

Methylkobaltverbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden, II¹⁾

Trimethyltris(trimethylphosphin)kobalt(III) und seine Derivate

Hans-Friedrich Klein* und Hans Heinz Karsch

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

Eingegangen am 9. September 1974

Darstellung und Eigenschaften der σ -Methylkobalt(III)-Komplexe $L_3(CH_3)_2CoX$ ($L = (CH_3)_3P$; $X = CH_3, Cl, Br, J, OC_6H_5, C \equiv CC_6H_5$) werden beschrieben. Die Titelverbindung ($X = CH_3$) besitzt auf Grund ihrer 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren in Lösung oktaedrische Struktur mit meridionaler Anordnung ihrer Liganden. Protonensäuren spalten zunächst eine ihrer *trans* zueinander angeordneten $Co-CH_3$ -Funktionen ab und bilden unter Erhaltung der Konfiguration die Dimethylkobalt(III)-Komplexe *mer*- $L_3(CH_3)_2CoX$ ($X = Cl, OC_6H_5, C \equiv CC_6H_5$). Trimethylphosphit substituiert selektiv den Trimethylphosphin-Liganden gegenüber der singulären $Co-CH_3$ -Gruppe. Bei der Carbonylierung unter Normaldruck wird durch Einschlebung von CO in $Co-C-\sigma$ -Bindungen und Eliminierung von Aceton der σ -Acetylkobalt(I)-Komplex $L_2(CO)_2CoCOCH_3$ gebildet.

Methylcobalt Compounds with Non-chelating Ligands, II¹⁾

Trimethyltris(trimethylphosphine)cobalt(III) and its Derivatives

Synthesis and properties of σ -methylcobalt(III) complexes $L_3(CH_3)_2CoX$ ($L = (CH_3)_3P$; $X = CH_3, Cl, Br, J, OC_6H_5, C \equiv CC_6H_5$) are reported. 1H n. m. r. and ^{31}P n. m. r. spectra show that the title compound has an octahedral configuration with the two sets of ligands in meridian positions. Treatment with protonic acids results in elimination of one of the $Co-CH_3$ functions *trans* to each other and leads to the formation of dimethylcobalt(III) complexes *mer*- $L_3(CH_3)_2CoX$ ($X = Cl, OC_6H_5, C \equiv CC_6H_5$) with retention of the configuration. Trimethylphosphite replaces selectively the trimethylphosphine ligand opposite to the singular $Co-CH_3$ group. In the carbonylation at normal pressure insertion of CO into $Co-C-\sigma$ -bonds of the title complex and elimination of acetone occur to give the acetylcobalt(I) complex $L_2(CO)_2CoCOCH_3$.

Die glatte Addition von Methylbromid und -jodid an L_4CoCH_3 ($L = (CH_3)_3P$) hatte uns in die Reihe der Dimethylkobalt(III)-Komplexe geführt¹⁾. Mit einzähligen Liganden sind derartige Verbindungen bisher nicht bekannt geworden. Auch ohne diese Einschränkung sind Dialkylkobalt(III)-Komplexe nur mit wenigen Beispielen belegt: $h^5-C_5H_5(CH_3)_2CoP(C_6H_5)_3$ ²⁾, $(C_2H_5)_2HCo(Lig)$ ³⁾ (Lig = mehrzähliger Phenylphos-

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

1) I. Mitteil.: H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975), vorstehend.

2) R. B. King, Inorg. Chem. 5, 82 (1966).

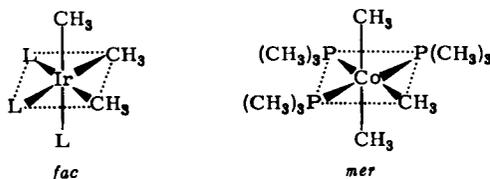
3) J. Ellermann und W. H. Gruber, Angew. Chem. 80, 115 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 129 (1968).

phin-Ligand) sowie komplexe Dialkylkobalt-Kationen mit 2,2'-Bipyridyl-Liganden, die in wäßriger Lösung erhalten wurden und im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität untersucht worden sind⁴⁾.

Bei Umsetzungen von Kobalt(III)-Verbindungen mit drei Äquivalenten metallorganischer Reagenzien wie Lithium- oder Aluminiumalkylen wird die Bildung von Triorganokobaltverbindungen erwartet. Vertreter dieser bisher unbekanntenen Verbindungsklasse können eine gewisse thermische Stabilität erreichen, wenn gleichzeitig angebotene zusätzliche Liganden durch Komplexbildung alle freien Koordinationsstellen am Metall besetzen, die für Folgereaktionen verantwortlich werden können.

