

$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{OR})_2\text{O}\}_3\text{BF}]\text{BF}_4$: Synthese, Struktur und Reaktivität von (Cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen mit neuartigen käfigbildenden Phosphit-Chelatliganden

Wolfgang Kläui*, Heinrich Neukomm, Helmut Werner**)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz), und

Gottfried Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 17. September 1976

Bei den Reaktionen der Dreikernkomplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ (**1 a, b**) mit HBF_4 entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute die salzartigen Verbindungen $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{OR})_2\text{O}\}_3\text{BF}]\text{BF}_4$ (**3 a, b**). Die Röntgenstrukturanalyse von **3 b** zeigt, daß in dem Komplexkation ein Tris(diethylphosphito)fluoroborat-Anion als dreizähliger käfigbildender Chelatligand an das Metall koordiniert ist.

$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{OR})_2\text{O}\}_3\text{BF}]\text{BF}_4$: Synthesis, Structure, and Reactivity of (Cyclopentadienyl)cobalt Complexes Containing New Cage-forming Phosphite Chelating Ligands

The trinuclear complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ (**1 a, b**) react with HBF_4 to produce the salt-like compounds $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{OR})_2\text{O}\}_3\text{BF}]\text{BF}_4$ (**3 a, b**) in nearly quantitative yields. The X-ray structure analysis of **3 b** shows that in the cationic complex a tris(diethylphosphito)fluoroborate anion is coordinated to the metal as a tridentate cage-forming chelating ligand.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität von Verbindungen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ (**1 a, b**)¹⁾ haben wir kürzlich beobachtet, daß diese sandwichartig aufgebauten Dreikernkomplexe bereitwillig mit Säuren reagieren. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen konnten wir belegen, daß bereits mit mäßig starken Säuren wie $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ eine mehrfache Protonierung an den Phosphit-Sauerstoffatomen von **1 a, b** erfolgt. Bei der Umsetzung mit starken Säuren wie z. B. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 etc. zerfallen die Dreikernkomplexe reversibel nach Gl. (1)²⁾.

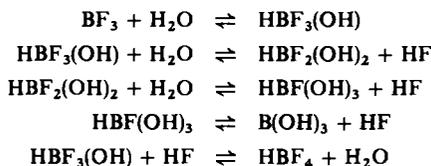
Die Einstellung des Gleichgewichts, das in konzentrierten wäßrigen Säuren ganz auf der rechten Seite liegt, läßt sich an Hand von NMR-Messungen verfolgen. Mit einem entsprechenden Solvens können aus diesen Lösungen entweder CoX_2 oder die Komplexsalze **2 a, b**, welche die in freier Form wenig stabilen sekundären Phosphite $\text{P}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ bzw. $\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ als Liganden enthalten, ausgefällt werden²⁾.

***) Neue Adresse: Prof. Dr. H. Werner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

1) V. Harder, E. Dubler und H. Werner, J. Organomet. Chem. 71, 427 (1974).

2) W. Kläui, unveröffentlichte Untersuchungen.

Man weiß andererseits aus kinetischen Studien⁵⁾ sowie NMR-Untersuchungen⁶⁾, daß im System $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ folgende Gleichgewichtsreaktionen stattfinden:



Es wäre daher denkbar, daß HBF_4 bzw. die daraus entstehende Säure $\text{HBF}(\text{OH})_3$ mit **2a, b** unter Abspaltung von HF bzw. H_2O (das sich sehr rasch mit dem Lösungsmittel Propionsäureanhydrid umsetzen würde) zu den Komplexen **3a, b** reagiert.

3a und **b** sind hellgelbe, luftstabile Verbindungen, die sich in Diethylether und Kohlenwasserstoffen nicht lösen. **3a** löst sich gut in Nitromethan und Methylenchlorid, **3b** in Chloroform, Nitrobenzol, Aceton und anderen polaren Solvenzien. In wäßriger Lösung hydrolysieren beide Komplexe relativ rasch gemäß Gl. (3). Durch Zugabe von $\text{Co}^{2\oplus}$ -Salzen zu diesen Lösungen erhält man wasserunlösliche Produkte, die durch Vergleich der Röntgenpulveraufnahmen als Dreikernkomplexe **1a, b** identifiziert wurden. Mit anderen zweiwertigen Metall-Ionen $\text{M}^{2\oplus}$ entstehen in analoger Reaktion Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ ⁷⁾.



Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von **3a, b** in Nitromethan bestätigen das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten. Die Werte für die Äquivalentleitfähigkeit (bei $25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$) betragen für **3a** $\Lambda = 106 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ und für **3b** $\Lambda = 99 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ ($c = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter), während zum Vergleich für $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{BF}_4$ ($c = 1.1 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter) und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ ($c = 2.7 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter) Λ -Werte von 107 bzw. $98 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ gefunden werden.

Strukturanalyse von **3b**

Ein Kristall ($0.2 \cdot 0.2 \cdot 0.15 \text{ mm}$) von **3b** wurde in einer dünnwandigen Glaskapillare unter N_2 eingeschmolzen und auf einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX P2₁) vermessen (Zellkonstanten aus 15 2θ -Werten, $2\theta \geq 20^\circ$; Datensammlung: ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$, Peak-Meßzeit = Untergrundmeßzeit, $2\theta = 36^\circ$, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, $T = 25^\circ\text{C}$). Die Kristalldaten sind in der Tabelle zusammengestellt. Lösung (Schweratommethode) und Verfeinerung (volle Matrix) der Struktur erfolgten mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL. Zeichnungen wurden mit dem Programm TUMGR an einer TR440-Rechenanlage erstellt. Die endgültigen Parameterwerte enthält die Tabelle.

⁵⁾ C. A. Wamser, J. Am. Chem. Soc. **73**, 409 (1951).

⁶⁾ P. Diehl, Helv. Phys. Acta **31**, 685 (1958).

⁷⁾ W. Kläui und H. Werner, Angew. Chem. **88**, 187 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 172 (1976).

Strukturbeschreibung: Im Kristall von **3b** liegen diskrete BF_4 -Anionen neben isolierten Kationen vor. Die Kobaltatome der Kationen sind an einen π -Cyclopentadienyl-Ring und an die 3 Phosphoratome eines Tris(diethylphosphito)fluoroborat-Liganden gebunden (Abb.).

Anion: Die BF_4 -Anionen zeigen eine ausgeprägte Rotationsfehlordnung über mindestens drei verschiedene Rotationsstellungen. Für die Rotationsstellung der Fluor-Tetraeder konnten nur sehr ungenaue Werte ermittelt werden, während sich das Boratom B10 als Schwerpunkt der fehlgeordneten BF_4 -Tetraeder befriedigend genau lokalisieren ließ. Auf eine genaue Analyse des Fehlordnungsphänomens wurde verzichtet.

