

# $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$ :

## Eine einfache Synthese eines metallorganischen Tripodliganden und seine Reaktivität gegenüber den Kationen der III. Hauptgruppe

$[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$ :

A Convenient Synthesis of an Organometallic Tripod Ligand and its Reactivity towards the Main Group III Cations

Wolfgang Kläui\*

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

Z. Naturforsch. **34b**, 1403–1407 (1979); eingegangen am 25. Juni 1979

Oxygen-Tripod Ligand, Trinuclear Sandwich Compounds,  $^6J(Tl-H)$  Coupling Constant, Phosphonate Complexes

A simple two step synthesis of the salts  $M[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$ ,  $M = Li, Na, K, Ag, NH_4, NMe_4$  is described. The air stable, diamagnetic anion reacts as a tridentate 0,0,0-chelating ligand with all main group III elements. With sodium tetraphenylborate the cage-like cationic complex  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3BPh]^+$  is obtained. With  $M(III) = Al, Ga, In, Tl$  the trinuclear sandwich compounds  $\{[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]_2M\}^+$  are formed, which contain  $MO_6$  octahedra. With  $M(III) = Tl$  a coupling constant  $^6J(TlOPOCCH) = 1.0$  Hz is observed.

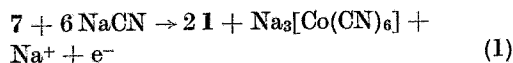
### Einleitung

Bei Untersuchungen zur Reaktivität des Dreikernkomplexes  $\{[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]_2Co\}$  (7) wurde gefunden, daß mit  $HBF_4$  in Propionsäureanhydrid das einkernige Komplexkation  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3BF]^+$  entsteht, aus dem durch Hydrolyse die Verbindung  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_2\{P(OH)(OC_2H_5)_2\}]$  zugänglich ist [1, 2]. Die gleichzeitig freiwerdende Borsäure zeigt eine starke Tendenz, mit dieser Neutralverbindung zu Produkten – ähnlich den Borsäure-Polyol-Komplexen – zu reagieren. Man beobachtet verschiedene Oligomere, die säulenchromatographisch nicht getrennt werden können. Lediglich durch Hochspannungselektrophorese gelingt es, die einzelnen Komponenten zu unterscheiden und damit die Uneinheitlichkeit des Produkts nachzuweisen. In einigen Fällen war es zwar möglich, aus  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_2\{P(OH)(OC_2H_5)_2\}]$  und  $M^{n+}$  – trotz der Anwesenheit von Borsäure – Dreikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\{[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]_2M\}^{(n-2)+}$  zu erhalten [2–4], doch konnten von dem Liganden  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$  kein exakter pK-Wert und von den mit  $M^{n+}$  gebildeten Komplexen keine Stabilitätskonstanten bestimmt werden. Darüber hinaus fielen einige Produkte der Komplexbildungs-

reaktionen als schwer zu reinigende Öle an. Um diese Komplikationen zu vermeiden, wurde nach einem neuen Syntheseweg für das Komplexanion gesucht, der nicht von  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3BF]^+BF_4^-$  ausgeht und in möglichst wenigen Schritten zu einem reinen Produkt führt. Die folgende Arbeit berichtet über die Synthese von  $Na[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$  (1) und dessen Umsetzung mit Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe.

