

Methylkobaltverbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden, I

Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt und seine Derivate

Hans-Friedrich Klein* und Hans Heinz Karsch

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

Eingegangen am 30. August 1974

Bei der Reduktion von Kobaltdichlorid mit Natriumamalgam oder Magnesium in Äthern wird in Gegenwart von Trimethylphosphin paramagnetisches L_4Co ($L = (CH_3)_3P$) gebildet. Als Zwischenstufe der Reduktion wird ein komplexes Kobalt(I)-chlorid der Formel L_3CoCl ($L = (CH_3)_3P$) isoliert. Dieses entsteht quantitativ aus L_4Co und wasserfreiem Kobaltchlorid. Mit $LiCH_3$ wird daraus die Titelverbindung L_4CoCH_3 dargestellt. Ihre $Co-C$ -Bindung wird durch Protonensäuren unter Methanentwicklung gelöst, wobei z. B. das Kobalt(I)-acetylid $L_4CoC \equiv CC_6H_5$ bzw. Polymere der Formel $Co(OR)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, Si(CH_3)_3, C_6H_5$) entstehen. Carbonylierung und Decarbonylierung unter Normalbedingungen liefert $[L_2(CO)_2Co]_2$, $L_3(CO)CoCH_3$ und $L_2(CO)_2CoCOCH_3$. Gegenüber L_4Co ist neben Acetylchlorid sogar noch Acetanhydrid zu einer oxidativen Additionsreaktion befähigt. L_4CoCH_3 ist stark reduzierend und reagiert sogar mit CO_2 . Die oxidative Addition von CH_3X ($X = Br, J$) führt in die Reihe der neuartigen Methylkobalt(III)-Komplexe. — Die Protonenresonanz der $CoCH_3$ -Gruppe zeigt bei variabler Temperatur die enge Verwandtschaft im dynamischen Verhalten der isosteren Verbindungen L_4CoCH_3 und $[L_4NiCH_3]^+$.

Methylcobalt Compounds with Non-chelating Ligands, I

Methyltetrakis(trimethylphosphine)cobalt and its Derivatives

In the presence of trimethylphosphine, cobalt dichloride is reduced with sodium amalgam or magnesium in ethers to give paramagnetic L_4Co ($L = (CH_3)_3P$). As an intermediate of this reduction a complex cobalt(I) halide of the formula L_3CoCl ($L = (CH_3)_3P$) could be isolated which also arises quantitatively from L_4Co and anhydrous cobalt dichloride. L_3CoCl is converted into the title compound L_4CoCH_3 by $LiCH_3$. The $Co-C$ bond of this species is cleaved by protic acids with liberation of methane. Thus, e. g. a cobalt(I) acetylide $L_4CoC \equiv CC_6H_5$, or polymers of the formula $Co(OR)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, Si(CH_3)_3, C_6H_5$) are formed. Carbonylation and decarbonylation under normal pressure lead to $[L_2(CO)_2Co]_2$, $L_3(CO)CoCH_3$, and $L_2(CO)_2CoCOCH_3$. L_4Co undergoes oxidative addition with acetyl chloride and even with acetic anhydride. As a strong reducing agent L_4CoCH_3 attacks CO_2 to give a carbonyl complex. Addition of CH_3X ($X = Br, J$) leads to novel methylcobalt(III) complexes. — The temperature dependence of the 1H n. m. r. of the $Co-CH_3$ resonance reveals a strong relationship in the fluxional behaviour of the isosteric species L_4CoCH_3 and $[L_4NiCH_3]^+$.

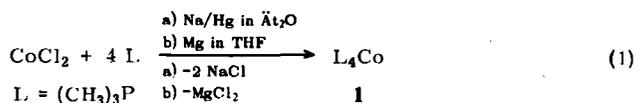
*) Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

1) H. H. Karsch, H.-F. Klein und W. Buchner, Chem. Ber. 107, 537 (1974).

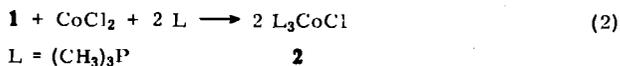
Die Untersuchung der fluktuierenden Struktur des Methyltetrakis(trimethylphosphin)nickel-Kations¹⁾ hatte deutlich höhere Aktivierungsparameter ergeben als Abschätzungen, die für die *isoelektronischen* Neutralkomplexe L_4CoCH_3 ($L = P(OCH_3)_3$ ^{2,3)}, PF_3 ⁴⁾) angegeben wurden. Aus diesem Grunde erschien es uns notwendig, die isostere Titelverbindung darzustellen und das dynamische Verhalten auch dieses Moleküls zu studieren. Für eine Synthese ließ sich jedoch die beschriebene Sequenz von Deprotonierung des Hydridkomplexes L_4CoH und kationischer Methylierung des komplexen Anions L_4Co^- nicht nutzbar machen. Der erste Schritt, die Metallierung der CoH-Funktion, erfordert mit wachsender Basizität der Phosphor(III)-Liganden immer stärkere Basen und nähert sich für $L = P(OCH_3)_3$ mit dem Reagenz Kaliumhydrid in THF^{2,3)} einer Grenze, die mit $L = P(CH_3)_3$ offenbar überschritten ist. Jedenfalls waren alle Versuche einer Deprotonierung des Tetrakis(trimethylphosphin)kobalthydrids⁵⁾ erfolglos. Erst durch unsere Entdeckung stabiler Kobalt(I)-halogenide mit Trimethylphosphin-Liganden⁶⁾ bot sich präparativ die Alternative einer Alkylierung der CoCl-Funktion mit Methylithium.

