

Stabilisierung isosterer Methyleisen- und -kobaltsysteme als Kationkomplexe

Hans Heinz Karsch

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

Eingegangen am 29. Oktober 1976

cis-Dimethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (1) bildet in Gegenwart von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ($=\text{L}$) mit NH_4PF_6 das Komplexsalz $[\text{L}_5(\text{CH}_3)\text{Fe}]\text{PF}_6$ (3). Als Zwischenstufe kann das zum Ausgangskomplex isostere Komplexkation *cis*- $[\text{L}_4(\text{NH}_3)(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$, wiederum als PF_6^{\ominus} -Salz (2), isoliert werden. Ebenfalls isoster ist das Komplexkation $[\text{L}_4(\text{CH}_3)_2\text{Co}]^{\oplus}$ (6), das sich aus $\text{L}_3(\text{CH}_3)_3\text{Co}$ (4), $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$ und NaPF_6 bildet, während 4 und NH_4PF_6 nicht zu diesem Kationkomplex reagieren, sondern durch den auch hier stattfindenden Einbau des Ammoniaks das zu 4 isostere Kation $[\text{L}_3(\text{NH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{Co}]^{\oplus}$ (5) bilden. – Substitution mit CO in 2 führt zu $[\text{L}_4(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (7), das vorwiegend in der *trans*-Form vorliegt. $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ($=\text{L}'$) ersetzt in 7 stufenweise weiteres $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und bildet $[\text{L}_3\text{L}'(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (8) und $[\text{L}_2\text{L}'_2(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (9), während überschüssiges CO zu schwer auftrennbaren Komplexen mit wechselndem Substitutionsgrad führt, wobei schließlich auch eine Einschiebung in die $\text{Fe}-\text{CH}_3$ -Bindung unter Ausbildung einer Acetyleneisenfunktion erfolgt (10). Die beschriebenen Kationen werden als PF_6^{\ominus} -Salze isoliert und auf ihre Stabilität im Vergleich mit den kovalenten Vertretern hin geprüft.

Stabilisation of Isosteric Methyliron- and -cobalt Systems as Cationic Complexes

cis-Dimethyltetrakis(trimethylphosphine)iron (1) reacts with NH_4PF_6 and $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ to form the complex salt $[\text{L}_5(\text{CH}_3)\text{Fe}]\text{PF}_6$ (3). As an intermediate the cation *cis*- $[\text{L}_4(\text{NH}_3)(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (2), which is isosteric to the starting compound, can be isolated, again as the PF_6^{\ominus} -salt. Also isosteric is the complex cation $[\text{L}_4(\text{CH}_3)_2\text{Co}]^{\oplus}$ (6), which is obtained from $\text{L}_3(\text{CH}_3)_3\text{Co}$ (4), $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$, and NaPF_6 , while 4 and NH_4PF_6 incorporate ammonia to give the cation $[\text{L}_3(\text{NH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{Co}]^{\oplus}$ (5), which is isosteric to 4. A substitution reaction of 2 with CO yields $[\text{L}_4(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (7), which prefers a *trans*-structure. $[\text{L}_3\text{L}'(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (8) and $[\text{L}_2\text{L}'_2(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]^{\oplus}$ (9) are obtained by stepwise substitution of 7 with $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ($=\text{L}'$) while excess CO yields complexes with varying degrees of substitution, which are difficult to separate. Hereby an insertion into the $\text{Fe}-\text{CH}_3$ bond and formation of an acetyliron system (10) occurs. The cations are isolated as PF_6^{\ominus} -salts and their stability is tested and compared with those of corresponding covalent systems.

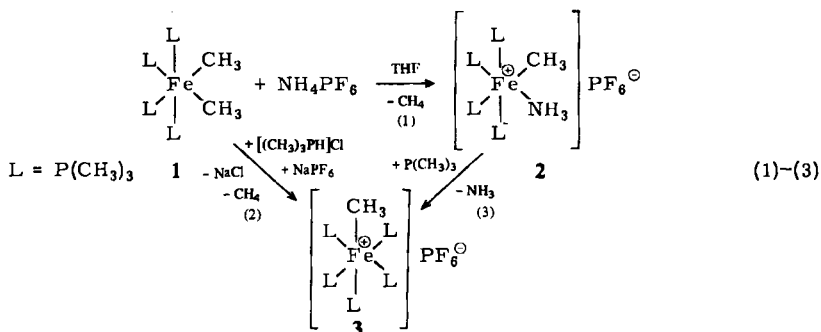
Neutrale Alkylmetallkomplexe sind von allen Metallen der ersten Übergangsreihe in den letzten Jahren, vorwiegend wegen ihres Modellcharakters für homogenkatalytische Systeme, in größerer Zahl dargestellt und untersucht worden, wenn auch solche mit einfachen, einzähligen Liganden vergleichsweise seltener beschrieben wurden¹⁾. Kationische Vertreter dieser Verbindungs-