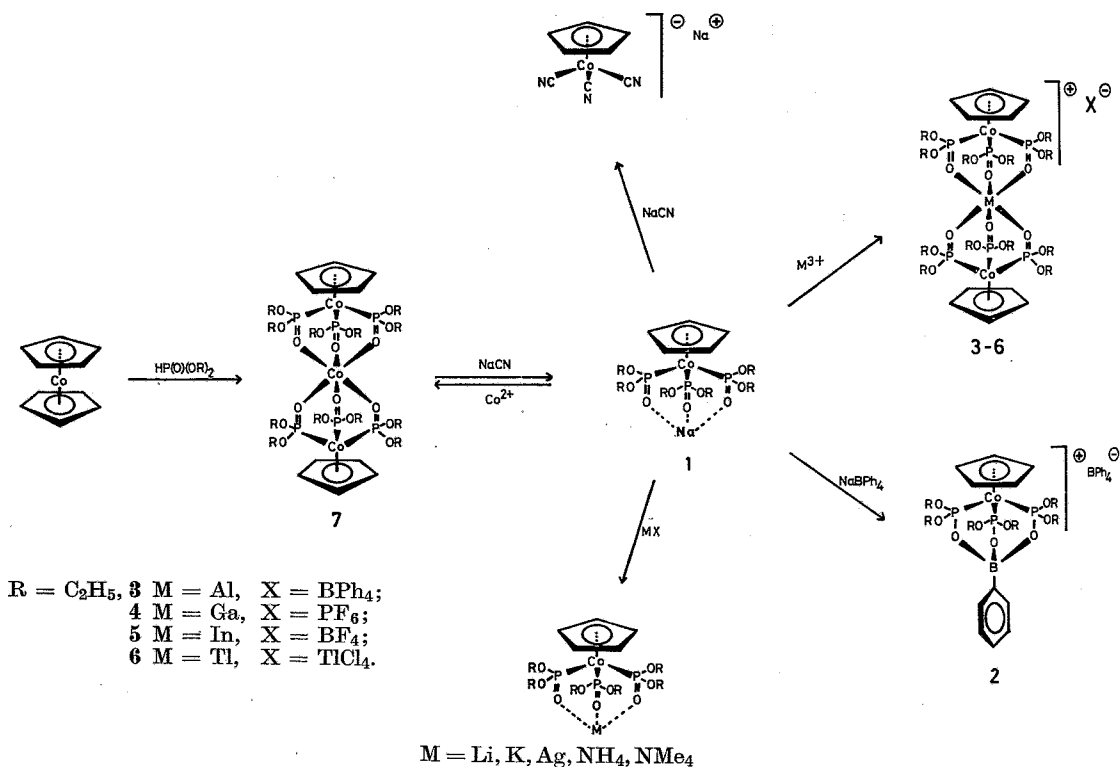
### Synthese von $Na[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$ (1)

Im Dreikernkomplex 7 bilden die Diethylphosphonatliganden  $Co(P=O)_3Co$ -Brücken (s. Reaktionsschema). In Ligandenverdrängungsreaktionen können daher im Prinzip sowohl die Kobalt-Phosphor- als auch die Kobalt-Sauerstoff-Bindungen gebrochen werden. Man beobachtet bei der Umsetzung von 7 mit  $NaCN$  in Methanol bei Raumtemperatur eine vollständige Verdrängung der beiden Fragmente  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$  durch Cyanidliganden. Das dabei vermutlich als Primärprodukt entstehende  $[Co(CN)_5]^{3-}$  geht in Anwesenheit von Luftsauerstoff sofort in das Hexacyanokobaltat(III)-Ion über (s. Gl. (1)).



Die Kobalt-Phosphor-Bindungen in  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$  werden unter den ge-

\* Sonderdruckanforderungen an W. Kläui.  
0340-5087/79/1000-1403/\$ 01.00/0



wählten Reaktionsbedingungen auch mit überschüssigem Cyanid nicht gespalten. Die Weiterreaktion zu  $[(C_5H_5)Co(CN)_3]^-$  gelingt selbst bei mehrtägigem Erwärmen unter Rückfluß nur teilweise [5].

$Na[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$  (**1**) läßt sich von  $Na_3[Co(CN)_6]$  leicht abtrennen, da es in Pentan gut löslich ist. Beim vorsichtigen Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Natriumsalz (**1**) in Form feiner Nadelbüschel. Thermogravimetrische Messungen zeigen, daß das Produkt als Monohydrat vorliegt und im Temperaturbereich 20–100 °C reversibel in die wasserfreie Form übergeht.

Auf analoge Weise ist mit KCN auch  $K[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$  zugänglich. Andere Komplexe  $M[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]$  des Tripodliganden mit einwertigen Kationen  $M^+$ , z. B.  $M = Li, Ag, NH_4, NMe_4$ , lassen sich durch Aussalzen von **1** mit  $LiCl, AgNO_3, NH_4Cl$  und  $NMe_4Cl$  aus wäßriger Lösung gewinnen.

