

Basische Metalle, XXX¹⁾

Zur Reaktivität und Dynamik der Komplexe $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($R = Me, Et$), $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ und $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$: Einfluß sterischer Faktoren auf die Lewis-Basizität elektronenreicher Metalle

Helmut Werner* und Werner Hofmann

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

Eingegangen am 23. Dezember 1980

Der Komplex $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) reagiert mit sekundären und tertiären Alkylhalogeniden RX ($R = CHMe_2, CMe_3, CMe_2Et$) zu den Kationen $[(C_5H_4R)CoH(PMe_3)_2]^+$, die nach Reduktion mit NaH die Neutralverbindungen $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ (**5–7**) ergeben. Aus diesen werden die zweifach ringsubstituierten Komplexe $[(C_5H_3RR')CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (**15–17**), $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$ (**18–20**) und $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PMe_3)_2]I$ (**21–23**) ($R' = CHMe_2, CMe_3$) synthetisiert. In den Verbindungen mit $R = R' = CMe_3$ ist die Rotation um die Metall-Ring-Bindung so stark behindert, daß bei $25–100^\circ C$ starre Konformere vorliegen. Für $[C_5H_3(CHMe_2)CMe_3]Co(PMe_3)_2$ (**19**) ist unterhalb $-10^\circ C$ ebenfalls eine eingefrorene Konformation nachweisbar. Die Komplexe $[(C_5H_3(SiMe_3)R)CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (**26, 28**), $[C_5H_3(SiMe_3)R]Co(PMe_3)_2$ (**27, 29**) ($R = H, CHMe_2$) und $C_5H_5Co(PEt_3)_2$ (**10**) werden ebenfalls dargestellt und ihr dynamisches Verhalten sowie ihre Reaktivität untersucht.

Basic Metals, XXX¹⁾

Reactivity and Dynamics of the Complexes $C_5H_5Co(PR_3)_2$ ($R = Me, Et$), $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$, and $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$: Influence of Steric Effects on the Lewis Basicity of Electron-rich Metals

The complex $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) reacts with secondary and tertiary alkyl halides RX ($R = CHMe_2, CMe_3, CMe_2Et$) to give the cations $[(C_5H_4R)CoH(PMe_3)_2]^+$, which after reduction with NaH form the neutral compounds $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ (**5–7**). These are used as starting materials for the preparation of the disubstituted complexes $[(C_5H_3RR')CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (**15–17**), $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$ (**18–20**), and $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PMe_3)_2]I$ (**21–23**) ($R' = CHMe_2, CMe_3$). In the compounds with $R = R' = CMe_3$ rotation about the metal-ring bond is so hindered that rigid conformers are present at $25–100^\circ C$. Similarly, a frozen conformation of the complex $[C_5H_3(CHMe_2)CMe_3]Co(PMe_3)_2$ (**19**) is evident below $-10^\circ C$. The preparation of the complexes $[(C_5H_3(SiMe_3)R)CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (**26, 28**), $[C_5H_3(SiMe_3)R]Co(PMe_3)_2$ (**27, 29**) ($R = H, CHMe_2$), and $C_5H_5Co(PEt_3)_2$ (**10**) is also described and their dynamics as well as their reactivity are investigated.

Wir haben kürzlich gezeigt^{2,3)}, daß die Halbsandwich-Komplexe $C_5H_5CoL_2$ mit $L = PMe_3, PMe_2Ph, PMePh_2$ und $P(OMe)_3$ ein Lewis-basisches Metallatom besitzen und bereits unter sehr milden Bedingungen mit Brönsted-Säuren sowie mit Methylidiod un-

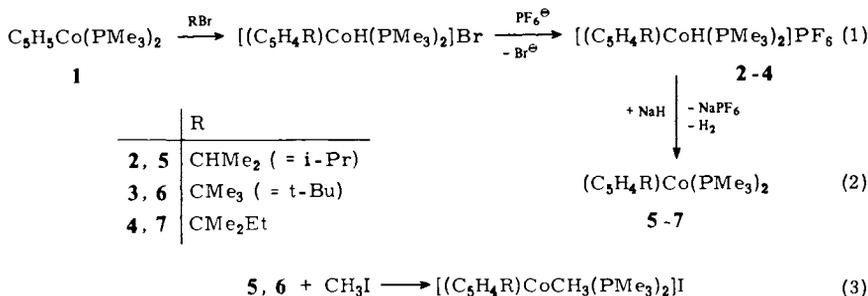
ter oxidativer Addition und Bildung stabiler Kationen mit Cobalt-Hydrid- bzw. Cobalt-Methyl-Bindungen reagieren. Mit Ethyliodid gibt nur der Komplex $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**), d. h. derjenige mit dem sterisch am wenigsten anspruchsvollen Phosphan, ein Kation mit Cobalt-Ethyl-Bindung²⁾; bei den Reaktionen von $C_5H_5Co(PMe_2Ph)_2$ und $C_5H_5Co(PMePh_2)_2$ mit EtI wird dagegen kein Produkt der Zusammensetzung $[C_5H_5CoEt(PR_3)_2]^+I^-$ erhalten⁴⁾.

