

Methylkobaltverbindungen mit nicht chelatisierenden Liganden, III¹⁾**Dimethyltris(trimethylphosphin)kobalt(II) und seine Derivate***Hans-Friedrich Klein*^{*, 1a)} und *Hans Heinz Karsch*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 4. September 1975

Es wird über Darstellung und Eigenschaften der pentakoordinierten d^7 -Komplexe CoX_2L_3 ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I, CH}_3$) berichtet. Pentakoordination wird auch einem Hydridkomplex $\text{CoHL}_4^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ zugeschrieben. Die Oxidation der Titelverbindung mit Brom oder Jod führt zu Methylkobalt(III)-Komplexen. Schwache Säuren HX spalten beide $\text{Co}-\text{C}$ -Bindungen und bilden Koordinationspolymere der Zusammensetzung CoX_2 ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{acac}$). Als Zwischenstufen werden die Methylkobalt(II)-Komplexe $[\text{CoCH}_3(\text{OCH}_3)\text{L}_2]_2$ und $\text{CoCH}_3(\text{acac})\text{L}_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$) isoliert. Aus der Reaktion der Titelverbindung mit NO erhält man diamagnetische Methylkobaltkomplexe. Primär gebildetes $\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{NO})\text{L}_2$ lagert sich unter NO -Einschiebung in eine $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung zu $[\text{CoCH}_3(\text{CH}_3\text{NO})\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$) um, einem Zweikernkomplex mit brückenbildenden Nitrosomethan-Liganden. Die Carbonylierung ergibt die diamagnetischen Verbindungen $\text{Co}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ neben Aceton.

Methylcobalt Compounds with Non-chelating Ligands, III¹⁾**Dimethyltris(trimethylphosphine)cobalt(II) and its Derivatives**

Syntheses and properties of the pentacoordinated d^7 -complexes CoX_2L_3 ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I, CH}_3$) are reported. Pentacoordination is also attributed to a hydride complex $\text{CoHL}_4^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$. The title compound is oxidized by bromine or iodine to give methylcobalt(III) complexes. Weak acids HX cleave both $\text{Co}-\text{C}$ bonds to form coordination polymers of the composition CoX_2 ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{acac}$). As intermediates the methylcobalt(II) complexes $[\text{CoCH}_3(\text{OCH}_3)\text{L}_2]_2$ and $\text{CoCH}_3(\text{acac})\text{L}_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$) are isolated. From the reaction of the title compound with NO diamagnetic methylcobalt complexes are obtained. Primarily formed $\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{NO})\text{L}_2$ rearranges *via* NO insertion into a $\text{Co}-\text{C}$ bond to give $[\text{CoCH}_3(\text{CH}_3\text{NO})\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$), a dinuclear complex containing nitrosomethane bridges. The carbonylation reaction yields diamagnetic compounds $\text{Co}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2$ and $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$) besides acetone.

Versuche zur Darstellung paramagnetischer Dialkylkobaltkomplexe mit einzähnigen Liganden waren bisher erfolglos²⁾. Uns hat im Zuge unserer Untersuchungen an übersichtlich gebauten Methylkobaltverbindungen mit sterisch anspruchslosen Trimethylphosphin-Liganden¹⁾ die Frage interessiert, ob im starken Ligandenfeld von Methyl-

¹⁾ II. Mittel.: *H.-F. Klein und H. H. Karsch*, Chem. Ber. 108, 956 (1975).^{1a)} Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.²⁾ *J. Chatt und B. L. Shaw*, J. Chem. Soc. 1961, 285.

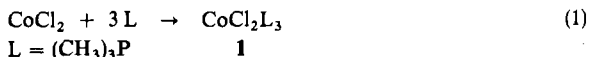
und Trialkylphosphin-Liganden der paramagnetische Valenzzustand des Co^{II} (d^7) beständig ist, oder ob eine Spinpaarung durch Übertragung von Methylgruppen erzwungen wird. Durch eine solche Disproportionierungsreaktion könnten die komplexen Methyl-³⁾ und Trimethylkobaltverbindungen¹⁾ entstehen, die sich als thermisch stabil herausgestellt hatten.

Da Dialkylkobaltverbindungen ohne den stabilisierenden Einfluß geeigneter Liganden bereits bei tiefen Temperaturen spontan zerfallen⁴⁾, erschien eine Methylierung des Co^{II} -Zentrums erst nach der Komplexbildung durch Trialkylphosphin-Liganden aussichtsreich. Für das Alkylierungsmittel Methylolithium sollten Trimethylphosphin-Komplexe von CoCl_2 geeignete Reaktionspartner sein. Komplexe Kobaltdihalogenide der Formeln $\text{CoX}_2(\text{PR}_3)_2$ und $\text{CoX}_2(\text{PR}_3)_3$ sind seit längerer Zeit bekannt⁵⁾. In jüngster Zeit erwies sich durch die Charakterisierung des Dibromotris(trimethylphosphin)kobalts^{6, 7)}, daß speziell auch Trimethylphosphin mit Kobaltdihalogeniden stabile pentakoordinierte Komplexe bilden kann.

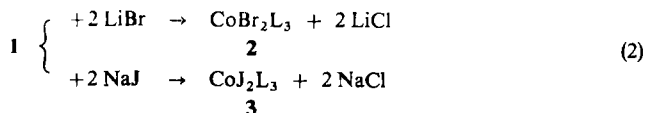
Da freie Valenzen des Zentralatoms den thermischen Zerfall einer Dialkylverbindung begünstigen können⁸⁾, bietet die Methylierung eines solchen koordinativ gesättigten Tris(trimethylphosphin)kobalt-dihalogenids wahrscheinlich die besten Voraussetzungen für die Synthese eines Dimethyltris(trimethylphosphin)kobalts.

