

Reaktionen von Zintl-Phasen mit Trimethylphosphinkomplexen

Strukturen mit ebenem Vierring Co_2X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Reactions of Zintl-Phases with Trimethylphosphine Complexes

Structures Containing Planar Metalloccycles Co_2X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Hans-Friedrich Klein*, Michael Gaß, Udo Koch, Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **43b**, 830–838 (1988); eingegangen am 14. März 1988

Di- μ -Sulfido, Di- μ -Selenido, Di- μ -Tellurido Dicobalt Complexes. Synthesis, Structure

Low-valent trimethylphosphine cobalt compounds are oxidized by tellurium, selenium, or sulfur to give the title compounds. Several high-yield syntheses are described. The crystal and molecular structures of $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{CoX}_2\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**: $\text{X} = \text{Te}$, **2**: $\text{X} = \text{Se}$, **3**: $\text{X} = \text{S}$) have been determined by single crystal X-ray diffraction. Complex **1** crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/n$; $a = 933.8(6)$ pm, $b = 1488.3(6)$ pm, $c = 1257.9(6)$ pm, $\beta = 92.82(6)^\circ$, $Z = 2$.

Complex **2** crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 1785.6(7)$ pm, $b = 1599.7(7)$ pm, $c = 928.9(5)$ pm, $\alpha = 87.8(1)^\circ$, $\beta = 85.2(1)^\circ$, $\gamma = 73.3(1)^\circ$, $Z = 3$.

Complex **3** crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/c$; $a = 952.6(5)$ pm, $b = 1868.7(8)$ pm, $c = 1893.1(8)$ pm, $\beta = 90.19(6)^\circ$, $Z = 4$.

All three structures contain centrosymmetric molecules with planar Co_2X_2 rings. In solution dissociation of phosphine ligands occurs followed by slow decomposition to produce $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Co}(\text{PMe}_2)]_2$ among other products. **1** reacts with carbon monoxide to afford a ditelluride $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{Co}]_2\text{Te}_2$, but no corresponding derivatives of **2** or **3** were obtained.

Einleitung

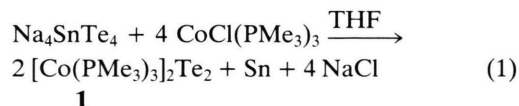
Die Eigenschaften silicatanaloger Festkörper der Zusammensetzung A_mEX_n ($\text{A} = \text{Alkalielement}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) werden durch den Bau ihrer Anionen-Teilgitter kontrolliert, ihre Strukturen werden durch die Wechselwirkung der tetraedrischen Anionen mit den Kationen bestimmt, indem diese eine günstige Koordination mit Chalcogenatomen zu erreichen suchen [1–4]. Die Verbindungen unterliegen einer raschen Oxidation durch Luft-sauerstoff und hydrolysieren heftig. Ihre Reaktivität ist aber sonst nicht weiter untersucht worden.

Wir haben nun versucht, durch Verwendung elektronenreicher, schwer reduzierbarer Trimethylphosphinkomplexe mit substituierbaren anionischen Liganden eine kovalente Anbindung der kationischen Komplexfragmente an die Anionen SnX_4^{4-} zu erreichen. Die bisher bekannten Beispiele für ein erfolgreiches Herauslösen von Anionen aus dem Gitterverband von Zintl-Phasen sind ausschließlich durch Alkalkation-Komplexe mit chelatisierenden Ethern oder Aminen gelungen [5–9].

Die Reaktionen an der Oberfläche der nicht unzersetzten löslichen Verbindung Na_4SnTe_4 laufen in Ethern mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Wir berichten hier über Synthesen und Strukturen neuer übersichtlich zusammengesetzter Komplexverbindungen. Allerdings enthalten diese nicht mehr das Zentralelement E, das im unlöslichen Nebenprodukt zu finden ist, sondern in ihren Strukturen finden sich Di- μ -sulfido, -selenido- und -tellurido-Brückenliganden in homologer Reihe.

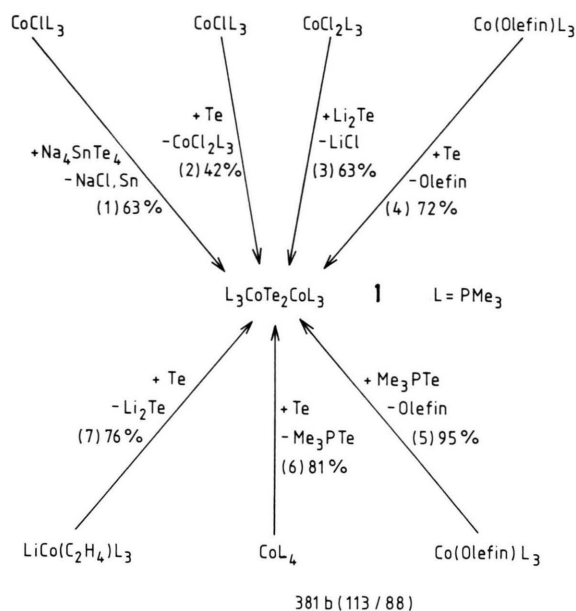
Darstellung und Eigenschaften

Der kristalline Festkörper Na_4SnTe_4 [3] reagiert mit Chlorotris(trimethylphosphin)cobalt [10] in heterogener Reaktion nach Gl. (1) und bildet **1** in 63% Ausbeute.



Entsprechende Reaktionen mit $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ oder $\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ waren auch nach tagelangem Rühren der Reaktionsmischung nicht festzustellen. Ein Grund dafür ist die hohe Bildungstendenz von **1**. Schema 2 zeigt die Vielzahl der Synthesen, die aus

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-F. Klein.