Darstellung

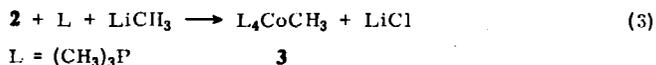
Wasserfreies Kobaltdichlorid wird in Äther in Gegenwart von vier Äquivalenten Trimethylphosphin durch Natriumamalgam oder Magnesium nach Gl. (1) zum Tetrakis(trimethylphosphin)kobalt(0) (**1**) reduziert, das nach Vakuumsublimation in reiner Form erhalten wird⁷⁾.



Im Verlauf beider Reaktionen wird eine Zwischenstufe in Form schwerlöslicher blauer Kristalle beobachtet und infolge hartnäckig festgehaltener Verunreinigungen nur in geringen Ausbeuten isoliert. Sie erwies sich als Chlorotris(trimethylphosphin)kobalt(I) (**2**). Quantitativ wird **2** durch Komproportionierung nach Gl. (2) gebildet⁶⁾.



In Gegenwart von einem Moläquivalent Trimethylphosphin liefert die stöchiometrische Menge an Methylithium schon bei -50°C in glatter Reaktion Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt (**3**).



2) E. L. Muetterties und F. J. Hirsekorn, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 683.

3) E. L. Muetterties und F. J. Hirsekorn, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5419 (1973).

4) T. Kruck, G. Sylvester und J. P. Kunau, Z. Anorg. Allg. Chem. **396**, 165 (1973).

5) H.-F. Klein, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970).

6) H.-F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem., im Druck.

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

Der Zusatz von Phosphinligand erweist sich als nötig. Fehlt er, dann zerfällt bei ca. -30°C soviel des primär gebildeten, instabilen Methyltris(trimethylphosphin)-kobalts unter Gasentwicklung und Abscheidung von kolloidalem Kobaltmetall, bis die dadurch frei werdende Menge an Phosphinliganden zur koordinativen Sättigung der verbliebenen Methylkobaltverbindung ausreicht. Daher wird **3** so in geringerer Ausbeute (72% statt 95% nach (3)) isoliert.

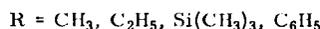
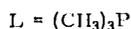
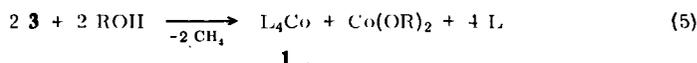
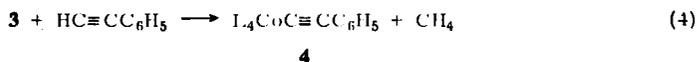
Eigenschaften

Aus stark konzentrierten Lösungen in Pentan kristallisiert **1** bei -50°C nur zu einem kleinen Teil in schwarzbraunen Nadeln, die sich schon bei geringem Erwärmen rasch wieder auflösen. Weniger verlustreich als das Umkristallisieren ist die Reinigung durch Sublimation unter den gleichen Bedingungen wie beim Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0)⁸⁾. Wie dieses entzündet sich **1** spontan bei Luftzutritt. Auch der Zersetzungspunkt ($> 180^{\circ}\text{C}$) und der monomere Aufbau in Lösung (kryoskop. in Benzol) stellen **1** dem Nickel(0)-Komplex an die Seite. Für die Annahme einer tetraedrischen Molekülstruktur spricht nicht zuletzt auch der Paramagnetismus, der mit $\mu_{\text{eff}} = 1.70$ B. M.⁷⁾ keine Spinpaarung der Valenzelektronen (d^9) erkennen läßt.

Ebenfalls außerordentlich gut löslich ist auch der diamagnetische Methylkobaltkomplex **3**. Er scheidet sich aus konzentrierten Pentan-Lösungen bei -70°C in Form orangeroter Kristalle ab, die nach dem Dekantieren zum großen Teil im anhaftenden Solvens zerfließen. In kristalliner Form entzündet sich **3** bei Luftzutritt nicht so rasch wie **1**, seine Lösungen sind allerdings sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und jedes Oxidationsmittel. Selbst Kohlendioxid kann als Schutzgas nicht verwendet werden, da es angegriffen wird.

Reaktionen

Schon bei tiefen Temperaturen spalten Protonensäuren aus der CoCH_3 -Gruppe von **3** Methan ab. Dabei wird in der Regel ein Moläquivalent Trimethylphosphin frei⁶⁾. Nur bei der Reaktion mit Phenylacetylen nach Gl. (4) entsteht ohne Abgabe von Ligand das Kobalt(I)-acetylid **4**, ein pentakoordinierter und erwartungsgemäß diamagnetischer Neutralkomplex.

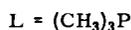
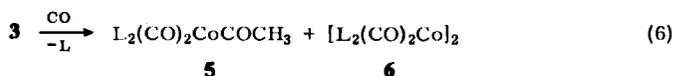


Alkohole reagieren im gleichen Sinne, jedoch ist die primär gebildete Kobalt(I)-Stufe instabil und disproportioniert nach Gl. (5) durch Übertragung anionischer Liganden zu **1** und Kobaltalkoholat. Die Alkoholate des Co^{II} sind blaue bis violette Festkörper. Die letzten Spuren an Liganden lassen sich aus ihnen auch durch Aus-

⁸⁾ H.-F. Klein und H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **82**, 885 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 903 (1970).