¹⁾ Siehe z. B. ^{1a)} Eisen: H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2699 (1977), vorstehend. – ^{1b)} Kobalt: H.-F. Klein und H. H. Karsch, ebenda 109, 1453 (1976). – ^{1c)} Nickel: H.-F. Klein und H. H. Karsch, ebenda 109, 2524 (1976), und jeweils dort angegebene Literatur.

klasse sind mit diesen Liganden dagegen mit nur wenigen Beispielen (z. B. Lit.²⁾) belegt, und beim Eisen wurde u. W. nur ein solcher Komplex kurz erwähnt³⁾. Die Darstellung thermisch sehr stabiler Hydridoisenkationkomplexe⁴⁾ ließ uns die Suche nach entsprechenden kationischen Methyleisenkomplexen erfolgversprechend erscheinen. Als Ausgangsmaterialien konnten die kovalenten Methyleisenkomplexe^{1a)} dienen, deren nur begrenzte thermische Stabilität durch die Kationbildung eine Steigerung erfahren sollte. Um Vergleiche an isotheren Systemen zu ermöglichen, wurden auch kationische Methylkobalt(III)-Komplexe mit in diese Untersuchungen einbezogen.

Darstellung

Dimethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen (1) reagiert mit NH_4PF_6 in THF unter Methanspaltung zu einem Komplexsalz 2, das Ammoniak als Komplexligand enthält und dessen Kation isoster zum Ausgangskomplex ist.



Ammoniak als Komplexligand ist bei Alkylübergangsmetallkomplexen in einigen wenigen Fällen bekannt, aber u. W. nicht als Substituent einer Methylgruppe in einem isotheren Paar⁵⁾.

2 reagiert mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (= L) langsam unter Verdrängung des Ammoniaks weiter zu einem dem $[\text{L}_5(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6$ ⁴⁾ entsprechenden Komplexsalz $[\text{L}_5(\text{CH}_3)\text{Fe}]\text{PF}_6$ (3). Direkt und mit höheren Ausbeuten läßt sich 3 nach Gl. (2) darstellen.

Noch fester sollte Ammoniak in einem zu 2 analogen Komplex der Methylkobalt(III)-Reihe⁷⁾ gebunden sein. Tatsächlich kann man aus 4⁷⁾ und NH_4PF_6 ein zu 4 isotheres Amminkomplexkation als PF_6^- -Salz erhalten (5). Mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ läßt sich hier das Ammoniak nur schwer verdrängen, so daß zur Darstellung des zu 1 ebenfalls isotheren $[\text{L}_4(\text{CH}_3)_2\text{Co}]^{\oplus}$ -Kations (6) die zu Gl. (2) analoge Reaktion von 4 mit $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$ und NaPF_6 weit besser geeignet ist.

²⁾ H.-F. Klein, H. H. Karsch und W. Buchner, Chem. Ber. 107, 537 (1974).

³⁾ E. L. Muettterties und J. W. Rathke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 850.

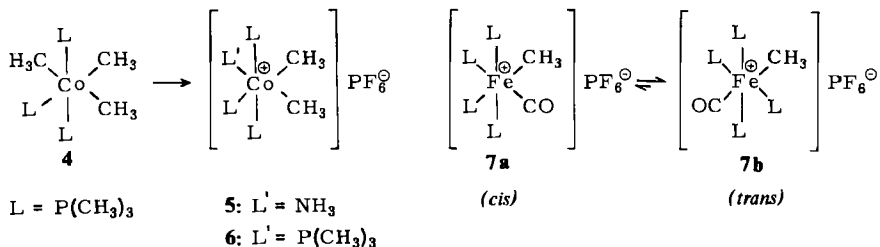
⁴⁾ H. H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2222 (1977).

⁵⁾ $[\text{M}(\text{CH}_3)_4]^{2\oplus}$ und $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$ (M = Ni^{6a)}, Pt^{6b)}) sind z. B. die einzigen bekannten Vertreter innerhalb einer möglichen Reihe isotherer Paare.

