

Synthese und Eigenschaften von *trans*-Dimethylbis(trimethylphosphin)kobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)]¹⁾

Hans Heinz Karsch, Hans-Friedrich Klein, Cornelius G. Kreiter und Hubert Schmidbaur *

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

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21 *

Eingegangen am 28. Mai 1974

Die Zusammensetzung und Struktur der Titelverbindung **3**, die durch Umsetzung von *cis*-Dimethyl-*mer*-tris(trimethylphosphin)kobalt(III)-bromid mit Trimethylmethylenphosphoran zugänglich ist, wurden analytisch und spektroskopisch aufgeklärt. Von anderer Seite liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Synthesis and Properties of *trans*-Dimethylbis(trimethylphosphine)cobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylide)]¹⁾

cis-Dimethyl-*mer*-tris(trimethylphosphine)cobalt(III) bromide reacts with trimethylmethylenephosphorane to give the title compound **3**. Its composition and structure have been proved by analytical and spectroscopic data. The crystal structure has been determined elsewhere.

Durch die Einwirkung einfacher Phosphor-ylide auf Übergangsmetallverbindungen ist eine neue Klasse metallorganischer Verbindungen zugänglich geworden, in denen die ylidischen Bauelemente in sehr verschiedener Weise an das Metall gebunden sind ²⁾. Die ein- und zweizähligen Donorfunktionen können dabei endständig³⁻⁶⁾, brückenständig^{1,3,4,6-9)} oder chelatisierend^{1,10)} auftreten *) und waren bislang Bestandteil

*) Anmerk. b. d. Korr.: Siehe neuerdings auch bei E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Öhme und G. Engelhardt, Z. Chem. **14**, 160 (1974), sowie N. J. Cooper und M. L. H. Green, J. C. S. Chem. Commun. **1974**, 208.

¹⁾ Metallverbindungen von Yliden, VI; V. Mittel.: H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **107**, 3684 (1974), vorstehend.

²⁾ H. Schmidbaur, Accounts Chemical Research, i. Druck, Advan. Organomet. Chem., i. Druck.

³⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner, Angew. Chem. **85**, 448 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 415 (1973); Dissertation J. Adlkofer, Univ. Würzburg 1974.

⁴⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Angew. Chem. **85**, 449 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 416 (1973); Dissertation R. Franke, Univ. Würzburg 1974.

⁵⁾ H. Schmidbaur und K.-H. Rätthlein, Chem. Ber. **106**, 102 (1973); Dissertation K.-H. Rätthlein, Univ. Würzburg 1973.

⁶⁾ H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **106**, 93 (1973).

⁷⁾ ^{7a)} H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **85**, 910 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 853 (1973). — ^{7b)} Dissertation H. H. Karsch, Univ. Würzburg 1974.

⁸⁾ H. Schmidbaur und H.-J. Füller, Chem. Ber. **107**, 3674 (1974).

⁹⁾ H. Schmidbaur und J. Eberlein, i. Vorbereitung.

¹⁰⁾ E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga und G. Öhme, Angew. Chem. **85**, 913 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 911 (1973).

linear zweibindiger³⁻⁵⁾ und tetraedrisch^{8,9)-} oder quadratisch-planar^{1,6,7)-}vierbindiger Metallzentren. Nur in einem Fall wurde auch die oktaedrische Geometrie gefordert¹⁰⁾.

Dementsprechend entstammten die Zentralatome fast ausschließlich den d¹⁰- und d⁸-Systemen am Ende der Übergangsreihe (Zn, Cd⁹⁾, Hg⁹⁾, Cu, Ag³⁾, Au⁴⁾, Ni^{1,6,7)}, Pd, Pt³⁾). (Die in letzter Zeit stark anwachsende Literatur über Ylid-Komplexe von Metall-carbonylen wurde in einer Übersicht zusammengefaßt²⁾).

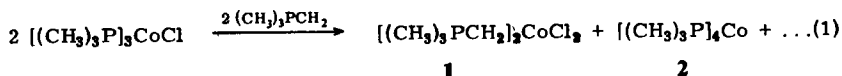
In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir jetzt erstmals über einen Ylid-Komplex des d⁶-Ions Kobalt(III), in dem der chelatisierende (CH₃)₂P(CH₂)₂-Ligand klar als Bestandteil einer oktaedrischen Koordinationssphäre angetroffen wird.