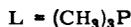
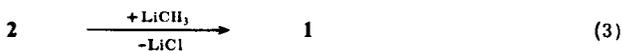
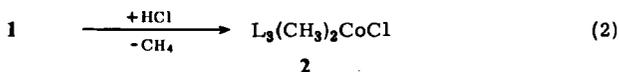
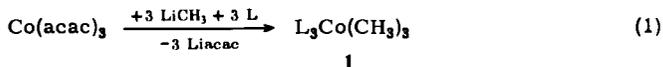
Allerdings sind Versuche, solche Verbindungen durch Alkylierung von Tris(acetylacetonato)kobalt(III) in Gegenwart von Triorganophosphin-Liganden darzustellen, bisher ohne Erfolg geblieben. Mit $L = \text{Triphenylphosphin}$ wird L_3CoCH_3 ⁵⁾ gebildet.

So gibt es zu dem schon länger bekannten Komplex *fac*- $\text{L}_3\text{Ir}(\text{CH}_3)_3$ ($L = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$)⁶⁾ keine homologe Co^{III} -Verbindung. Mit dem sterisch anspruchslosen Liganden Trimethylphosphin ($= L$) gelang uns jetzt die Synthese des ersten Trialkylkobaltkomplexes: $\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_3$. Co^{III} als harte Metallsäure begünstigt hier die meridionale Konfiguration.



Darstellung

In Gegenwart von drei Äquivalenten Trimethylphosphin reagiert Tris(acetylacetonato)kobalt bei -50°C als Suspension in Äther mit überschüssigem Methylolithium nach Gl. (1) und liefert den Titelkomplex **1**, zunächst in unreiner Form.



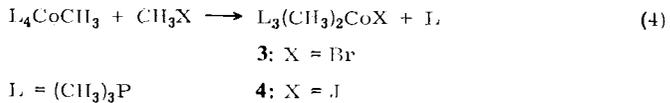
Weil **1** nicht kristallisierbar ist, muß das nach Gl. (1) erhaltene Rohprodukt auf einem Umweg von den leichtlöslichen Verunreinigungen $\text{L}_2(\text{CH}_3)_2\text{Co}(\text{acac})$ und $\text{L}_2(\text{CH}_3)\text{Co}(\text{acac})$ (s.u.) befreit werden. Dazu wird es durch Reaktion mit ätherischem HCl bei -70°C nach Gl. (2) in **2** übergeführt, das gut kristallisiert und nach Gl. (3) glatt methyliert wird. Herauslösen mit Pentan liefert erst danach reines **1**.

⁴⁾ G. Mestroni, A. Camus und E. Mestroni, J. Organomet. Chem. **24**, 775 (1970).

⁵⁾ A. Yamamoto, J. C. S. Chem. Commun. **1974**, 9, und dort angegebene Literatur.

⁶⁾ J. Chatt und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1966**, 1836.

Einfacher und in hohen Ausbeuten wird **1** aus Methyltetrakis(trimethylphosphin)-kobalt(I)¹⁾ nach Gl. (4) und danach entsprechend Gl. (3) erhalten.



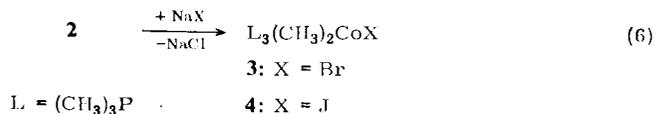
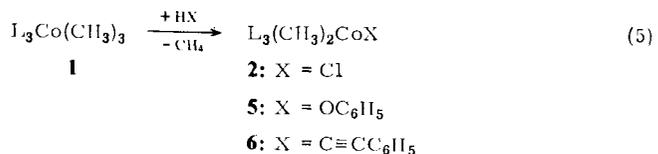
Weil die oxidative Addition von Methylhalogenid sehr glatt verläuft, muß nur bei X = J ein weiteres Äquivalent Methyljodid für die konkurrierende Quartärisierung des nach (4) freigesetzten Liganden zur Verfügung stehen.

Eigenschaften

In wenig polaren Solventien ist **1** außergewöhnlich gut löslich; aus Äther oder Pentan läßt es sich zwischen +20° und -70°C nicht kristallisieren. Beim Einengen dieser Lösungen bleibt ein braunes Öl zurück, das i. Vak. auch leichtsiedende Lösungsmittel nur zögernd abgibt und schließlich als hellbrauner, poröser Feststoff erhalten wird. Phosphinligand wird unter diesen Bedingungen noch nicht abgegeben, sondern erst bei der totalen Zersetzung des Moleküls >115°C. Bei Berührung mit Lösungsmitteldampf zerfließt **1** augenblicklich. Dabei geht es, wie kryoskopische Bestimmungen der Molekülmasse zeigten, als Monomeres in Lösung. Im Massenspektrum erscheint dementsprechend als höchste Masse das Molekül-Ion. Zutritt von Sauerstoff bewirkt in Lösung rasche Zersetzung, dagegen läßt sich festes **1** kurze Zeit an der Luft handhaben.