⁶⁾ ^{6a)} R. Taube und G. Honymus, Angew. Chem. 87, 291 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 261 (1977). — ^{6b)} R. S. Tobias, persönliche Mitteilung.

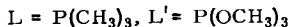
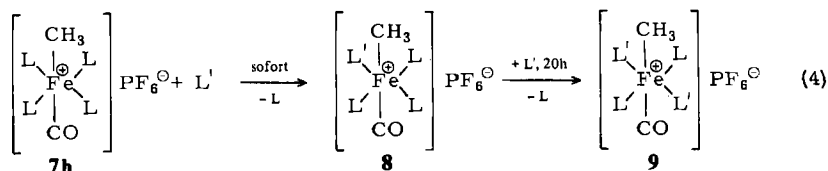
⁷⁾ H.-F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 956 (1975).

Auch andere Liganden als $P(CH_3)_3$ sind in der Lage, das Ammoniak aus **2** zu verdrängen, womit ein Zugang zu vielfältig substituierten Methyleisen-Kationkomplexen eröffnet ist. Mit CO läßt sich unter kontrollierten Bedingungen ein Monosubstitutionsprodukt (**7**) fassen.



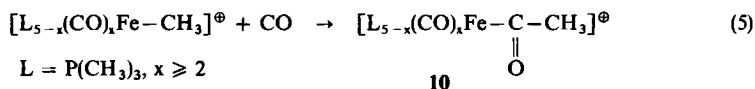
Dieser Komplex wird im Gegensatz zu $[L_4(CO)(H)Fe]PF_6^{4)}$ in der *trans*-Form **7b** isoliert, die bei den Metallcarbonylen allgemein bevorzugt wird^{1a)}, doch liegt er nach spektroskopischen Befunden in Lösung (Aceton) zu ca. 15% in der *cis*-Form **7a** vor, d. h. beide Formen stehen miteinander im Lösungsgleichgewicht. Vermeidet man längere Aufarbeitungszeiten bei der Reaktion von **2** mit CO, so reichert sich zunächst **7a** an, das in Lösung (Aceton, 2h, 35°C) nur langsam seine Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die Reaktion erfolgt also zunächst tatsächlich über den Austausch des Ammoniaks in *cis*-Stellung zur Methylgruppe.

7b ergibt mit $P(OCH_3)_3$ ($=L'$) in einem schnellen ersten und einem langsamen zweiten Schritt die Produkte **8** und **9**.



Der Verlauf der Reaktion läßt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen: während auf Zusatz eines Überschusses von $P(OCH_3)_3$ zu Lösungen von **7** sofort die Signale von **8** auftreten, beginnen die von **9** erst nach 10 min sichtbar zu werden. Vollständig beendet ist die Reaktion bei 20°C in Aceton nach ca. 20 Stunden.

Weniger eindeutig verläuft die Reaktion von **7** mit überschüssigem CO. Es ließ sich kein Produkt rein genug isolieren, da die gebildeten Komplexsalze mit unterschiedlichem Substitutionsgrad sich in ihrer Löslichkeit offenbar kaum unterscheiden. Aus den Infrarotspektren der Gemische kann lediglich geschlossen werden, daß mindestens zwei CO-Liganden im Komplex eingebaut sind, ehe durch den Eintritt eines dritten eine CO-Einschiebung in die Fe-CH₃-Bindung erfolgt, was zu einer Acetylfunktion (IR: 1620 sst, 1069 st, 870 cm⁻¹ st) führt (**10**).



Auch bei den kovalenten Methyleisenkomplexen müssen mindestens 3 CO-Moleküle in den Komplex eingebaut sein, bevor eine Einschubung im Sinne von Gl. (5) erfolgen kann⁸⁾.

Eigenschaften

Eine vergleichende Betrachtung der Eigenschaften der kationischen mit den elektro-neutralen Komplexen läßt eine ausgeprägte Abstufung erkennen, wobei von der Vielzahl der möglichen Kriterien diejenigen ausgewählt werden sollen, die vor allem präparativ von Bedeutung sind, also:

- a) Bereitschaft zur Liganddissoziation (Vakuum),
- b) thermische Beständigkeit in Lösung und im Festzustand,
- c) Empfindlichkeit gegenüber Luft.