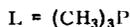
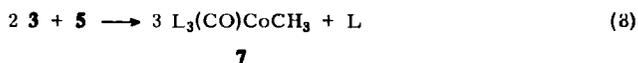
heizen i. Vak. nicht entfernen. Offenbar gibt es im polymeren Netzwerk dieser Verbindungen Plätze, an denen Trimethylphosphin besonders fest gebunden bleibt. Neben **1** wird als zweites lösliches Produkt stets in geringen Mengen (5–10%) auch Hydridotetrakis(trimethylphosphin)kobalt(I)⁹⁾ gefunden.

Lösungen von **1** und **3** nehmen unter Normalbedingungen (20 °C, 1 at) rasch CO aus der Gasphase auf. Die Carbonylierung der Methylkobaltverbindung **3** liefert nach Gl. (6) den Acetylkobaltkomplex **5** sowie Di- μ -carbonyl-bis[carbonylbis(trimethylphosphin)kobalt] (**6**)⁹⁾, das Produkt der Carbonylierung von **1** nach Gl. (7).



5 kristallisiert in blaßgelben Nadeln, löst sich in Pentan gut und ist wenig luftempfindlich. Verwandte Komplexe mit Triorganophosphit-Liganden sind schon länger bekannt^{10,11)}. Ebenfalls gut in Pentan löslich und im Gegensatz zu **1** diamagnetisch sind die roten Kristalle von **6**, das in Lösung zu dimeren Moleküleinheiten assoziiert. Da im Verlauf der Reaktion nach Gl. (6) Aceton gebildet wird, müssen parallel zur mehrfachen Ligandensubstitution, die einschließlich einer CO-Einschiebungsreaktion in die Co–C-Bindung für die Entstehung von **5** verantwortlich ist, auf irgendeiner Stufe des Reaktionsablaufes Methylgruppen, oder wahrscheinlicher: Acetylgruppen, intermolekular übertragen werden, wobei **6** entsteht. Diese Nebenreaktion wird bei tiefen Temperaturen so weit zurückgedrängt, daß **5** als einziges Produkt isoliert wird.

Aceton entsteht auch nicht, wenn **3** und **5** im Molverhältnis 2:1 nach Gl. (8) bei 20 °C miteinander reagieren. Hier führt ein sehr langsamer Austausch von Neutral-liganden ausschließlich zum Monocarbonylmethylkobaltkomplex **7**.

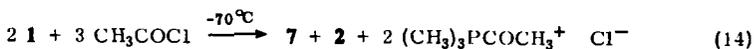
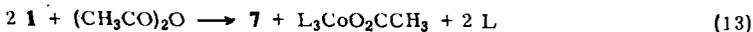


Etwas bereitwilliger übernimmt Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0) nach Gl. (9) CO-Liganden von der Acetylkobaltverbindung **5**. Auch in Gegenwart von überschüssigem Nickel(0)-Komplex tauscht **7** den letzten CO-Liganden nicht mehr gegen Trimethylphosphin aus. Der Verlauf dieser Reaktion läßt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen, allerdings können die Endprodukte durch Kristallisation nicht sauber voneinander getrennt werden.

⁹⁾ A. Sacco, Ann. Chim. (Rome) **43**, 495 (1953).

¹⁰⁾ R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1220 (1963).

¹¹⁾ S. Attali und R. Poilblanc, Inorg. Chim. Acta **6**, 475 (1972).



Im Zuge einer Addition an das elektronenreiche Metallzentrum entsteht neben Tris(trimethylphosphin)kobaltacetat⁶⁾ wahrscheinlich zuerst ein Acetylkobalt(I)-Komplex. Dieser lagert sich rasch um, indem CO aus der Acetylgruppe als Ligand in den neugebildeten Methylkobaltkomplex wandert. Diese unseres Wissens zum ersten Mal beobachtete reduzierende Spaltung eines Carbonsäureanhydrids durch einen Übergangsmetallkomplex hat gegenüber der analogen Reaktion (14) mit Acylhalogenid den Vorteil eines glatten und übersichtlichen Verlaufes. Nebenreaktionen, wie die Quartärisierung des Liganden zum Acetylphosphoniumsalz und ein Angriff des Acetylchlorids an der CoCH₃-Funktion von **7** unter Bildung von **2** und Aceton treten insbesondere bei Normalbedingungen in den Vordergrund.

Infrarotspektren

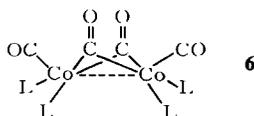
Alle hier beschriebenen Komplexe wurden als Nujolverreibungen in kapillarer Schicht vermessen. Wegen ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in Pentan erwiesen sich die Spektren als unabhängig von der Art der Verreibung. Sie lassen sich daher als Lösungsspektren ansehen. Lediglich im Bereich der Carbonylschwingungen wurden zusätzlich Lösungen in Cyclohexan vermessen (Tab. 1).

In den Spektren lassen sich die relativ wenigen Schwingungen der Trimethylphosphin-Liganden leicht aussondern und zuordnen. Daneben erscheinen die charakteristischen Schwingungen der funktionellen Gruppen CoCO, CoC≡C und CoCH₃ in optisch leeren Bereichen.