Reaktionen

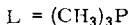
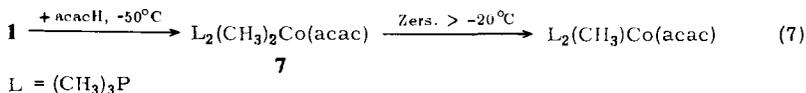
Protonensäuren entwickeln aus **1** je nach Reaktionsbedingungen 1–3 Äquivalente Methan. In verdünnter Lösung und bei tiefen Temperaturen greifen sie jedoch selektiv nur eine Co-CH₃-Gruppe an und bilden nach Gl. (5) die Dimethylkobaltkomplexe **2**, **5** und **6** in hohen Ausbeuten.



In Äther wird **2** durch NaBr oder NaJ nach Gl. (6) zu **3** bzw. **4** umhalogeniert.

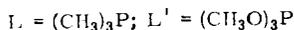
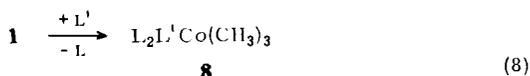
Die roten bis hellbraunen Komplexverbindungen **2–6** sind thermisch ähnlich stabil wie **1** und ebenfalls sehr gut löslich. Sie werden bei tiefen Temperaturen aus Pentan umkristallisiert.

Die Reaktion von **1** mit Acetylaceton führt nach Gl. (7) zu einer Verbindung, die im Massenspektrum einen Peak bei *m/e* = 340 zeigt und durch die Formel **7** repräsentiert ist.

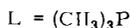
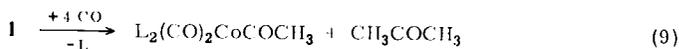


Es gelang jedoch nicht, diese Verbindung in reiner Form zu isolieren, da sie ebenso wie die bei der Alkohololyse von **1** primär entstehenden Dimethylkobalt(III)-alkoholat-Komplexe bereits unter milden Bedingungen zu dem entsprechenden Methylkobalt(II)-Komplex zerfällt. Über diese Reaktionen soll in anderem Zusammenhang berichtet werden⁷⁾.

Die sehr fest gebundenen Trimethylphosphin-Liganden von **1** lassen sich durch Stickstoffbasen wie Ammoniak, Triäthylamin oder Pyridin nicht verdrängen. Lediglich Trimethylphosphit wird im Austausch gegen Trimethylphosphin in den Trimethylkobaltkomplex eingebaut. Die Substitution nach Gl. (8) bleibt aber auch in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphit auf der Stufe des monosubstituierten Komplexes **8** stehen.



Das primäre Produkt einer solchen Substitution mit CO wird nicht beobachtet. Lösungen von **1** in Pentan nehmen auch unter sehr milden Bedingungen (-70°C , 1 at CO) gleich 4 Äquivalente CO aus dem Gasraum auf, um **1** vollständig umzusetzen. Nach Gl. (9) entstehen dabei Aceton und Acetyldicarbonylbis(trimethylphosphin)-kobalt(I)¹⁾.



Intermediär werden dabei vermutlich σ -Acetylkobalt(III)-Komplexe gebildet, die sich in einer raschen Folgereaktion vom Typ der reduktiven Eliminierung und durch Aufnahme weiterer CO-Liganden stabilisieren.

Infrarotspektren

Wegen der ausgezeichneten Löslichkeit der Methylkobalt(III)-Komplexe in Pentan lassen sich ihre Nujolverreibungen als Lösungen ansehen. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sollten daher auf Zahl und Intensität der Banden keinen großen Einfluß haben. Tab. 1 gibt eine Zuordnung der beobachteten Banden im Bereich $1350-250 \text{ cm}^{-1}$ und führt bei höheren Frequenzen nur charakteristische Absorptionen funktioneller Gruppen an ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{O}$). Die übrigen Banden der aromatischen Liganden (OC_6H_5 , $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$) finden sich getrennt im experimentellen Teil.

In ausreichend großem Abstand von den Schwingungsbanden der Trimethylphosphin-Liganden treten die charakteristischen Absorptionen der CoCH_3 -Gruppen in Erscheinung. Anders als bei den Methylnickelverbindungen⁸⁾ lassen sich Aufspaltungen dieser Banden erkennen.

⁷⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber., in Vorbereitung.

⁸⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe $L_3Co(CH_3)_2X 1-6$ (Nujol, cm^{-1})