Der bei unseren Arbeiten auch an anderer Stelle⁵⁾ deutlich gewordene Einfluß sterischer Faktoren auf die Reaktivität Lewis-basischer Metallkomplexe führte uns zu der Frage, wie sich die Verbindung **1** gegenüber sekundären und tertiären Alkylhalogeniden verhält. Würde die bereits an einem Molekülmodell von $[C_5H_5Co(i-Pr)(PMe_3)_2]^+$ erkenntliche beträchtliche sterische Behinderung der Liganden eine Reaktion von **1** mit $i-PrX$, $t-BuX$ etc. überhaupt noch erlauben?

Die Antwort auf diese Frage ist eindeutig „ja“. Nichtsdestoweniger ist das Ergebnis der Reaktionen überraschend. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über unsere Untersuchungen zur Reaktivität von **1** gegenüber sekundären und tertiären Alkylhalogeniden, Silylierungs- und Phenylierungsreagentien sowie über die Synthese und Eigenschaften der noch nicht beschriebenen Metall-Base $C_5H_5Co(PEt_3)_2$. Eine kurze Notiz, in der einige der Resultate erwähnt sind, ist bereits erschienen⁶⁾.

1. Synthese und Eigenschaften von $[(C_5H_4R)CoH(PMe_3)_2]PF_6$ und $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$

Der Komplex **1** reagiert bereits bei $-78^\circ C$ in Ether innerhalb weniger Minuten fast quantitativ mit den im etwa 3-fachen Überschuß eingesetzten Alkylhalogeniden gemäß Gl. (1). Die nach Umfällen mit NH_4PF_6 erhaltenen Salze **2–4** sind luftstabil und in polaren organischen Solventien gut löslich. Die Konstitution der Kationen geht aus den 1H -NMR-Spektren hervor (siehe Tab. 1). Diese zeigen im Bereich von 4.5–5.2 ppm das Signalmuster monosubstituierter π -gebundener Cyclopentadienylliganden und stark hochfeldverschoben ein Triplett für das CoH-Proton; chemische Verschiebung und Kopplungskonstante dieses Signals sind nur wenig von den Werten des Kations $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]^+$ verschieden²⁾.



8: R = CHMe₂

9: R = CMe₃

Die Salze **2–4** lassen sich sehr leicht mit NaH in THF (nicht jedoch z. B. mit NaOH in Wasser) in die entsprechenden Cobalt(I)-Neutralkomplexe **5–7** überführen, braune,

sehr luftempfindliche Öle, die durch Elementaranalysen, Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert wurden. Es bleibt offen, ob ihre Bildung im Sinne einer normalen Säure-Base-Reaktion oder über eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}_2(\text{PMe}_3)_2\}$, entstanden durch Addition eines Hydrid-Ions an das Metall (siehe hierzu den Komplex $\text{H}_2\text{Co}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4^{\oplus 7)}$, zu interpretieren ist. Sowohl **5** als auch **6** reagieren mit Methylodid glatt, d. h. unter den gleichen schonenden Bedingungen wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^2)$, zu den salzartigen Komplexen **8** und **9**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2–9** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

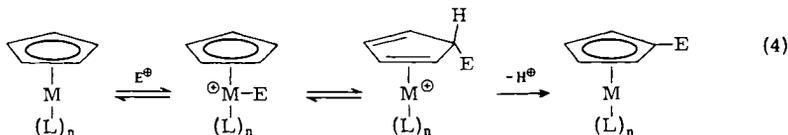
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**2–4**), $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**5–7**) und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ (**8, 9**) (60 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J und N in Hz)

