

Basische Metalle, III¹⁾

Stabile kationische Hydrido-, Methyl- und Acylcobalt-Komplexe

Helmut Werner* und Werner Hofmann

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

Eingegangen am 30. Dezember 1976

Die Komplexe $C_5H_5CoL_2$ ($L = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2$) (6–8) werden ausgehend von $ClCoL_3$ und TiC_5H_5 synthetisiert. Die Chlorverbindungen $ClCoL_3$ sind durch Reduktion von $CoCl_2$ über CoL_4 ($L = PMe_2Ph$) oder direkt aus $CoCl_2$ und Zn in Gegenwart von L ($L = PMePh_2$) zugänglich. Durch Reaktion von 6–8 mit HX bzw. CH_3I entstehen die Kationen $[C_5H_5CoHL_2]^+$ bzw. $[C_5H_5CoCH_3L_2]^+$, die sehr stabile Co–H- bzw. Co– CH_3 -Bindungen enthalten. Die Verbindungen $[C_5H_5CoC_2H_5(PMe_3)_2]I$ (18) und $[C_5H_5CoC(O)R(PMe_3)_2]PF_6$ ($R = CH_3, C_6H_5$) (20, 21) können ebenfalls dargestellt werden. $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]BF_4$ (9) reagiert bei erhöhter Temperatur mit einem Überschuß HBF_4 in Propionsäure-anhydrid zu $[C_5H_5Co(PMe_3)_3](BF_4)_2$ (23), wobei als Zwischenverbindung $[C_5H_5Co(PMe_3)_2C_6H_{10}O_3](BF_4)_2$ ($C_6H_{10}O_3 =$ Propionsäure-anhydrid) (22) isoliert werden kann. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

Basic Metals, III¹⁾

Stable Cationic Hydrido-, Methyl-, and Acylcobalt Complexes

The complexes $C_5H_5CoL_2$ ($L = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2$) (6–8) have been prepared starting from $ClCoL_3$ and TiC_5H_5 . The chloro compounds $ClCoL_3$ can be obtained by reduction of $CoCl_2$ via CoL_4 ($L = PMe_2Ph$) or, directly, from $CoCl_2$ and Zn in the presence of L ($L = PMePh_2$). The reactions of 6–8 with HX and CH_3I give the cations $[C_5H_5CoHL_2]^+$ and $[C_5H_5CoCH_3L_2]^+$, respectively, containing very stable Co–H and Co– CH_3 bonds. The compounds $[C_5H_5CoC_2H_5(PMe_3)_2]I$ (18) and $[C_5H_5CoC(O)R(PMe_3)_2]PF_6$ ($R = CH_3, C_6H_5$) (20, 21) have also been prepared. $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]BF_4$ (9) reacts at higher temperatures with excess HBF_4 in propionic anhydride to form $[C_5H_5Co(PMe_3)_3](BF_4)_2$ (23). An intermediate compound $[C_5H_5Co(PMe_3)_2C_6H_{10}O_3](BF_4)_2$ ($C_6H_{10}O_3 =$ propionic anhydride) (22) has been isolated. The mechanism of this reaction is discussed.

1. Einleitung

Wir haben vor etwa 2 Jahren damit begonnen, das Lewis-basische Verhalten von Metallkomplexen des Typs $C_mH_mML_n$ näher zu untersuchen und ausgehend von diesen Verbindungen Synthesewege für Komplexe mit M–H-, M–R-, M–M'-Bindungen etc. zu erschließen. Diesem Ziel mußte zunächst einmal die Synthese der genannten Halbsandwich-Verbindungen $C_mH_mML_n$ vorangestellt werden, wobei sich unser Interesse in erster Linie auf die Liganden $L = PR_3$ und $P(OR)_3$ konzentrierte.

Vor Beginn dieser Arbeiten waren unseres Wissens für $m = 6$ nur einige Vertreter der Zusammensetzung $C_6H_6MoL_3$ ²⁾ ($L = PMe_2Ph, PMePh_2, PPh_2(OMe), P(OMe)_3$ und $P(OPh)_3$)^{*)} sowie

*) Verwendete Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Ph = C_6H_5 .

1) II. Mitteil.: H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, Helv. Chim. Acta 60, 326 (1977).

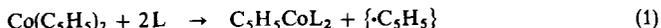
2) M. L. H. Green, L. C. Mitchard und W. E. Silverthorn, J. Chem. Soc. A 1971, 2929.

für $m = 5$ die Komplexe $C_5H_5M(PPh_3)_2$ ($M = Co^{3+}, Rh^{4+}$) und $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$ ⁵⁾ bekannt. Wir hatten – da wir ursprünglich auch an kinetischen Daten der Reaktion von $Co(C_5H_5)_2$ und Phosphiten $P(OR)_3$ interessiert waren⁶⁾ – als erstes die Cobalt- und später die Rhodium-Verbindungen, $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ($R = Me, Et, Ph$)⁷⁾ und $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ ($R = Me, Et, Ph, p\text{-}ClC_6H_4, p\text{-}MeC_6H_4, o\text{-}MeC_6H_4$)^{8,9)}, synthetisiert und gezeigt^{1,10)}, daß diese (insbesondere für $R = \text{Alkyl}$) bereitwillig mit Lewis-Säuren wie z. B. dem Proton oder dem Methylcarbenium-Ion reagieren. Da man im allgemeinen davon ausgeht, daß Trialkylphosphine bessere Donatoren, jedoch schwächere Akzeptoren als Trialkylphosphite sind, war zu erwarten, daß die Zentralatome in den Komplexen des Typs $C_5H_5M(PR_3)_2$ einen noch stärker basischen Charakter als diejenigen in $C_5H_5M[P(OR)_3]_2$ besitzen.