Darstellung

Beim Auflösen von CoCl_2 in Äther entsteht bei Anwesenheit von 3 Moläquivalenten Trimethylphosphin der pentakoordinierte Komplex **1**.



Durch Umhalogenieren nach Gl. (2) erhält man aus **1** die Homologen **2**^{6, 7)} und **3**.



3 wird auch aus der Reaktion von Jodotris(trimethylphosphin)kobalt⁹⁾ mit Methyljodid nach Gl. (3) erhalten. In geringer Ausbeute wird daneben Jododimethyltris(trimethylphosphin)kobalt isoliert. Damit dürfte **3** der Zerfallsreaktion eines instabilen Primärprodukts der oxidativen Addition, dem Dijodomethyltris(trimethylphosphin)kobalt, entstammen.



³⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **108**, 944 (1975).

⁴⁾ R. P. A. Sneeden und H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem. **22**, 713 (1970).

⁵⁾ K. K. Chow, W. Levason und C. A. McAuliffe in Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, S. 94, McMillan Press Ltd., London 1973.

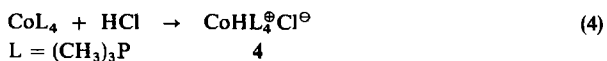
⁶⁾ M. Bressan und P. Rigo, Inorg. Chem. **14**, 38 (1975).

⁷⁾ M. Zinoune, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, C. R. Acad. Sci., Ser. C **278**, 849 (1974).

⁸⁾ P. W. Jolly und G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, S. 151, 156, Academic Press, New York und London 1974.

⁹⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem. **14**, 473 (1975).

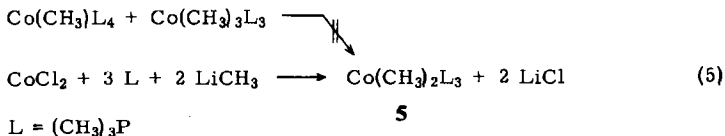
Die Komplexe 1–3 nehmen unter diesen Bedingungen keine weiteren Phosphinliganden auf; sie sind koordinativ gesättigt. Dagegen bildet aber ein Monohydridokobalt-chlorid einen stabilen Komplex mit vier Trimethylphosphin-Liganden, 4 [Gl. (4)].



4 löst sich nicht in Pentan oder Äther und ist wahrscheinlich ionisch aufgebaut. Seiner Darstellung nach Gl. (4) entsprechend, kann 4 als die protonierte Form des Tetrakis(trimethylphosphin)kobalts¹⁰⁾ aufgefaßt werden. Komplexe dieses Typs mit Organophosphin-Liganden sind auch auf anderem Wege zugänglich¹¹⁾.

Eine Redoxreaktion [Gl. (5)] zwischen Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt(I)³⁾ und Trimethyltris(trimethylphosphin)kobalt(III)¹¹⁾ konnte nicht beobachtet werden und scheidet damit als brauchbare Synthese für ein komplexes Kobaltdimethyl aus.

Bei tiefen Temperaturen reagiert 1 mit zwei Moläquivalenten Methylithium und bildet nach Gl. (5) in hohen Ausbeuten das gesuchte Dimethyltris(trimethylphosphin)kobalt (5).



Aus dem Reaktionsgemisch, das in der Regel noch einen geringen Überschuß an Alkylierungsmittel enthält, muß 5 bei Temperaturen unterhalb von -20°C durch Extraktion mit Pentan isoliert werden. Bei Raumtemperatur schließt sich eine Zersetzung des Ansatzes unter Gasentwicklung an, die Verunreinigungen an feinverteiltem Kobalt und Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt³⁾ einführt.

Monomethylierte Zwischenstufen werden nicht gefunden. Verwendet man nämlich bei der Darstellung nach Gl. (5) nur ein Moläquivalent an LiCH_3 , dann wird z. B. kein komplexes Methylkobaltchlorid isoliert. Eine solche Verbindung entsteht auch nicht aus 1 und 5.

Eigenschaften

Die komplexen Kobaltdihalogenide bilden dunkelviolette (1 und 2⁶⁾) und dunkelrotviolette (3) Kristalle. Grüne Kristalle mit der Zusammensetzung von 2, wie sie an anderer Stelle⁷⁾ beschrieben wurden, konnten wir nicht isolieren. Im festen Zustand geben die Komplexe 1–3 bei 20°C im Vakuum kein Trimethylphosphin ab. Sie sind fast unlöslich in Pentan, mäßig gut in Äther und sehr gut in THF oder CH_2Cl_2 .

Dagegen löst sich 5 auch in wenig polaren Solventien so gut, daß ein Umkristallisieren nur in Pentan und bei Temperaturen um -70°C möglich ist.

Die sternförmigen Kristallbüschel können in guten Ausbeuten nur dadurch isoliert werden, daß die überstehende Lösung rasch dekantiert und Pentanreste i. Vak. unter sehr langsamem Erwärmen abgezogen werden. Im Kontakt mit Lösungsmitteldämpfen zerfließen sie bei 20°C

¹⁰⁾ H.-F. Klein, Angew. Chem. 83, 363 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 371 (1971).

¹¹⁾ J. R. Sanders, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 748.

augenblicklich zu einem Öl, das nicht mehr kristallisierbar ist. Dieses wandelt sich i. Vak. in einen porösen Feststoff um, der aber nach analytischen und spektroskopischen Befunden immer noch reines **5** ist. Auch der Zersetzungspunkt dieses Materials liegt wie der kristallinen Proben bei 87°C und ist damit dem der analog zusammengesetzten Dimethylnickelverbindung¹²⁾ vergleichbar. Im Unterschied zu dieser ist **5** bei 20°C i. Vak. stabil. Ein Dimethylkobaltkomplex mit zwei Trimethylphosphin-Liganden, analog dem stabilen (R₃P)₂Co(mesityl)₂²⁾, wird auf diese Weise nicht erhalten.