Von den beiden isosteren Komplexen/Komplekxkationen **1** und **6** hat nur **1** die Tendenz, im Festzustand und vor allem in Lösung (CH₃)₃P bis zum Erreichen einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration abzu-dissoziieren. Einengen aus Lösungsmitteln, die schwerer flüchtig sind als P(CH₃)₃, z. B. THF, führt dementsprechend zur fast vollständigen Zersetzung. Demgegenüber läßt sich **6** unzersetzt in THF unter Rückfluß erhitzen, und auch im Festzustand zersetzt es sich erst bei höherer Temperatur als **1**. Darüber hinaus zersetzt sich **1** in Lösung und im Festzustand schnell an der Luft, während **6** in Lösung weniger empfindlich und im Festzustand sogar kurzfristig ohne Schutzgas handhabbar ist. Beim Isosterenpaar **1/2** ist dagegen durch eine labilisierende Wirkung des Aminliganden **2** kaum stabiler als **1**.

Beim Vergleich von **4** mit **5** ist im Gegensatz hierzu eine Stabilisierung durch die Kationbildung und eine geringere Labilisierung durch das Ammoniak festzustellen, so daß die schon bei **4** vergleichsweise hohe thermische Beständigkeit von **5** noch deutlich übertroffen wird.

Der beobachtete „stabilisierende Effekt“ der Kation-Natur kann zwar im Festzustand z. T. auch auf den besseren Zusammenhalt im Ionengitter zurückgeführt werden, doch sind daneben sicher auch induktive Effekte wirksam, ähnlich wie sie durch die Einführung von „Onium-Zentren“ in Nachbarschaft zu σ-Alkyl-Metallbindungen bewirkt werden⁹⁾.

Aber auch sterische Wirkungen spielen eine Rolle. So ist **3** in Lösung nur wenig beständiger als **2**, vermutlich auf Grund der hohen sterischen „Belastung“, die die Ligandendissoziationen mit anschließender Zersetzung begünstigt. Die Einführung eines CO-Liganden wirkt stark stabilitätssteigernd: **7**, **8** und **9** lassen sich in Lösung (THF) unter Rückfluß längere Zeit unzersetzt erhitzen, im Festzustand sind sie gegen Luft nahezu unempfindlich.

⁸⁾ ^{8a)} M. Pankowski und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **30**, 227 (1971). — ^{8b)} M. Pankowski, E. Samuel und M. Bigorgne, ebenda **97**, 105 (1975).

⁹⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

Infrarotspektren

Einige IR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die typischen Absorptionen des komplex gebundenen Phosphins bleiben dabei ebenso außer Betracht wie die lagekonstanten Schwingungen des Anions PF_6^- und, bei **8** und **9**, die von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

Die $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden der Gemische aus der Reaktion von **7b** mit CO (**10**) liegen alle über 1950 cm^{-1} (zwischen 2060 und 1956 cm^{-1}), auch wenn gleichzeitig neben Acetyl- noch Methylfunktionen vorhanden sind ($^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_3 = +2.65$; $\delta\text{FeCH}_3 = +0.05$ ppm), so daß Monocarbonylacetyl-Komplekkationen ausgeschlossen sind.

NMR-Spektren

Alle Kationkomplexsalze wurden in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ vermessen (s. Tab. 2, 3). Nur von **2** und **3** waren auf Grund starker Signalverbreiterungen und paramagnetischer Verschiebung keine auswertbaren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu erhalten, so daß nur deren $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zur Strukturuntersuchung herangezogen werden konnten.

a) $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (36.43 MHz, H_3PO_4 ext.)

Signalverbreiterungen und eine temperaturabhängige Hochfeldverschiebung (gegenüber **1** bzw. **4**) kennzeichnen die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **5** und **6**, deren Daten deshalb mit einem höheren Fehler (± 6 Hz) als bei den übrigen Spektren (± 3 Hz) behaftet sind (Tab. 2). Die Signale von **2** (-40°C) sind ebenfalls verbreitert, so daß Multiplizität und Kopplungskonstanten nicht bestimmbar sind. Die drei Resonanzen (1:2:1) entsprechen aber den Erwartungen bei einer zu **1** analogen *cis*-Anordnung: $\delta\text{P}_{(\text{trans zu NH}_3)} = +31.8$; $\delta\text{P}_{(\text{trans zu CH}_3)} = +10.4$; $\delta\text{P}_{(2\text{L, trans})} = +20.8$ ppm. Die Spektren von **3** [AB_4 wie $[\text{L}_5(\text{H})\text{Fe}]\text{PF}_6^{4-}$: $\delta\text{P}_\text{B} = +12.2$ d; $\delta\text{P}_\text{A} = +2.2$ ppm, quin; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 24$ Hz] und **7b** [A_4 : $\delta\text{P} = +17.0$ ppm, s] lassen (bei -40°C) ebenso die eng verwandte Struktur dieser Komplexe erkennen wie **9** [A_2B_2 : $\delta\text{P}_{(\text{Phosphin})} = +22.3$ t; $\text{P}_{(\text{Phosphit})} = +157.7$ ppm, t; $^2J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 97.7$ Hz] bei 0°C .