X: CH_3 1	Cl 2	Br 3	J 4	$OC_6H_5^a)$ 5	$C \equiv CC_6H_5^a)$ 6	Zuordnung
	1313 s	1312 s	1314 s	1310 s	2070 sst	$\nu C \equiv C$
	1304 Sch	1303 Sch	1305 st	1304 st	1311 s	
1301 st	1300 st	1301 m	1300 m	1302 Sch	1301 st	$\delta_s PCH_3$
1284 st	1286 sst	1286 sst	1287 sst	1288 st	1283 st	
	1279 Sch	1279 m	1281 m	1281 st		
	1275 Sch	1274 m	1277 s			
1196 m	1196 m	1196 m	1196 m	1194 m	1190 m	$\delta_s CoCH_3$
1168 Sch						
1157 m	1158 st	1159 st	1161 st	1162 Sch ^{b)}	1157 m	
958 Sch	958 Sch	960 Sch	960 Sch	960 Sch		
935 sst(br.)	940 sst(br.)	945 sst(br.)	950 sst(br.)	940 sst(br.)	945 sst(br.)	$\rho_1 PCH_3$
	863 st	863 m	864 m	864 m		
850 m	856 m	856 m	856 m	857 m	856 m(br.)	$\rho_2 PCH_3$
843 m	848 st	849 m	852 Sch	849 m		
	799 s	799 s	800 s			
	754 s	753 s	753 s			$\rho CoCH_3^c)$
708 st	724 st	724 Sch	721 Sch		732 st	
695 st	717 sst	718 sst	718 sst	714 st	726 st	$\nu_{as} PC_3$
	706 m	704 m	704 m			
	669 Sch	669 Sch	668 Sch	666 Sch	669 Sch	$\nu_s PC_3$
	666 st	664 st	665 st	662 st	666 st	
656 st	450 s	487 s				
	479 s	477 s	475 s(br.)	475 s		
461 s				457 s	432 s	$\nu CoCe)$
				380 Sch(br.)	411 s	
394 m	400 Sch(br.)	390 Sch(br.)	390 Sch	352 s(br.)	363 m(br.)	$\delta_s PC_3$
366 m	357 m(br.)	356 m	356 s	298 m(br.)	318 s	
308 s	305 s	305 m	305 m			
285 s						

a) Aromatenbanden im experimentellen Teil.

b) Schulter von $\nu C-O$.

c) Versuchsweise Zuordnung.

Der recht konstante Abstand der beiden mittelstarken $\delta_s \text{CoCH}_3$ -Banden (32 bis 39 cm^{-1}) kann als typisch für *mer*-konfigurierte, oktaedrische Dimethylkobaltkomplexe gelten. Die Co—C-Valenzschwingungsbanden sind zwar ebenfalls aufgespalten, sie besitzen aber in der Regel nur schwache, selten einmal mittlere Intensität. Sie eignen sich daher weniger zur Ermittlung der Symmetrie der Komplexmoleküle als etwa die Co—H-Banden der ebenfalls *mer*-konfigurierten Kobalthydride $\text{L}'_3\text{CoH}_3$ ($\text{L}' = \text{tert. Phosphin}$)^{9–12}. Die Zuordnung der breiten Banden schwacher Intensität um 300 cm^{-1} zu Co—P-Valenzschwingungen bleibt wiederum¹⁾ unsicher.

NMR-Spektren

Bei 30°C ist der Austausch von Liganden in den oktaedrischen Kobalt(III)-Komplexen **1**, **6** und **8** auf der NMR-Zeitskala langsam. Nur in Gegenwart von anionischen Liganden mit starker Tendenz zur Brückenbildung (Halogenide, OC_6H_5) muß die Meßtemperatur etwas abgesenkt werden (Tab. 2). Unter den Bedingungen eines raschen Austausches (**2**, **3** oder **5** in Toluol, 30°C) sind zwar alle im Tieftemperaturlimit beobachteten ^{31}P - ^1H -Kopplungen gelöscht, es werden aber immer noch zwei breite Singulettsignale der verschiedenen Co-ständigen Methylgruppen gefunden. Dieser Befund deutet auf einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus mit der Dissoziation eines Phosphinliganden als Startschritt.

^{31}P -Spektren werden unter diesen Bedingungen nicht erhalten, weil durch die Wechselwirkungen der ^{31}P -Spins mit dem ^{59}Co -Quadrupol ($I = 7/2$) alle Resonanzen der an das Metall direkt gebundenen ^{31}P -Kerne stark verbreitert werden. Erst in Bereichen hoher Viskosität¹³, etwa bei ausreichend tiefen Temperaturen, wird die Relaxation so rasch, daß in den meisten Fällen eine Auflösung der Multiplettstrukturen erreicht wird. Als geeignet erwiesen sich Temperaturen um -80°C , da sie bereits genügend scharfe Linien, aber nur einen geringen Einfluß der zu diesem Effekt gegenläufigen T_2 -Verbreiterung erkennen ließen.

Die ^1H -NMR-Spektren von **1–4** und **6** (Abb. 1, Tab. 2) zeigen im Bereich der PCH_3 -Resonanzen ein Triplett und ein Dublett (2:1), entsprechend zwei stark PP-koppelten und damit zueinander *trans*-ständigen Phosphinliganden sowie einem zu diesen *cis*-ständigen Liganden. Eine solche Signalverteilung wurde bei oktaedrischen Komplexen mit Methylphosphin-Liganden wiederholt gefunden und einer meridionalen (*mer*-) Konfiguration zugeordnet¹⁴.