Bei höheren Temperaturen (90°C, 0.1 Torr) sublimiert aus **5** unter Zersetzung eine gelbbraune wachsartige Substanz, die nach analytischen Befunden weniger Phosphinligand (L : Co = 1 – 1.5) enthält und nach Auskunft der IR-Spektren noch CoCH₃-Gruppen besitzt. Diese bildet mit zugesetztem Trimethylphosphin Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt³⁾.

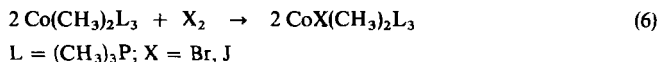
Bestimmungen der Molekülmasse (massenspektroskopisch) ergeben für **5** einfaches Formelgewicht. In Übereinstimmung damit wird nach der Methode von Evans¹³⁾ in Lösung ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 2.02$ gefunden, was mit einem ungepaarten Elektron in der d⁷-Konfiguration bei starkem Ligandenfeld vereinbar ist.

Im Massenspektrum von **5** findet sich neben dem Molekülpeak ($m/e = 317$) und Peaks von Bruchstücken niedriger Massenzahlen auch ein solcher bei $m/e = 399$, der einem Dimethyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt-Ion zuzuordnen ist. Da dieser weder im Massenspektrum des Trimethyltris(trimethylphosphin)kobalts¹⁾ noch in dem des Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalts³⁾ auftritt, können frühzeitige Ionisierung von **5** und Einfang eines Phosphinliganden beim Verdampfen der Probe (50°C/70 eV) diesen unerwarteten Peak höherer Massenzahl (Mol.-Masse + L) erklären.

Reaktionen

a) mit Halogenen

Halogene oxidieren **5** rasch und überführen es nach Gl. (6) in bekannte oktaedrische Co^{III}-Komplexe¹⁾.



Als Nebenprodukte dieser auch bei –70°C noch heftigen und schlecht kontrollierbaren Reaktion werden stets (CH₃)₃PX₂ und CoX₂L₃ nachgewiesen. Hauptprodukte (75–85%) sind dabei zwar die Co^{III}-Verbindungen, jedoch erweist sich ihre Abtrennung von löslichen Verunreinigungen als schwierig. Dieser Darstellungsmethode überlegen ist die Addition von CH₃X an Methyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt¹⁾.

b) mit Protosäuren

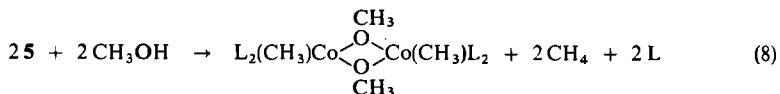
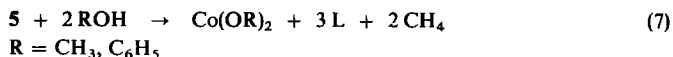
Als metallorganische Verbindung spaltet **5** beim Angriff H-acider Reagenzien eine oder beide Methylgruppen ab. So liefert die Umsetzung mit Alkoholen unter Normalbedingungen nach Gl. (7) nur Kobalt(II)-alkoholate³⁾. Daneben wird in geringen Ausbeuten auch Hydridotetrakis(trimethylphosphin)kobalt¹⁴⁾ isoliert. Mit Methanol gelingt

¹²⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **105**, 2628 (1972).

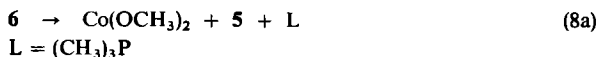
¹³⁾ Methode der direkten Substitution wie beschrieben bei K. D. Bartle, D. W. Jones und S. Maricic, Croat. Chim. Acta **40**, 227 (1968).

¹⁴⁾ H.-F. Klein, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 903 (1970).

es, aus der Reaktion nach Gl. (8) wie bei den Dimethylnickelkomplexen^{1,2)} eine Zwischenstufe abzufangen, die noch eine intakte CoCH_3 -Gruppe enthält. Die zweite ist durch das Methylat-Ion ersetzt, das durch Brückenbildung eine Substitution von Phosphinligand und Dimerisierung bewirkt.

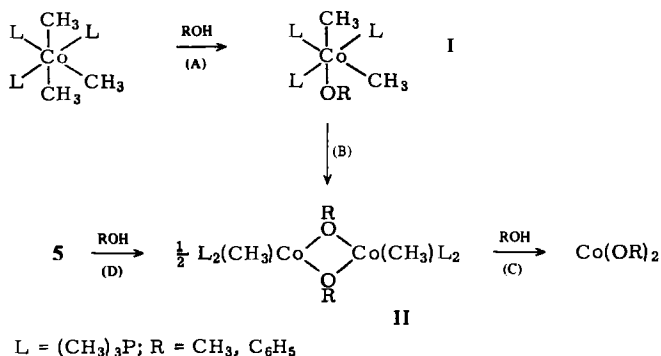


$\mathbf{6}$



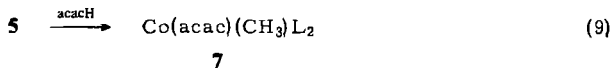
In kristalliner Form ist $\mathbf{6}$ gerade noch so stabil, daß seine Charakterisierung gelingen konnte. In Lösung zersetzt es sich aber schon bei 0°C nach Gl. (8a) und bildet durch Übertragung von Methylgruppen $\mathbf{5}$ zurück und unlösliches Kobaltmethylat, das Hauptprodukt der vollständigen Methanolyse von $\mathbf{5}$ nach Gl. (7).

$\mathbf{6}$ war auch als Zwischenstufe der Reaktion von Trimethyltris(trimethylphosphin)kobalt mit Methanol isoliert worden¹⁾. Weil zudem polymere Kobalt(II)-alkoholate³⁾ stets die Endprodukte der Alkoholysen von Di- und Trimethylkobaltkomplexen sind, läßt sich der Reaktionsverlauf in einem gemeinsamen Schema darstellen.



