot 1/2 C_6H_5CH_3$ werden in 110 ml Toluol unter Rühren im warmen Wasserbad gelöst. Zu der orangen Lösung tropft man langsam 0,88 ml (38% Lösung in Hexamethyldisiloxan) **7** und erwärmt anschließend das Reaktionsgemisch auf $50^\circ C$. Innerhalb weniger Minuten tritt eine Farbvertiefung nach Dunkelrot, unter gleichzeitiger heftiger CO-Entwicklung auf. Nach 5 Stunden engt man die Lösung unter vermindertem Druck auf 20 ml ein und überschichtet sie mit 70 ml n-Hexan. Es fällt ein dunkelrotes, feinverteiltes, mikrokristallines **8** aus, das abfiltriert mit wenig kaltem n-Hexan gewaschen und 8 Stunden im Vakuum getrocknet wird. Die Verbindung **8** ist sehr gut löslich in Toluol, THF, Aceton, CH_2Cl_2 , EtOH und MeOH und gut löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Et_2O . Dadurch wird die Züchtung von Kristallen erheblich erschwert. Ausbeute: 1,41 g (1,97 mmol) 81,2% ; Schmp. $190^\circ C$. Elementaranalyse: $C_{33}H_{30}Co_2NO_4P_3$ (715,4) C 55,36 (ber. 55,41); H 4,15 (4,23); N 1,31 (1,96). — 1H -NMR ($CDCl_3$, $18,5^\circ C$, 269,60 MHz): δ (ppm) = 7,45–7,30 (m, 20H, C_6H_5), 3,59 (td, 1H, NH, $^2J(^{31}P^1H) = 4,0$ Hz, $^4J(^{31}P^1H) = 1,2$ Hz), 1,35 (s, 9H, CH_3). — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, $22,0^\circ C$, 109,25 MHz): δ (ppm) = 92,25 (s, br, 2P, dppa), $-92,50$ (s, br, 1P, $tBuCP$); (C_4D_8O , $-40^\circ C$, 109,4 MHz): $\delta = 92,0$ (s, br, 2P, dppa), $-92,4$ (s, br, 1P, $tBuCP$); ($-70,0^\circ C$): 92,1 (s, br, 2P, dppa), $-93,35$ (s, br, 1P, $tBuCP$); ($-95,0^\circ C$): 92,1 (s, br, 2P, dppa), $-93,8$ (s, br, 1P, $tBuCP$); ($-10^\circ C$): 92,15 (s, br, 2P, dppa), $-92,05$ (s, br, 1P, $tBuCP$); ($+50,0^\circ C$): 92,5 (s, br, 2P, dppa), $-90,2$ (s, br, 1P, $tBuCP$); ($+60,0^\circ C$): 92,4 (s, br, 2P, dppa); $-89,8$ (s, br, 1P, $tBuCP$) ($+22,0^\circ C$): 92,4 (s, br, 2P, dppa), $-90,8$ (s, br, 1P, $tBuCP$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, $25,1^\circ C$, 67,70 MHz): δ (ppm) = 208,2 (s, br, 2C, CO), 203,5 (s, br, 2C, CO), 178,75 (dt, 1C, P=C, $^1J(^{31}P^{13}C) [d] = 121,8$ Hz, $^2J(^{31}P^{13}C) [t] = 17,6$ Hz), 141,35 (d, 1C, C-i, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz), 141,10 (d, 2C, C-i, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 7,6$ Hz), 140,70 (d, 1C, C-i, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 9,1$ Hz), 131,35 (t, 2C, C-o, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz), $+131,25$ (t, 2C, C-o, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz), 131,02 (t, 4C, C-o, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 6,1$ Hz), 130,6 (s, 4C, C-p, C_6H_5), 129,25 (t, 4C, C-m, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz), 128,98 (t, 4C, C-m, C_6H_5 , $J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz), 43,30 (d, 1C, $C(CH_3)_3$, $^2J(^{31}P^{13}C) = 3,9$ Hz), 36,75 (d, 3C, $C(CH_3)_3$, $^3J(^{31}P^{13}C) = 4,5$ Hz). — MS (FD, CH_2Cl_2 , Emittierhochspannung: 5,5 kV, Quelltemp.: $180^\circ C$): $m/e = 718$ [$M^+ + 3H = M^* = [Co_2(CO)_4(\mu-PPh_2-NH_2-PPh_2)(\mu-\eta^2, \eta^2-(CH_3)_3C-C \equiv PH_3)]^+$, (Sekundäron, das durch H_2 -Anlagerung aus dem reaktiven Molekülion entsteht). — (EI, Einlaßtemp., $200^\circ C$, Quelltemp. $180^\circ C$): $m/e = 718$ [M^*], 690 (M^*-CO), 633 [M^*-CO , $-C(CH_3)_3$], 605 [M^*-2CO , $-C(CH_3)_3$], 547 [M^*-4CO , $-H_2$, $-C(CH_3)_3$], 504 [$Co_2(Ph_2P-NH_2-PPh_2^+)$], 426 [$Co_2(Ph_2P-NH=PPh^+)$], 350 [$Co_2(Ph_2P-N \equiv PH_2^+)$], 303 (Co_2PPh_2), 244 ($CoPPh_2$), 183 [A], 143 [$(CH_3)_3C-C \equiv P-C \equiv P^+$], 59 (Co).