b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Der Ersatz einer CH_3 -Gruppierung in **4** durch NH_3 (**5**) macht sich vorwiegend durch die Abnahme der Intensität des Hochfeldsignals bemerkbar, wodurch beide CoCH_3 -Signale nun gleiche Intensität aufweisen. Dies macht den Eintritt des NH_3 *trans* zu einer CoCH_3 -Gruppierung deutlich und erklärt, daß nur diese *trans*- CoCH_3 -Gruppierung etwas veränderte $^2J(\text{PCoCH})$ -Werte (gegenüber bei **4**) aufweist. Die übrigen Resonanzen bleiben fast unverändert, eine NH_3 -Resonanz ist nicht beobachtbar.

Den Erwartungen bei einer Isosteriebeziehung tragen auch die Spektren von **1** und **6** Rechnung, wobei die bessere Auflösung bei letzterem die Zuordnung absichert. Gleichzeitig erscheint dadurch das PCH_3 -Signal als aufgelöstes Multiplettsignal, dem möglicherweise zwei sich überlagernde Pseudotriplettstrukturen zugrunde liegen¹⁰⁾. (Diese

¹⁰⁾ Pseudotriplett (*t'*) bzw. Dublettresonanz werden bei $\text{H}_x\text{PP}'\text{H}'_x$ -Spinsystemen häufig bei *trans*- bzw. *cis*-Anordnung von Methylphosphinliganden an Metallkomplexen gefunden¹²⁾. In einigen Fällen, wie z. B. beim *cis*- $[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Fe}(\text{SCN})_2$, weisen auch die *cis*-ständigen PCH_3 -Resonanzen wie die *trans*-ständigen eine solche Pseudotriplettform auf¹³⁾. Entsprechendes gilt für POCH_3 -Resonanzen.

¹¹⁾ H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977).

¹²⁾ P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, J. R. Knight, M. G. Norton und B. F. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2220, und dort angegebene Literatur.

¹³⁾ G. M. Bancroft und E. T. Libbey, Can. J. Chem. **51**, 1482 (1973).

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe 1–9 (Nujol, cm⁻¹)

1 ^{a)}	2	3	4 ⁷⁾	5	6	7 ^a	7 ^b	8	9	Zuordnung
	3390 Sch			3360 Sch						vNH
	3368 Sch			3295 Sch						
	3300 Sch					1936 sst	1899 sst	1905 sst	1926 sst	
	1615 m			1619 m						νC≡O
	1251 m			1273 m						δ ₂ MNH ₃
1187 m	1190 m	1160 m	1196 m	1211 m	1210 m	a)	1191 m	b)	b)	δ ₂ MNH ₃
1160 m			1157 m	1177 m	1177 m					δ ₂ MCH ₃

a) Nicht sicher zu identifizieren.

b) Durch P(OCH₃)₃-Banden überlagert.

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von 4⁷⁾, 1¹⁰⁾ ([D₈]Toluol) und 5, 6 ([D₆]Aceton)

Komplex	¹ H ^{a)}		³¹ P		Zuordnung
	δPCH ₃ [ppm] (² J(PCH) [Hz]) A	δMCH ₃ [ppm] (² J(PMCH) [Hz]) CH ₃ (1)	δP [ppm] (² J(P _A P _{B(X)}) [Hz]) A	δP [ppm] (² J(P _A P _{B(X)}) [Hz]) B(X)	
M = Co X = CH ₃	+1.02, t' (N = 6.1) ^{e)}	+0.95, d (cis 2A: 10.5, trans B: 2.4)	-0.85, dt (cis 2A: 7.6, cis B: 8.7)	+20.7 (36.5) ^{d)}	+10.1
M = Co [⊖] X = NH ₃	+1.47, t' (N = 5.0) ^{e)}	+1.50, d (cis 2A: 10.4, trans B: 2.4)	-1.00, q (cis 2A: 10.5, cis B: 10.5)	+13.9 ^{e)} (30.5) ^{d)}	-0.4 ^{e)}
M = Co [⊖] X = P(CH ₃) ₃	+1.53, t' (N = 7.8) ^{e, f)}	+1.49, t' (cis 2A: 10.0, cis B/(X): 8.7, trans X/(B): <1)	-0.03, dt ^{g)}	+8.5 ^{e)} (29.0) ^{b)}	-4.4 ^{e)}
M = Fe X = P(CH ₃) ₃	+0.90, s (br) ^{h)}	-0.85, ^q (br) ^{h)} (cis 2A, cis B/(X): 8.4, trans X/(B): <0.5)		+26.6 (32.0) ^{b)}	+17.6