Wir berichten hier über die Darstellung der Cobaltverbindungen $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph$ und $PMePh_2$) und über ihre Umsetzungen mit einer Reihe von Lewis-Säuren.

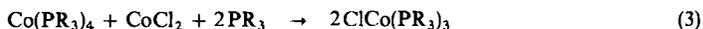
2. Darstellung von $C_5H_5Co(PR_3)_2$

Die Synthese der Komplexe $C_5H_5CoL_2$ mit $L = CO^{11)}, PF_3^{12)}$ und $P(OR)_3$ ⁷⁾ erfolgte stets ausgehend von Cobaltocen [Gl. (1)], d. h. auf dem Weg einer Ringligandenverdrängungsreaktion.



Eine analoge Reaktionsführung mit größerem Überschuß an L schien uns für PMe_3 wegen des niedrigen Siedepunktes und für das sehr kostbare PMe_2Ph sowie $PMePh_2$ nicht empfehlenswert zu sein. Wir wählten daher ein Verfahren [siehe Gl. (5)], das bereits für die Darstellung von $C_5H_5Rh(PPh_3)_2$ ⁴⁾ mit Erfolg angewendet worden war.

Nach Klein und Karsch¹³⁾ reagiert $Co(PMe_3)_4$ (1) mit $CoCl_2$ in Gegenwart von 2 Äquivalenten Trimethylphosphin zu $ClCo(PMe_3)_3$ (3). Auf analogem Wege [Gl. (2) und (3)] ist auch der Dimethylphenylphosphin-Komplex 4 zugänglich.



5

³⁾ P. V. Rinze, J. Lorberth, H. Nöth und B. Stutte, J. Organomet. Chem. **19**, 399 (1969); H. Yamazaki und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2260 (1971).

⁴⁾ Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **64**, 393 (1974).

⁵⁾ H. G. Schuster-Woldan und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1657 (1966).

⁶⁾ V. Harder, Dissertation, Univ. Zürich 1973; siehe auch: H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. **28**, 141 (1972).

⁷⁾ V. Harder, J. Müller und H. Werner, Helv. Chim. Acta **54**, 1 (1971).

⁸⁾ H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta **57**, 1067 (1974).

⁹⁾ H. Neukomm, Dissertation, Univ. Zürich 1976.

¹⁰⁾ H. Neukomm und H. Werner, J. Organomet. Chem. **108**, C 26 (1976).

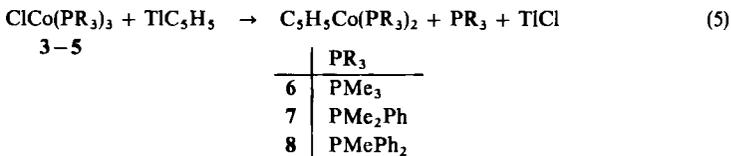
¹¹⁾ E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch., Teil B **10**, 355 (1955).

¹²⁾ T. Kruck, W. Hieber und W. Lang, Angew. Chem. **78**, 208 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 247 (1966).

¹³⁾ H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. **108**, 944 (1975).

Die Darstellung von $\text{Co}(\text{PMePh}_2)_4$ nach Gl. (2) ist uns nicht gelungen. Wir haben daher **5** nach einer von Sacco et al.¹⁴⁾ für $\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$ beschriebenen Methode synthetisiert [Gl. (4)].

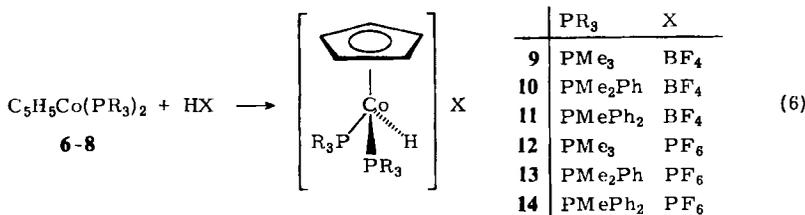
4 und **5** sind grüne, paramagnetische Feststoffe, die – vor allem in Lösung – recht luftempfindlich sind. Sie reagieren mit TiC_5H_5 in THF nach Gl. (5) quantitativ zu den Halbsandwich-Komplexen **6–8**.



6 und **7** bilden – nach Kristallisation aus Pentan bei -78°C – dunkle, sehr leicht oxidierbare Kristalle, die in Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. In CHCl_3 tritt rasche Zersetzung ein. Aufgrund der ausgezeichneten Löslichkeit, selbst in Pentan, ist es nicht gelungen, den Komplex **8** völlig frei von anhaftendem Methylidiphenylphosphin zu erhalten. Komplex und freier Ligand kristallisieren bei -78°C zusammen aus und beim langsamen Auftauen verschmiert das Phosphin die vorher gebildeten rotbraunen Kristalle wieder. Trennversuche durch Chromatographie brachten keinen Erfolg. Da es schließlich gelang, nach Umsetzung des Gemisches von **8** und PMePh_2 mit Säuren einen analysenreinen protonierten Komplex zu erhalten, wurde auf eine Weiterverfolgung des Trennproblems verzichtet.

3. Reaktionen mit Lewis-Säuren

Die Phosphin-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)_2$ sollten – entsprechend der einleitend geäußerten Erwartung – gegenüber Lewis-Säuren reaktiver als die analogen Phosphit-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ sein. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Verbindungen **6–8** lassen sich gemäß Gl. (6) rasch und quantitativ protonieren.