Ausgangsmaterial für die Synthese waren eine Reihe neuer Methylkobalt(I)- und -kobalt(III)-Verbindungen, über die an anderer Stelle Näheres mitgeteilt werden soll¹¹⁾.

Darstellung

Zur Synthese möglichst einfach gebauter Ylid-Komplexe des Kobalts wurde von Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt(I), Tris(trimethylphosphin)kobalt(I)-chlorid und *cis*-Dimethyl-*mer*-tris(trimethylphosphin)kobalt(III)-bromid¹¹⁾ ausgegangen.

Dabei zeigte sich, daß ersteres unter den üblichen Bedingungen (−40 bis +35° C, organisches Lösungsmittel) mit Trimethylmethylenphosphoran keine Reaktion eingeht. Die zweite Verbindung ergibt mit (CH₃)₃PCH₂ in *n*-Pentan bei 20° C einen intensiv hellblauen Niederschlag und eine braune Lösung. Die analytische Zusammensetzung und die übrigen Eigenschaften (s. u.) veranlassen uns, der blauen Substanz die Formel **1** zuzuschreiben, ohne daß nähere Angaben über die Struktur zu machen sind. Bezeichnenderweise existiert jedoch ein dazu analoger Trimethylphosphinoxid-Komplex [(CH₃)₃PO]₂CoCl₂¹²⁾. **1** entsteht auch direkt aus CoCl₂ und (CH₃)₃PCH₂ in Tetrahydrofuran.



Die Unlöslichkeit und mangelnde Kristallinität von **1** verhinderten eine weitere Charakterisierung.

Die braune Lösung enthält neben (CH₃)₃P als einzige Komponente höherer Konzentration das bekannte¹³⁾ Tetrakis(trimethylphosphin)kobalt(0) (**2**).

In geringer Menge erhält man darüber hinaus eine dunkelrote, sublimierbare Verbindung [(CH₃)₃P]₃Co[CH₂P(CH₃)₂], deren Bildungsweisen und Strukturmerkmale Gegenstand laufender Untersuchungen sind. Die Stöchiometrie der Reaktion nach Gl. (1) ist deshalb noch nicht endgültig festlegbar.

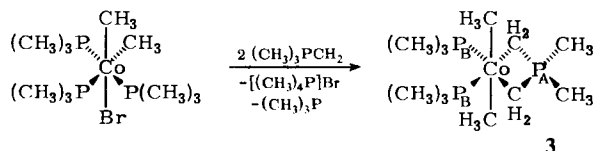
Demgegenüber verläuft die Umsetzung mit der Kobalt(III)-Verbindung völlig einheitlich und direkt zu dem gesuchten Ylid-Chelat-Komplex. Intermediär taucht in *n*-Pentan bei −35° C ein gelber Niederschlag auf, der aber bei weiterer Ylid-Zugabe

¹¹⁾ H. F. Klein und H. H. Karsch, unveröffentl., sowie l. c. ^{7b)}.

²⁾ D. D. Schmidt und J. T. Yoke, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 637 (1971).

¹³⁾ H. F. Klein, Angew. Chem. **83**, 363 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 343 (1971)

in den farblosen Bodenkörper von Tetramethylphosphonium-bromid verwandelt wird. Das gelbe Zwischenprodukt stellt vermutlich $[\{(\text{CH}_3)_3\text{P}\}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ dar, es wurde aber nicht isoliert.



Die Titelverbindung **3** ist als lösliche und kristallisierbare Substanz gut von den Nebenprodukten zu trennen und wird leicht und in hohen Ausbeuten in Form tiefgelber Nadeln erhalten.

Eigenschaften, Spektren und Struktur

3 ist auch in unpolaren Solventien gut löslich und zeigt in Benzol einfache Mol.-Masse. Im Massenspektrum erscheint als Ion höchster Masse $M-15/e$ bei 315. Die Analysendaten bestätigen die analytische Zusammensetzung. Die gelben Kristalle verwittern nur langsam an der Luft. Lösungen werden jedoch weit rascher zersetzt.

Die NMR-Spektren (s. Tab.) sind in Übereinstimmung mit der obigen Formulierung.