#### Reaktionen mit Verbindungen von B(III) und M(III) ( $M = Al, Ga, In, Tl$ )

Versuche, Natriumtetraphenylborat als Fällungsreagens bei der Synthese kationischer Dreikernkom-

plexe des Typs  $\{[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]_2M\}^+$  einzusetzen, führten mehrmals zu einem Tetraphenylborat-Salz, das kein Metallion  $M^{3+}$  enthält. Es stellte sich heraus, daß in schwach saurem, wäßrigem Medium  $BPh_4^-$  selbst mit dem Liganden  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$  reagiert und dabei ein *Einkernkomplex* entsteht, der zwei Boratome enthält. Die Elementaranalyse zusammen mit dem  $^1H$ -NMR-Spektrum sprechen für einen Strukturvorschlag gemäß  $[(C_5H_5)Co\{[P(O)(OC_2H_5)_2]_3BPh\}]BPh_4$  (**2**) (s. Reaktionsschema), der auch durch die röntgenographisch gesicherte Struktur von  $[(C_5H_5)Co\{[P(O)(OC_2H_5)_2]_3BF\}]BF_4$  [**1**] gestützt wird.

Mit den schweren Homologen des Bors entstehen *Dreikernkomplexe*, bei denen zwei dreizählige Liganden  $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OC_2H_5)_2\}_3]^-$  das Zentralatom Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium oktaedrisch koordinieren. Die Umsetzungen von **1** mit den entsprechenden Metallsalzen werden in Wasser oder wäßrigem Alkohol durchgeführt und die Al-, Ga- und In-Komplexe lassen sich als Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat bzw. Tetraphenylborat fällen. Bei der Reaktion von **1** mit  $TiCl_3 \cdot 4H_2O$  kristallisiert der dreikernige Thalliumkomplex als

Tetrachlorothallat(III) aus. Dieses Verhalten ist typisch für die Komplexchemie von  $\text{TiCl}_3$  in wäßriger Lösung [6]. Beim Auflösen von  $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser erhält man neben  $\text{TiCl}_3$  die kationischen Komplexe  $\text{TiCl}_2^+$ ,  $\text{TiCl}_2^+$  sowie das  $\text{TiCl}_4^-$ -Ion, die miteinander im Gleichgewicht stehen [7]. Je nach Chloridkonzentration findet man auch  $\text{TiCl}_5^{2-}$  und  $\text{TiCl}_6^{3-}$ . Wie Cotton *et al.* gezeigt haben, lassen sich  $\text{TiCl}_4$ -Salze am leichtesten mit *großen organischen Kationen* isolieren [8]. Man kann annehmen, daß dies auch im Fall des Thallium-Dreikernkomplexes der Grund ist, warum aus der Lösung sofort das  $\text{TiCl}_4$ -Salz (6) ausfällt.

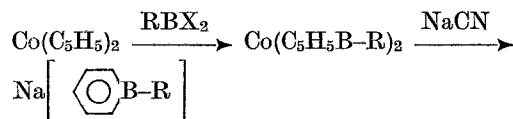
Die  $\text{TlO}_6$ -Koordination in 6 ist möglicherweise wie in manchen anderen Verbindungen mit einem  $\text{TlO}_6$ -Polyeder leicht verzerrt oktaedrisch. Eine entsprechende (4+2)-Verzerrung läßt sich beim isoelektronischen Hg(II)-Dreikernkomplex IR-spektroskopisch anhand der  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Schwingung eindeutig nachweisen [2, 9]. Bei der Verbindung 6 ist dies nicht möglich. Wegen des höheren Ionenpotentials von Tl(III) gegenüber Hg(II) ist die  $\text{P}=\text{O}$ -Streckschwingung langwellig verschoben und nicht als isolierte Bande wie beim Hg(II)-Komplex zu beobachten. Sie fällt in den Bereich der kombinierten  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -Streckschwingungen des  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Fragments und ist nicht mit Sicherheit zuzuordnen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß eine tetragonale Verzerrung des  $\text{TlO}_6$ -Oktaeders wie im Fall der Quecksilberverbindung dynamisch sein muß [10] und das Auftreten einer Proton-Thallium-Kopplung  $^1J(\text{TlOPOCCH}) = 1,1 \text{ Hz}$  schließt einen Umordnungsprozeß über ein dissoziatives Gleichgewicht aus.