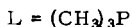
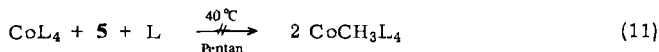
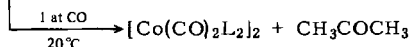
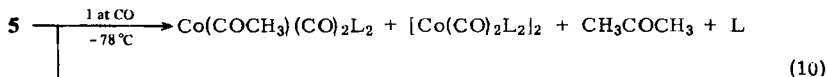
\mathbf{I} wird nur mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾, nicht aber mit $\text{R} = \text{CH}_3$ isoliert. Umgekehrt reagiert \mathbf{II} mit $\text{R} = \text{CH}_3$ ($\mathbf{6}$), dargestellt nach (A)/(B) sowie nach (D), langsamer weiter als das der Stufe \mathbf{II} entsprechende Phenolat. Dieses ließ sich weder bei der Reaktion nach (B) noch bei derjenigen nach (D) fassen.

Der Methanolyse ähnlich ist die Reaktion mit Acetylaceton (= acacH). Nach (A) gebildetes (Acetylacetonato)dimethylbis(trimethylphosphin)kobalt(III) ist instabil und hat sich, wenn man die bei -70°C aus Pentan erhaltenen Kristallite untersucht, bereits zum großen Teil nach (B) zersetzt. Nach mehrfachem Umkristallisieren wird daraus das der Stufe \mathbf{II} entsprechende $\mathbf{7}$ ¹⁾, das auch aus $\mathbf{5}$ nach Gl. (9) direkt erhalten wird.



c) mit Kohlenmonoxid

Lösungen von **5** absorbieren bereits bei -78°C CO. Nach Gl. (10) entstehen dabei in einer raschen Folge von Ligandensubstitutions- und CO-Einschiebungsreaktionen in je eine Co–C-Bindung Carbonylkomplexe des Kobalts in niedrigen Oxidationsstufen^{3, 15}.

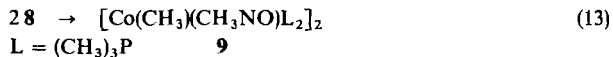
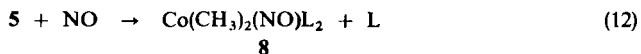


Wie die Bildung des Acetylkobaltkomplexes zeigt, wird die bei 20°C dominierende reduktive Eliminierung von Aceton als intramolekulare Reaktion besonders bei tiefen Temperaturen von einer intermolekularen Konkurrenzreaktion begleitet.

Da eine Übertragung von CH_3 -Gruppen von **5** auf Tetrakis(trimethylphosphin)-kobalt¹⁰, die nach Gl. (11) unter Spinpaarung zum Methylkobalt(I)-Komplex³ führen könnte, nicht beobachtet wird, ist eine Übertragung von COCH_3 -Gruppen in diesem System wahrscheinlicher als ein Methylgruppentransfer.

d) mit Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid verdrängt aus **5** schon bei tiefen Temperaturen nach Gl. (12) einen Phosphinliganden und bildet den diamagnetischen Dimethylnitrosylkobalt-Komplex **8**.



Die in Pentan leicht löslichen dunkelvioletten Würfel von **8** zerfließen schon bei 15°C und lagern sich, langsam auch bei tieferen Temperaturen, nach Gl. (13) durch Einschiebung eines NO-Liganden in eine Co–C-Bindung und anschließende Dimerisierung in das schwerer lösliche **9** um.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der pentakoordinierten Co^{II} -Komplexe **1–5** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie enthalten alle erwarteten Schwingungsbanden des komplex gebundenen Trimethylphosphins. Daneben weist **5** im Bereich der $\delta_s\text{CoCH}_3$ -Schwingungen drei Banden mittlerer Intensität auf, was sich nicht mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur der Symmetrie D_{3h} wie beim Dimethylnickelkomplex¹² vereinbaren läßt. Nähere Aussagen über die Molekülgeometrie von **5** lassen

¹⁵) A. Sacco, Ann. Chim. (Rome) **43**, 495 (1953).

sich daraus ebensowenig herleiten wie aus dem Bereich der Co—C-Valenzschwingungen, wo nur eine Bande mittlerer Intensität (470 cm^{-1}) gefunden wird.

Tab. IR-Daten der Komplexe 1–5 im Bereich $1350\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ in Nujol (cm^{-1})

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Zuordnung |
|------------|------------|------------|------------|------------|---------------------------|
| | | | 1935 m(b) | | νCoH |
| 1313 m | 1311 m | 1309 m | 1308 m | | } $\delta_s\text{PCH}_3$ |
| 1303 st | 1300 st | 1303 st | 1304 Sch | 1298 st | |
| 1286 st | 1288 st | 1290 Sch | 1297 Sch | 1280 st | |
| 1283 Sch | 1283 st | 1287 st | 1290 st | | |
| 1278 m | 1276 st | 1278 m | 1284 Sch | | |
| 1273 at | | | | | |
| | | | | 1168 Sch | } $\delta_s\text{CoCH}_3$ |
| | | | | 1154 m | |
| | | | | 1132 m | |
| 974 Sch | 973 Sch | 970 Sch | | 958 Sch | } $\rho_1\text{PCH}_3$ |
| 942 sst(b) | 940 sst(b) | 944 sst(b) | 946 sst(b) | 930 sst(b) | |
| 860 m | 857 m | 854 m | 863 m(b) | | } $\rho_2\text{PCH}_3$ |
| 854 m | 853 m | 850 Sch | | | |
| 848 Sch | 842 Sch | | | 844 m | |
| 735 Sch | 733 Sch | | 737 Sch | | |
| 728 st | 726 st | 720 st | 723 st | | } $\nu_{as}\text{PC}_3$ |
| 716 m | 716 Sch | 708 Sch | | 709 st | |
| 712 m | | | | 697 Sch | |
| 667 st | 668 Sch | 668 Sch | 669 st | 663 Sch | |
| | 663 st | 664 st | | 655 st | } $\nu_s\text{PC}_3$ |
| | | | | 650 Sch | |
| 371 m | 370 m | 368 m | 375 st | 470 m(b) | νCoC |
| 352 s | 352 s(b) | | | 375 st(b) | } $\delta_s\text{PC}_3$ |
| | | | | 350 st(b) | |
| 299 s(b) | 310 s(b) | 318 s(b) | 316 st | 288 s(b) | $\nu\text{CoP}(?)$ |
| 278 m | | | 290 m | | νCoCl |
| 260 s | | 280 Sch | 268 Sch | | |