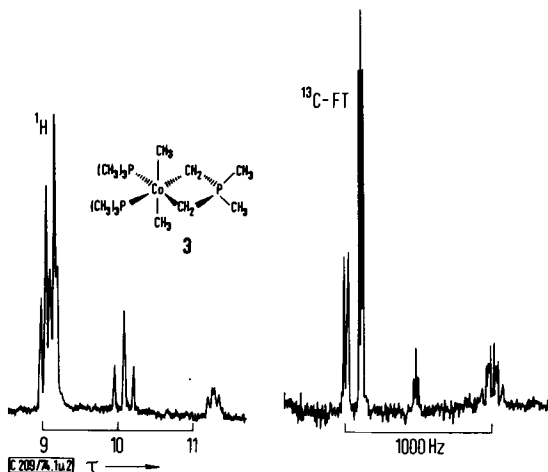
Tab. ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten von **3** (Standard TMS intern bzw. H_3PO_4 ext.)

		τ (ppm)	Kopplungskonstante (Hz)
<i>CW-^1H-NMR:</i> (bei 30°C) (in Benzol)	$\text{CH}_3\text{P}_\text{A}$	9.03, d, br, 3H	$2J(\text{P}_\text{A}\text{CH})$ 11.7
	$\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$	9.11, t, br, 9H	$ N = 7.1 $ (s. Text)
	CH_3Co	10.22, dt, 3H	$^3J(\text{P}_\text{B}\text{CoCH})$ 7.8
			$^4J(\text{P}_\text{A}\text{CCoCH})$ 0.45
	CH_2	11.34, dd, br, 2H δ (ppm) ^{a)}	$^2J(\text{P}_\text{A}\text{CH})$ 5.2 $^3J(\text{P}_\text{B}\text{CoCH})$ 4.0
<i>PFT-^{13}C-NMR:</i> (bei -50°C) (in Toluol)	$\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$	-17.7, „t“	$ N = 11.0 $ (s. Text)
	$\text{CH}_3\text{P}_\text{A}$	-20.1, d	$^1J(\text{PC})$ 26.8
	CH_3Co	-7.0, t	$^2J(\text{P}_\text{B}\text{CoC})$ 16
	CH_2	+21.8 m	(s. Text)
<i>CW-^{31}P-NMR:</i> (bei -80°C) (in Toluol)	P_A	-34.3, br, 1P	
	P_B	-17.7, br, 2P	

^{a)} Negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken.

Dabei wurden die Resonanzen der kobaltgebundenen Kerne (^{13}C , ^{31}P) erst nach Kühlen der Proben auf mindestens -50°C beobachtbar, da bei 20°C über das Quadrupolmoment des Metalls Relaxations-Komplikationen auftreten. Auch dann aber blieben die Signale breit.

Die ^1H -Resonanz der Co-ständigen Phosphine ($\tau\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$) erscheint durch die starke $\text{P}_\text{B}\text{CoP}_\text{B}$ -Kopplung als virtuelles Triplett, dessen $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9$ -System durch $|N = J(\text{HCP}_\text{B}) + J(\text{HCP}_\text{B}\text{CoP}_\text{B})|$ charakterisierbar ist (Abb. 1). Bei $\delta\text{CH}_3\text{P}_\text{B}$ wurde analog verfahren (AXX').

Abb. 1 (links): CW- ^1H -NMR-Spektrum von **3** (in Benzol bei 35°C)Abb. 2 (rechts): PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** (in Toluol bei -50°C)

Schließlich stellt auch die ^{13}C -Resonanz der CH_2 -Gruppen ein kompliziertes Multipllett dar, das nicht weiter analysiert wurde (Abb. 2).

In den ^1H -Spektren wurden alle ^{31}P -Kopplungen durch Entkopplungsexperimente sichergestellt. Die ^{13}C - und die ^{31}P -Spektren waren ^1H -entkoppelt.

Das *Infrarotspektrum* hat bisher keine Bedeutung zur näheren Festlegung der Struktur, sondern beweist nur die Gegenwart der Strukturelemente CH_3Co , CH_3P und CH_2P .

Die NMR-Spektren erlauben zwar die Annahme einer Struktur im Sinne von **3**, wobei allerdings die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Phosphinliganden und der $\text{CH}_3(\text{Co})$ -Gruppen nicht völlig zwingend ist. Eine Röntgenstrukturanalyse hat aber schließlich die endgültige Bestätigung dieses Vorschlags gebracht¹⁴⁾.

3 ist demnach das erste Beispiel, an dem die Chelatfunktion eines difunktionellen Ylidliganden als Bestandteil einer oktaedrischen Metallkoordinationssphäre spektroskopisch und röntgenographisch im Detail studiert werden kann.