Dementsprechend weisen die ^{31}P -NMR-Spektren (^1H entkoppelt) ein Triplett und ein Dublett (2:1) auf und enthalten PP-Kopplungskonstanten um 30 Hz, wie sie für P-M-P-Wechselwirkungen bei einem Bindungswinkel nahe 90° erwartet werden.

⁹⁾ A. Sacco und M. Rossi, Chem. Commun. **1967**, 316.

¹⁰⁾ J. Lorberth, H. Nöth und P. V. Rinze, J. Organomet. Chem. **16**, P1 (1969).

¹¹⁾ N. J. Archer, P. N. Haszeldine und R. V. Parish, Chem. Commun. **1971**, 524.

¹²⁾ A. Sacco und M. Rossi, Inorg. Chim. Acta **2**, 127 (1968).

¹³⁾ G. M. Whitesides und H. L. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2245 (1969), und dort angegebene Literatur.

¹⁴⁾ P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, J. R. Knight, M. G. Norton und B. F. Taylor, J. C. S. Dalton **1973**, 2220, und dort angegebene Literatur.

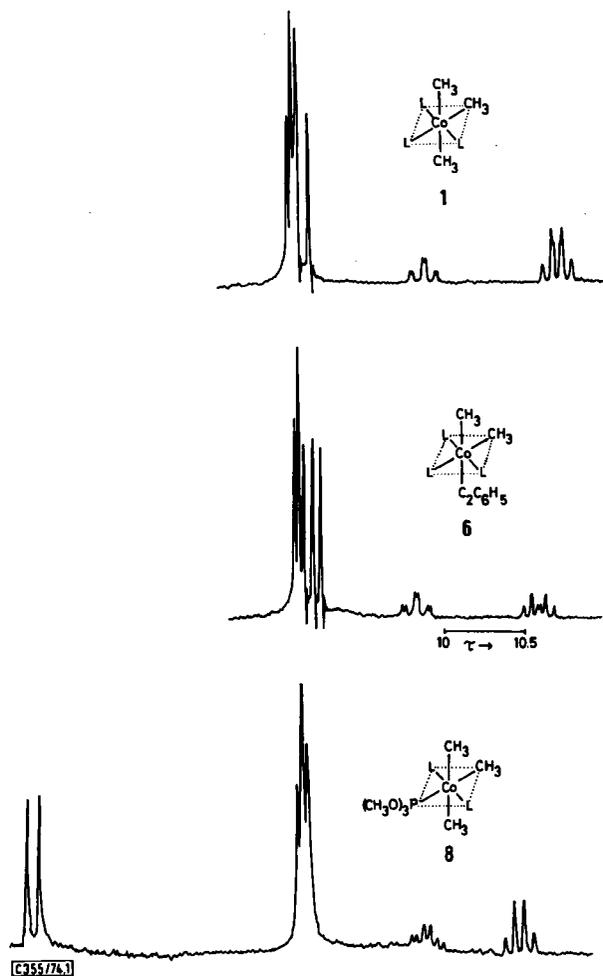


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1**, **6** und **8** in Benzol (30°C , 100 MHz), Standardisierung s. Tab. 2

Dieselbe Auskunft erhält man aus dem dazu komplementären Bild der CoCH_3 -Resonanzen. Bei **1** und **8** erlaubt bereits das Flächenverhältnis 2:1 die Zuordnung des Signals bei der höchsten Feldstärke zum Paar zueinander *trans*-ständiger Methylgruppen (Abb. 1). Die Multiplizitäten beider Signalgruppen, jeweils ein Dublett von Triplets (dt), lassen eine Kopplung mit 1 + 2 ^{31}P -Kernen erkennen, die durch ^{31}P -Entkopplung sichergestellt wurde. Drei der insgesamt vier $^3J(\text{PH})$ sind groß (6.6 bis 10.8 Hz), die vierte aber ist deutlich kleiner (3.0 Hz), entsprechend den drei verschiedenen 90° -Kopplungen und der einen 180° -Kopplung, die auch schon als axiale Kopplung in den trigonal-bipyramidalen Komplexen L_4CoCH_3 und $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ kleine Werte aufgewiesen hatte^{1, 15)}.

¹⁵⁾ H. H. Karsch, H.-F. Klein und W. Buchner, Chem. Ber. **107**, 537 (1974).