Komplex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ δ	$\text{PCH}_3^{\text{a)}$ δ (N)	CoH δ (J_{PH})	δ	R	J_{HH}
2	CD_3NO_2	[2,5] 5.12 (m)	1.50	-15.67 (t)	CH 2.47 (sep)		6.6
		[3,4] 4.68 (m)	(10.6)	(81)	CH_3 1.15 (d)		
3	CD_3NO_2	[2,5] 5.11 (m)	1.53	-15.54 (t)	CH_3 1.15 (s)		
		[3,4] 4.63 (m)	(10.6)	(80)			
4	CD_3NO_2	[2,5] 5.17 (m)	1.55	-15.40 (t)	CCH_3 1.21 (s)		7.5
		[3,4] 4.61 (m)	(10.6)	(82)	$^{\text{b})}\text{CH}_2\text{CH}_3$ 0.77 (t)		
5	C_6H_6	[2,5] 4.60 (m)	1.00		CH 2.62 (sep)		7.0
		[3,4] 3.62 (m)	(6.8)		CH_3 1.15 (d)		
6	C_6H_6	[2,5] 4.65 (m)	1.05		CH_3 1.33 (s)		
		[3,4] 3.58 (m)	(6.8)				
7	C_6H_6	[2,5] 4.61 (m)	0.98		CCH_3 1.21 (s)		7.0
		[3,4] 3.49 (m)	(6.8)	CoCH_3	$^{\text{c})}\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1.57 (q)		
8	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[2,5] 5.21 (m)	1.53	0.28 (t)	CH 2.40 (sep)		6.6
		[3,4] 4.87 (m)	(10.6)	(6.6)	CH_3 1.16 (d)		
9	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[2,5] 5.21 (m)	1.56	0.44 (t)	CH_3 1.25 (s)		
		[3,4] 5.01 (m)	(10.6)	(6.7)			

^{a)} Stets virtuelles Triplett. – ^{b)} Signal der CH_2CH_3 -Protonen ist vom Signal der PCH_3 -Protonen verdeckt. – ^{c)} Signal der CH_2CH_3 -Protonen ist vom Signal der PCH_3 -Protonen verdeckt.

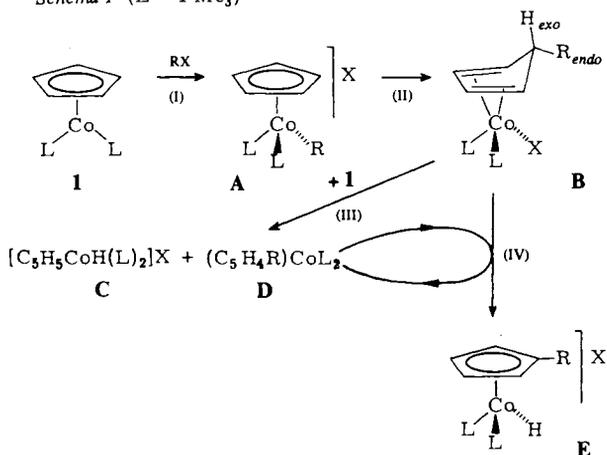
2. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Die ohne Zusatz eines aktivierenden Katalysators und bei extrem milden Bedingungen verlaufende Ringsubstitution erhebt die Frage nach dem Reaktionsmechanismus zu einem zentralen Punkt dieser Arbeit. Bei allen bisher bekannten elektrophilen Substitutionsreaktionen von Cyclopentadienyl-Metallkomplexen, z. B. von Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, und Cymantren, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, sind wesentlich drastischere Temperaturbedingungen sowie die Verwendung eines Katalysators wie AlCl_3 erforderlich⁸⁾. Bei der Interpretation des Mechanismus dieser Umsetzungen geht man davon aus, daß die elektrophile Gruppe E^{\oplus} des Alkyl- oder Acylhalogenids EX primär am Metallatom des Sandwich- bzw. Halbsandwich-Komplexes angreift und danach unter Wanderung der Gruppe E vom Metall zum Ring sowie anschließender Eliminierung von H^{\oplus} die substituierte Verbindung entsteht.



Obwohl die Bedingungen für die Ringsubstitutionen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, einerseits und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ andererseits z. B. bei Verwendung von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ als Elektrophil ganz erheblich differieren, postulieren wir für die Bildung der Kationen $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]^{\oplus}$ einen zu Gl. (4) völlig analogen Mechanismus, der in Schema 1 detailliert wiedergegeben ist.