Das Kobaltatom betätigt in **3** nicht weniger als vier direkte Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen, und die Verbindung ist thermisch und chemisch trotzdem bemerkenswert beständig! Dieser Befund unterstreicht erneut die früheren Aussagen über die ungewöhnlichen Eigenschaften der neuartigen Ylid-Komplexe.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und — durch Chemikalienspenden — von der Firma *Knapsack AG*. Herrn Dr. C. Krüger danken wir für die vorzeitige Mitteilung der Ergebnisse der am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim durchgeführten Röntgenstrukturanalyse.

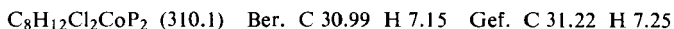
¹⁴⁾ D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **107**, 3706 (1974).

Experimenteller Teil

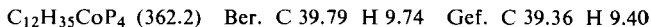
Bis(trimethylphosphinmethylen)kobalt(II)-chlorid (1)

a) Zu 770 mg Tris(trimethylphosphin)kobalt(I)-chlorid (2.38 mmol) in 40 ml Diäthyläther werden bei 0°C 0.25 ml Trimethylmethylenphosphoran (0.21 g = 2.35 mmol) pipettiert. Es bildet sich ein himmelblauer Niederschlag. Nach Filtration, Waschen mit Äther und Trocknen i. Vak. Ausb. 278 mg (76%). Im Filtrat ist durch IR-Vergleich Tetrakis(trimethylphosphin)kobalt(0) (2) nachweisbar.

b) 802 mg wasserfreies Kobalt(II)-chlorid (6.17 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C mit 1.4 ml (CH₃)₃PCH₂ versetzt (1.21 g = 13.5 mmol). Nach 2 h wird vom blauen Niederschlag filtriert, zweimal mit je 20 ml Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1890 mg (98%). Zers.-P. 175°C. Extrem luftempfindlich, unlöslich in allen nicht zersetzenden Solventien, stark paramagnetisch.



Mit überschüssigem (CH₃)₃PCH₂ entsteht aus **1** nach längerer Zeit beim Erwärmen etwas [(CH₃)₄P]Cl neben schwer identifizierbaren Nebenprodukten. Wird bei tiefen Temperaturen sofort mit Ylid-Überschuß gearbeitet, so entsteht nur wenig **1**. Aus der braunroten Lösung wird dann kein einheitliches Kristallisat, aber eine geringe Menge eines roten Sublimats erhalten (70°C bei 0.1 Torr). Das mitsublimierende **2** kann als zweite Zone abgetrennt werden (Ausb. <5%). Zers.-P. ~74°C. Dunkelrote, wachsartige Substanz, extrem luftempfindlich. — MS (70 eV, 40°C): *m/e* 362 (M⁺).



Der attraktivste Strukturvorschlag — mit PCCo-Dreiring! — muß ebenso wie der wahrscheinlichste Bildungsmechanismus noch endgültig abgesichert werden.

trans-Dimethyl-cis-bis(trimethylphosphin)kobalt(III)-[dimethylphosphonium-bis(methylid)] (**3**): 490 mg *cis*-Dimethyl-*mer*-tris(trimethylphosphin)kobalt(III)-bromid¹¹⁾ (1.23 mmol) in 30 ml Äther werden bei -78°C mit 0.35 ml (CH₃)₃PCH₂ (2.92 mmol) versetzt. Beim langsamen Erwärmen tritt bei -35°C ein gelber Niederschlag auf, der sich später leicht hellblau färbt. Nun wird der Äther i. Vak. entfernt, *n*-Pentan aufkondensiert und nach gutem Durchrühren vom farblosen [(CH₃)₄P]Br filtriert (IR). Aus dem Filtrat scheiden sich beim Kühlen auf -40°C gelbe Nadeln ab. Ausb. 390 mg (96%), Zers.-P. 110°C.

MS (70 eV, 30°C): 315 (M⁺-15); 300 (M⁺-30); 239 (M⁺-CH₃-P(CH₃)₃). — IR (in Nujol zwischen CsJ bei 30°C) von 1400 bis 250 cm⁻¹: 1302 s, 1296 m, 1292 s, 1283 st, 1275 st, 1169 s, 1156 m, 989 m, 956 Sch, 942 sst, 933 Sch, 886 s, 849 m, 840 m, 816 s, 792s, 744 m, 716 st, 708 st, 667 Sch, 661 st, 468 st, 436 m, 368 m, 339 s, 298 s.