Bei den leichteren Homologen Indium, Gallium und Aluminium entspricht die gefundene  $\text{MO}_6$ -Koordination ebenfalls den Erwartungen. Die präparativen Arbeiten zur Komplexchemie von In(III) zeigen, daß harte Sauerstoffliganden ganz bevorzugt oktaedrische  $\text{InO}_6$ -Koordination stabilisieren. Etwas weniger ausgeprägt gilt dies auch für Ga(III) und Al(III). Mit abnehmender Ordnungszahl wird neben der oktaedrischen zunehmend auch die tetraedrische Sauerstoffkoordination gefunden. Im Verlauf unserer Untersuchungen zur Koordinationschemie des Tripodliganden

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  haben wir bis jetzt nur bei Bor die Koordinationszahl 4 beobachtet. Mit allen Metallionen entstehen 2:1-Komplexe, die oktaedrische  $\text{MO}_6$ -Polyeder enthalten.

## Schlußbemerkung

Die Synthese des dreizähligen Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  ist bis jetzt nur auf dem (vom Standpunkt der Synthese aus sehr einfachen und eleganten) Umweg über den Dreikernkomplex 7 und anschließende Freisetzung mit Cyanid gelungen. Diese Reaktionssequenz hat formal Ähnlichkeit mit der von Herberich *et al.* [11] gefundenen Synthese der Borinat-Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{B}-\text{R}]^-$ :



In beiden Fällen erfolgt der Aufbau der Liganden ausgehend von Cobaltocen in der Koordinationssphäre eines Kobaltions, und die Abspaltung aus dem Komplex wird durch eine Substitutionsreaktion mit  $\text{CN}^-$  erreicht.

Wie schon in früheren Untersuchungen gefunden, zeichnet den Liganden  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  seine starke Tendenz zur Bildung von Metallkomplexen aus [2, 3, 4, 9, 13]. Die Isolierung von Salzen der Kationen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{BX}]^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) zeigt, daß der metallorganische Tripodligand offensichtlich auch zur Bildung von *Nichtmetallkomplexen* befähigt ist. Laufende Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Kation  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\text{PF}_3]^+$  ebenfalls faßbar ist. Möglicherweise besitzt der Ligand  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  eine ebenso umfangreiche Komplexbildungstendenz gegenüber Nichtmetallen wie etwa das Fluoridion, mit dem es interessanterweise auch in seiner Stellung in der Nephelauxetischen Reihe und der Ligandfeldstärke zu vergleichen ist [12].

## Experimentelles

Die Synthese von  $\{[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3\}_2\text{Co}\}$  (7) [1] und  $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  [18] erfolgte nach Literaturangaben. Die übrigen Metallsalze und die Fällungsreagenzien waren Handelsprodukte der Firmen Fluka und Merck.

### Natrium-(cyclopentadienyl)tris-(diethylphosphito-P)cobaltat(1-) (1)

4,00 g (3,54 mmol) 7 und 1,21 g (24,7 mmol)  $\text{NaCN}$  werden in 50 ml Methanol unter Luftzutritt gerührt. Wenn sich die Edukte gelöst haben, destilliert man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum ab und trocknet das orangefarbene Pulver im Hochvakuum. Mit wasser-