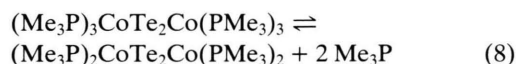
Schema 1. Synthesemöglichkeiten für **1**.

Cobalt der formalen Oxidationsstufen $-1, 0, +1$ oder $+2$ mit fast allen angebotenen Te-Reagenzien **1** ergeben.

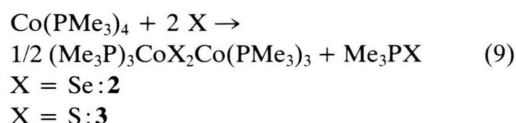
Die höchsten Ausbeuten liefert Weg (5) durch Ersatz des leicht verdrängbaren Olefinliganden (Ethen oder Cyclopenten) im Cobalt(0)-Komplex [11]. Unmittelbar nach Vereinigen der Reaktionspartner in Ether zeigt sich ein Farbumschlag von grün nach rot. Aus Tellurophosphoran als bekannter Te-Quelle [12] baut sich am Ende der Reaktion ein stabilisierendes Reservoir an Trimethylphosphin auf (siehe unten). Mit $Co(PMe_3)_4$ [13] und zwei Moläquivalenten Te wird nach (6) unter sonst gleichen Bedingungen ein Farbumschlag erst nach einer Stunde erkennbar, ähnlich verläuft (4) mit einem Moläquivalent Te. Weg (7) verlangt ausgehend von Lithium(ethen)tris(trimethylphosphin)cobalt($-I$) [14] ein Molverhältnis Tellur/Cobalt 3:2. Das dabei erhaltene Lithiumtellurid kann anschließend nach (3) reagieren. Aus $CoCl(PMe_3)_3$ und einem halben Moläquivalent Tellur bildet sich in Ether nach (2) unlösliches $CoCl_2(PMe_3)_3$ [15] und leicht lösliches **1**.

1 kristallisiert aus Ether oder Pentan in großen dunkelbraun-schwarzen Säulen, die unter 1 bar Argon bis 150 °C stabil sind. Bei Normalbedingungen werden sie von der Luft nur langsam oxidativ angegriffen, dagegen sind die bordeauxroten Lösungen in Ether, Pentan, Toluol oder Pyridin äußerst luft-

empfindlich. Irreversible Umwandlung zu schwarzen festen Bodenkörpern wird beim Einengen besonders von Toluollösungen im Vakuum beobachtet, die dabei Trimethylphosphin abgeben, während Zusätze dieses Liganden alle Lösungen von **1** stabilisieren. Das die Zerstörung einleitende Dissoziationsgleichgewicht wird durch die ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Experimenteller Teil) und durch die optimierte Synthese (Schema 1) gestützt.



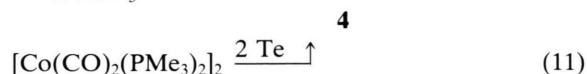
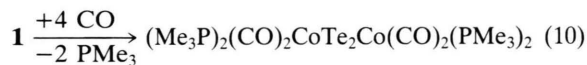
Demgegenüber versagen die Synthesen (1)–(7) mit Selen oder Schwefel, oder sie geben nach langen Reaktionszeiten geringe Ausbeuten. Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen wird $Co(PMe_3)_4$ durch zwei Moläquivalente graues Selen oder frisch sublimierten Cyclooctaschwefel nach Gl. (9) glatt zu **2** bzw. **3** oxidiert.



2 und **3** kristallisieren aus Pentan oder Ether in Form dunkelbraun-schwarzer Kristalle, die unter 1 bar Argon bis 140 °C stabil sind (**2**) bzw. zwischen 130 und 150 °C unter langsamer Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Ethern oder Kohlenwasserstoffen mit grünlich brauner Farbe und verhalten sich auch beim Einengen der Lösungen ähnlich wie **1**.

Reaktionen mit Kohlenmonoxid

Die Neigung zur spontanen Ligandensubstitution durch CO charakterisiert **1–3** als niedervalente Cobaltkomplexe [16] der formalen Oxidationsstufe $+II$. Die Reaktionsfolge führt in der Regel unter Verlust des Chalcogens X als Me_3PX zu Carbonyl(trimethylphosphin)cobalt(0)-Komplexen. Nur bei **1** gelang die Isolierung einer stabilen Zwischenstufe mit Ditetellurid-Liganden. Lässt man eine etherische Lösung von **1** unter 1 bar CO bei 20 °C rühren, bis sie eine braune Farbe angenommen hat, und unterbricht die Reaktion, dann wird das Carbonylderivat **4** nach Gl. (10) in guten Ausbeuten erhalten.



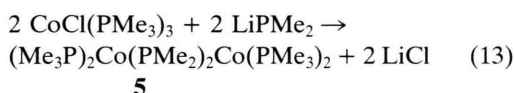
Ebenfalls in guten Ausbeuten, aber nach 7–10 Tagen Reaktionszeit, wird **4** auch durch Oxidation von Tetracarbonyltetrakis(trimethylphosphin)dicobalt [13, 17] erhalten, während Reaktionen von **1** mit einem bzw. zwei Moläquivalenten CO oder in THF (1 bar CO, 3 h, 20 °C) anstelle von **4** braunschwarze, unlösliche Substanzen unbekannter Zusammensetzung ergaben. Unter 1 bar CO eliminiert **2** bei der Substitution nach Gl. (12) Selenophosphoran und wird zur Cobalt(0)-Stufe reduziert, welche sich durch Se nicht entsprechend Gl. (11) oxidieren läßt.