4 besitzt keine einer $\nu\text{Co—Cl}$ entsprechende Absorption und zeigt mit einer für $\nu\text{Co—H}$ typischen Bande bei 1935 cm^{-1} , daß bei der Reaktion nach Gl. (4) das Metallzentrum protoniert wird.

Das IR-Spektrum von 6 ist dem des dimeren Methyl(trimethylphosphin)nickel-methylats¹⁶⁾ vergleichbar. Wie die $\nu_s\text{CH-}$ und $\nu\text{CO-}$ Schwingungsbanden deutlich zeigen (s. exp. Teil), ist 6 wie dieses über Methylatbrücken dimerisiert. Im Unterschied zum Methylnickelkomplex, der in seiner *cis*-Struktur ungleiche Methylatbrücken besitzt und eine doppelte Zahl dieser Banden aufweist, wird eine solche Aufspaltung im Spektrum von 6 nicht gefunden.

7 besitzt ein dem (Acetylacetonato)methyl(trimethylphosphin)nickel¹⁶⁾ sehr ähnliches IR-Spektrum (s. exp. Teil), so daß bei der Zuordnung wie dort verfahren werden konnte.

¹⁶⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 106, 1433 (1973).

Das IR-Spektrum von **8**, rasch aufgenommen bei 30°C, zeugt von der Umlagerungsreaktion nach Gl. (13). Im Bereich der NO-Valenzschwingungen liegt zu Beginn der Messung nur eine starke Bande bei 1712 cm⁻¹. Schon wenige Minuten später erscheint daneben eine zweite, schwächere bei 1657 cm⁻¹. Während beide anschließend verschwinden, ersetzen im übrigen Wellenlängenbereich allmählich die Banden von **9** alle früher aufgezeichneten. Die zwischenzeitlich beobachtete Bande bei 1657 cm⁻¹ ordnen wir einer ersten Zwischenstufe der Umlagerung zu, die wahrscheinlich vor der NO-Einschiebung in die Co-C-Bindung auftritt. Sowohl eine Co-(NO)-CH₃-Gruppierung als auch ein side-on an das Metall gebundener Nitrosomethan-Ligand müßten eine längerwellige NO-Absorption aufweisen^{17,18)}. Plausibel erscheint uns eine langsame Isomerisierung¹⁹⁻²¹⁾ von **8**, welche bei verkleinertem Bindungswinkel CoNO durch erhöhte Elektronendichte die NO-Bindungsordnung vermindert und die Absorption von νNO bathochrom um einen ähnlichen Betrag verschiebt, wie er an komplexen Kobaltdihalogeniden der Zusammensetzung CoX₂(NO)(PR₃)₂¹⁹⁾ beobachtet wurde.

NMR-Spektren

Die paramagnetischen Komplexe **1**–**7** wurden NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert. Auch die Umlagerung von **8** in **9** läßt sich ohne wide sweep nicht verfolgen, da bei diesem mehrstufigen Prozeß auch kleine Mengen paramagnetischer Nebenprodukte gebildet werden. Die bei -40°C stabilen Lösungen von **8** in Toluol geben zwei Resonanzen (100 MHz) mit Triplet-Struktur (Abb. 1), von denen diejenige bei höherer Feldstärke (18 H) zueinander *ax trans*-ständige Trimethylphosphin-Liganden²²⁾ anzeigt. Die andere (6 H) muß zwei Co-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden, obwohl sie bei ungewöhnlich tiefer Feldstärke^{1,3)} erscheint ($\tau = 8.70$).

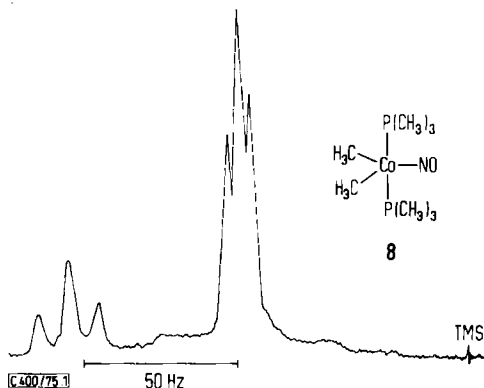


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **8** in [D₈]Toluol (-40°C, 100 MHz): $\tau = 9.24$ t', $N^a) = 8.0$ Hz (PCH₃); $\tau = 8.70$ t, $^3J(\text{PH}) = 9.8$ Hz (CoCH₃), TMS als interner Standard.

^{a)} Pseudotriplett t' eines H₃PP'H₃-Spinsystems mit N als dem Abstand der äußeren Linien

¹⁷⁾ H. Brunner und S. Loshot, *Angew. Chem.* **83**, 546 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 515 (1971).

¹⁸⁾ E. Koerner von Gustorf und M.-J. Jun, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 521 (1965).

¹⁹⁾ J. P. Collman, P. H. Farnham und G. Dolcetti, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1788 (1971).