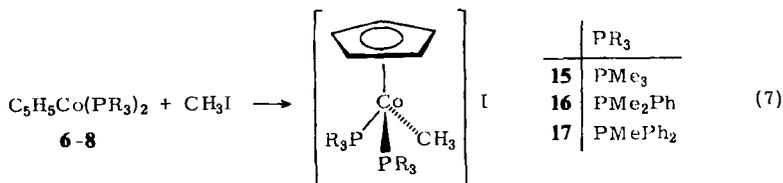


Als Säure HX kann entweder HBF_4 (in Propionsäure-anhydrid als Solvens), $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder – vor allem für **6** – auch NH_4PF_6 verwendet werden. Bei der Umsetzung mit Trifluoressigsäure empfiehlt sich ein anschließendes Umfällen des Trifluoacetats mit NH_4PF_6 zu dem besser handhabbaren Hexafluorophosphat. Die Phosphit-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ reagieren nicht mit NH_4PF_6 , was den stärker basischen Charakter des Metallatoms in den Phosphin-Verbindungen **6–8** noch einmal unterstreicht.

¹⁴⁾ M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 3, 227 (1969).

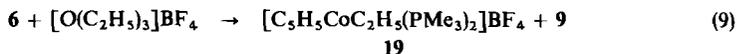
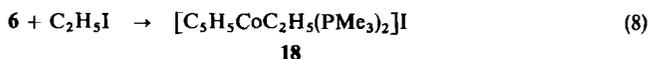
Die nach Gl. (6) erhaltenen Salze **9**–**14** sind gelbe Feststoffe, die weniger oxidationsempfindlich als die Neutralkomplexe **6**–**8** sind und kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Sie sind in protischen sowie in aprotischen, polaren organischen Solvenzien gut löslich. In Wasser tritt ebenfalls Lösung ohne Rückbildung der Ausgangsverbindungen $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ein.

Die Reaktionen von **6** und **7** mit Methyljodid ergeben in quantitativer Ausbeute die Komplexe **15** und **16** [siehe Gl. (7)], deren Kationen eine außerordentlich stabile $Co-CH_3$ -Bindung enthalten.



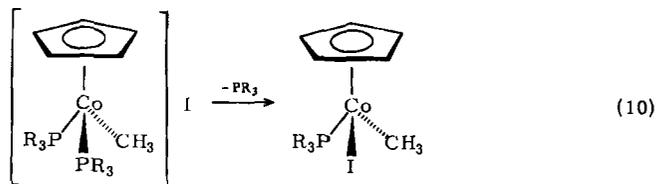
Bei der entsprechenden Umsetzung von **8** entsteht neben **17** auch das Phosphoniumsalz $[PMe_2Ph_2]I$, und zwar nicht nur aus dem als Verunreinigung von **8** vorhandenen $PMePh_2$, sondern auch durch teilweise Zersetzung von $C_5H_5Co(PMePh_2)_2$ und Quartärsalzbildung des dabei freiwerdenden Phosphins.

Im Gegensatz zu den Phosphit-Komplexen $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ reagiert **6** auch mit Ethyljodid. Für den Erfolg dieser Umsetzung ist das Lösungsmittel entscheidend, da nur in Aceton das gewünschte Produkt **18** isoliert werden kann.



Die Reaktion von **6** mit $[OEt_3]BF_4$ führt zu einem Produktgemisch von $[C_5H_5CoC_2H_5(PMe_3)_2]BF_4$ (**19**) und **9**. Da Kontrolleexperimente (im NMR-Röhrchen) gezeigt haben, daß unter den für diese Umsetzung [Gl. (9)] gewählten Bedingungen eine Umwandlung von **19** in **9** unter Eliminierung von C_2H_4 nicht erfolgt, muß man annehmen, daß bei der Reaktion mit **6** das Oxoniumsalz selbst als Protonierungsmittel wirkt. *Verkade et al.*¹⁵⁾ haben erst kürzlich gezeigt, daß $[OEt_3]BF_4$ auch mit Käfigphosphiten wie z. B. $P(OCH_2CH_2)_3N$ unter Protonierung reagiert.

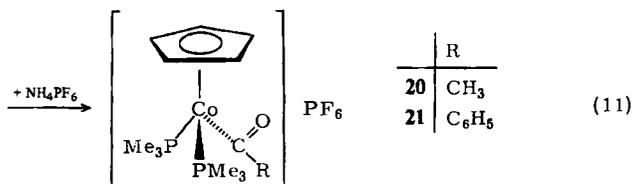
Von den gut kristallisierenden, luftstabilen Salzen **15** und **16** konnten überraschenderweise auf „normalem“ Wege Massenspektren erhalten werden. Sie zeigen, daß unter den Meßbedingungen eine Eliminierung von PR_3 gemäß Gl. (10) eintritt.



¹⁵⁾ J. C. Clardy, D. S. Milbrath, J. P. Springer und J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc. **98**, 623 (1976).

In beiden Spektren lassen sich die Molekül-Ionen der chiralen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3\text{-(PR}_3)_2\text{I}]$ gut nachweisen. Eine entsprechende Reaktion von **15** bzw. **16** ist in Lösung nicht zu beobachten, und sie tritt auch nicht beim Erwärmen der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3\text{-}\{\text{P(OR)}_3\}_2\text{I}]$ ein⁹⁾. Im Fall der *Rhodium*-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\{\text{P(OMe)}_3\}_2\text{I}]$ findet bei 50°C in Aceton eine Eliminierung von Methylidiod analog einer *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion statt, wobei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\{\text{P(O)(OMe)}_2\}\text{P(OMe)}_3]$ entsteht¹⁰⁾. Ein ähnlicher Vorgang wie in Gl. (10) ist bislang nur bei Thermolyse von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\text{-(C}_2\text{H}_4\text{)PPh}_3\text{I}]$ nachgewiesen worden¹⁶⁾; hierbei bildet sich unter Freisetzung von Ethylen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\text{(PPh}_3\text{)I}]$. Bei der Aufnahme des Massenspektrums von **18** wird ebenfalls eine Eliminierung von PMe_3 und die Bildung des Molekül-Ions von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_2\text{H}_5\text{-(PMe}_3\text{)I}]$ beobachtet.