Die noch größere Bildungstendenz des Trimethylphosphinsulfids läßt einer Synthese carbonylsubstituierter Derivate von **3** kaum Chancen.

P–CH₃-Spaltungsreaktionen

Reduktionen von Trimethylphosphincobalt-Verbindungen an Metalloberflächen unter den Bedingungen eines Mangels an Neutralliganden können durch P–C-Bindungsspaltung μ -Dimethylphosphidocobalt-Verbindungen ergeben [18]. Die zumeist niedrigen Ausbeuten solcher schlecht reproduzierbarer und meist zufällig gefundener Synthesen sind durch gezielten Aufbau nach Gl. (13) leicht zu steigern [19].



Auch bei vielen Synthesen von **1–3** herrscht **5** unter den Nebenprodukten vor.

Die für **5** typische, fast gleichmäßig geringe Löslichkeit in Pentan, Ether oder Toluol und die violett-braune Farbe seiner Lösungen erleichtern die Identifizierung.

Beim langsamen Eindampfen einer etherischen Lösung von **2** wird Trimethylphosphin mit abgezogen, und danach läßt sich aus einem braunschwarzen Rückstand **5** extrahieren. Die mäßig luftempfindlichen, schwarz glänzenden Kristalle sind unter Argon bis 130 °C stabil.

Strukturbeschreibung

Aus bordeauxroten (**1**) bzw. grünlich-braunen (**2** und **3**), gesättigten Lösungen (20 °C) in Pentan, Ether oder Toluol wachsen bei langsamem Abkühlen große dunkelbraun-schwarze Säulen mit ausge-

prägter Neigung zur Zwillingsbildung. Die Tris(trimethylphosphin)cobalt-Chalcogenide **1**, **2** und **3** bilden zweikernige Moleküle, deren Cobaltzentren durch zwei Chalcogenatome X verbunden sind. Dadurch entsteht ein Co₂X₂-Vierring, der jeweils eben gebaut ist und in seinem Mittelpunkt ein Inversionszentrum enthält. Die Selenverbindung **2** macht davon insofern eine Ausnahme, als nur eines der drei Moleküle, **2b** in Abb. 4, mit seinem Mittelpunkt im Inversionszentrum liegt, während die anderen beiden, **2a** und **2a'** in Abb. 4, zueinander zentrosymmetrisch angeordnet sind, aber kein Inversionszentrum enthalten. Daher sind diese Moleküle auch nur annähernd eben. (Die Flächennormalen der Ebenen Co1–Se1–Se2 und Co2–Se1–Se2 bilden einen Winkel von 1,7°.)

Die drei Phosphinliganden beider Cobaltzentren stehen damit zueinander auf Lücke. Blickt man entlang der CoCo-Achse, dann läßt sich eine einheitliche Bezeichnung der Phosphoratome für alle Molekülhälften so wählen, daß in der Reihenfolge P1, P2, P3 der Atomabstand von der Co₂X₂-Ebene zunimmt (Abb. 1, Tab. I).

Die Co₂X₂-Ringe mit schwerem Chalcogen (X = Se, Te) sind deutlich rechteckig und darin mit der Rotationsstellung der Phosphinliganden und ihrem *trans*-Einfluß korreliert (Tab. II).

Dem größeren Winkel (P1–Co–X1) entspricht die größere Bindungslänge Co–X1. Ein *trans*-Einfluß dieses Phosphinliganden ist am deutlichsten in **1** mit einer Differenz $\Delta(\text{Co–Te})$ 5,6(4) pm und im Mittelwert über drei verschiedene Molekülhälften von **2** mit $\Delta(\text{Co–Se})$ 3,4(6) pm als Tendenz noch feststellbar, während **3** in seinen verschiedenen Molekülen fast gleichseitige Vierringe aufweist.

Packungseffekte sind von geringer Bedeutung, wie sich bei der Betrachtung der Bindungswinkel in den drei Strukturen zeigt.

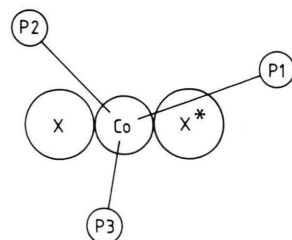


Abb. 1. Atomnummerierung P₃CoXX* (X = Te, Se, S). (Blick entlang CoCo*).

1			2a			2a'		
P1	– 2,1	P1	P1	+ 47,0	P5	P1	– 43,3	P8
P2	–159,9	P3	P2	+117,8	P4	P2	–124,5	P3
P3	+192,0	P2	P3	–207,7	P2	P3	+207,4	P1
Te1	0	Te1	Se1	0	Se1	Se1	0	Se2
Te1*	0	Te1	Se1*	0	Se2	Se1*	0	Se1
Co	0	Co1	Co	0	Co1	Co	0	Co2
			Co*	0	Co2	Co*	0	Co1

2b			3a			3b		
P1	– 38,8	P7	P1	+ 64,7	P1	P1	+ 56,1	P5
P2	–132,5	P6	P2	+ 94,8	P3	P2	+102,0	P4
P3	+202,3	P9	P3	–212,1	P2	P3	–210,2	P6
Se1	0	Se3	S1	0	S1	S1	0	S2
Se1*	0	Se3	S1*	0	S1	S1*	0	S2
Co	0	Co3	Co	0	Co1	Co	0	Co2

Tab. I. Abstände d [pm] der P-Atome von der CoX1X1^* -Ebene und Konkordanz der Atomnumerierung.