Die Deformationsschwingung δ_s CoCH₃ in **3** und **7** entspricht in Lage und Intensität der δ_s NiCH₃ von Methylnickelkomplexen¹⁴⁾. Anders als bei diesen absorbiert aber die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingung in den pentakoordinierten Methylkobaltkomplexen nur sehr schwach, was auch schon beim [L₄NiCH₃]⁺¹⁾ beobachtet wird.

Für die große Zahl der CO-Valenzschwingungen (mindestens 5) im Spektrum einer Cyclohexanlösung von **5** können mehrere isomere Molekülformen verantwortlich sein. Von den möglichen Strukturen mit trigonal-bipyramidaler oder quadratisch-pyramidaler Anordnung der Liganden lassen sich einige in Zusammensicht mit NMR-Daten (s. exp. Teil) ausschließen. Die breite C=O-Bande der Acetylgruppe bei 1602 cm⁻¹ läßt eine entsprechende Aufspaltung nicht erkennen.

Der zweikernige Carbonylkomplex **6** besitzt in Übereinstimmung mit Literaturbefunden⁹⁾ in Lösung brückenbildende (1735 und 1719 cm⁻¹) und endständige (1938 und 1917 cm⁻¹) CO-Liganden. Wegen der Äquivalenz seiner Trimethylphosphinliganden (s. experimentellen Teil) erscheint die abgebildete Struktur mit C_{2v}-Symmetrie gesichert.



¹⁴⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).

Tab. 1. IR-Daten (Nujol) der Komplexe 1 und 3-7 (cm^{-1})

| 1 | 3 | 4 | 7 | 5 | 6 | Zuordnung |
|-----------------------|---------------------------|--|--------------------------------------|--|--|---|
| L_4Co | L_4CoCH_3 | $\text{L}_4\text{CoC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{L}_3(\text{CO})\text{CoCH}_3$ | $\text{L}_2(\text{CO})_2\text{CoCOCH}_3$ | $[\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Co}]_2$ | |
| 1287 m | | 2018 sst | 1895 sst | 1981 st | | } $\nu\text{C}\equiv\text{O}$, b) $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ |
| 1272 st | | | | 1968 st | 1938 st | |
| | | | | 1958 Sch | 1917 sst | } a) |
| | | | | 1930 st | 1735 st | |
| | | | | 1917 sst | 1719 sst | } $\nu\text{C}=\text{O}$ |
| | | | | 1602 sst (br.) | 1307 m | |
| | | 1301 s | 1299 st | 1307 s | | } $\delta_s\text{PCH}_3$ |
| | | 1293 m | | 1295 st | | |
| | 1291 m | 1281 st | 1284 st | 1287 m | 1287 st | } $\delta_s\text{CoCH}_3$ ρCCH_3 |
| | 1277 Sch | 1268 Sch | 1277 Sch | 1066 st | | |
| | 1273 st | 1176 m | | 962 st | | } $\rho_1\text{PCH}_3$ |
| | 1180 m | | | 950 sst | 945 sst(br.) | |
| 925 sst(br.) | 959 Sch | 966 m | 936 sst(br.) | 918 | | } νOCC |
| | 930 sst(br.) | 935 sst(br.) | | 860 m | 850 m | |
| 846 s | 844 m | 845 m | 848 m | 855 m | | } $\rho_2\text{PCH}_3$ |
| 834 s | | | | 731 st | | |
| 693 st | 687 st | 698 st | 717 st | 721 st | 724 st | } $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$ |
| | | | 706 st | 676 st | 681 m | |
| 650 st | 646 st | 669 m | 672 Sch | 659 st | 669 m | } $\nu_s\text{PC}_3$ |
| | | 657 st | 659 st | 584 st | | |
| | | | | 560 m | 640 st(br.) | } δCoCO δCCO |
| | | | | 549 m | 597 m | |
| | | | | 516 s | 582 st | } $\nu\text{Co}-\text{C}$ |
| | | | | 500 s | 519 s | |
| | | | | 474 s | 497 m | } $\delta_s\text{PC}_3$ |
| | | | | 411 m | | |
| 376 st | 375 st | 370 m | 370 st | 370 m | 380 s | } $\nu\text{Co}-\text{Pe}$ |
| | | | | | 372 m | |
| | | | | | 357 m | |
| | | | | | 292 s | |
| | | | | | 284 s | |
| | | | | 279 s | | |

a) In Cyclohexan. — b) 5 in CH_2Cl_2 ; 1968 st, 1905 sst. — c) Unsicher.

Ein Isomeres ohne CO-Brücken wird daneben nicht beobachtet. Von anderen phosphinsubstituierten Carbonylkobalt(0)-Komplexen werden, ähnlich wie beim $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ selbst, derartige Gleichgewichte berichtet. Sie begünstigen dort allerdings das nicht verbrückte Isomere¹⁵⁾.

NMR-Spektren

Die Lösungen der Trimethylphosphinkobaltkomplexe erwiesen sich bei NMR-Messungen als außerordentlich empfindlich gegen kleinste Spuren von Verunreinigungen, die analytisch nicht erfaßt werden und auch optisch noch nicht auffallen. Nur wenn man diese sorgfältig ausschließt, findet man alle erwarteten Spin-Spin-Kopplungen. Dabei stellt sich heraus, daß anders als bei den Methylnickelkomplexen bei allen hier beschriebenen Kobaltverbindungen Ligandenaustauschprozesse in Lösung unter Normalbedingungen sehr langsam sind und ohne Einfluß auf die Spektren bleiben.