[A]

Bei der Röntgenstrukturanalyse von **8** · 2 Dioxan wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten; Wasserstoffatome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Ausge-

wählte Bindungslängen und -winkel sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344-Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404060, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau Dipl.-Chem. S. Kummer danken wir für die Überlassung einer tBuCP-Probe. Herrn Prof. Dr. D. Sellmann sei an dieser Stelle für die Förderung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse gedankt.

Literatur

- [1] 118. Mitteilung: J. Ellermann, P. Gabold, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1832
- [2] H. Waldmann, Nachr. Chem. Tech. Lab. **39** (1991) 211
- [3] K. C. Nikolaou, W. M. Dai, Angew. Chem. **103** (1991) 1453; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30** (1991) 1387
- [4] M. D. Lee, G. A. Ellestad, D. B. Borders, Acc. Chem. Res. **24** (1991) 235
- [5] I. H. Goldberg, Acc. Chem. Res. **24** (1991) 191
- [6] K. C. Nicolaou, A. L. Smith, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 497
- [7] T. Skyrdrup, H. Audrain, G. Ulibarri, D. S. Gierson, Recent Progress in the Chemical Synthesis of Antibiotics, G. Lucas Ed.; Springer-Verlag 1993, Vol. 2, S. 213–292
- [8] M. E. Maier, Kontakte (Darmstadt) **2** (1994) 3 und die dort zit. Lit.
- [9] S. C. Bennett, A. Gelling, M. J. Went, J. Organomet. Chem. **439** (1992) 189 und die dort zit. Lit.
- [10] S. C. Bennett, M. A. Phipps, M. J. Went, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, 225
- [11] H. Nöth, L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. **349** (1967) 225
- [12] J. Ellermann, W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **28b** (1973) 310
- [13] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, J. Organomet. Chem. **495** (1995) C6
- [14] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, J. Organomet. Chem. **481** (1994) 259 und die dort zit. Lit.
- [15] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, Z. Naturforsch. **36b** (1981) 16
- [16] W. Rösch, U. Hess, M. Regitz, Chem. Ber. **120** (1987) 1645
- [17] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.–100. Auflage, S. 133, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, New York 1985
- [18] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, Chem. Ber. **127** (1994) 2167 und die dort zit. Lit.
- [19] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, Angew. Chem. **105** (1993) 763; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32** (1993) 700
- [20] F. Baert, A. Guelzim, P. Coppens, Acta Crystallogr. **B40** (1984) 590
- [21] J. C. T. R. Burckett-St.Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, J. Organomet. Chem. **238** (1982) C82
- [22] J. C. T. R. Burckett-St.Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, J. Chem., Soc. Chem. Commun. **1981**, 1141
- [23] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, Angew. Chem. **98** (1986) 645; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25** (1986) 644
- [24] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, Chem. Ber. **121** (1988) 637
- [25] R. M. Matos, J. F. Nixon, J. Okuda, Inorg. Chim. Acta, **222** (1994) 13
- [26] J. Ellermann, M. Lietz, Z. Naturforsch. **35b** (1980) 64
- [27] E. Maslowsky Jr., Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, S. 399, Verlag John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1977)
- [28] D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350
- [29] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 36, in: Anorganische Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen Bd. VII, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1966
- [30] H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 194, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960
- [31] J. Ellermann, J. Sutter, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, Z. Naturforsch. **49b** (1994) 1763
- [32] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung, S. 47, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1982
- [33] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, S. 211, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981
- [34] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 227, Academic Press, New York, London 1975
- [35] D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, Organometallics **1** (1982) 859
- [36] E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, Chem. Ber. **123** (1990) 2255
- [37] J. Ellermann, M. Moll, N. Will, Z. anorg. allg. Chem. **574** (1989) 41
- [38] St. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie, S. 103, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1993)
- [39] L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, UTB 1061, S. 86, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1980)
- [40] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 753
- [41] Loc. cit. [38], S. 133

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. Jochen Ellermann, Dr. Diana Pohl,
Dr. Matthias Moll, Dr. Falk A. Knoch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Egerlandstr. 1
D-91058 Erlangen

Dr. Dr. habil. Walter Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen
Henkestr. 42
D-91054 Erlangen