Die Umsetzungen von **6** mit äquimolaren Mengen Acetyl- bzw. Benzoylchlorid in Ether ergeben in praktisch quantitativer Ausbeute die Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC(O)R-(PMe}_3\text{)}_2\text{Cl}]$, aus denen nach Umfällen mit NH_4PF_6 die sehr stabilen Salze **20** und **21** erhalten werden.



Auch beim längeren Erhitzen von **20** bzw. **21** tritt keine Eliminierung von CO ein. Dieses Resultat verdient insofern eine besondere Erwähnung, als zahlreiche andere Acyl-Metallkomplexe wie z. B. RC(O)M(CO)_5 ($\text{M} = \text{Mn, Re}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(CO)}_2\text{C(O)R}$ oder $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MXC(O)R}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) bereitwillig unter Abspaltung von CO reagieren¹⁷⁾. Für den inerten Charakter, d. h. für die kinetische Stabilität der Bindung Co-C(O)R , dürfte wesentlich sein, daß das Zentralatom in dem kationischen Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC(O)R(PMe}_3\text{)}_2]^+$ über keine freie Koordinationsstelle verfügt und eine Übertragung des Restes R auf einen anderen Liganden (wie z. B. bei der Thermolyse der Komplexe RC(O)M(CO)_n) hier nicht möglich ist. Die Trimethylphosphin-Liganden in **20** und **21** sind im übrigen so fest gebunden, daß auch eine primäre Dissoziation von PMe_3 und eine nachfolgende Wanderung von R unter Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoR(PMe}_3\text{)CO}]^+$ nicht stattfindet.

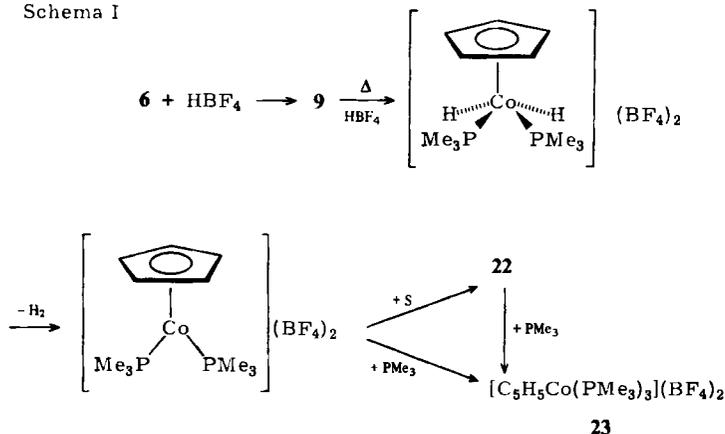
Bemerkenswert ist auch die Beständigkeit der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC(O)R(PMe}_3\text{)}_2]^+$ gegen Protonensäuren. Selbst bei längerem Stehenlassen tritt keine Spaltung der Cobalt-Acyl-Bindung und Bildung von RC(O)H ein, wie es bei neutralen Acyl-Metallkomplexen häufig beobachtet wird. Die positive Ladung des Kations dürfte für dieses inerte Verhalten in erster Linie verantwortlich sein.

¹⁶⁾ A. J. Oliver und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **10**, 1165 (1971).

¹⁷⁾ F. Calderazzo, Hauptvortrag XVII. ICC, Hamburg 1976; Abstr. S. 182; siehe auch: A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **11**, 87 (1973).

Das freiwerdende PMe_3 reagiert mit $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3]^{2+}$ zu dem Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$, das gegenüber Säuren stabil ist. Seine Bildung, ausgehend von 6, kann somit gemäß Schema I formuliert werden.

Schema I



Wir nehmen an, daß die geringe Stabilität des diprotonierten Teilchens $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}_2(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ auf die hohe positive Formalladung des Zentralatoms (Cobalt(V)!) zurückzuführen ist und daß daher sehr rasch Abspaltung von H_2 eintritt. Der dabei zunächst gebildete 16-Elektronen-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ kann sich durch Anlagerung von S (z. B. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) oder PMe_3 stabilisieren. Eine ganz analoge Reaktionsfolge wie in Schema I (primäre oxidative Addition und nachfolgende reduktive Eliminierung) finden *Muetterties* und *Watson*²⁰⁾ im Fall der Bildung von $[\text{CoL}_5]\text{X}$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) aus HCoL_4 und HX . In diesem Fall ist es gelungen, die Zwischenverbindungen $[\text{CoH}_2\text{L}_4]^+$ und $[\text{CoL}_4]^+$ (jeweils als Hexafluorophosphat) zu fassen und den Mechanismus damit in allen Teilschritten zu belegen.

Die von uns am Beispiel von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$ gezeigte Darstellung eines dikationischen Komplexes durch zweifache, schrittweise Protonierung einer Neutralverbindung (6) und Abspaltung von H_2 ist als Syntheseprinzip möglicherweise auch auf andere Systeme (in erster Linie wohl auf Komplexe des Typs ML_n , $\text{C}_m\text{H}_m\text{ML}_n$ oder $\text{C}_m\text{H}_m + p\text{ML}_n$ mit $\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$, AsR_3 und SbR_3) übertragbar. Wir konnten durch einen Versuch im NMR-Röhrchen zeigen, daß die Monocarbonylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ mit Trifluoressigsäure bereits bei Raumtemperatur zu dem Dikation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$ reagiert, das offensichtlich auch ein sehr stabiles Teilchen ist. Wir sind darum bemüht, weitere Beispiele für diesen Reaktionstyp zu finden.