Bei Raumtemperatur sind jedoch die Resonanzen aller direkt an das Metall gebundenen Kerne stark verbreitert. Für die davon betroffenen ^{31}P -Resonanzen fanden wir bei -80°C einen Bereich mit ausreichend rascher Relaxation, in dem die Aufnahme fast aller Spektren ohne weiteres gelang (Tab. 2).

Tab. 2. NMR-Daten der Methylkobaltkomplexe **3** und **7** (Toluol, -70°C) im Vergleich mit $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ (CH_2Cl_2 , -70°C). ^1H : TMS als innerer Standard (100 MHz); ^{31}P : $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ als innerer Standard (40.5 MHz)

| | $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{P} \diagup \text{CH}_3 \\ \\ \text{Co}-\text{P}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{P} \diagdown \text{P}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ 3 | $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{P} \diagup \text{CH}_3 \\ \\ \text{Co}-\text{P}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ 7 | $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{P} \diagup \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ni}^+-\text{P}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{P} \diagdown \text{P}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ (Lit ¹⁾) |
|---|---|---|---|
| ^1H-NMR: | | | |
| τ MCH ₃ | 10.61, q | 10.46, q | 10.3, q |
| $^3J(\text{P}_{\text{eq}}\text{H})$ | 13.2 Hz | 14.0 Hz | 12.5 Hz |
| $^3J(\text{P}_{\text{ax}}\text{H})$ | < 0.3 Hz | — | 0.7 Hz |
| τ PCH ₃ (eq) | 8.98, s ^{a)} | 8.83, s | 8.8, s |
| ^{31}P-NMR (^1H-entkoppelt): | | | |
| δ P _{ax} (ppm) | -85.0, q | — | -62.2, q |
| δ P _{eq} (ppm) | -55.6, d | -64.2, s | -37.8, d |
| $^2J(\text{PP})$ | 48 Hz | — | 51 Hz |

^{a)} Breites Signal, das nach dem Flächenverhältnis das zu erwartende Dublett für die PCH₃-Gruppen der axialen Liganden¹⁾ einschließt.

Die CoCH₃-Resonanz von **3** hat bei Raumtemperatur Quintettstruktur durch Kopplung mit vier isochronen ^{31}P -Kernen. Ein intermolekularer Austausch wird auch in Gegenwart von freiem Trimethylphosphin nicht beobachtet. Der Übergang zum Quartett der starren trigonal-bipyramidalen Struktur mit axialer CoCH₃-

15) D. de Montanzone und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. **54**, 891 (1973).

Gruppe und verschwindender Kopplung ${}^3J(\text{P}_{\text{ax}}\text{H}) < 0.3$ Hz erfolgt bei einer ähnlichen Temperatur (-52°C) wie im $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ (-65°C). Diese Abweichung resultiert aus dem in **3** etwas größeren Zahlenwert für ${}^3J(\text{P}_{\text{eq}}\text{H})$, aus der Differenz der Ionenladung

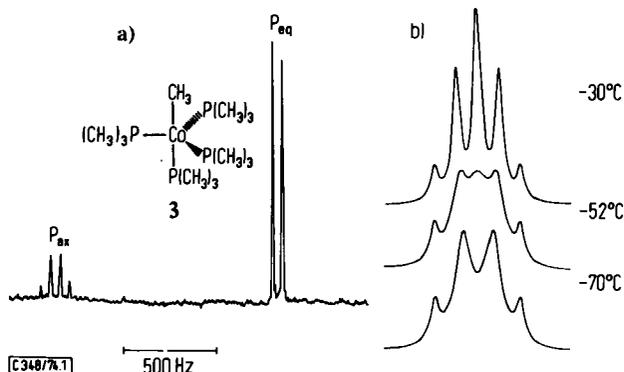


Abb. a) $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (-80°C , 40.5 MHz)
 b) ^1H -NMR-Spektrum von **3** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (-30 , -52 und -70°C , 100 MHz)

und durch Unterschiede in der Solvatisierung von L_4CoCH_3 (Toluol) und $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ (CH_2Cl_2). Ein besserer Vergleich durch Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel auch für **3** ließ sich nicht erreichen, da **3** schon bei -50°C das Solvens angreift und sich durch Erzeugung von paramagnetischem **2** einer Beobachtung entzieht.

Das ^{31}P -Spektrum (-80°C) bestätigt die *tbp*-Struktur als den Grundzustand von **3**. Die in Dublett und Quartett (Abb.) der äquatorialen bzw. axialen Phosphorkerne (3:1) enthaltene PP-Kopplungskonstante (${}^2J(\text{PP}) = 48$ Hz) entspricht ebenso wie die relativen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta\text{P}$ (Tab. 2) den Befunden beim $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ in einem Rahmen, den die Erwartung bei einer Isosteriebeziehung abstecken würde.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** bleibt zwischen $+30$ und -80°C unverändert; insbesondere ist als Sonde intramolekularer Bewegungsvorgänge die Quartettstruktur der CoCH_3 -Resonanz mit ${}^3J(\text{P}_{\text{eq}}\text{H}) = 14.0$ Hz innerhalb der Meßgenauigkeit (± 0.1 Hz) konstant. Demnach sind in diesem Molekül nicht nur alle intermolekularen Austauschprozesse sondern auch die Pseudorotation eingefroren.