a) TMS ext., 0°C. — b) H₃PO₄ ext., -95°C. — c) Siehe Lit.¹⁰⁾, N = |²J(PH) + ⁴J(P'H)| (Abstand der äußeren Linien im Pseudotriplett t'). — d) A₂B-Spektrum. — e) Verbreiterte Linien, Hochfeldverschiebung (s. Text). — f) Zuordnung nicht zwingend, s. Text. — g) Siehe Text. — h) A₂B₂-Spektrum. — i) Nicht aufgelöst.

Auswertung stellt allerdings zwangsläufig nur eine Näherung dar, da das Spinsystem in Wirklichkeit komplex ist.)

Eine mit **7a** angereicherte Probe (s. exp. Teil) von $[\text{L}_4(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{Fe}]\text{PF}_6$ in Aceton zeigt neben einer unübersichtlichen PCH_3 -Resonanz ein Hochfeldsignal, das sich aus einem scharfen Quintettsignal, dem eine verbreiterte Quartettresonanz überlagert ist, zusammensetzt. Während das Quintett der *trans*-Form **7b** zukommt, ist das breite Quartettsignal ähnlich wie im Falle von **1** und **6** als aus drei fast gleich großen ${}^3J(\text{PFech})$ - und einer sehr kleinen ($< 1\text{ Hz}$) ${}^3J(\text{PFech})$ -Kopplung resultierend zu deuten und entspricht damit der *cis*-Form **7a**. Nach 2 h bei 36°C ist dieses letztere Signal zugunsten des für **7b** typischen Quintettsignals verkleinert und nach 2 d nur noch in einer relativen Intensität (**7a**:**7b** $\approx 1:6$) vorhanden, die auch nach dem Auflösen von **7b** beobachtet wird. Die PCH_3 -Resonanz von **7b** ist als symmetrisches Multiplettsignal mit sieben Maxima ausgebildet ($(\text{H}_9\text{PP}'\text{H}_9)_2$ -Spinsystem).

c) $\{^{31}\text{P}\}$ - ^1H -NMR-Spektren

Selektive Entkopplung des Phosphit- bzw. Phosphinphosphors in **8** und **9** führt jeweils zu einem Singulettsignal der POCH_3 - bzw. PCH_3 -Resonanz. Gleichzeitig ist bei **9** die FeCH_3 -Resonanz in beiden Fällen ein Triplet, bei **8** bei Entkopplung des Phosphitphosphors ein „Quartett“ (\cong Dublett von Triplets), bei Phosphinphosphorentkopplung dagegen ein Dublett. Für **7b** wird bei ^{31}P -Entkopplung für die PCH_3 - und FeCH_3 -Resonanz je ein Singulett (12:1) erhalten, bei **5** dagegen je zwei Singulets für die PCH_3

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten (TMS ext., $+20^\circ\text{C}$ in $[\text{D}_6]$ Aceton) von **7a**, **7b**, **8** und **9**