Tab. 2. NMR-Daten der Methylkobalt(III)-Komplexe 1–6 und 8

		X: CH ₃ 1		Cl 2		Br 3		J 4		OC ₆ H ₅ ^{a)} 5		C≡CC ₆ H ₅ 6		CH ₃ ^{b)} 8	
		¹ H-NMR (100 MHz), TMS als interner Standard													
		C ₆ H ₆ 30°C		CH ₂ Cl ₂ -20°C		CH ₂ Cl ₂ -30°C		CH ₂ Cl ₂ -40°C		CH ₂ Cl ₂ -40°C		C ₆ H ₆ 30°C		C ₆ H ₆ 30°C	
Pos.		8.98, t' 4/6	8.90, t' 4/6	8.90, t' 4/6	8.66, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6	8.39, t' 4/6
τPCH ₃		9.05, d 5	8.71, d 5	8.71, d 5	8.61, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5	8.39, d 5
τCoCH ₃		10.85, dt 1/2	11.23, dt 1/2	11.23, dt 1/2	10.73, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2	10.86, dt 1/2
τCoCH ₃		10.01, dt 3	9.75, dt 3	9.75, dt 3	9.54, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3	9.53, dt 3
N ^{c)}		6.1 Hz 4/6	6.6 Hz 4/6	6.6 Hz 4/6	6.7 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6	7.2 Hz 4/6
2J(PH)		5.8 Hz 5	6.6 Hz 5	6.6 Hz 5	6.8 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5	6.3 Hz 5
cis-3J(PH)		7.6 Hz 4/6, 1/2	8.3 Hz 4/6, 1/2	8.3 Hz 4/6, 1/2	8.0 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2	7.6 Hz 4/6, 1/2
cis-3J'(PH)		8.7 Hz 5, 1/2	10.1 Hz 5, 1/2	10.1 Hz 5, 1/2	10.4 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2	10.7 Hz 5, 1/2
cis-3J(PH)		10.5 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3	10.0 Hz 4/6, 3
trans-3J'(PH)		2.4 Hz 5, 3	3.0 Hz 5, 3	3.0 Hz 5, 3	2.6 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3	2.4 Hz 5, 3
		{ ¹ H} ₃ ³¹ P-NMR (40.5 MHz), -80°C, [D ₈]Toluol, (CH ₃) ₃ P als interner Standard													
δ(ppm)		-81.7, d 4/6	-69.7, d 4/6	-69.7, d 4/6	-66.7, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6	-64.2, d 4/6
δ(ppm)		-71.1, t 5	-59.7, t 5	-59.7, t 5	-55.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5	-51.8, t 5
cis-2J'(PP)		36.5 Hz 4/6, 5	33.0 Hz 4/6, 5	33.0 Hz 4/6, 5	32.5 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5	29.0 Hz 4/6, 5

1) Breite Linien.

b) Position 5: P(OCH₃)₃.c) Abstand der äußeren Linien im Pseudotriplett t' der H₉PP'H'-Spinsysteme.

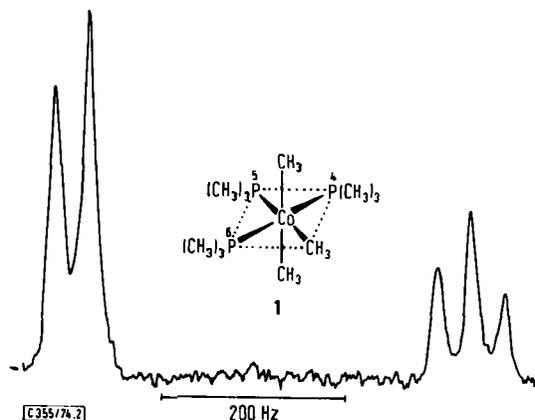
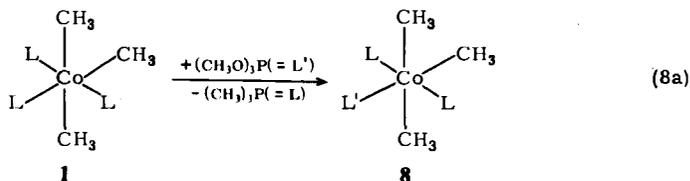


Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (-80°C , 40.5 MHz)

In den Derivaten von **1** (**2**–**6**) werden jeweils zwei flächengleiche CoCH_3 -Signalgruppen mit ähnlichen Sätzen von Kopplungskonstanten $^3J(\text{PH})$ beobachtet. Dabei enthält immer die CoCH_3 -Resonanz bei niedrigerem Feld die kleine Kopplung $^{\text{trans}}^3J(\text{PH})$, während die CoCH_3 -Gruppe in Position 1 eher eine 1:3:3:1-Quartettstruktur vortäuscht (etwa in **5** und **8**) und stets zu den höchsten Feldstärken verschoben ist. Dies trifft auch bei **5** zu, obwohl hier eine unvermeidlich beginnende Zersetzung in Lösung⁷⁾ die Signale verbreitert und insbesondere im Bereich der PCH_3 -Resonanzen keine Auflösung mehr erlaubt (Tab. 2).

Die Substitution eines Phosphinliganden nach Gl. (8) läßt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Dabei wird der präparative Befund bestätigt, daß Trimethylphosphit in **1** nur *einen* Phosphinliganden verdrängen kann. Überschüssiges Trimethylphosphit und freigesetztes Trimethylphosphin werden an ihren typischen Dublettresonanzen erkannt, die neben den Signalen des Substitutionsproduktes **8** auftreten. **8** besitzt auf Grund seines ^1H -NMR-Spektrums wie **1** C_{2v} -Symmetrie. Trimethylphosphit ersetzt also den Neutralliganden in der C_2 -Achse des Moleküls (Gl. 8a).