5. NMR-Spektren

Die NMR-Daten der in dieser Arbeit dargestellten Komplexe sind in der Tabelle zusammengestellt. Charakteristisch ist, daß das Signal der $\text{P}-\text{CH}_3$ -Protonen – und zwar unabhängig davon, ob es sich bei dem Phosphin um PMe_3 , PMe_2Ph oder PMePh_2 handelt – stets als ein virtuelles Triplett („Harris-Triplett“)²¹⁾ erscheint. Die gleiche

²⁰⁾ E. L. Muetterties und P. L. Watson, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4665 (1976).

²¹⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

Signalform wird für die $P-OCH_3$ -Protonen von $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$ ²¹⁾ beobachtet, und sie tritt auch im Spektrum quadratisch-planarer PMe_3 -Komplexe wie z. B. $[RhCl(CO)(PMe_3)_2]$ ²²⁾ auf. In allen Fällen vereinfacht sich das theoretisch zu erwartende Spektrum vom $X_9AA'X_9$ -Typ ($X = {}^1H$, $A = {}^{31}P$) für $J_{XX'} = 0$ und $J_{AA'} \gg J_{AX} - J_{AX'}$ zu einem Triplett, dessen mittlere Linie kleiner und breiter als die beiden äußeren Linien ist.

Tab.: 1H -NMR-Daten von Mono(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen [60 MHz; chemische Verschiebungen δ , positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz]

Komplex	Solvens	C_5H_5 δ	PCH_3 ^{a)} J_{PH} δ	PC_6H_5 δ	CoH δ J_{PH}	$CoCH_3$ δ J_{PH}	$CoC(O)R$ δ
6	C_6D_6	4.51 (t)	1.4 1.07				
7	C_6D_6	4.57 (t)	1.3 1.19	7.57; 7.0 (m)			
8	C_6D_6	4.23 (t)	1.3 1.19	7.43; 6.87 (m)			
12	$[D_6]$ DMSO	5.13 (t)	0.8 1.50		-16.20 (t) 83		
13	$[D_6]$ DMSO	5.19 (t)	0.9 1.56	7.30 (m)	-15.18 (t) 77		
14	$[D_6]$ DMSO	5.0 (t)	0.9 1.71	7.45 (m)	-14.37 (t) 74		
15	$[D_6]$ DMSO	5.11 (t)	0.8 1.48			0.21 (t) 6.8	
16	$[D_6]$ DMSO	5.17 (t)	0.8 1.70	7.56 (m)		0.72 (t) 7.0	
17	$[D_6]$ DMSO	5.17 (t)	0.8 1.30	7.65 (m)		0.94 (t) 6.3	
20	$[D_6]$ DMSO	5.32 (t)	0.8 1.50				2.59 (s)
21	$[D_6]$ DMSO	5.33 (t)	0.7 1.51				7.31 (m)
22 ^{b)}	CD_3OD	5.45 (t)	0.7 1.70				
23	$[D_6]$ DMSO	5.78 (t)	1.0 1.73				

^{a)} Stets virtuelles Triplett, siehe Text.

^{b)} Für Signale der CH_2 - und CH_3 -Protonen von Propionsäure-anhydrid siehe Text.

Überraschenderweise findet man für die Trimethylphosphin-Protonen von **23** ebenfalls ein triplett-ähnliches Signal. Dabei ist die mittlere Linie noch stärker verbreitert als bei den Bis(phosphin)-Komplexen $C_5H_5Co(PR_3)_2$ und $[C_5H_5CoE(PR_3)_2]X$ ($E = H, Me, RCO$). Ein ganz analoges Pseudo-Triplett beobachtet man in den Spektren der Verbindungen $Cr(CO)_3(PMe_3)_3$ und $Mo(CO)_3(PMe_3)_3$ ²³⁾, in denen die PMe_3 -Liganden facial angeordnet sind, d. h. in einer Konfiguration vorliegen, wie sie sehr wahrscheinlich auch für den Halbsandwich $[C_5H_5Co(PMe_3)_3]^{2+}$ zutrifft.

Die chemische Verschiebung für die Cyclopentadienylprotonen wird erwartungsgemäß von der Ladung des Komplexes beeinflusst und nimmt in der Reihe $C_5H_5Co(PR_3)_2 < [C_5H_5CoE(PR_3)_2]^+ < [C_5H_5Co(PR_3)_3]^{2+}$ zu. Dieser Trend stimmt mit früheren Befunden überein^{1, 24)}. Eine deutliche Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Art des Phosphins beobachtet man für das Signal des Hydridoprotons der Kationen $[C_5H_5CoH(PR_3)_2]^+$. Mit steigendem Donorcharakter des Phosphins, d. h. gemäß $PMePh_2 < PMe_2Ph < PMe_3$, resultiert eine Verschiebung des Hydridsignals nach höherem Feld, was auf eine zunehmende Abschirmung des am Metall gebundenen Wasserstoffs mit steigender Elektronendichte am Zentralatom hinweist. Ein analoger

²²⁾ G. M. Intille, Inorg. Chem. **11**, 695 (1972).

²³⁾ J. M. Jenkins, J. R. Mass und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1969**, 2796.

²⁴⁾ A. Salzer, T. L. Court und H. Werner, J. Organomet. Chem. **54**, 325 (1973).

Gang wird auch für das Signal der $\text{Co}-\text{CH}_3$ -Protonen der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PR}_3)_2]^+$ gefunden.

6. Schlußbemerkung

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)_2$ ein stark Lewis-basisches Metallatom besitzen. Sie reagieren bereitwillig mit H^+ , R^+ und $\text{RC}(\text{O})^+$, wobei die Reaktivität in der Reihe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMePh}_2)_2 < \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 < \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ deutlich zunimmt. Damit wird die einleitend ausgesprochene Erwartung über die Abhängigkeit der Lewis-Basizität des Metalls von dem Donor/Akzeptorcharakter der Liganden voll bestätigt.