freiem Ether extrahiert man **1** und trennt so die Hauptmenge des ebenfalls entstandenen  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ab. Die Etherlösung wird filtriert, eingengt und der Rückstand wieder im Hochvakuum getrocknet. Anschließend extrahiert man **1** mit Pentan, filtriert die Lösung, und destilliert das Lösungsmittel wieder ab. Die zurückbleibende gelbe Masse wird fein gepulvert und getrocknet. Zum Schluß löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert erneut und engt die Lösung im Rotationsverdampfer oder durch Gefriertrocknung ein. Ausbeute 3,1 g (5,56 mmol, 78%). Das Produkt nimmt an Luft im Temperaturbereich 20–100 °C rasch und reversibel pro Formelgewicht etwa 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,0$  (5H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,0$  (12H, m),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,2$  (18H, t,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$ -entkoppelt):  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 89,5$  (q,  $^2J(\text{PCoC}) = 1,7$  Hz),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 58,6$  (q,  $^2J(\text{POC}) = 8,5$  Hz),  $\text{CH}_3$   $\delta = 16,7$  (q,  $^3J(\text{POCC}) = 6,1$  Hz).

Ber. C 36,57 H 6,32 Co 10,56 Na 4,12 P 16,64,  
Gef. C 36,41 H 6,40 Co 10,81 Na 4,07 P 16,49.

*(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)-cobaltat(1-)* [*Li-, K-, Ag-, NH<sub>4</sub>-, NMe<sub>4</sub>-Salz*]

Man stellt eine Lösung von 220 mg (0,394 mmol) **1** in etwa 25 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  her und fällt mit überschüssigem  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NMe}_4\text{Cl}$ . Die entsprechenden Salze  $\text{M}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_3]$  werden abfiltriert oder abzentrifugiert, mehrmals mit wenig dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Wegen der außerordentlich guten Löslichkeit des  $\text{NH}_4$ - und  $\text{NMe}_4$ -Salzes enthalten diese Verbindungen noch geringe Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NMe}_4\text{Cl}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CoLiO}_9\text{P}_3$

Ber. C 37,66 H 6,51 Co 10,87 Li 1,28,  
Gef. C 37,42 H 6,41 Co 10,40 Li 1,23.

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CoKO}_9\text{P}_3$

Ber. C 35,55 H 6,14 Co 10,26 K 6,81,  
Gef. C 35,36 H 6,24 Co 10,20 K 6,36.

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{AgCoO}_9\text{P}_3$

Ber. C 31,75 H 5,49 Ag 16,77 Co 9,16,  
Gef. C 31,59 H 5,46 Ag 16,62 Co 8,60.

*(Cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-phenylborato-P,P',P'')cobalt(1+)-tetraphenylborat (2)*

Man säuert eine Lösung von 410 mg (0,734 mmol) **1** in 30 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  mit wenigen Tropfen konzentrierter  $\text{HNO}_3$  an und gibt rasch eine wäßrige Lösung von 700 mg (2,05 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  dazu. Der flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  sorgfältig säurefrei gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wäscht man das Produkt mit  $\text{CCl}_4$  bis das Filtrat farblos ist, trocknet das

hellgelbe Pulver erneut im Vakuum und reinigt es durch Umkristallisation aus Aceton/ $\text{CCl}_4$ . Ausbeute 500 mg (0,530 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta = 6,6$ – $7,6$  (25H, m),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,6$  (5H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,3$  (12H, m),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,4$  (18H, t,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{CoO}_9\text{P}_3$

Ber. C 59,90 H 6,42 B 2,29 Co 6,25 P 9,86,  
Gef. C 59,73 H 6,20 B 2,34 Co 6,44 P 9,82.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)-cobalt-0.0'.0'']aluminium(III)-tetraphenylborat (3)*

Zu einer wäßrigen Lösung von 112 mg (0,200 mmol) **1** und 25 mg (0,103 mmol)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gibt man 40 mg (0,117 mmol)  $\text{NaBPh}_4$ . Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrfach mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser erhält man **3** als hellgelbes Pulver. Ausbeute 107 mg (0,076 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{C}_6\text{H}_5$   $\delta = 6,8$ – $7,7$  (20H, m),  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,1$  (10H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,1$  (24H, m),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,3$  (36H, t,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz).