Schema 1 ($\text{L} = \text{PMe}_3$)



Nach unseren Vorstellungen bildet sich primär auch hier – wie bei den Reaktionen von **1** mit Methyl- und Ethyliodid²⁾ – durch Addition von R^{\oplus} am Metall der kationische Cobalt(III)-Komplex **A**, aus dem durch intramolekulare Umlagerung die Zwischenstufe **B** hervorgeht. Ein nucleophiler Angriff von **1** auf das *exo*-ständige Proton von **B** führt dann unter Knüpfung einer direkten Co–H-Bindung zur Bildung des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{L})_2]^{\oplus}$ und – nach gleichzeitiger Spaltung der Bindung Co–X – zur Bildung der Neutralverbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoL}_2$ (**D**). Dieser ringsubstituierte Komplex reagiert nun als Metallbase wie **1** mit **B** unter Eliminierung von H^{\oplus} , wobei neben **E** wieder ein Molekül **D** entsteht. **D** wirkt also autokatalytisch, so daß nach vollständigem Umsatz von **1** mit RX als Reaktionsprodukte die beiden Salze $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{L})_2]\text{X}$ (**C**) und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoH}(\text{L})_2]\text{X}$ (**E**) vorliegen. Bei Verwendung eines Überschusses an RX und dadurch beschleunigter Bildung von **A** ist **E** das Hauptprodukt, das – wie oben bereits erwähnt – nach Umfällen mit NH_4PF_6 in Ausbeuten von über 90% als $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoH}(\text{L})_2]\text{PF}_6$ isoliert werden kann. Eine genauere Angabe über die Geschwindigkeitskonstanten der Parallelschritte (III) und (IV) ist nicht möglich. Unsere Überlegungen¹⁰⁾ lassen den Schluß zu, daß die Werte für k_1 (die Geschwindigkeitskonstante des Alkylierungsschritts) und k_{III} (die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von **B** mit **1**) von

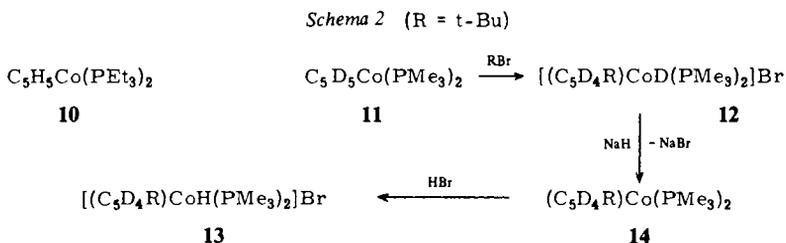
vergleichbarer Größenordnung sind, da sonst die Bildung von **C** unter den gewählten Bedingungen nicht so stark – wie es der Fall ist – zurückgedrängt werden könnte.

Zur Stütze des in Schema 1 skizzierten Mehrstufenmechanismus führen wir noch folgende Beobachtungen an:

Bei Zugabe eines der verwendeten Alkylhalogenide zu einer Lösung von **1** in $[D_6]Aceton$ bei $-90^\circ C$ bildet sich eine rote, auch in Ether lösliche Zwischenverbindung, deren 1H -NMR-Spektrum zwei (relativ breite) Signale bei 4.9 und 4.3 ppm aufweist. Die Lage dieser Signale deutet auf das Vorliegen einer Cyclopentadien-Gruppierung hin⁹. Unter der plausiblen Annahme, daß diese Zwischenverbindung die Zusammensetzung $(C_5H_5R)Co(L)_2X$ besitzt, bleiben zwei Möglichkeiten für die Koordination des Cyclopentadienrings: Der Alkylrest kann sich in *exo*- oder *endo*-Stellung befinden.

Für die *endo*-Konfiguration (siehe **B** in Schema 1) spricht vor allem der Vergleich der Reaktivität von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) und $C_5H_5Co(PEt_3)_2$ (**10**) gegenüber *tert*-Butylbromid. Während die Umsetzung von **1** mit *t*-BuBr (Molverhältnis 1:3) bei $-78^\circ C$ in Ether innerhalb weniger Minuten beendet ist, reagiert **10** unter gleichen Bedingungen überhaupt nicht. Erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur und längerem Rühren bildet sich neben $[C_5H_5CoH(PEt_3)_2]^{\oplus}$ teilweise der ringsubstituierte kationische Komplex $[(C_5H_4R)CoH(PEt_3)_2]^{\oplus}$ ($R = t\text{-Bu}$). Da der elektronische Effekt der Liganden PMe_3 und PEt_3 vergleichbar ist¹¹ und damit auch die Metallbasizität von **1** und **10** ähnlich groß sein sollte, müssen für den auffallenden Reaktivitätsunterschied sterische Einflüsse (verursacht durch die Größe der Phosphanliganden) maßgebend sein. Diese können jedoch nur dann zur Geltung kommen, wenn ein Angriff des Elektrophils „innen“ am Metall und nicht „außen“ am Ring erfolgt. Sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide würden sich damit nicht anders verhalten als primäre Alkylhalogenide, was auch der Erwartung entspricht.