„Klassische“ Vertreter von Metallkomplexen mit basischem Zentralatom sind vor allem diejenigen der Zusammensetzung ML_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{PR}_3$ oder $\text{P}(\text{OR})_3$), deren Verhalten gegenüber Lewis-Säuren E^+ bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden ist. Vergleicht man die Reaktivität z. B. von $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ mit derjenigen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)_2$, so stellt man auffallende Parallelen fest. Ein charakteristischer Unterschied ergibt sich jedoch in der kinetischen Stabilität der mit E^+ gebildeten kationischen Komplexe. So ist z. B. das aus $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ und Methyljodid erhaltene Teilchen $[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]^+$ im Gegensatz zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]^+$ äußerst substitutionslabil und reagiert mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu $[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{P}(\text{OMe})_3]^+$ sowie mit I^- (unter Abspaltung von zwei PMe_3) zu $\text{CH}_3\text{Ni}(\text{PMe}_3)_2\text{I}^{25}$). Eine noch größere Reaktivität als $[\text{CH}_3\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]^+$ besitzt offensichtlich das bis jetzt noch nicht isolierte, bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ mit CH_3COCl jedoch wahrscheinlich primär entstehende Kation $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4]^+$, welches in einer bemerkenswerten Folgereaktion mit $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ unter Übertragung der Acetyl-CO-Gruppe auf das Nickel $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_3\text{CO}$ bildet²⁶). Ein ähnliches Verhalten (gegenüber $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$) ist für die Acetylcobalt-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}(\text{O})\text{CH}_3(\text{PMe}_3)_2]^+$ nicht festzustellen.

Eine Erklärung für die genannten Unterschiede fällt schwer. Es könnte sein, daß in den trigonal-bipyramidal gebauten Kationen $[\text{ENi}(\text{PMe}_3)_4]^+$ die Gruppe E einen stark labilisierenden Einfluß auf den *trans*-ständigen Trimethylphosphin-Liganden ausübt, so daß die entsprechende $\text{Ni}-\text{PMe}_3$ -Bindung leicht dissoziieren kann. Eine ähnliche Beeinflussung scheint im Fall von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoE}(\text{PMe}_3)_2]^+$ nicht möglich. Alle bisherigen Beobachtungen deuten darauf hin, daß diese Komplexe gegenüber einem Ligandenaustausch völlig inert sind und daher auch – für $\text{E} = \text{H}$ oder CH_3 – in Gegenwart von C_2H_4 oder $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ keine Einschleibungsreaktionen eingehen.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die rasche und großzügige Unterstützung mit Sachmitteln. Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz* danken wir für die Massenspektren, Fräulein *R. Schedl* und Frau *E. Ullrich* für die Durchführung der Elementaranalysen.

²⁵) H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2515 (1976).

²⁶) H. F. Klein und H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2524 (1976).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. PMe₂Ph und PMePh₂ waren Handelsprodukte der Firma Fluka. Die Darstellung von PMe₃²⁷⁾ sowie die der Komplexe Co(PMe₃)₄ und ClCo(PMe₃)₃¹³⁾ erfolgte nach Literaturangaben. – NMR: Varian T 60. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Tetrakis(dimethylphenylphosphin)cobalt(0) (2): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von Co(PMe₃)₄¹³⁾. Zur Reinigung wird nicht sublimiert, sondern aus Pentan bei –78 °C umkristallisiert. Dunkelrotbraune Kristalle. Ausb. 90%.

C₃₂H₄₄CoP₄ (610.8) Ber. C 62.87 H 7.20 Co 9.65 Gef. C 62.25 H 6.86 Co 9.90

Chlorotris(dimethylphenylphosphin)cobalt(I) (4): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von ClCo(PMe₃)₃¹³⁾. Grüne Kristalle. Ausb. 62%.

C₂₄H₃₃ClCoP₃ (508.3) Ber. C 56.66 H 6.49 Co 11.59 Gef. C 56.20 H 6.32 Co 11.10

Chlorotris(methyldiphenylphosphin)cobalt(I) (5): 780 mg CoCl₂ (6.0 mmol) werden mit 3.34 ml PMePh₂ (18.0 mmol) in 200 ml Ethanol gelöst und mit 1.5 g Zinkpulver (0.023 mol) versetzt. Dabei fällt zunächst ein blauer Niederschlag aus, der sich unter kräftigem Rühren im Verlauf von 6 h in einen hellgrünen Feststoff umwandelt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Zinks mit 50 ml 2 N HCl behandelt und anschließend mit viel Ethanol gewaschen. Ausb. 3.42 g (82%).

C₃₉H₃₉ClCoP₃ (694.3) Ber. C 67.41 H 5.62 Gef. C 67.11 H 5.43

(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphin)cobalt(I) (6): 5.147 g ClCo(PMe₃)₃ (3) (15.95 mmol) werden mit 4.31 g TiC₅H₅ (16.0 mmol) in 50 ml THF 3 h gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird filtriert (TiCl) und das Solvens i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der mit 30 ml Pentan extrahiert wird. Nach erneutem Filtrieren und Einengen i. Vak. kristallisieren beim Abkühlen auf –78 °C schwarzbraune Nadeln. Ausb. 4.18 g (96%). Schmp. 55–57 °C.

MS: *m/e* = 276 (100%; M⁺), 211 (42; Co(PMe₃)₂⁺), 200 (32; C₅H₅CoPMe₃⁺), 189 (82; Co(C₅H₅)₂⁺), 124 (56; CoC₅H₅⁺).

C₁₁H₂₃CoP₂ (275.9) Ber. C 47.85 H 8.34 Co 21.36 P 22.45
Gef. C 47.87 H 8.12 Co 21.20 P 22.28

(Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphin)cobalt(I) (7): Die Darstellung erfolgt analog wie für 6 beschrieben. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei –20 °C erhält man rotbraune Kristalle. Ausb. 95%, Schmp. 54–55 °C.