Komplex $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ $\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	δPCH_3 [ppm] (${}^2J(\text{PH})$ [Hz])	δPOCH_3 [ppm] (${}^3J(\text{PH})$ [Hz])	δFeCH_3 [ppm] (${}^3J(\text{PFech})$ [Hz])	
$\begin{array}{c} \text{L}^3 \quad \text{CH}_3 \text{L}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}^\oplus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L}^4 \quad \text{CO} \\ \quad \quad \quad \text{L}^2 \end{array}$	7a	+ 1.53, m ^{a)}	—	- 0.61, q (br) (<i>cis</i> 3/4/5: 8.2, <i>trans</i> 2: < 1 Hz)
$\begin{array}{c} \text{L}^3 \quad \text{CH}_3 \text{L}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}^\oplus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L}^4 \quad \text{CO} \quad \text{L}^2 \end{array}$	7b	+ 1.53, „Septett“ ^{b)} ($N = 8.3$) ^{b)}	—	- 0.46, quin (<i>cis</i> 2/3/4/5: 9.5)
$\begin{array}{c} \text{L}^3 \quad \text{CH}_3 \text{L}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}^\oplus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L}^4 \quad \text{CO} \quad \text{L}^2 \end{array}$	8	+ 1.65, m ^{c)}	+ 4.13, d (10.1)	- 0.24, ddt (<i>cis</i> 4/5: 9.2, <i>cis</i> 2: 9.9, <i>cis</i> 3: 7.7) ^{d)}
$\begin{array}{c} \text{L}^3 \quad \text{CH}_3 \text{L}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}^\oplus \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L}^4 \quad \text{CO} \quad \text{L}^2 \end{array}$	9	+ 1.57, t' ($N = 8.8$) ^{e)}	+ 4.10, t' ($N = 10.5$) ^{e)}	- 0.23, quin (<i>cis</i> 2/3/4/5: 8.9) ^{d)}

^{a)} Wegen Überlagerung mit **7b** nicht aufzulösen.

^{b)} Siehe Text, N = Abstand der äußeren Linien im „Septett“.

^{c)} Zuordnung zu L^2 bzw. $\text{L}^{4/5}$ wegen Überlagerung nicht möglich.

^{d)} Zuordnung durch selektive ^{31}P -Entkopplung gesichert.

^{e)} Siehe Lit. ¹⁰⁾, N = Abstand der äußeren Linien von t'.

(6:3)- und CoCH_3 -Resonanzen (1:1) und bei **6** zwei Singulets für die PCH_3 (3:3)- und eines für die CoCH_3 -Resonanz (1).

Für die Unterstützung mit Institutsmitteln und sein reges Interesse danke ich Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur. Herr Univ.-Doz. H.-F. Klein hat diese Arbeit durch seine stete Diskussionsbereitschaft wesentlich gefördert, den Herren Priv.-Doz. F. H. Köhler und Dr. F. R. Kreißl ist die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren zu danken.

Experimenteller Teil

Geräte und Arbeitsweise sind an anderer Stelle beschrieben^{4,11}, Zersetzungspunkte wurden an kristallinen Proben im geschlossenen Rohr am Kupferblock ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) bestimmt (Beginn von Schwarzfärbung bzw. Gasentwicklung).

cis-(Amin)methyltetrakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (2): Auf 940 mg **1**¹⁴ (2.41 mmol) und 395 mg NH_4PF_6 werden 15 ml THF mit 1 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ bei -78°C i. Vak. kondensiert. Man läßt erwärmen und rührt bei 0°C , bis die Lösung tief orangerot ist (10–30 min), filtriert und kondensiert 15 ml Ether dazu. Mehrmaliges Erwärmen auf nicht mehr als $+15^\circ\text{C}$ und anschließendes Kühlen läßt orange Nadeln wachsen; Ausb. 945 mg (73%), Zers. $>75^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{FeNP}_5$ (537.2) Ber. C 29.07 H 7.88 Fe 10.40 Gef. C 29.17 H 7.77 Fe 10.28

Methylpentakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (3)

a) Man arbeitet wie bei der Darstellung von **2**, jedoch wird kein Ether aufkondensiert, sondern die THF-Lösung 1 Tag bei $+25^\circ\text{C}$ stehengelassen, dann mehrmals auf $+40$ bis $+50^\circ\text{C}$ erwärmt, bis sich gelbe Kristalle bilden, Ausb. 590 mg (41%).

b) Zu 440 mg **1** (1.13 mmol) und 127 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$ wird bei -30°C eine Lösung von 190 mg NaPF_6 in 30 ml THF gegeben. Man rührt bei Raumtemp. 3 h, filtriert, kondensiert 30 ml Ether und 30 ml Pentan zu und erwärmt während 24 h mehrmals. Vom gelben, kristallinen Niederschlag wird dekantiert und dieser getrocknet, Ausb. 417 mg (62%), Zers. $>127^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{FeP}_6$ (596.2) Ber. C 32.23 H 8.11 Gef. C 31.85 H 8.03