Daß das am Cobalt gebundene Wasserstoffatom in **E** aus dem Cyclopentadienyling (und nicht etwa aus dem Alkylhalogenid) stammt, läßt sich durch die Reaktion von $C_5D_5Co(PMe_3)_2$ (**11**) mit *t*-BuBr belegen. Hierbei bildet sich **12**, das mit NaH in THF zu **14** reagiert. Dessen Umsetzung mit HBr ergibt dann den 1H -Hydrido-Komplex **13**.



Das IR-Spektrum von **13** zeigt eine intensive Bande bei 1930 cm^{-1} , die der $Co-H$ -Valenzschwingung entspricht. Diese Bande ist im Spektrum von **12** nur sehr schwach vorhanden; dafür tritt eine Absorption bei 1340 cm^{-1} auf, die wir der $Co-D$ -Valenzschwingung zuordnen. Im 1H -NMR-Spektrum von **13** tritt ein Signal bei -15.54 ppm (Triplet durch PH-Kopplung) auf, das bei **12** fehlt. Ein Beweis für das Vorliegen der $Co-D$ -Bindung in **12** ließ sich NMR-spektroskopisch (durch 2H - bzw. ^{31}P -NMR-

Messungen) bisher nicht erbringen, was wohl in erster Linie auf die Wirkung des Quadrupolmoments des Cobalts und der dadurch bedingten starken Linienverbreiterung zurückzuführen ist.

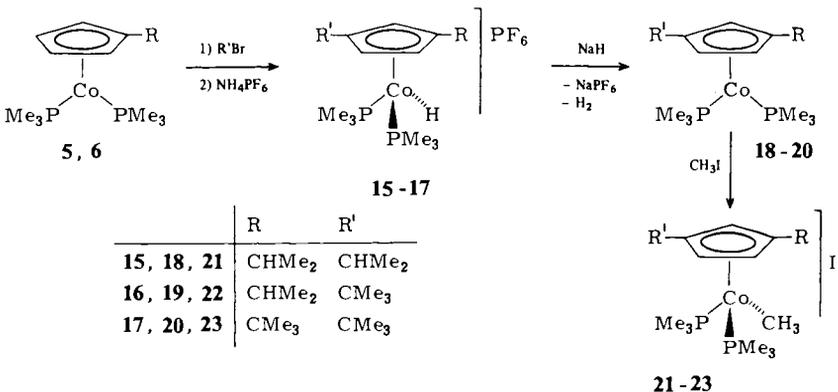
Eine denkbare Alternative zu dem in Schema 1 angegebenen Vorschlag wäre noch die, daß primär ein Einelektronentransfer von dem Nucleophil $C_5H_5CoL_2$ zu dem Elektrophil RX stattfindet und ein „Kontakt-Radikalpaar“ (nicht zwei freie Radikale) entsteht. Ein solches „Kontaktpaar“ wird z. B. auch als Primärstufe bei der Reaktion der stark nucleophilen Carbonylat-Anionen $[M(CO)_5]^\ominus$ ($M = Mn, Re$) mit den entsprechenden Halogenokomplexen $M(CO)_5X$ postuliert¹²⁾. Aus dem Radikalpaar $\{C_5H_5CoL_2^\oplus, RX^\ominus\}$ könnte dann die Bindungsbildung $Co-R$ oder C_5H_5-R erfolgen.

Wir haben gegenwärtig keinerlei Hinweise, die für oder gegen das Auftreten eines Radikalpaares sprechen. Aufgrund der praktisch quantitativ und eindeutig verlaufenden Umsetzungen von **1** mit RX [siehe Gl. (1)] möchten wir auf jeden Fall die Bildung freier Radikale, insbesondere des Kations $[C_5H_5Co(PMe_3)_2]^\oplus$, ausschließen. Nach Untersuchungen von *McKinney*¹³⁾ entsteht bei der Oxidation von $C_5H_5Co(PPh_3)_2$ mit $AgBF_4$ in THF das Kation $[C_5H_5Co(PPh_3)_2]^\oplus$, das mit 17 Elektronen in der Valenzschale des Cobalts paramagnetisch ist. Ein paramagnetisches (und damit radikalisches) Teilchen entsteht intermediär auch bei der Reaktion des zu **1** homologen Komplexes $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ mit *t*-BuBr¹⁴⁾, doch ist hierbei das Reaktionsprodukt nicht $[(C_5H_4CMe_3)RhH(PMe_3)_2]Br$, sondern ein Gemisch aus mehreren (Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhodium(III)-halogeno-Komplexen.