MS: *m/e* = 400 (6%; M⁺), 262 (8; C₅H₅CoPMe₂Ph⁺), 189 (100; Co(C₅H₅)₂⁺).

C₂₁H₂₇CoP₂ (399.9) Ber. C 63.02 H 6.75 Co 14.74 P 15.49
Gef. C 62.97 H 6.61 Co 14.73 P 15.36

(Cyclopentadienyl)bis(methyldiphenylphosphin)cobalt(I) (8): Die Darstellung erfolgt analog wie für 6 beschrieben. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein rotes Öl, das in Ether gelöst wird. Beim Abkühlen auf –78 °C entsteht ein halbfestes rotbraunes Produkt, das auch nach mehrmaligem Umkristallisieren und mehrtägigem Trocknen i. Vak. noch etwas freies PMePh₂ enthält. Ausb. ca. 95%.

²⁷⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 4, 149 (1974); siehe auch Lit.²⁶⁾, S. 2523.

Darstellung der Tetrafluoroborate der (Cyclopentadienyl)hydridobis(phosphin)cobalt(III)-Kationen

a) $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]BF_4$ (**9**): 1.04 g **6** (3.8 mmol) werden in 5 ml Propionsäure-anhydrid gelöst und mit 20 ml einer Lösung von Propionsäure-anhydrid und 35proz. HBF_4 (5:1) versetzt. Die entstehende gelbe Lösung wird langsam in 150 ml Ether unter kräftigem Rühren eingetropft. Dabei bilden sich gelbe Kristalle, die filtriert und mehrmals mit Ether gewaschen werden. Ausb. 1.29 g (97%).

$C_{11}H_{24}BCoF_4P_2$ (363.7) Ber. C 36.30 H 6.65 Co 16.19 Gef. C 36.06 H 6.47 Co 16.32

b) $[C_5H_5CoH(PMe_2Ph)_2]BF_4$ (**10**) und $[C_5H_5CoH(PMePh)_2]BF_4$ (**11**): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **9**. Zur Charakterisierung dient jeweils das 1H -NMR-Spektrum, das identisch mit demjenigen des entsprechenden Hexafluorophosphats (siehe Tab.) ist. Die Reinheit der Substanz läßt sich auf diesem Wege sehr genau überprüfen.

Darstellung der Hexafluorophosphate der (Cyclopentadienyl)hydridobis(phosphin)cobalt(III)-Kationen

a) $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (**12**). *Methode I*: 1.04 g **6** (3.8 mmol) werden mit 5 ml CF_3CO_2H versetzt. Nach kurzem Stehenlassen wird die überschüssige Trifluoressigsäure i. Vak. abgezogen. Es verbleibt ein gelbbraunes Öl, das in 10 ml Ethanol gelöst und danach mit 10 ml einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Ethanol versetzt wird. Die sofort beginnende Kristallisation eines gelben Feststoffes wird durch längeres Stehenlassen bei $-20^\circ C$ vervollständigt. Nach Filtrieren und Waschen mit Ether erhält man gelbe, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle. Ausb. 1.5 g (96%).

Methode II: 1.04 g **6** (3.8 mmol) werden in 10 ml Aceton mit 5 ml einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Aceton versetzt. Die Ausfällung eines gelben Feststoffes wird durch längeres Stehenlassen bei $-20^\circ C$ vervollständigt. Nach Filtrieren und Waschen mit Ether wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (96%).

IR: $\nu_{CoH} = 1930\text{ cm}^{-1}$ (in Aceton).

$C_{11}H_{24}CoF_6P_3$ (421.8) Ber. C 31.29 H 5.69 Co 13.97 P 22.03
Gef. C 31.10 H 5.62 Co 14.32 P 21.59

b) $[C_5H_5CoH(PMe_2Ph)_2]PF_6$ (**13**): Darstellung analog zu derjenigen von **12** nach Methode II. Ausb. 97%.

IR: $\nu_{CoH} = 1938\text{ cm}^{-1}$ (in Aceton).

$C_{21}H_{28}CoF_6P_3$ (545.8) Ber. C 46.17 H 5.17 Co 10.80 Gef. C 45.40 H 5.17 Co 10.63

c) $[C_5H_5CoH(PMePh)_2]PF_6$ (**14**): Darstellung analog zu derjenigen von **12** nach Methode II. Ausb. 95%.

IR: $\nu_{CoH} = 1947\text{ cm}^{-1}$ (in Aceton).

$C_3H_3CoF_6P_3$ (669.9) Ber. C 55.59 H 4.81 Co 8.80 Gef. C 56.13 H 4.94 Co 8.42

(Cyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphin)cobalt(III)-iodid (**15**): 310 mg **6** (1.12 mmol) werden in 5 ml Toluol mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der filtriert, mit Pentan gewaschen und aus Methanol bei $-78^\circ C$ umkristallisiert wird. Braune glänzende luftstabile Kristalle. Ausb. 455 mg (97%). Schmp. $165-166^\circ C$.

MS: $m/e = 342$ (34%; $C_5H_5CoCH_3(PMe_3)I^+$), 327 (51; $C_5H_5Co(PMe_3)I^+$), 266 (53; $C_5H_5CoCH_3(I)^+$), 251 (86; $C_5H_5CoI^+$), 215 (26; $C_5H_5CoCH_3(PMe_3)^+$), 200 (56; $C_5H_5CoPMe_3^+$), 186 (51; CoI^+), 124 (100; $CoC_5H_5^+$).