Tab.: Strukturparameter und Kristalldaten von **3b**^{a)}

| Atom | x/a | (SD) | y/b | (SD) | z/c | (SD) | B | (SD) |
|-------------------|---------|------|--------|------|--------|------|------|------|
| Co | 0.0240 | (3) | 0.3677 | (1) | 0.2654 | (2) | | |
| P1 | 0.3330 | (8) | 0.3727 | (2) | 0.4085 | (4) | | |
| P2 | 0.0227 | (8) | 0.4458 | (2) | 0.2385 | (4) | | |
| P3 | 0.1309 | (8) | 0.3543 | (2) | 0.1757 | (4) | | |
| O11 | 0.4625 | (19) | 0.4100 | (5) | 0.3996 | (10) | 4.5 | (3) |
| O12 | 0.439 | (3) | 0.322 | (1) | 0.439 | (1) | 5.0 | (5) |
| O13 | 0.367 | (3) | 0.387 | (1) | 0.512 | (1) | 6.4 | (4) |
| O21 | 0.2144 | (19) | 0.4615 | (5) | 0.2490 | (10) | 5.2 | (3) |
| O22 | -0.1664 | (18) | 0.4643 | (5) | 0.1246 | (10) | 4.9 | (3) |
| O23 | 0.0275 | (20) | 0.4759 | (5) | 0.3268 | (10) | 5.1 | (3) |
| O31 | 0.3250 | (20) | 0.3865 | (5) | 0.2190 | (11) | 5.0 | (3) |
| O32 | 0.182 | (2) | 0.301 | (1) | 0.165 | (1) | 5.5 | (4) |
| O33 | -0.0472 | (18) | 0.3700 | (5) | 0.0524 | (10) | 4.9 | (3) |
| C1 | -0.160 | (3) | 0.365 | (1) | 0.311 | (2) | 4.7 | (4) |
| C2 | -0.280 | (4) | 0.366 | (1) | 0.200 | (2) | 7.1 | (6) |
| C3 | -0.238 | (3) | 0.326 | (1) | 0.162 | (2) | 5.0 | (5) |
| C4 | -0.091 | (3) | 0.300 | (1) | 0.256 | (2) | 5.7 | (5) |
| C5 | -0.050 | (3) | 0.324 | (1) | 0.341 | (2) | 5.5 | (5) |
| C121 | 0.644 | (4) | 0.312 | (1) | 0.536 | (2) | 6.2 | (5) |
| C122 | 0.784 | (4) | 0.301 | (1) | 0.522 | (2) | 8.0 | (7) |
| C131 | 0.433 | (4) | 0.434 | (1) | 0.573 | (2) | 5.5 | (5) |
| C132 | 0.541 | (3) | 0.419 | (1) | 0.684 | (2) | 6.2 | (6) |
| C221 | -0.157 | (6) | 0.491 | (1) | 0.046 | (3) | 12.7 | (11) |
| C222 | -0.345 | (5) | 0.501 | (1) | -0.050 | (3) | 10.9 | (9) |
| C231 | -0.014 | (4) | 0.528 | (1) | 0.312 | (2) | 6.9 | (6) |
| C232 | 0.002 | (4) | 0.547 | (1) | 0.397 | (2) | 7.9 | (7) |
| C321 | 0.391 | (3) | 0.275 | (1) | 0.229 | (2) | 5.1 | (5) |
| C322 | 0.373 | (3) | 0.241 | (1) | 0.153 | (2) | 6.0 | (5) |
| C331 | -0.021 | (3) | 0.361 | (1) | -0.028 | (2) | 5.6 | (5) |
| C332 | -0.153 | (4) | 0.322 | (1) | -0.097 | (2) | 6.6 | (6) |
| B | 0.395 | (3) | 0.427 | (1) | 0.298 | (2) | 3.9 | (4) |
| F | 0.5406 | (14) | 0.4536 | (3) | 0.3047 | (7) | 5.1 | (2) |
| B10 ^{b)} | 0.249 | (6) | 0.161 | (1) | 0.345 | (3) | 9.7 | (9) |
| P11 ^{c)} | 0.302 | (4) | 0.337 | (1) | 0.313 | (2) | 3.9 | (6) |
| P12 ^{c)} | 0.189 | (5) | 0.431 | (1) | 0.376 | (2) | 4.0 | (7) |
| P13 ^{c)} | -0.010 | (5) | 0.409 | (1) | 0.142 | (3) | 5.0 | (7) |

| Atom | B_{11} (SD) | B_{22} (SD) | B_{33} (SD) | B_{12} (SD) | B_{13} (SD) | B_{23} (SD) |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Co 1 | 2.9 (1) | 4.1 (1) | 3.5 (1) | 0.2 (1) | 1.9 (1) | 0.5 (1) |
| P1 | 4.1 (3) | 4.2 (3) | 3.8 (3) | 0.3 (2) | 2.4 (2) | 0.5 (2) |
| P2 | 3.5 (3) | 4.9 (3) | 4.6 (3) | 1.2 (2) | 2.7 (2) | 1.2 (2) |
| P3 | 3.7 (3) | 4.3 (3) | 4.5 (3) | 0.0 (2) | 2.6 (2) | -0.1 (2) |

Kristalldaten

$C_{17}H_{35}B_2CoF_5O_9P_3$, Mol.-Masse 651.9, monoklin, Raumgruppe $P21/C$, $Z = 4$, $a = 841(1)$, $b = 2703(2)$, $c = 1604(2)$ pm, $\beta = 129.06(8)^\circ$, $V = 2831(6) \cdot 10^6$ pm³; 1723 unabhängige Meßdaten ($I \geq 3\sigma$), $R_1 = 0.096$

a) Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch

$$T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^2B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots)]; B \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2.$$

b) Schwerpunkt der fehlgeordneten BF_4 -Tetraeder.

c) Fehlgeordnete P-Atome, siehe Text.

Die Abb. zeigt eine Ansicht des Komplex-Kations; ihr sind zugleich die wichtigsten Abstände und Winkel zu entnehmen.