Die Winkel im Co_2X_2 -Ring bleiben in allen Molekülen innerhalb von $3,5^\circ$ konstant und damit unabhängig vom Atomradius X. Für $\text{X} = \text{Te}$ führt dies zu einer Annäherung der Chalcogenatome in **1** auf einen Abstand $\text{Te}-\text{Te}$ von 306,2 pm, der größer ist als der, den man in der Kette der Te-Struktur (284 pm) findet, aber kleiner als der Abstand der Dreiecksflächen (313 pm) im Te_6^{4+} -Prisma [20]. Die

Moleküleinheiten zeigen in allen drei Kristallstrukturen Abstände voneinander, welche bindende Wechselwirkungen ausschließen.

In allen Molekülstrukturen **1–3** sind die 15-Elektronen-Fragmente $\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ so weit auseinandergerückt ($d(\text{CoCo})$ 347,3–409,3 pm), daß ein Spinaustausch hauptsächlich über die Chalcogenid-Brücken erfolgen muß. Der Diamagnetismus der Substanzen

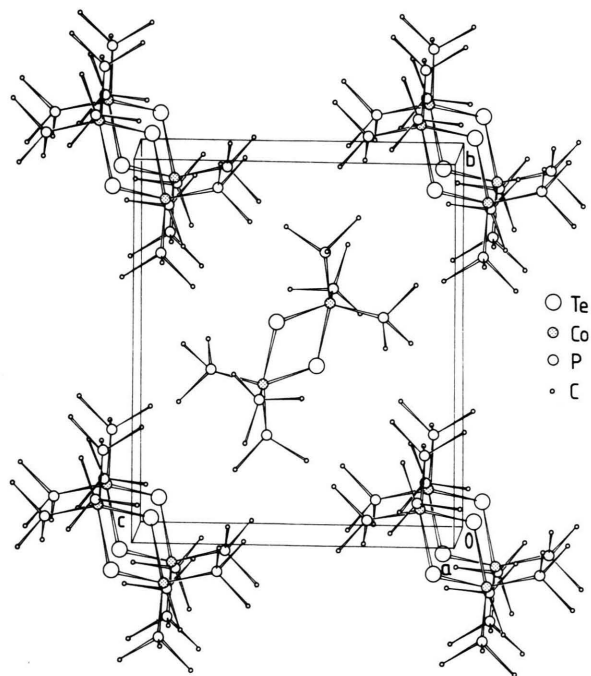


Abb. 2. Perspektivische Ansicht des Molekülgitters von **1**.

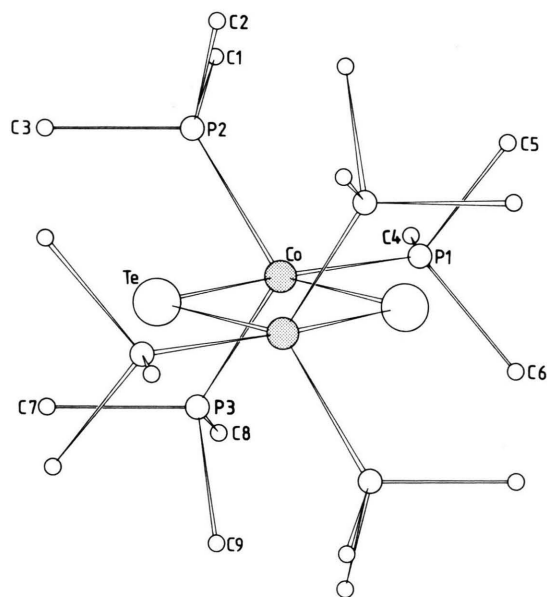
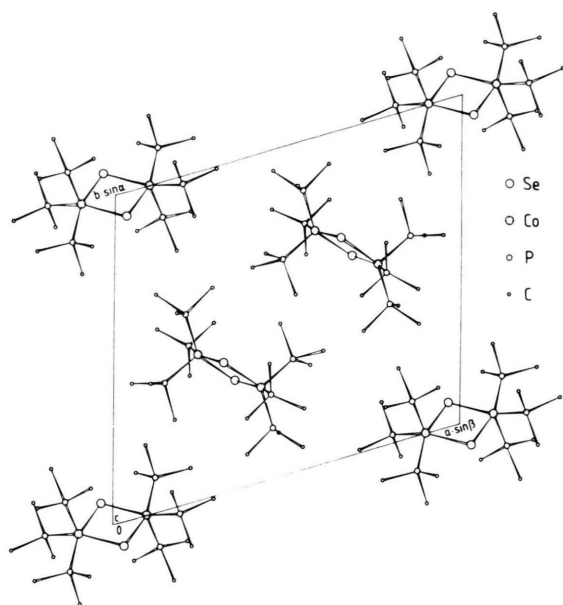
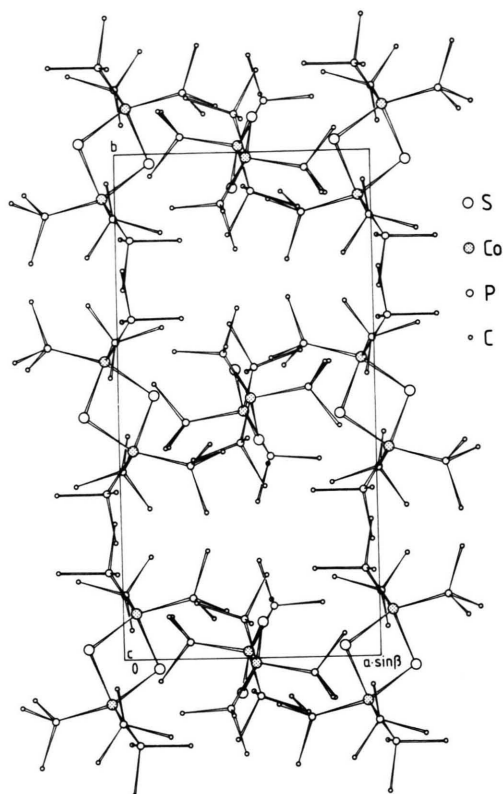