²⁰⁾ C. Pratt-Brock, J. P. Collman, G. Dolcetti, P. H. Farnham, J. A. Ibers, J. E. Lester und C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **12**, 1304 (1973).

²¹⁾ J. H. Enemark und R. D. Feltham, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5004 (1974).

²²⁾ R. D. Bertrand, F. B. Ogilvie und J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1908 (1970).

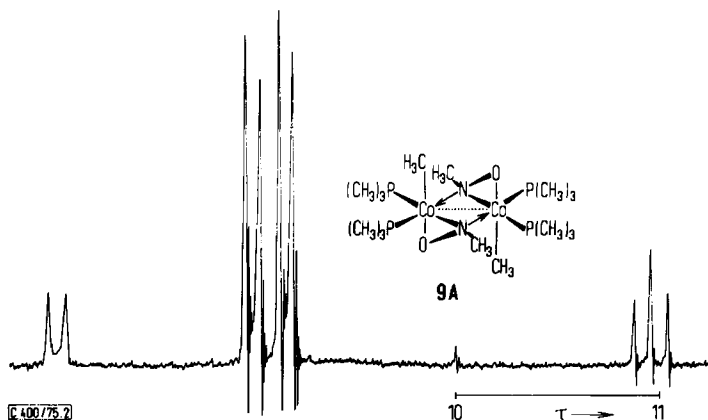


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **9** in Benzol (35°C , 100 MHz): $\tau = 7.62$ d, $^4J(\text{PH}) = 8.9$ Hz (NCH_3); $\tau = 8.68$ d, $^2J(\text{PH}) = 7.8$ Hz (PCH_3); $\tau = 8.86$ d, $^2J(\text{PH}) = 6.9$ Hz (PCH_3); $\tau = 10.82$ t, $^3J(\text{PH}) = 8.9$ Hz (CoCH_3); $\{^{31}\text{P}\}$: vier Singulett; TMS als interner Standard

Am ehesten wird dieser Befund durch die Annahme einer *thp*-Struktur für **8** erklärt, in welcher beide Δq Co-CH_3 -Gruppen dem Einfluß des gegenüberliegenden NO-Liganden stärker ausgesetzt sind als in einer ebenfalls zu berücksichtigenden quadratisch-pyramidalen Form, für die normale CoCH_3 -Werte^{1,3)} ($\tau = 10 - 11$) zu erwarten wären. Allerdings sind direkt vergleichbare Alkylmetallkomplexe in dieser Zusammensetzung bisher nicht beschrieben worden.

Das Endprodukt der NO-Einschiebungsreaktion, **9**, weist im PCH_3 -Bereich seiner Protonenresonanz (Abb. 2) zwei intensitätsgleiche Multipletts auf (9 H : 9 H), die annähernd Dublettstruktur besitzen und magnetisch nicht äquivalente und zueinander *cis*-ständige Trimethylphosphin-Liganden anzeigen.

Annähernd Dublettstruktur besitzt auch das Signal bei der tiefsten Feldstärke (3 H). Wir ordnen es der NCH_3 -Resonanz der brückenbildenden Nitrosomethan-Liganden zu.

Der Abstand der Maxima (8.9 Hz) kann als $\sum_{i=1}^{i=4} ^4J(\text{PH})_i$ für alle vier Kopplungswege über vier Bindungen hinweg angesehen werden. Auch hier sprechen die intensitätsschwachen inneren Linien für schwache PP' -Kopplung.

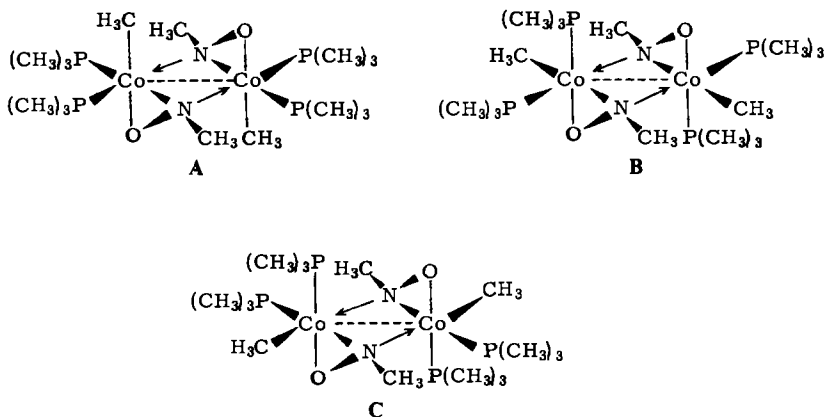
Aus der einen 1 : 2 : 1-Triplettstruktur der CoCH_3 -Resonanz (3H) (bei 100 und 60 MHz) folgt, daß beide Kopplungskonstanten $^3J(\text{HCCoP})$ gleichgroß sind, was auf etwa gleichartig gebundene Trimethylphosphin-Liganden schließen läßt.

Im 60 MHz-Spektrum erscheinen die inneren Linien der beiden PCH_3 -Resonanzen und der NCH_3 -Resonanz erwartungsgemäß verstärkt, während die Abstände der äußeren Maxima jeweils unverändert sind.

Das ^{31}P -Spektrum von **9** (CH_2Cl_2 , -80°C , 40.5 MHz) ist in Übereinstimmung mit den angeführten Befunden vom AB-Typ.

Wegen der geringen Verschiebungsdifferenz ($\delta\text{P} - \delta\text{P}' = 3.3$ ppm) und wegen einer starken Verbreiterung der Signale ($\Delta\nu_{1/2} = 100$ Hz) war $J(\text{PP})$ unter diesen Bedingungen nicht zu ermitteln.