Über die NMR-Spektren der Dimethylkobaltkomplexe **8** und **9** wird an anderer Stelle berichtet¹³⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmidbauer für die Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die häufig wiederkehrende Sequenz der Operationen: Zutropfen einer Lösung unter Rühren (und Kühlen), Abfiltrieren von unlöslichem Nebenprodukt, Einengen der Lösung i. Vak. und Kristallisieren durch Abkühlen wurde ein Zwischenkel-Frittengefäß nach Strohmeier¹⁶⁾ verwendet.

¹⁶⁾ W. Strohmeier, Chem. Ber. **88**, 1218 (1955).

Die IR-Spektren im Bereich $4000-250\text{ cm}^{-1}$ wurden an kapillaren Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben mit einem Gitterspektrometer, Typ 457, der Firma Perkin-Elmer erhalten. Die NMR-Messungen führten Herr Dr. *W. Buchner* und Herr *C. Kneis* an einem Varian-Gerät XL 100 aus, wobei zur Eichung der Tieftemperatureinheit eine Methanolprobe diente. Die Massenspektren nahm Herr Dr. *N. Pelz* am hiesigen Institut für Organische Chemie auf. Die Mol.-Massen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt und sind mit einem Fehler $< 10\%$ behaftet. Die meisten der C,H,N-Analysen (Verbrennung) wurden von Frau *B. Ullrich* am hiesigen Institut, einige besonders empfindliche auch im mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Elbach, ausgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden von abgedichteten Kapillaren unter 1 at N_2 erhalten und sind nicht korrigiert.

Tetrakis(trimethylphosphin)kobalt(0) (1)

a) 2000 mg CoCl_2 (15.4 mmol) und 7 ml $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (73.7 mmol) in 60 ml Äther werden mit Natriumamalgam (700 mg Na (30.4 mmol) und 100 g Hg) 24 h gerührt. Die Hg-Phase wird durch Dekantieren abgetrennt, die braune äther. Lösung filtriert und ihr Rückstand bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert, Ausb. 4030 mg (72%).

b) Mit dem gleichen Ansatz wird die Reduktion durch 600 mg Mg in 50 ml THF besorgt und nach 24 h durch Extraktion mit 50 ml Pentan aufgearbeitet. Dann wird von etwas kristallinem Nebenprodukt dekantiert, die Lösung eingengt und der Rückstand bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert, Ausb. 3970 mg dunkelbraune Kristalle (71%), Zers. $> 180^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CoP}_4$ (363.3) Ber. C 39.68 H 9.99

Gef. C 39.46 H 9.71 Mol.-Masse 354

Chlorotris(trimethylphosphin)kobalt(I) (2): 3030 mg **1** (8.35 mmol), 1084 mg CoCl_2 , (8.35 mmol) und 2.0 ml $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (21.0 mmol) werden in 50 ml Äther 2 h gerührt. Durch Filtrieren und mehrmaliges Extrahieren mit Äther erhält man blaue Kristalle, Ausb. 5120 mg (95%), Zers. $> 90^\circ\text{C}$.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{ClCoP}_3$ (322.6) Ber. C 33.51 H 8.44

Gef. C 33.15 H 8.21 Mol.-Masse 311

Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt (3): Zu einer Lösung von 1000 mg **2** (3.11 mmol) und 0.3 ml $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (3.16 mmol) in 30 ml Äther werden bei -78°C 3.2 ml einer 1 M LiCH_3 -Lösung in Äther pipettiert. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, ersetzt das Lösungsmittel durch 20 ml Pentan. Aus der filtrierten Lösung wachsen beim langsamen Abkühlen auf -70°C orangefarbene Kristalle, die durch Dekantieren bei tiefer Temperatur und langsames Erwärmen i. Vak. auf 20°C getrocknet werden, Ausb. 1120 mg (95%), Zers. $> 85^\circ\text{C}$.

MS (30°C , 70 eV): $m/e = 378$ ($\text{L}_4\text{CoCH}_3^+$), 363 (L_4Co^+), 348 ($\text{L}_3\text{CoP}(\text{CH}_3)_2^+$), 302 ($\text{L}_3\text{CoCH}_3^+$), 287 (L_3Co^+), 226 ($\text{L}_2\text{CoCH}_3^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{CoP}_4$ (378.3) Ber. C 41.28 H 10.39 Gef. C 41.15 H 10.35

(Phenylacetylido)tetrakis(trimethylphosphin)kobalt(I) (4): Zu 170 mg **3** (0.45 mmol) in 30 ml Äther werden bei 0°C 0.05 ml Phenylacetylen (0.456 mmol) pipettiert. Man rührt 10 h bei Raumtemp., danach entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. Der Rückstand wird mit 15 ml Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und abgekühlt: 177 mg braune Kristalle (85%), Zers. $> 105^\circ\text{C}$.