3. Zweifach ringsubstituierte Komplexe $[(C_5H_3RR')CoH(PMe_3)_2]PF_6$ und $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$

Die Reaktionen der monosubstituierten Komplexe **5** und **6** mit Isopropyl- und *tert*-Butylbromid verlaufen ebenfalls erstaunlich rasch und führen nach Umfällen mit NH_4PF_6 zu den stabilen Salzen **15–17** (Schema 3). Der zweite Alkylrest R' tritt, wie die NMR-Spektren (siehe Tab. 2 und 3) belegen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen ausschließlich in 3-Stellung in den Fünfring ein. Die Geschwindigkeit der Substitution ist dabei sehr stark von der Größe des bereits vorhandenen Substituenten R abhängig. So erhält man aus **5** ($R = CHMe_2$) und überschüssigem Isopropyl- bzw. *tert*-Butyl-

Schema 3

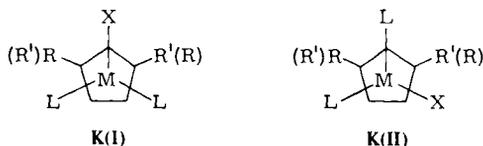


bromid nahezu quantitativ die Komplexe **15** und **16**. Bei der Reaktion von **6** ($R = CMe_3$) mit $t\text{-BuBr}$ entsteht dagegen – selbst bei Verwendung eines sehr großen Überschusses des Alkylhalogenids – nicht nur **17**, sondern auch $[(C_5H_4CMe_3)CoH(PMe_3)_2]Br$; auch nach mehrmaligem Umfällen der PF_6^- -Salze waren in dem Produkt neben **17** noch NMR-spektroskopisch nachweisbare Mengen an **3** vorhanden.

Löslichkeit, Luftempfindlichkeit und thermische Stabilität der zweifach ringsubstituierten Verbindungen **15** – **17** sind denen der einfach substituierten Komplexe **2** – **4** sehr ähnlich. Wie diese reagieren auch **15** – **17** mit NaH in THF zu den entsprechenden Neutralverbindungen **18** – **20**. Aus diesen entstehen mit Methyljodid die Komplexsalze **21** – **23**; die Bildung einer $Co-CH_3$ -Bindung wird also offensichtlich auch durch die zwei raumerfüllenden Substituenten am Ring nicht entscheidend behindert. Mit Isopropyl- und *tert*-Butylbromid findet unter gleichen Bedingungen keine erkennbare Reaktion statt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur ist Zersetzung der jeweiligen Ausgangsverbindung **18**, **19** oder **20** zu beobachten. Es scheint danach nicht möglich, analog zu den in Gl. (1) und Schema 3 formulierten Reaktionen einen dritten Alkylrest ($CHMe_2$ oder CMe_3) in den Fünfring einzuführen, was zweifellos auf eine Behinderung durch die bereits vorhandenen Gruppen R und R' zurückzuführen ist. Unseres Wissens ist auch sonst kein Beispiel eines Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexes bekannt, in dem mehr als zwei sperrige Reste wie Isopropyl oder *tert*-Butyl am Ring gebunden sind.

4. Starre Konformere: Nachweis einer Behinderung der Rotation um die Metall-Ring-Bindung

Für die Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(C_5H_3RR')MXL_2]^+$ und $(C_5H_3RR')ML_2$ sind verschiedene Konformere denkbar. Geht man davon aus, daß sich die Substituenten R und R' in 1,3-Stellung befinden, so sollte im Fall der kationischen Komplexe vor allem eine Anordnung der Liganden gemäß **K(I)** oder **K(II)** begünstigt sein.



Starre Konformere des Typs **K(I)** und **K(II)** mit 1,3-disubstituierten Cyclopentadienylliganden sind unseres Wissens bisher nicht nachgewiesen. Nach MO-Rechnungen von *Albright* und *Hoffmann*¹⁵⁾ liegen in den Halbsandwichverbindungen $C_5H_5ML_2$ und $C_5H_5ML_3$ die Rotationsbarrieren für die Drehung um die Metall-Ring-Bindung extrem niedrig, so daß die Bildung bevorzugter Konformerer aus elektronischen Gründen nicht zu erwarten ist. Sterische Einflüsse sollten dann zum Tragen kommen, wenn sowohl R und R' als auch L und/oder X genügend groß sind und dadurch die freie Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung deutlich behindern. Daß dies nicht nur für disubstituierte Cyclopentadienyl-Verbindungen zutrifft (wie wir in einer Kurzmitteilung bereits 1977 belegt haben¹⁶⁾), sondern ebenso für 1,4-disubstituierte Aromaten-Komplexe [wie z. B. $(C_6H_4t\text{-Bu}_2)Ru(CO)(SiCl_3)_2$], haben kürzlich *Pomero*y und *Harrison*¹⁷⁾ durch NMR-Messungen bewiesen.