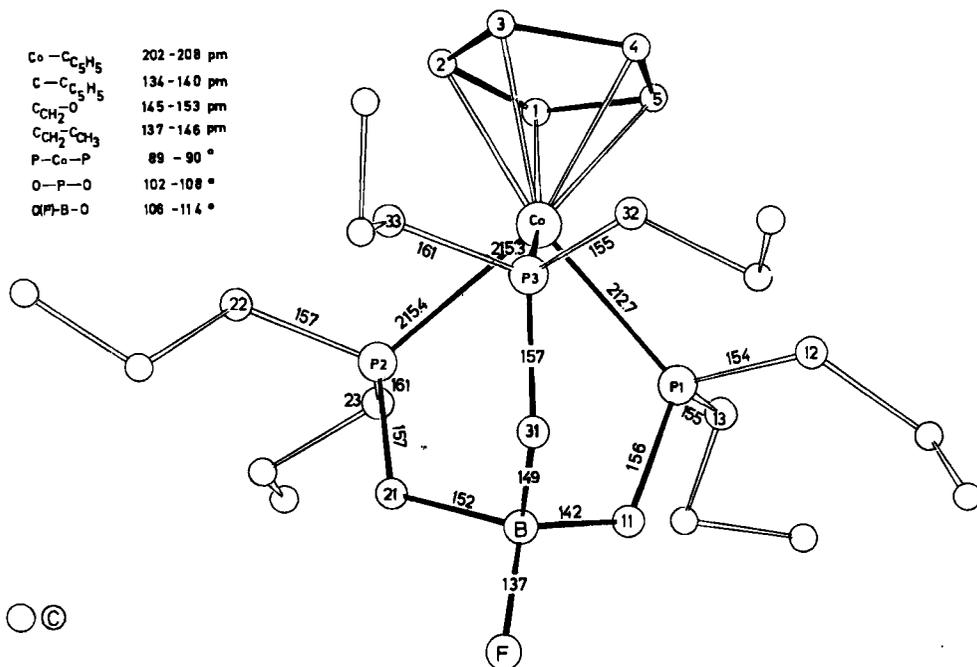


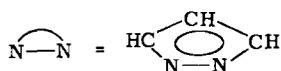
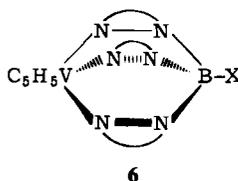
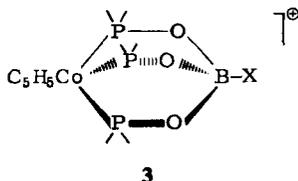
Abb.: Struktur des Kations von **3b** (An das Sauerstoffatom Oxx ist die Ethylgruppe Cxx1—Cxx2 gebunden; z. B. O12—C121—C122. Berechnete Standardabweichungen: 1 pm für Co—P, 5 pm für C—C und 3 pm für die restlichen Bindungen)

Kation: Auch für das Komplex-Kation wurde eine partielle Fehlordnung beobachtet. Zu etwa 85% liegt das Kation in der in der Abb. gezeigten Stellung vor. Bei den restlichen 15% der Teilchen ist das Dreibein $\text{Co}(\text{P}1, \text{P}2, \text{P}3)$ dagegen um 60° um seine idealisiert dreizählige Achse gegenüber der gezeigten Stellung verdreht. Zum Teil lassen sich die an diese gedrehten Phosphoratome gebundenen Sauerstoffatome lokalisieren; ihre Parameter sind jedoch naturgemäß sehr ungenau, so daß für die entsprechenden (gedrehten) Kationen in der Tab. nur die hinreichend gut bestimmbaren Lagen der fehlgeordneten Phosphoratome ($\text{P}11 \dots \text{P}13$) angegeben sind.

Die beschriebenen Fehlordnungserscheinungen erschweren erheblich die Bestimmung genauer Parameter für das Kation; eine eingehende Diskussion der einzelnen Werte ist daher nicht angebracht. Die gefundenen Abstände und Winkel (Abb.) liegen jedoch im Mittel in den jeweils für die betreffenden Bindungen erwarteten Bereichen.

Schlußbemerkung

Mit der Synthese von **3a, b** ist es erstmals gelungen, Vertreter eines Komplextyps zugänglich zu machen, in dem ein Tris(dialkylphosphito)borat-Anion an ein Übergangsmetall koordiniert ist. Der neuartige dreizählige Chelatligand bildet mit dem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragment eine Käfigstruktur, wie sie in analoger Form von Tris(1-pyrazolyl)borat-Komplexen, z. B. **6**⁸⁾, bekannt ist.



Salze der in **3a, b** vorliegenden Tris(dialkylphosphito)borat-Anionen sind unseres Wissens in freier Form bis heute nicht bekannt; wir werden versuchen, sie durch Ligandenverdrängungsreaktionen ausgehend von den Cyclopentadienylkobalt-Komplexen herzustellen.