$C_{12}H_{26}CoIP_2$ (417.8) Ber. C 34.47 H 6.22 Co 14.11 Gef. C 34.70 H 6.19 Co 14.02

(Cyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphin)methylcobalt(III)-iodid (**16**): 200 mg **7** (0.5 mmol) werden in 5 ml Toluol mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt. Es scheidet sich zunächst ein

schmieriges dunkelbraunes Produkt ab, das nach 1 stdg. kräftigem Rühren in einen ockerfarbenen Feststoff übergeht. Nach Filtrieren und Waschen mit Pentan wird aus Methanol bei -78°C umkristallisiert. Braune luftstabile Kristalle. Ausb. 265 mg (98%). Schmp. $115-116^{\circ}\text{C}$.

MS: $m/e = 404$ (3%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{I}^+$), 389 (17; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{I}^+$), 262 (60; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_2\text{Ph})^+$), 251 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 186 (38; CoI^+), 124 (100; CoC_5H_5^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{CoI}_2$ (541.8) Ber. C 48.73 H 5.54 Co 10.88 Gef. C 48.32 H 5.48 Co 11.15

(Cyclopentadienyl)methylbis(methyldiphenylphosphin)cobalt(III)-iodid (**17**): 250 mg **8** (verunreinigt durch etwas PMePh_2) werden in 5 ml Toluol mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Auch nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei -78°C enthält das Produkt **17** noch $[\text{PMe}_2\text{Ph}_2]\text{I}$. Die beiden Verbindungen sind NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar.

(Cyclopentadienyl)ethylbis(trimethylphosphin)cobalt(III)-iodid (**18**): 206 mg **6** (0.75 mmol) werden in 5 ml Aceton mit einem Überschuß an Ethyljodid versetzt. Die rasch einsetzende Bildung eines gelben Niederschlages wird durch Zugabe von Ether vervollständigt. Nach Filtrieren und Waschen mit Pentan erhält man dunkelbraune, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle, die sich in Lösung (z. B. Methanol) rasch zersetzen. Ausb. 300 mg (93%). Zers. $>96^{\circ}\text{C}$.

MS: $m/e = 356$ (12%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 355 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 328 (6; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 327 (60; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 279 (60; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{I}^+$), 262 (28; $\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 251 (45; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 200 (44; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$), 186 (30; CoI^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{CoI}_2$ (431.8) Ber. C 36.13 H 6.48 Co 13.65 Gef. C 35.68 H 6.26 Co 13.41

Acetyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphin)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**20**)

a) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$: 3.094 g **6** (11.2 mmol) werden in 50 ml Ether gelöst, die Lösung auf -78°C gekühlt und unter starkem Rühren tropfenweise mit 0.8 ml (11.2 mmol) Acetylchlorid in 20 ml Ether versetzt. Bereits während des Zutropfens fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt, der Feststoff abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 3.55 g (90%).

b) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCH}_3(\text{PMe}_3)_2]/\text{PF}_6$ (**20**): 3.55 g $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ (10.0 mmol) werden in 20 ml Methanol portionsweise mit 2.5 g NH_4PF_6 (15.3 mmol) versetzt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, deren vollständige Ausfällung durch längeres Stehenlassen bei -78°C erreicht wird. Sie werden filtriert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 4.32 g (93%).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1649\text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{CoF}_6\text{OP}_3$ (464.2) Ber. C 33.64 H 5.65 Co 12.70 Gef. C 33.15 H 5.69 Co 12.46

Benzoyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphin)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**21**): Die Darstellung erfolgt analog wie für **20** beschrieben. Ausb. 92%.

IR: $\nu_{\text{CO}} = 1710\text{ cm}^{-1}$ (in Nujol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{CoF}_6\text{OP}_3$ (526.3) Ber. C 41.08 H 5.36 Co 11.20 Gef. C 40.95 H 5.32 Co 11.05

(Cyclopentadienyl)(propionsäure-anhydrid)bis(trimethylphosphin)cobalt(III)-bis(tetrafluoroborat) (**22**): 1.12 g **9** (3.08 mmol) werden in 20 ml einer Lösung von Propionsäure-anhydrid und 35proz. HBF_4 (5:1) gelöst und 1 h auf 95°C im Wasserbad erwärmt. Die erkaltete dunkelrote Lösung wird mit weiteren 5 ml 35proz. HBF_4 versetzt und langsam unter Rühren in 70 ml Ether eingetropft. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und mit 10 ml Methanol extrahiert wird. Die Methanollösung wird sofort auf -78°C gekühlt. Die gebildeten rotbraunen Kristalle werden filtriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Ausb. 1.2 g (67%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{O}_3\text{P}_2$ (579.6) Ber. C 35.20 H 5.70 Co 10.17 Gef. C 34.90 H 5.83 Co 9.82

(Cyclopentadienyl)tris(trimethylphosphin)cobalt(III)-bis(tetrafluoroborat) (23): 514 mg **6** (1.86 mmol) werden in 5 ml Propionsäure-anhydrid gelöst und unter Rühren mit 20 ml einer Lösung von Propionsäure-anhydrid und 35proz. HBF_4 (5:1) versetzt. Die gelbe Lösung wird danach im Wasserbad 1 h auf 95°C erwärmt, wobei unter Gasentwicklung die Farbe nach Rotbraun umschlägt. Nach dem Erkalten tropft man die Lösung zu 50 ml Ether; dabei scheidet sich ein rotbraunes Öl ab. Die Etherphase wird dekantiert und das Öl mit 20 ml Methanol versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der durch Erwärmen auf 50°C in Lösung gebracht und durch Abkühlen auf -78°C wieder auskristallisiert wird. Hellgelbe luftstabile Kristalle. Ausb. 420 mg (43%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{P}_3$ (525.5) Ber. C 31.97 H 6.09 Co 11.22 Gef. C 31.61 H 6.05 Co 10.97

[547/76]