Für das Kation von **15** und für den Neutralkomplex **18** (d. h. für die Verbindungen mit $R = R' = \text{CHMe}_2$) sind keine fixierten Konformeren nachweisbar. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tab. 2 und 3) zeigen im Temperaturbereich von -60°C bis $+25^\circ\text{C}$ für die Trimethylphosphan-Gruppen jeweils das sehr charakteristische virtuelle Triplett des Spektrentyps $X_n\text{AA}'X'_n$ für Protonen bzw. $\text{AA}'\text{X}$ für ^{13}C -Kerne ($X = ^1\text{H}$ oder ^{13}C , $A = ^{31}\text{P}$)¹⁸), welches auch für die Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ beobachtet wird (siehe Tab. 1) und dessen Auftreten chemische Äquivalenz der beiden A-Kerne voraussetzt. Die Triplettaufspaltung der Signale der H- und C-Atome des Cyclopentadienylrings belegt ebenfalls die Gleichheit der Phosphanliganden und damit die ungehinderte Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**15**–**17**), $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**18**–**20**) und $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ (**21**–**23**) (für Erläuterungen siehe Tab. 1)

Komplex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$ δ	PCH_3 δ	$J_{\text{PH}}(N)$	CoH δ (J_{PH})	$\text{R,R}'$ δ	J_{HH}
15	CD_3NO_2	[2, 4, 5] 4.67 (t) ^{a)}	1.55 (vt)	10.2	-15.39 (t) (77)	CH 2.64 (sep) CH ₃ 1.26 (d) 1.24 (d)	7.0
16	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.26 (m) 4.91 (m) 4.55 (m)	1.68 (d) 1.63 (d)	10.0 9.6	-15.79 (t) (80)	CCH ₃ 1.32 (s) CH 2.68 (sep) CHCH ₃ 1.26 (d) 1.24 (d)	6.4
17	CD_3NO_2	5.03 (m) 4.81 (m) 4.30 (m)	1.56 (d) 1.53 (d)	9.5 10.2	-15.56 (t) (80)	CCH ₃ 1.23 (s) 1.20 (s)	
18	C_6H_6	[2] 3.40 (tt) ^{b)} [4, 5] 3.79 (dt) ^{c)}	1.04 (vt)	7.2		CH 2.57 (sep) CH ₃ 1.27 (d) 1.23 (d)	6.6
19	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[2] 3.45 (tt) ^{b)} [4, 5] 4.00 (tt) ^{c)} 3.59 (tt) ^{c)}	1.26 (vt)	6.8		CCH ₃ 1.21 (s) CH 2.54 (sep) CHCH ₃ 1.24 (d) 1.11 (d)	6.8
20	C_6H_6	[2] 3.37 (dt) ^{d)} [4, 5] 3.69 (dd) ^{e)}	1.11 (d) 1.00 (d)	6.5 6.5		CCH ₃ 1.28 (s)	
21	CD_3NO_2	[2] 4.87 (m) [4, 5] 4.71 (m)	1.50 (vt)	10.2	<u>CoCH₃</u> 0.32 (t) (6.8)	CH 2.54 (sep) CH ₃ 1.23 (d) 1.21 (d)	6.8
22	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.14 (m) 5.04 (m) 4.81 (m)	1.55 ^{f)}		0.47 (t) (7.1)	CCH ₃ 1.24 (s) CH 2.51 (sep) CHCH ₃ 1.24 (d) 1.20 (d)	6.8
23	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[2] 5.25 (m) [4, 5] 4.94 (m)	1.61 (vt)	10.4	0.62 (t) (7.0)	CCH ₃ 1.30 (s)	