Die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen fordern für das zweikernige Molekül Zentrosymmetrie, sie lassen aber damit immer noch drei isomere Formen A, B und C einer Diskussion übrig. Eine Interpretation des vorliegenden Datenmaterials (Abb. 2) zeigt zwar, daß nur eine dieser drei Formen in Lösung vorliegt, sie erlaubt aber keine sichere Entscheidung. Für uns besitzt die Form A gegenüber B oder C den Vorzug, da sie der Tripletstruktur der CoCH_3 -Resonanz am besten gerecht wird.

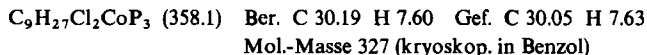


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung mit Sachmitteln dankbar.

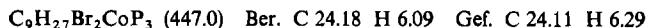
Experimenteller Teil

Einzelheiten der präparativen, analytischen und spektroskopischen Methoden sind an anderer Stelle⁹⁾ beschrieben.

Dichlorotris(trimethylphosphin)kobalt (1): 2600 mg CoCl_2 (20 mmol) werden in einer Extraktionshülle mit einem Gemisch aus 50 ml Äther und 6.65 ml $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (70 mmol) vollständig extrahiert. Die in der blauviolettten Lösung abgeschiedenen violettbraunen Kristalle werden durch Dekantieren isoliert und bei 20°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 6600 mg (92%), Zers.-P. > 135°C.



Dibromotris(trimethylphosphin)kobalt (2)^{6,7)}: 1070 mg **1** (3.0 mmol) und 1000 mg LiBr in 50 ml Äther werden bei 20°C 24 h gerührt. Dann wird filtriert und der Rückstand mit dem Lösungsmittel erschöpfend extrahiert. Nach Ausfrieren der violettten Lösung wird wie oben isoliert, Ausb. 1250 mg braunviolette Kristalle (94%), Zers. > 140°C.



Dijodotris(trimethylphosphin)kobalt (3)

a) Aus 1070 mg **1** (3.0 mmol) und 1200 mg NaJ in 50 ml Äther wie bei **2**, Ausb. 1580 mg rotviolette Kristalle (98%), Zers. > 100°C.

b) 450 mg $\text{L}_3\text{CoJ}^{3)}$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$) (1.09 mmol) in 80 ml Pentan werden bei -70°C mit 0.65 ml CH_3J (1.10 mmol) versetzt und unter Rühren langsam auf 20°C erwärmt. Nach dem Filtrieren werden aus der violettbraunen Lösung durch langsames Abkühlen auf -70°C violettrote Kristalle abgeschieden, Ausb. 440 mg (75%). Aus der Mutterlauge wird nach Einengen durch frak-

tioniertes Kristallisieren das leichter lösliche $\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{JL}_3^{11}$ isoliert, Ausb. 50 mg (8%), und IR-spektroskopisch identifiziert.

MS (50°C, 70eV): $m/e = 541 \text{ CoJ}_2\text{L}_3, 465 \text{ CoJ}_2\text{L}_2, 414 \text{ CoJL}_3, 337 \text{ CoJL}_2, 211 \text{ CoL}_2$.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{CoJ}_2\text{P}_3$ (541.0) Ber. C 19.98 H 5.03 Gef. C 20.21 H 5.27

Hydridotetrais(trimethylphosphin)kobalt-chlorid (4): Zu 360 mg CoL_4^{10} (1.0 mmol) in 30 ml Äther werden bei -70°C 2.0 ml einer 0.5 M äther. HCl langsam unter Rühren getropft. Dabei fällt ein grünblauer Niederschlag aus, der mit dreimal 20 ml Äther bei 20°C ausgewaschen und i. Vak. getrocknet wird, Ausb. 380 mg (95%), Zers. $>90^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{37}\text{CoP}_4]\text{Cl}$ (399.7) Ber. C 36.06 H 9.33 Gef. C 35.71 H 9.09

Dimethyltris(trimethylphosphin)kobalt (5): Zu 900 mg CoCl_2 (6.9 mmol) und 2.0 ml Trimethylphosphin (21 mmol) in 40 ml Äther werden bei -70°C langsam 25 ml einer 0.6 M LiCH_3 -Lösung in Äther getropft. Nach 1 h wird langsam erwärmt, die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Beim Abkühlen der klaren braunen Lösung wachsen orangebraune Kristallbüschel, die durch Dekantieren bei -70°C und Trocknen i. Vak. bei -40°C isoliert werden, Ausb. 1700 mg (78%), Zers. $>87^\circ\text{C}$. $\mu_{\text{eff}} = 2.0$ B.M. (5% C_6H_6)¹³.

MS (50°C, 70eV): $m/e = 399 (\text{CH}_3)_2\text{CoL}_4, 317 (\text{CH}_3)_2\text{CoL}_3, 302 \text{ CH}_3\text{CoL}_3, 226 \text{ CH}_3\text{CoL}_2, 211 \text{ CoL}_2, 196 \text{ CoP}(\text{CH}_3)_2\text{L}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{CoP}_3$ (317.2) Ber. C 41.65 H 10.48 Gef. C 41.59 H 10.38

Di- μ -methoxy-bis[methylbis(trimethylphosphin)kobalt] (6)

a) Zu 320 mg **5** (1 mmol) in 25 ml Pentan wird bei -20°C 1 ml einer 1.0 M Lösung von CH_3OH in Pentan pipettiert und 10 min gerührt. Dann wird sofort filtriert und bei -70°C kristallisiert. Ausb. 180 mg (70%). Bei längeren Reaktionszeiten erhält man nur noch $\text{Co}(\text{OCH}_3)_2$ neben etwas CoHL_4^{14} .

b) Zu 330 mg $\text{Co}(\text{CH}_3)_3\text{L}_3^{11}$ (1.0 mmol) in 20 ml Pentan wird bei -20°C wie unter a) 1 ml der CH_3OH -Lösung pipettiert, 2 h gerührt und dann wie oben aufgearbeitet, Ausb. 155 mg (60%).

c) 400 mg $\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{BrL}_3^{11}$ (1.0 mmol) und 540 mg NaOCH_3 (10 mmol) in 20 ml Äther werden bei -20°C 2 h gerührt. Der Äther wird durch 20 ml Pentan ersetzt und die Lösung nach Filtration wie oben aufgearbeitet: rote Kristalle, Ausb. 140 mg (55%), Zers. $>106^\circ\text{C}$.