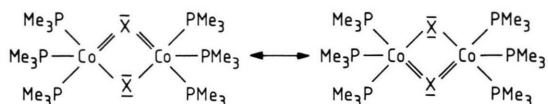
Abb. 3. Molekülstruktur von **1**.

Abb. 4. Elementarzelle von **2**.Abb. 5. Elementarzelle von **3**.

	1	2a	2a'	2b	3a	3b
CoX1	258,4(2)	236,0(3)	236,1(3)	234,9(3)	221,7(4)	222,1(4)
Co–X1*	252,8(2)	233,1(3)	232,4(3)	231,4(3)	221,8(4)	220,9(4)
Co–P1	219,3(4)	221,1(6)	220,7(6)	219,7(6)	220,6(4)	220,5(4)
Co–P2	221,9(4)	221,2(6)	220,0(6)	221,0(6)	220,8(4)	221,0(4)
Co–P3	222,3(4)	219,4(6)	220,5(6)	220,3(6)	220,0(4)	222,2(4)
X1–X1*	306,2(2)		289,3(2)	285,4(4)	275,8(7)	274,5(7)
Co–Co*	409,3(2)		368,9(2)	368,7(4)	347,3(7)	347,8(7)
P–C (Mittel)	186,2	185,0	185,7	185,6	185,4	185,6
X1–Co–X1*	73,6	76,2	76,3	75,5	76,9	76,6
Co–X1–Co*	106,4	103,6	103,9	104,5	103,1	103,4
P1–Co–X1	161,8	159,1	160,1	159,2	154,6	156,6
P1–Co–X1*	88,5	86,9	86,9	86,4	84,3	85,2
P1–Co–P2	100,7	99,2	99,2	100,5	99,5	100,0
P1–Co–P3	100,0	101,9	102,8	101,1	103,9	102,5
P2–Co–X1	91,4	88,1	88,1	87,5	89,4	88,6
P2–Co–X1*	123,1	144,4	142,4	139,7	151,3	148,8
P2–Co–P3	105,9	104,3	104,9	104,4	101,9	101,9
P3–Co–X1	89,5	95,1	93,1	95,3	97,3	96,9
P3–Co–X1*	127,7	108,7	109,9	113,3	104,8	106,9

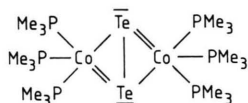
Tab. II. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in den Strukturen von **1**, **2** und **3**.

wird durch einfache Valenzstrich-Formeln verdeutlicht, in welche Co–X-Mehrfachbindungsanteile eingeführt werden.



Diese Annahme ist mit der gefundenen Verkürzung der Co–X-Bindung jeweils um *ca.* 15 pm gegenüber der Summe der kovalenten Radien [21] ($r(\text{Co}) = 132 \text{ pm}$, $r(\text{Te}) 137 \text{ pm}$, $r(\text{Se}) 117 \text{ pm}$, $r(\text{S}) 104 \text{ pm}$) vereinbar.

Zur Frage bindender Wechselwirkungen $\text{X}-\text{X}^*$ empfiehlt sich ein Vergleich mit $\{\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{OPPh}_3)_2\text{O}_2$ [22], dessen zentrosymmetrische Molekülstruktur einen annähernd gleichseitigen La_2O_2 -Ring enthält. Tab. III zeigt Dehnungen der gefundenen XX^* -Abstände gegenüber der Summe der kovalenten Radien von gleicher Größenordnung. Allerdings deutet dort ein viel kleinerer Winkel OLaO mit $41,5^\circ$ eher auf eine seitlich koordinierte μ -Peroxogruppe, während unter den Titelverbindungen allenfalls in **1** eine Te–Te-Bindung in Betracht zu ziehen ist.



Das Strukturelement des ebenen M_2Te_2 -Vierrings ist kürzlich an Nickel- und Cobaltverbindungen mit Tripodliganden aufgezeigt worden [23]. Dort sorgt der Chelateffekt für eine stabile Koordination. Er unterdrückt die Dissoziation von Phosphorliganden

Tab. III. Interchalcogen-Abstände.

Struktur	$d(\text{XX}^*)$ [pm]	$2r_{\text{X}}$ [pm]	Δ^b [pm]	$\Delta(\text{XX}^*)^c$ [%]
1	306	274	32	12
2a	289	234	55	24
2b	285	234	51	22
3a	277	208	69	33
3b	275	208	67	32
La_2O_2^a	165	132	33	25

^a $\{\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{OPPh}_3)_2\text{O}_2$ [22]; ^b $\Delta = d(\text{XX}^*) - 2r_{\text{X}}$ [20]; ^c $\Delta(\text{XX}^*) = 100 \Delta / 2r_{\text{X}}$.