(Amin)dimethyltris(trimethylphosphin)kobalt-hexafluorophosphat (5): 570 mg $\text{L}_3(\text{CH}_3)_3\text{Co}$ (**4**)⁷ (1.72 mmol) und 280 mg NH_4PF_6 in 20 ml THF werden 2 h gerührt, dann die Lösung filtriert, 30 ml Ether aufkondensiert und erwärmt. Abwechselndes Erwärmen/Kühlen läßt ockergelbe Kristalle wachsen, die durch erneutes Lösen in THF, Filtrieren und Ausfällen mit Ether gereinigt werden. Ausb. 692 mg (84%), Zers. $>120^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{36}\text{CoF}_6\text{NP}_4$ (479.2) Ber. C 27.57 H 7.57 Gef. C 27.36 H 7.70

Dimethyltetrakis(trimethylphosphin)kobalt-hexafluorophosphat (6)

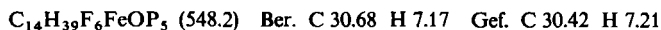
a) Der gleiche Ansatz wie bei **5** liefert bei Zusatz von 1 ml $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und 10 d Reaktionszeit **6** neben wenig **5** (IR, ^1H -NMR), bei entsprechender Aufarbeitung mit 78% Ausb. (einschließlich **5**).

b) 510 mg $\text{L}_3(\text{CH}_3)_3\text{Co}$ (**4**)⁷ (1.52 mmol), 173 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]\text{Cl}$ und 260 mg NaPF_6 in 30 ml THF werden entsprechend der Darstellung von **5** eingesetzt und analog aufgearbeitet. Man erhält tiefgelbe Kristalle, Ausb. 650 mg (79%). Abziehen des Lösungsmittels von der Mutterlauge liefert ebenfalls reines **6**. Zers. $>120^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{CoF}_6\text{P}_5$ (538.3) Ber. C 31.24 H 7.86 Gef. C 30.88 H 7.52

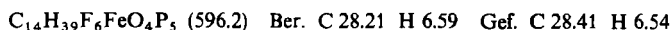
Carbonylmethyltetrakis(trimethylphosphin)eisen-hexafluorophosphat (7): Wie beschrieben wird **2** in 40 ml THF dargestellt. Dann läßt man CO portionsweise sehr langsam in das nur unter dem Lösungsmitteldampfdruck stehende Reaktionsgefäß so einströmen, daß bei kräftigem Rühren

die orangefarbene Lösung gerade verschwindet. Das restliche CO wird nun durch N₂ ersetzt, die Lösung filtriert und der Frittenrückstand mit den 40 ml THF durch Erhitzen extrahiert. Dabei scheiden sich hellgelbe Nadeln aus der Lösung ab, Ausb. 832 mg (63%). Zers. > 175°C.

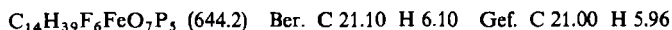


Extrahiert man nicht, sondern fällt mit Ether oder zieht die Reaktionslösung i. Vak. ab, so erhält man ein gelbes Pulver, das nach spektroskopischen Befunden **7a** angereichert enthält.

Carbonylmethyltris(trimethylphosphin)(trimethylphosphit)eisen-hexafluorophosphat (8): Zu 940 mg **7** (1.71 mmol) in 30 ml THF werden 0.2 ml P(OCH₃)₃ pipettiert. Nach 30 min wird filtriert. Durch Einengen auf ca. 20 ml und Dazukondensieren von 30 ml Ether wird ein gelber Niederschlag gefällt, Ausb. 673 mg (66%). Durch Entfernen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge erhält man ein ebenfalls reines Produkt, Zers. > 150°C.



Carbonylmethylbis(trimethylphosphin)bis(trimethylphosphit)eisen-hexafluorophosphat (9): Zu 730 mg **7** (1.33 mmol) in 30 ml THF werden 0.4 ml P(OCH₃)₃ pipettiert. Man läßt 2 d bei Raumtemp. stehen, filtriert, engt ein und fällt durch Aufkondensieren von Ether und mehrmaliges Erwärmen einen hellgelben Niederschlag. Aus THF/Aceton hellgelbe Nadeln, Ausb. 548 mg (64%), Zers. > 170°C.



Reaktion von 7 mit CO: 820 mg **7** (1.50 mmol) werden unter CO-Atmosphäre in 30 ml THF gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird filtriert und Ether dazukondensiert. Der gelbe Niederschlag gibt ein ähnliches IR-Spektrum wie der durch Abziehen des Lösungsmittels von der Mutterlauge i. Vak. erhaltene Feststoff (s. IR-Spektren).

[462/76]