IR (Nujol): 2775 st ν_{OCH_3} ; 1442 m, 1433 m, 1426 m, 1418 m $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; 1300 m, 1281 Sch, 1279 st $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 1160 m $\delta_{\text{s}}\text{CoCH}_3$; 1079 sst νCO ; 945 sst, 937 Sch, 847 m, 842 Sch ρCH_3 ; 721 st $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 669 Sch, 665 m $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 520 st(b), 504 Sch, 360 s(b), 329 s, 299 m, 284 Sch ohne Zuordnung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (514.3) Ber. C 37.37 H 9.41 Gef. C 36.78 H 9.03

(Acetylacetonato)methylbis(trimethylphosphin)kobalt (7)

a) Eine der Darstellung von **6** entsprechende Arbeitsweise (Methode a)) liefert im 1-mmol-Maßstab 300 mg (92%).

b) Nach Methode b) erhält man bei 20°C gelbbraune Kristalle, Ausb. 280 mg (86%), Schmp. $49-52^\circ\text{C}$, Zers. $>120^\circ\text{C}$.

IR (Nujol): 3077 s $\nu_{\text{s}}\text{CH}$ (Ring); 1590 sst, 1512 sst, 1549 sst $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{O}$; 1432 Sch, 1421 sst, 1404 sst $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; 1356 s; 1301 m, 1283 st, 1264 m $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; 1195 m, 1189 Sch; 1154 s $\delta_{\text{s}}\text{CoCH}_3$; 1017 m ρCH_3 (acac); 940 sst(b), 848 m ρPCH_3 ; 755 m νCH oder νRing ; 731 st, 726 Sch $\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$; 670 Sch, 666 m $\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$; 579 m, 500 s, 423 s, 366 s(b), 314 s, 306 s ohne Zuordnung. — MS (50°C, 70eV): $m/e = 325 \text{ CoCH}_3(\text{acac})\text{L}_2, 310 \text{ Co}(\text{acac})\text{L}_2, 249 \text{ CoCH}_3(\text{acac})\text{L}, 234 \text{ Co}(\text{acac})\text{L}, 158 \text{ Co}(\text{acac})$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{CoO}_2\text{P}_2$ (325.2) Ber. C 44.32 H 8.68 Gef. C 43.96 H 8.74

Dimethylnitrosylbis(trimethylphosphin)kobalt (8): 790 mg **5** (2.5 mmol) in 25 ml Pentan werden bei -30°C 2 h unter 1 at NO gerührt. Danach wird die N_2 -Schutzgasatmosphäre wiederhergestellt, kalt filtriert und durch Ausfrieren der Lösung kristallisiert: violette Würfel, Ausb. 550 mg (81%), Schmp. $25-28^{\circ}\text{C}$ (Zers.) bei raschem Aufheizen ($7^{\circ}\text{C}/\text{min}$) unter 1 at N_2 .

IR (Nujol): 1712 sst(b), 1657 m(b) NO; 1147 m, $\delta_s\text{CoCH}_3$; (nach kurzer Meßdauer). Die übrigen Banden können von denen des Umlagerungsproduktes **9**, das sich unter diesen Bedingungen ($20-25^{\circ}\text{C}$) rasch bildet, nicht mit Sicherheit unterschieden werden.

Analysen und Bestimmungen der Mol.-Masse waren wegen der raschen Umwandlung nicht möglich. Die Charakterisierung erfolgte durch spektroskopische Methoden.

Bis[methyl(nitrosomethan)bis(trimethylphosphin)kobalt] (9): 500 mg **8** (1.84 mmol) in 25 ml Pentan werden 2 d bei 20°C stehengelassen. Dabei verblaßt die violette Farbe der Lösung nach wenigen min, und ein feinkristalliner roter Niederschlag beginnt sich abzuscheiden. Die Pentanlösung wird dekantiert und verworfen. Aus dem Rohprodukt werden kleine Mengen von $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ bei $30^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr sublimiert. Umkristallisieren aus 50 ml Äther liefert kleine rote Kristalle, Ausb. 430 mg (85%), Zers. $> 122^{\circ}\text{C}$.

IR (Nujol): 2798 m $\nu_s\text{CH}_3$; 1454 st, 1442 st, 1428 st, 1420 m, 1413 st $\delta_{as}\text{CH}_3$; 1300 Sch, 1294 st, 1279 Sch, 1277 st, 1273 Sch, 1267 st $\delta_s\text{CH}_3$; 1152 st, 1140 Sch $\delta_s\text{CoCH}_3$; 1103 m, 1056 m νCO , νCN ; 943 sst(b), 938 Sch, 886 st, 848 st, 841 Sch ρCH_3 ; 722 st, 710 st $\nu_{as}\text{PC}_3$; 668 Sch, 665 st $\nu_s\text{PC}_3$; 554 s, 528 m, 495 s, 477 m, 472 Sch, 394 m, 370 m, 349 m, 293 s ohne Zuordnung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (542.3) Ber. C 35.44 H 8.92 Co 21.73 N 5.17 O 5.90
Gef.^{2,3)} C 35.36 H 8.79 Co 21.36 N 5.14 O 5.61
Mol.-Masse 522 (kryoskop. in Benzol)

^{2,3)} Analyse der Fa. A. Bernhardt, Elbach.