und erlaubt nur wenig Deformationen der Abstände und Winkel. Ein Vergleich dieser Parameter zeigt aber, daß von beiden Substanzen sehr ähnliche Werte erhalten werden, und dies läßt erkennen, daß die verwendeten Tripodliganden zufällig die für $\text{Di-}\mu$ -telluridometall-Komplexe optimale Konformation besitzen. Erst durch die Verwendung einzähliger Liganden und durch eine geringe sterische Belastung in den Molekülen **1–3** wird auch die optimale Koordinationsgeometrie des $\text{P}_6\text{Co}_2\text{X}_2$ -Atomgerüsts auf breiterer Basis deutlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Chalcogene (Merck-Schuchardt) wurden wie erhalten verwendet, Cyclooctaschwefel wurde vor Gebrauch frisch sublimiert. Trimethylphosphin wurde aus Trimethylphosphit und Methylmagnesiumchlorid hergestellt [24]. IR-Spektren, $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$: Nujolverreibungen zwischen NaCl-Scheiben (Perkin-Elmer 297). Bei ^1H -NMR-Messungen (60 MHz, Varian EM 360 Anaspect, 300 MHz, Bruker W 300) sind die chemischen Verschiebungen auf Tetramethylsilan, bei ^{31}P -NMR-Messungen [25] (121,5 MHz, Bruker W 300) auf Phosphorsäure als externen Standard bezogen.

Di- μ -telluridobis[tris(trimethylphosphin)cobalt] (**1**)

a) 360 mg Na_4SnTe_4 [3] (0,50 mmol) und 640 mg $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ [10] (2,00 mmol) in 25 ml THF werden bei 20°C 2 d gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 30 ml Pentan aufgenommen. Filtrieren und abkühlen der Lösung über Trockeneis liefert nach dekantieren, waschen mit Pentan und Trocknen bei $20^\circ\text{C}/1 \text{ mbar}$ dunkelbraun-schwarze Kristalle, Ausb. 520 mg (63%).

b) 910 g $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ [13] (2,50 mmol) in 50 ml Ether werden mit 660 g pulverisiertem Tellur (5,20 mmol) bei 20°C 12 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Pentan über einen Frittenboden extrahiert. Aus der bordeauxroten Lösung wachsen über Trockeneis dunkelbraun-schwarze Kristalle, Ausb. 840 mg (81%).

c) 800 mg $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$ [11] (2,25 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 290 mg pulverisiertem Tellur (2,28 mmol) bei 20°C 15 h gerührt. Danach wird filtriert und zur Kristallisation gekühlt, Ausb. 650 mg **1** (68%). In gleicher Weise werden aus

860 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [11] (2,73 mmol) und 370 mg Tellur (2,91 mmol) 870 mg **1** (74%) erhalten.

d) 1180 mg $\text{LiCo}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [14] (3,66 mmol) in 50 ml Pentan werden mit 700 mg pulverisiertem Tellur (5,51 mmol) bei 0 °C 3 h gerührt und danach bei 20 °C noch 10 h.

Aufarbeiten und kristallisieren wie unter c) liefert 1150 mg **1** (76%). Der Filtrückstand besteht aus grau gefärbtem Lithiumtellurid.

e) die aus d) erhaltene Portion Lithiumtellurid wird mit 665 mg $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ [15] (1,86 mmol) in 30 ml Ether bei 20 °C 15 h gerührt. Aufarbeiten wie unter b) und kristallisieren liefert 480 mg **1** (63%, bezogen auf $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$).

f) 930 mg $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ [10] (2,89 mmol) in 30 ml Ether werden mit 190 mg pulverisiertem Tellur (1,49 mmol) bei 20 °C 3 d gerührt. Aufarbeiten wie unter b) liefert 500 mg **1** (42%). Der abfiltrierte Feststoff besteht aus $\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ [15] (IR).

g) Aus PMe_3 und Te frisch hergestelltes Me_3PTe [12] (570 mg, 2,80 mmol) wird in 20 ml Ether gelöst und zu 870 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ (2,76 mmol) in 20 ml Ether bei 20 °C innerhalb von 15' zugetropft. Nach 2 h wird wie unter b) aufgearbeitet. Ausb. 1050 mg **1** (95%), Schmp. (Zers.) >150 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{CoP}_3\text{Te}$ (414,8)

Ber. C 26,06 H 6,56 Te 30,76,

Gef. C 25,75 H 6,78 Te 30,55.

^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta(\text{PCH}_3)$ 1,58 s. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162,0 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K) δP 0,83 s(br) (2P), δP (freies PMe_3) –63,3 s (1P). IR (Nujol, 2000–200 cm^{-1}): 1411 m, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; 1286 st, 1271 st, 1266 st, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 946 sch, 937 sst(br), $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 844 w, $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 705 st, $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 664 st, 659 st, $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 355 m, $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$; 296 w, νCoP .

Di-μ-selenidobis[tris(trimethylphosphin)cobalt] (2)

a) 980 mg $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (2,69 mmol) in 30 ml Ether werden mit 420 mg pulverisiertem schwarzem Selen (5,32 mmol) bei 20 °C 15 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der schwarze Rückstand mit 30 ml Pentan über einen Frittenboden extrahiert. Abkühlen der braunen Lösung über Trockeneis liefert dunkelbraun-schwarze Kristalle. Ausb. 840 mg (85%). Schmp. (Zers.) 140–170 °C.

b) 680 mg $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_8)(\text{PMe}_3)_3$ (2,76 mmol) in 30 ml Ether werden mit 430 mg frisch bereitetem Me_3PSe (2,77 mmol) bei 20 °C 15 d gerührt. Die braune Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 40 ml Pentan aufgenommen. Filtrieren und abkühlen über Trockeneis liefert kristallines Produkt. Ausb. 410 mg (40%).