Unser Dank richtet sich an Fräulein *E. Gehrler* für die Durchführung von Pulverröntgenaufnahmen, an Herrn Dr. *A. Salzer* für wertvolle Hinweise zur Darstellung der Ausgangskomplexe sowie an das *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Unterstützung dieser Arbeit. Zwei von uns (*W. K.* und *H. N.*) sind Herrn Prof. *H. R. Oswald* für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verbunden.

⁸⁾ *L. E. Manzer*, *J. Organomet. Chem.* **102**, 167 (1975).

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphonsäureester waren Handelsprodukte von Fluka; sie wurden vor dem Gebrauch unter N_2 fraktioniert destilliert. Die Darstellung der Verbindungen **1a** und **b** ausgehend von $Co(C_5H_5)_2$ und $P(OR)_3$ ist erstmals in Lit.¹⁾ beschrieben. Das hier angegebene Verfahren ist neu (**1a**) bzw. eine wesentlich verbesserte Vorschrift (**1b**).

Bis[(cyclopentadienyl)tris(dimethylphosphito-P)cobalt-O,O',O']cobalt(II) (**1a**): 2.30 g (12.2 mmol) frisch sublimiertes $Co(C_5H_5)_2$ ⁹⁾ werden mit 5 ml $HP(O)(OCH_3)_2$ (54.5 mmol) 24 h im Ölbad auf 90°C erhitzt. **1a** fällt dabei in derben, gelben Kristallen aus. Man filtriert den Überschuß an $HP(O)(OCH_3)_2$ ab und wäscht das Produkt mit Ethanol und Pentan. Aus Methylchlorid Ausb. 3.1 g (79%). Das IR-Spektrum ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁾.

Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O']cobalt(II) (**1b**): 3.70 g (19.6 mmol) frisch sublimiertes $Co(C_5H_5)_2$ ⁹⁾ werden in 10 ml (77.6 mmol) $HP(O)(OC_2H_5)_2$ im Ölbad 24 h auf 130°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend. Ausb. 6.65 g (90%). Für IR-Spektrum siehe Lit.¹⁾.

(Cyclopentadienyl)[tris(dimethylphosphito)fluoroborato-P,P',P'']cobalt(1+)-tetrafluoroborat (**3a**): Zu einem eisgekühlten Gemisch von 2.60 g (2.7 mmol) **1a** in 10 ml Propionsäureanhydrid gibt man vorsichtig 3.2 ml 31proz. HBF_4 -Lösung in Wasser. Nach 15 min versetzt man die klare rotorange Lösung mit 250 ml Ether. Der entstehende hellgelbe Niederschlag wird noch 5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man löst in wenig Nitromethan, filtriert und fällt das Produkt durch Zugabe von Ether. Ausb. 2.16 g (70%). — ¹H-NMR (60 MHz, CD_3NO_2): $\pi-C_5H_5$, $\delta = 5.64$ (5H, s); CH_3 3.92 ppm (18H, m; s bei ³¹P-Entkopplung).

(Cyclopentadienyl)[tris(diethylphosphito)fluoroborato-P,P',P'']cobalt(1+)-tetrafluoroborat (**3b**): 3.1 g (2.74 mmol) **1b** werden in 10 ml Propionsäureanhydrid suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit 3.5 ml 50proz. HBF_4 /Wasser versetzt. Es entsteht eine rotorange klare Lösung, die bei 0°C 1 h gerührt wird. Anschließend destilliert man das Solvens bei Raumtemp. i. Hochvak. ab, suspendiert den halbfesten Rückstand in 250 ml Ether, rührt über Nacht und filtriert den Niederschlag über eine P3-Fritte. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether hellgelbe feine Kristalle, Ausb. 3.4 g (95%). — ¹H-NMR (60 MHz, CD_3NO_2): $\pi-C_5H_5$, $\delta = 5.60$ (5H, s); CH_2 4.30 (12H, m; q bei ³¹P-Entkopplung); CH_3 1.45 ppm (18H, t, ³J(HCCH) = 7.0 Hz).

$C_{17}H_{35}B_2CoF_5O_9P_3$ (651.9) Ber. C 31.32 H 5.41 B 3.32 Co 9.04 F 14.57 P 14.25
 Gef. C 32.96 H 5.63 B 3.24 Co 9.14 F 14.24 P 14.54

⁹⁾ J. F. Cordes, Chem. Ber. 95, 3084 (1962).