IR (außer den in Tab. I angegebenen Banden): 1215 m, 1175 m, 1068 m, 1027 s, 1000 m, 895 m, 752 st, 689 st, 521 s, 506 s cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 30°C): $\tau = 8.40$, s(br.) (PCH_3); 2.72, m (C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{CoP}_4$ (464.4) Ber. C 51.73 H 8.90 Gef. C 51.54 H 8.76

Reaktionen von 3 mit Alkoholen: Zu Lösungen von 500 mg **3** (1.32 mmol) in 25 ml Äther werden bei -40°C äquivalente Mengen von ROH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) pipettiert. Unter Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 1 d nachgerührt. Die blauen bis violettblauen Niederschläge werden abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Äther gewaschen und 3 h bei $50^{\circ}\text{C}/1$ Torr getrocknet. Die Analysenwerte (C, H) weisen danach auf eine Zusammensetzung $\text{Co}(\text{OR})_2$. Ihre IR-Spektren enthalten aber die Banden des komplexgebundenen Trimethylphosphins ($935\text{--}940\text{ cm}^{-1}$, $\nu_1\text{PCH}_3$). Im Filtrat finden sich 0.5 bis 0.6 mmol **1**, mit etwa 10% Hydridotetrakis(trimethylphosphin)kobalt(I)⁵⁾ verunreinigt (IR).

Acetyldicarbonylbis(trimethylphosphin)kobalt(I) (5)

a) 500 mg **3** (1.32 mmol) in 25 ml Pentan werden bei -70°C unter 1 at CO 2 h gerührt. Danach wird eine reine N_2 -Atmosphäre wieder hergestellt, die Lösung erwärmt, filtriert und zur Kristallisation abgekühlt, Ausb. 350 mg (85%).

b) 430 mg **7** (1.30 mmol) ergeben nach derselben Methode 350 mg hellgelbe Nadeln (87%), Schmp. $43\text{--}44^{\circ}\text{C}$, Zers. $> 129^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 30°C): $\tau = 8.97$, d (PCH_3), $^2J(\text{PH}) = 7.7$ Hz; 7.16, s (COCH_3). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , -80°C): $\delta = -74.1$, d, -53.6 ppm, d, $^2J(\text{PP}) = 46$ Hz. -- MS (20°C , 70 eV): $m/e = 310$ ($\text{L}_2(\text{CO})_2\text{CoCOCH}_3^+$), 282 ($\text{L}_2(\text{CO})\text{CoCOCH}_3^+$), 254 ($\text{L}_2\text{CoCOCH}_3^+$), 239 ($\text{L}_2(\text{CO})\text{Co}^+$), 234 ($\text{L}(\text{CO})_2\text{CoCOCH}_3^+$), 226 ($\text{L}_2\text{CoCH}_3^+$), 211 (L_2Co^+), 206 ($\text{L}(\text{CO})\text{CoCOCH}_3^+$), 191 ($\text{L}(\text{CO})_2\text{Co}^+$), 178 (LCoCOCH_3^+), 163 ($\text{L}(\text{CO})\text{Co}^+$), 150 (LCoCH_3^+), 135 (LCo^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CoO}_3\text{P}_2$ (310.2) Ber. C 38.73 H 6.82 Gef. C 38.47 H 6.77

Di- μ -carbonyl-bis[carbonylbis(trimethylphosphin)kobalt] (6)

a) Arbeitet man bei der Darstellung von **5** nach a) bei Raumtemp., so erhält man neben 60% **5**, das durch Tieftemperaturkristallisation zum größten Teil entfernt wird, 120 mg **6** (34%).

b) 940 mg **1** (2.59 mmol) in 20 ml Pentan werden unter 1 at CO 1 h gerührt. Danach wird die N_2 -Atmosphäre wieder hergestellt, die Lösung auf 10 ml eingengt und abgekühlt: 610 mg rote Kristalle (88%), Zers. $> 135^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁹⁾: Schmp. 152°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 30°C): $\tau = 8.87$, d (PCH_3), $^2J(\text{PH}) = 7.4$ Hz. -- MS (40°C , 70 eV): $m/e = 534$ ($\text{L}_4(\text{CO})_4\text{Co}_2^+$), 478 ($\text{L}_4(\text{CO})_2\text{Co}_2^+$), 402 ($\text{L}_3(\text{CO})_2\text{Co}_2^+$), 374 ($\text{L}_3(\text{CO})\text{Co}_2^+$), 346 (L_3Co_2^+), 211 (L_2Co^+), 135 (LCo^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (534.2) Ber. C 35.97 H 6.79 Gef. C 36.13 H 6.62

Carbonylmethyltris(trimethylphosphin)kobalt(I) (7)

a) 300 mg **5** (0.97 mmol) und 730 mg **3** (1.93 mmol) in 20 ml Pentan werden 14 d bei 20°C stehengelassen. Danach wird filtriert und langsam abgekühlt: 860 mg orangefarbene Kristalle (90%).

b) 1150 mg Carbonylchlorotris(trimethylphosphin)kobalt(I)⁶⁾ (3.28 mmol) in 40 ml Äther werden bei -70°C mit 4.2 ml einer 1 M äther. LiCH_3 -Lösung versetzt. Unter Rühren wird langsam auf 20°C erwärmt, der Äther abgezogen und der Rückstand mit 15 ml Pentan aufgenommen. Im Filtrat wachsen beim Abkühlen orangefarbene Kristalle, Ausb. 1010 mg (93%), Schmp. $56\text{--}58^{\circ}\text{C}$, Zers. $> 130^{\circ}\text{C}$.