Im Rückstand der Mutterlauge findet sich $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (IR). Ein durch das Filtrieren abgetrennter weißer Feststoff erweist sich als Me_3PSe (IR).

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{CoP}_3\text{Se}$ (366,1)

Ber. C 29,52 H 7,43 Se 21,57,

Gef. C 29,53 H 7,47 Se 21,40.

^1H -NMR (60 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta(\text{PCH}_3)$ 1,47 s. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162,0 MHz, CD_2Cl_2) 213 K: δP 0,12 s (2P), δP (freies PMe_3) –63,0 s (1P). 278 K: δP 13,3 s(br) (2P), δP (freies PMe_3) –63,5 s (1P); 310 K: δP 40,5 s(br) (2P), δP (freies PMe_3) –63,6 s (1P). IR (Nujol, 2000–200 cm^{-1}): 1410 m, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; 1285 st, 1264 st, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 936 sst(br), $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 850 w, $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 709 m, 702 st, $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 663 st, 657 st, $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 364 m, 355 m, $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$; 320 w, νCoP .

Di-μ-sulfidobis[tris(trimethylphosphin)cobalt] (3)

1410 mg $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ (3,88 mmol) in 40 ml Pentan werden mit 248 mg frisch sublimiertem Cyclooctaschwefel (0,97 mmol) bei 0 °C 1 h und danach bei 20 °C 2 h gerührt. Abfiltrieren vom weißen Feststoff (Me_3PS , IR) und abkühlen der grünlich braunen Lösung über Trockeneis ergibt große braunschwarze Kristalle. Ausb. 1120 mg (91%). Schmp. (Zers.) 130–150 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{CoS}$ (319,2)

Ber. C 33,87 H 8,50 S 10,05,

Gef. C 33,76 H 8,34 S 9,95.

^1H -NMR (60 MHz, Toluol- d_8 , 300 K): $\delta(\text{PCH}_3)$ 1,34 s. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) 213 K: δP –1,98 s (2P); δP (freies PMe_3) –63,1 s (1P). 278 K: δP 3,14 s(br) (2P); δP (freies PMe_3) –63,4 s (1P). 310 K: δP 18,11 s(br) (2P); δP (freies PMe_3) –63,6 s (1P). IR (Nujol, 2000–200 cm^{-1}): 1411 m, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; 1285 st, 1265 st, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 936 sst(br), $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 840 w, 834 sch, $\nu_{\text{as}}\text{PCH}_3$; 707 st, $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 664 st, 658 st, $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 406 w; 366 sch, 350 m, $\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$; 307 w, 274 w, 235 w, $\nu\text{CoS/CoP}$.

trans-μ-Ditelluridobis[dicarbonylbis(trimethylphosphin)cobalt] (4)

a) 980 mg **1** (1,18 mmol) in 30 ml Ether werden unter 1 bar CO bei 20 °C 30 min gerührt. Die braune Lösung wird i. Vak. auf 25 ml eingengt und weitere 30 min bei 20 °C belassen. Filtrieren und abkühlen über Trockeneis liefert braune Kristalle. Ausb. 800 mg (86%).

b) 1430 mg $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]_2$ (2,67 mmol) werden mit 680 mg pulverisiertem Tellur (5,35 mmol) in 40 ml Ether bei 20 °C 7 d gerührt. Aufarbeiten wie

oben liefert braune Kristalle, Schmp. (Zers.) 160–170 °C. Ausb. 1920 mg (91%).

$C_8H_{18}CoO_2P_2Te$ (394,7)

Ber. C 24,34 H 4,59,

Gef. C 24,78 H 4,45.

1H -NMR (360 MHz, Toluol- d_8 , 295 K): $\delta(PCH_3)$ 1,72 Pseudotriplett ($N = 8,0$ Hz). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,4 MHz, Toluol- d_8 , 295 K, TMS externer Standard): δC 22,0 Pseudotriplett ($N = 36,0$ MHz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121,4 MHz, Toluol- d_8 , 193 K): δP 17,4 s. IR (Nujol, 2000–200 cm^{-1}): 1946 sst, 1901 sst, 1885 sst, ν_{CO} ; 1410 m, $\delta_{as}CH_3$; 1293 w, 1280 st, 1273 st, δ_sCH_3 ; 946 sst(br), ρ_1PCH_3 ; 853 m, ρ_sPCH_3 ; 738 m, 727 st, $\nu_{as}PC_3$; 673 st, ν_sPC_3 ; 565 st, 553 m, $\delta CoCO$; 396 w, 385 m, δ_sPC_3 . IR (Pentan-Lösung, 2000–1500 cm^{-1}): 1946, $\nu_{as}CO$; 1901, ν_sCO . $I_1/I_2 = 2,25$; $CCoC$ (ber.) = 113°.

Normaldruck-Carbonylierung von **2**

a) 850 mg **2** (1,16 mmol) in 40 ml Pentan werden wie zur Synthese von **4** (nach a) unter 1 bar CO behandelt. Abfiltrieren von weißen Kristallen (Me_3PSe , IR) und abkühlen der orangeroten Lösung liefert 460 mg $[Co(CO)_2(PMe_3)_2]_2$ [13] (IR).

b) 820 mg **2** (1,12 mmol) in 40 ml Pentan werden mit 25 ml CO (1,11 mmol) bei 20 °C 3 h gerührt. Abfiltrieren von weißen Kristallen (Me_3PSe) und abkühlen der Lösung über Trockeneis liefert ein orangegelbes Kristallinat, das als Gemisch von Carbonyl(trimethylphosphin)cobalt(0)-Komplexen er-

kannt wird (IR). Der Rückstand wird in 30 ml Ether aufgenommen, und aus der Lösung kristallisieren 270 mg Me_3PSe (77%).

Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden von den Verbindungen **1**, **2** und **3** Einkristalle unter Argon ausgelesen und in Röntgenkapillaren ($\varnothing = 0,3$ mm) eingeschmolzen. Über Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK_α -Strahlung) wurden zur Messung geeignete Kristalle ausgewählt und jeweils die Lauesymmetrie und die Auslöschungsbedingungen bestimmt. Die Tellur- und die Schwefelverbindung kristallisieren im monoklinen System, Raumgruppe $P2_1/n$ (**1**) bzw. $P2_1/c$ (**3**), die Selenverbindung **2** im triklinen System (Tab. IV).

Die Elementarzell-Parameter wurden in allen drei Fällen aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (PW 1100, MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden für **1** im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, für **3** im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ die Reflexe eines Quadranten, für **2** im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ die Reflexe einer Hälfte der Ewaldkugel vermessen. Die Absorption konnte für **1** und **2** nur näherungsweise nach der Kristallgestalt korrigiert werden, da die Kristalle verwachsen waren. Im Falle von **3** wurde die Absorption über ein empirisches, rechnergestütztes Verfahren [26] berücksichtigt.

Tab. IV. Kristallographische Daten der Verbindungen **1**, **2** und **3**, Standardabweichungen in Klammern.

	1	2	3
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [pm] und Winkel [°]	$a = 933,8(6)$ $b = 1488,3(6)$ $c = 1257,9(6)$ $\beta = 92,82(6)$	$a = 1785,6(7)$ $b = 1599,7(7)$ $c = 928,9(5)$ $\alpha = 87,8(1)$ $\beta = 85,2(1)$ $\gamma = 73,3(1)$	$a = 952,6(5)$ $b = 1868,7(8)$ $c = 1893,1(8)$ $\beta = 90,19(6)$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$	$Z = 3$	$Z = 4$
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] (MoK_α)	$\mu = 29,22$	$\mu = 35,51$	$\mu = 13,85$
Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe mit	3167	4268	2853
Zahl der Reflexe	$F^2 \geq 2,0\sigma(F^2)$	$F^2 \geq 2,5\sigma(F^2)$	$F^2 \geq 2,5\sigma(F^2)$
mit	567	829	285
Zahl der verfeinerten Parameter	$F^2 \leq 2,0\sigma(F^2)$	$F^2 \leq 2,5\sigma(F^2)$	$F^2 \leq 2,5\sigma(F^2)$
R-Wert	82	244	163
	0,091	0,090	0,082

Die weiteren winkelabhängigen Korrekturen wurden durchgeführt und über symmetrieabhängige Reflexe gemittelt. Die Lösung der Strukturen gelang in allen drei Fällen über direkte Phasenbestimmungsmethoden [27, 28], mit deren Hilfe die Positionen der schwereren Atome abgeleitet wurden. Die Lagen der C-Atome wurden aus nachfolgenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen ermittelt, die Positionen der H-Atome wurden nicht bestimmt. Die Lageparameter aller Atome wurden in least-

squares-Zyklen optimiert, wobei die Temperaturfaktoren aller Atome außer den C-Atomen anisotrop behandelt wurden [27]*.

* Eine Liste der Atompositionen sowie weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der CSD-Nr. 53064, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.

- [1] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95**, 113 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 113 (1983).
- [2] J. Hansa, Dissertation Technische Hochschule, Darmstadt (1987).
- [3] B. Eisenmann, H. Schäfer und H. Schrod, *Z. Naturforsch.* **38b**, 921 (1983).
- [4] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* **40b**, 878 (1985).
- [5] R. C. Burns und J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2627 (1981).
- [6] R. C. Burns und J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2804 (1982).
- [7] S. C. Crichtlow und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **21**, 3286 (1982).
- [8] R. C. Burns und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **24**, 2489 (1984).
- [9] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **97**, 412 (1985).
- [10] H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Inorg. Chem.* **14**, 437 (1975).
- [11] H.-F. Klein, J. Groß, H. Witty und D. Neugebauer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 643 (1984).
- [12] W. W. du Mont und H. J. Kroth, *Z. Naturforsch.* **36b**, 332 (1981).
- [13] H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **108**, 944 (1975).
- [14] H.-F. Klein, H. Witty und U. Schubert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 231.
- [15] H.-F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **109**, 1453 (1976).
- [16] H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92**, 362 (1980).
- [17] A. Sacco, *Ann. Chim. (Rome)* **43**, 495 (1953).
- [18] H. H. Karsch, Dissertation, Universität Würzburg (1974).
- [19] H.-F. Klein, M. Gaß, U. Zucha und B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **43b**, 927 (1988).
- [20] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk und D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **18**, 3086 (1979).
- [21] L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung“, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [22] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse und P. K. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1166.
- [23] M. DiVaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *Angew. Chem.* **99**, 955 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 916 (1987); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 374.
- [24] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4**, 149 (1974).
- [25] Für Tieftemperatur-³¹P-NMR-Messungen (146 MHz) danken wir Herrn Dr. R. Benn, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim.
- [26] DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [27] SHELX-76: G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (England) 1976, unveröffentlicht.
- [28] SHELXS-86: G. M. Sheldrick in „Crystallographic Computing 3“ (Eds. G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), S. 175, Oxford University Press, Oxford (1985).