$\text{C}_{58}\text{H}_{90}\text{AlBCo}_2\text{O}_{18}\text{P}_6$

Ber. C 49,17 H 6,40 Al 1,90 Co 8,32,  
Gef. C 49,31 H 6,53 Al 1,82 Co 7,71.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)-cobalt-0.0'.0'']gallium(III)-hexafluorophosphat (4)*

200 mg (0,358 mmol) **1** und 90 mg (0,225 mmol)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  werden in etwa 20 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgelöst. Es entsteht nach kurzer Zeit ein feiner Niederschlag, der mit wenig Ethanol wieder gelöst wird. Anschließend gibt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  dazu bis das Produkt in hellgelben Flocken ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  150 mg (0,117 mmol, 65%).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,1$  (10H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,1$  (24H, m),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,3$  (36H, t,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Co}_2\text{F}_6\text{GaO}_{18}\text{P}_7$

Ber. C 31,77 H 5,49 Co 9,17 Ga 5,42,  
Gef. C 31,94 H 5,55 Co 9,44 Ga 5,60.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)-cobalt-0.0'.0'']indium(III)-tetrafluoroborat (5)*

200 mg (0,358 mmol) **1** und 63 mg  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,207 mmol) werden in etwa 25 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit einer gesättigten Lösung von  $\text{NMe}_4\text{BF}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt bis der entstehende Niederschlag koaguliert. Man rührt die Suspension über Nacht, filtriert durch eine Glasfritte (P3), wäscht den Niederschlag sorgfältig mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknet im Hochvakuum. Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  gibt 143 mg gelbe Kristalle (0,112 mmol, 63%).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,0$  (10H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,0$  (24H, m, q bei  $^{31}\text{P}$ -Entkoppelung),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,3$  (36H, t,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{BCo}_2\text{F}_4\text{InO}_{18}\text{P}_6$

Ber. C 32,10 H 5,55 Co 9,26 F 5,97 In 9,02,  
Gef. C 31,83 H 5,62 Co 9,46 F 5,94 In 8,92.

*Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)-cobalt-0.0'.0'']thallium(III)-tetrachlorothallat(III)*  
(6)

112 mg (0,200 mmol) **1** werden in 10 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und tropfenweise mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von  $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das Produkt wird rasch abzentrifugiert, mit wenig dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Waschen mit

trockenem Ether und erneutem Trocknen im Vakuum erhält man 104 mg (0,064 mmol, 64%) **6** als gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$   $\delta = 5,2$  (10H, s),  $\text{OCH}_2$   $\delta = 4,1$  (24H, m, q bei  $^{31}\text{P}$ -Entkoppelung),  $\text{CH}_3$   $\delta = 1,3$  (36H, t, d,  $^3J(\text{HCCH}) = 7$  Hz,  $^6J(\text{TlOPOCCH}) = 1$  Hz).

$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Tl}_2$

Ber. C 25,19 H 4,35 Co 7,27 Tl 25,21,  
Gef. C 24,98 H 4,38 Co 7,17 Tl 25,55.

Die vorliegende Arbeit wurde in großzügiger Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau E. Ullrich und Fräulein R. Schedl danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

- [1] W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 2283 (1977).  
[2] W. Kläui und K. Dehnicke, Chem. Ber. **111**, 451 (1978).  
[3] W. Kläui, Helv. Chim. Acta **60**, 1296 (1977).  
[4] W. Kläui und H. Werner, Angew. Chem. **88**, 187 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 172 (1976).  
[5]  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CN})_3]^-$  läßt sich leichter durch Umsetzen von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})\text{L}_2]$  mit KCN in Methanol synthetisieren. Siehe J. A. Dineen und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **43**, 209 (1972).  
[6] R. A. Walton, Coord. Chem. Rev. **6**, 1 (1971).  
[7] T. G. Spiro, Inorg. Chem. **4**, 731 (1965).  
[8] F. A. Cotton, B. F. G. Johnson und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 502 (1965).  
[9] W. Kläui, J. Organomet. Chem., in Druck.  
[10] Zur Interpretation der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Metallkomplexen mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_3]^-$  als Ligand s. Ref. [2, 9].  
[11] G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber. **109**, 2382 (1976).  
[12] W. Kläui, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 700.  
[13] W. Kläui und H. Neukomm, Org. Magn. Reson. **10**, 126 (1977).  
[14] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, F. Enke Verlag Stuttgart, 3. A. 1978, Bd. 2, p. 877.