Der *trans*-Einfluß der singulären Methylgruppe in **1** dirigiert demnach den Eintritt des Trimethylphosphit-Liganden in gleicher Weise, wie das auch schon am $[\text{L}_4\text{NiCH}_3]^+$ gezeigt werden konnte¹⁵⁾.

Bei den übrigen Komplexen **1**–**6** ist bei 30°C eine partielle ^{31}P -Entkopplung wegen der starken ^{59}Co -Quadrupolverbreiterung der ^{31}P -Resonanzen nicht möglich. Bei -80°C bietet sich zwar auf Grund gut aufgelöster ^{31}P -NMR-Spektren (vgl. Abb. 2) die Möglichkeit zu einem solchen Experiment, unter diesen Bedingungen ist aber die T_2 -Verbreiterung in den ^1H -NMR-Spektren prohibitiv.

Aus diesen Gründen ließ sich eine partielle ^{31}P -Entkopplung nur bei **8** durchführen, da hier der Abstand der ^{31}P -Linien von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ - und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden auch bei 30°C noch keine weitgehende Überlappung zuläßt. Die in Tab. 3 angeführten Multiplizitäten sichern die in Tab. 2 getroffenen Zuordnungen.

Tab. 3. Multiplizitäten im ^1H -NMR-Spektrum von **8** bei partieller ^{31}P -Entkopplung (Bedingungen s. Tab. 2)

Entkoppel- ter ^{31}P -Kern	—	P^5	$\text{P}^{4,6}$	$\text{P}^{4,5,6}$
Beobach- tetes Signal (Position)				
POCH_3 (5)	d	s	d	s
PCH_3 (4, 6)	t'	t'	s	s
CoCH_3 (1, 2)	q	t	d	s
CoCH_3 (3)	dt	t	d	s

Wir danken Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für die Aufnahme der aufwendigsten NMR-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* schulden wir Dank für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik sowie analytische und spektroskopische Details wurden an anderer Stelle¹⁾ beschrieben. Die Massenspektren sind im Bereich $m/e > 100$ angegeben.

Trimethyltris(trimethylphosphin)kobalt (1)

a) Zu 3220 mg $\text{Co}(\text{acac})_3$ (9.04 mmol) und 3.5 ml $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (36.8 mmol) in 60 ml Äther werden bei -70°C 28 ml einer 1 M LiCH_3 -Lösung in Äther unter Rühren getropft. Man entfernt das Kühlbad und läßt langsam auf 20°C erwärmen. Dann wird filtriert und die orangefarbene Lösung zur Trockne evakuiert, wobei **1** als hellbrauner Schaumstoff erhalten wird, Rohausbeute ca. 2840 mg. Dieses Rohprodukt wird in **2** übergeführt, und zwar nach der dort angegebenen Stöchiometrie, Ausb. stark schwankend: 13–75%.

b) Zu 1995 mg **2** (3.97 mmol) in 40 ml Äther werden bei -70°C 4 ml einer 1 M LiCH_3 -Lösung in Äther unter Rühren getropft. Man läßt langsam erwärmen und arbeitet wie oben auf, Ausb. 1250 mg (95%). Ausgehend von **3** oder **4** erzielt man bei gleicher Arbeitsweise Ausbeuten von 92 bzw. 90%. Orangegelber Feststoff, Zers. $> 115^\circ\text{C}$.

MS (40°C , 70 eV): $m/e = 332$ [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_3$], 317 [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_2$], 302 (L_3CoCH_3), 287 (L_3Co), 226 (L_2CoCH_3), 211 (L_2Co), 135 (LCo), 105 (CH_3PCo).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CoP}_3$ (332.3) Ber. C 43.34 H 10.92 Gef. C 43.12 H 10.88 Mol.-Masse 327

Chlorodimethyltris(trimethylphosphin)kobalt (2): Zu einer Lösung von 1500 mg **1** (4.52 mmol) in 50 ml Äther werden bei -70°C 45 ml einer 0.01 M HCl -Lösung in Äther langsam getropft. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Nach dreimaliger Extraktion des Rückstandes mit je 10 ml Pentan werden die vereinigten Lösungen durch langsames Abkühlen auf -70°C ausgefroren, Ausb. 1320 mg orangefarbene Nadeln (88%), Schmp. $116\text{--}118^\circ\text{C}$ (Zers.).