MS (20°C , 70 eV): $m/e = 330$ ($\text{L}_3(\text{CO})\text{CoCH}_3^+$), 315 ($\text{L}_3(\text{CO})\text{Co}^+$), 302 ($\text{L}_3\text{CoCH}_3^+$), 287 (L_3Co^+), 254 ($\text{L}_2(\text{CO})\text{CoCH}_3^+$), 226 ($\text{L}_2\text{CoCH}_3^+$), 211 (L_2Co^+), 135 (LCo^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{CoOP}_3$ (330.2) Ber. C 40.01 H 9.16 Gef. C 39.82 H 9.04

Decarbonylierung von 5 durch Tetrakis(trimethylphosphin)nickel(0): 300 mg **5** (0.97 mmol) und 1090 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Ni}$ (3.00 mmol) in 10 ml Benzol werden 50 h bei 20°C stehengelassen. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 5 ml Pentan aufgenommen. Durch sehr langsames Abkühlen wird fraktioniert kristallisiert. Dabei werden zuerst 180 mg Carbonyltris(trimethylphosphin)nickel(0)¹⁷⁾ (30%, bezogen auf Gl. (9)) und daneben im Rückstand ein nicht weiter auftrennbares Gemisch aus $\text{L}_3\text{Ni}(\text{CO})$, unumgesetztem L_4Ni und **7** erhalten. NMR-spektroskopisch wird **7** neben den übrigen Komponenten durch seine CoCH_3 -Resonanz (Benzol, 35°C: $\tau = 10.5$, q, $^3\text{J}(\text{PCoCH}) = 14.0$ Hz) nachgewiesen.

Reaktion von 3 mit CO_2 : Eine Lösung von 380 mg **3** (1.00 mmol) in 30 ml Äther wird bei 20°C 3 h in einer trockenen CO_2 -Atmosphäre gerührt. Dann wird vom hellen Niederschlag abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Aus dem Niederschlag sublimieren bei 25°C/1 Torr 80 mg Trimethylphosphinoxid (68%, bezogen auf Gl. (11)). Der Rückstand des Filtrats besteht aus **7** (IR) und etwas unumgesetztem **3** (¹H-NMR).

Reaktion von 3 mit Methylbromid und Methyljodid: Zu 840 mg **3** (2.22 mmol) in 20 ml Pentan werden bei -70°C 4.44 ml (8.88 ml) einer 0.5 M Lösung von CH_3Br (CH_3J) in Äther zuge tropft. Man läßt langsam erwärmen und rührt bei 20°C noch 10 h nach. Dann wird (mit der gleichen Menge Äther als Lösungsmittel) filtriert und kristallisiert, Ausb. 800 mg **8** (91%) bzw. 900 mg **9** (91%).

8: Rote Nadeln, Schmp. 116–118°C (Zers.).

MS (40°C, 70 eV, ⁷⁹Br): $m/e = 381$ ($\text{L}_3(\text{CH}_3)\text{CoBr}^+$), 366 (L_3CoBr^+), 305 ($\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{CoBr}^+$), 290 (L_2CoBr^+), 214 (LCoBr^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{BrCoP}_3$ (397.2) Ber. C 33.27 H 8.38 Gef. C 33.04 H 8.33

9: Braunrote Kristalle, Zers. > 118°C.

MS (70°C, 18 eV): $m/e = 444$ ($\text{L}_3(\text{CH}_3)_2\text{CoJ}^+$), 429 ($\text{L}_3(\text{CH}_3)\text{CoJ}^+$), 414 (L_3CoJ^+), 353 ($\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{CoJ}^+$), 338 (L_2CoJ^+), 302 ($\text{L}_3\text{CoCH}_3^+$), 262 (LCoJ^+), 211 (L_2Co^+), 135 (LCo^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{CoJP}_3$ (444.1) Ber. C 29.75 H 7.49 Gef. C 29.83 H 7.53

Reaktion von 1 mit Acetanhydrid nach Gl. (13): 1328 mg **1** (3.66 mmol) und 1.73 ml Acetanhydrid (1.83 mmol) in 30 ml Pentan werden bei 20°C 10 h gerührt. Dann wird filtriert und abgekühlt: dunkelblaue, fächerförmige Kristalle, Ausb. 540 mg Acetatotrakis(trimethylphosphin)kobalt(I)⁶⁾ (85%). Die Lösung enthält danach hauptsächlich **7**, daneben nur noch wenig $\text{L}_3\text{CoO}_2\text{CCH}_3$ (IR), Rohausbeute an **7**: 104%. In den flüchtigen Bestandteilen findet sich Trimethylphosphin.

Reaktion von 1 mit Acetylchlorid nach Gl. (14): Zu 910 mg **1** (2.51 mmol) in 30 ml Äther werden bei -70°C 0.27 ml Acetylchlorid (3.76 mmol) pipettiert. Unter Rühren wird langsam auf 20°C erwärmt, vom dunkelbraunen Niederschlag abfiltriert und dieser mit Äther extrahiert. Aus 30 ml Äther, die bereits einen Bodensatz blauer Kristalle von **2** enthalten, werden nach Abkühlen auf -30°C insgesamt 225 mg **2** (55%) erhalten. Die Restlösung wird i. Vak. eingedampft, mit 5 ml Pentan aufgenommen, filtriert und ausgefroren: 133 mg **7** (32%). In der Reaktionslösung wird kein freies Trimethylphosphin gefunden.

¹⁷⁾ M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France 1960, 1986.