MS (40°C , 70 eV): $m/e = 317$ [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_2$], 302 (L_3CoCH_3), 287 (L_3Co), 261 ($\text{L}_2\text{CoCH}_3\text{Cl}$), 246 (L_2CoCl), 226 (L_2CoCH_3), 211 (L_2Co), 170 (LCoCl), 135 (LCo).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{ClCoP}_3$ (352.7) Ber. C 37.46 H 9.43 Gef. C 37.08 H 9.28

Bromodimethyltris(trimethylphosphin)kobalt (3) und Jododimethyltris(trimethylphosphin)-kobalt (4)

a) 500 mg **2** (1.42 mmol) in 30 ml THF werden mit 700 mg LiBr bzw. 1000 mg NaJ 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 20 ml Pentan (bei **3**) bzw. durch 25 ml Äther (bei **4**) ersetzt. Nach vollständigem Herauslösen aus dem Salzurückstand wird kristallisiert, Ausb. 480 mg (87%) bzw. 600 mg (95%).

b) Darstellung und Charakterisierung s. l. c.¹⁾

Dimethylphenolatotris(trimethylphosphin)kobalt (5): 550 mg **1** (1.66 mmol) und 156 mg Phenol (1.66 mmol) in 50 ml Äther werden bei -30°C 1/2 h gerührt. Dann wird bei -10°C filtriert und durch weiteres Abkühlen der Lösung kristallisiert, Ausb. 340 mg ziegelrote Kristalle (50%), Zers. $> 84^{\circ}\text{C}$.

IR (Phenolat-Banden als Ergänzung zu Tab. 1): 1328 st, 1256 s, 1161 st ($\nu\text{C}-\text{O}$), 1144 m, 1066 m, 1016 m, 984 m, 861 s, 836 s, 816 s, 751 st, 698 st, 562 m, 519 m cm^{-1} . — MS (40°C , 70 eV): $m/e = 317$ [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_2$], 302 (L_3CoCH_3), 287 (L_3Co), 211 (L_2Co).

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{CoO}_3$ (410.3) Ber. C 49.76 H 9.33 Gef. C 49.44 H 9.48

Dimethyl(phenylacetylido)tris(trimethylphosphin)kobalt (6): Zu 400 mg **1** (1.20 mmol) in 40 ml Pentan werden bei -70°C 0.13 ml Phenylacetylen (1.20 mmol) pipettiert und die Lösung unter Rühren auf 20°C erwärmt. Nach 24 h wird filtriert und durch Kühlen der Lösung kristallisiert, Ausb. 350 mg dunkelbraune Kristalle (70%), Zers. $> 100^{\circ}\text{C}$.

IR (Ergänzung zu Tab. 1): 1212 m, 1176 m, 1069 m, 1028 m, 1000 m, 900 s, 755 st, 693 st, 527 s, 514 s cm^{-1} . — MS (40°C , 70 eV): $m/e = 418$ [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 403 [$\text{L}_3\text{Co}(\text{CH}_3)\text{C}_8\text{H}_5$], 342 [$\text{L}_2\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_5$], 312 ($\text{L}_2\text{CoC}_8\text{H}_5$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{CoP}_3$ (418.4) Ber. C 54.55 H 9.16 Gef. C 54.22 H 8.96

Trimethylbis(trimethylphosphin)(trimethylphosphit)kobalt (8): Zu 920 mg **1** (2.77 mmol) in 30 ml Pentan werden bei -70°C 0.33 ml $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (2.77 mmol) pipettiert und auf Raumtemp. erwärmt. Nach 24 h wird von einer leichten Trübung abfiltriert und durch Kühlen der Lösung kristallisiert, Ausb. 800 mg orangebraune Kristalle (76%), Zers. $> 118^{\circ}\text{C}$.

Das IR-Spektrum ist wegen der Überlagerung der meisten charakteristischen CoCH_3 -Banden durch breite Absorptionen des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden schlecht aufgelöst. — MS (40°C , 70 eV, $\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$): $m/e = 365$ [$\text{L}_2\text{L}'\text{Co}(\text{CH}_3)_2$], 350 ($\text{L}_2\text{L}'\text{CoCH}_3$), 335 ($\text{L}_2\text{L}'\text{Co}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{CoO}_3\text{P}_3$ (380.3) Ber. C 37.90 H 9.54 Gef. C 37.25 H 9.21

Reaktion von 1 mit Kohlenmonoxid: 500 mg **1** (1.50 mmol) in 30 ml einer 0.05 M Lösung von Benzol in Pentan werden bei -70°C unter 1 at CO 3 h gerührt. Die CO-Atmosphäre wird durch N_2 -Schutzgas ersetzt, die Lösung bei 20°C filtriert, auf 20 ml eingengt und bei -60°C ausgefroren, Ausb. 450 mg Acetyldicarbonylbis(trimethylphosphin)kobalt¹⁾ (97%). Die vereinigten Lösungsmittelmengen werden umkondensiert und NMR-spektroskopisch analysiert. Aus dem Flächenverhältnis der Singulettresonanzen von Benzol und Aceton wird die Ausb. an Aceton zu 85% bestimmt.

[355/74]