a) $J_{\text{PH}} = 1.5$. – b) $^4J_{\text{HH}} = 2.0$; $^3J_{\text{PH}} = 3.0$. – c) $^4J_{\text{HH}} = 2.0$; $^3J_{\text{PH}} = 2.0$. – d) $^4J_{\text{HH}} = 2.0$; $^3J_{\text{PH}} = 6.0$. – e) $^4J_{\text{HH}} = 2.0$; $^3J_{\text{PH}} = 4.5$. – f) Ungewöhnliche Signalstruktur, die als Übergang zwischen dem Spektrentyp $X_9\text{AA}'X'_9$ und 2AX_9 zu interpretieren ist. Diese Signalform („ $X_9\text{ABY}_9$ “) enthält sowohl Teile des verschwindenden virtuellen Triplets als auch der entstehenden zwei Dubletts und tritt immer dann auf, wenn die beiden A-Kerne (hier ^{31}P) zwar nicht mehr chemisch äquivalent sind, ihre chemische Verschiebung aber nur wenig differiert.

Für das Kation von **17** und für **20** (d. h. für die Verbindungen mit $R = R' = \text{CMe}_3$) beweisen die NMR-Daten im Gegensatz dazu das Vorliegen starrer Konformerer. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe Tab. 4) findet man bei -60°C für die beiden PMe_3 -Gruppen ein typisches AB-Muster, das bei höherer Temperatur wegen des Quadrupolmoments des Cobalts nicht mehr genügend aufgelöst ist. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolrelaxation von ^{59}Co und der damit verbundenen Änderung der Linienbreite der ^{31}P -NMR-Signale¹⁹⁾ ist keine dynamische ^{31}P -NMR-Spektroskopie an diesen Verbindungen durchführbar. Daher muß auch auf thermodynamische Daten für den Rotationsprozeß verzichtet und auf die Nichtäquivalenz der beiden Phosphor- atome im Kation von **17** und in **20** bei höheren Temperaturen indirekt aus den Spektren anderer Kerne geschlossen werden.

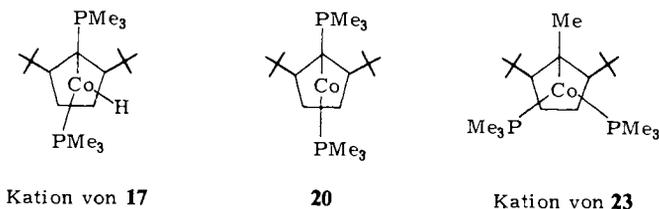
Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**16**, **17**) und $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**18** – **20**) (90 MHz, ^1H -entkoppelt; chemische Verschiebungen δ positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)

Kom- plex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$ $\delta^a)$	J_{PC}	δ	PCH_3 $^1J_{\text{PC}}$	$^3J_{\text{PC}}$	RR' δ
16	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[1] 125.38		21.55 (dd)	31.6	2.2	CCH_3 30.89 (s)
		[3] 113.41		21.03 (dd)	31.6	1.5	CCH_3 32.03 (s)
		[2,4,5] 84.72					CHCH_3 27.13 (s)
		82.61					CHCH_3 26.22 (s)
		74.10				21.47 (s)	
17	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	[1,3] 121.44		22.69 (dd)	28.7	1.5	$\text{CCH}_3^b)$ 31.64 (s)
		117.24		21.27 (dd)	28.7	< 1.5	CCH_3 31.51 (s)
		[2,4,5] 86.18 (t)	2.2				
		83.08 (d)	5.1				
		71.58 (dd)	4.4				
			2.1				
18	C_6D_6	[1,3] 107.34		24.75 (vt) ^{c)}			CHCH_3 28.0 (s)
		[2] 74.85 (t)	2.2				CHCH_3 26.05 (s)
		[4,5] 71.28 (t)	1.5				24.53 (s)
19	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	[1] 113.09		24.88 (vt) ^{d)}			CCH_3 30.34 (s)
		[3] 106.13					CCH_3 33.20 (s)
		[2] 73.53 (d)	3.7				CHCH_3 28.39 (s)
		[4,5] 71.02					CHCH_3 26.48 (s)
						23.88 (s)	
20	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	[1,3] 110.86 (d)	2.2	24.37 (dd)	17.7	3.3	CCH_3 29.21 (s)
		[2] 69.18 (d)	3.7	23.47 (dd)	17.7	3.0	CCH_3 32.00 (s)
		[4,5] 69.83 (d)	3.7				

a) Zuordnung nach Lit.²⁰⁾. – b) Verdeckt vom Solvenssignal. – c) $N = 22.0$ Hz. – d) $N = 22.8$ Hz.

In der Tat gibt sich das Vorhandensein von zwei in unterschiedlicher Umgebung befindlicher Phosphanliganden in den Verbindungen mit $R = R' = \text{CMe}_3$ im Bereich von $25 - 100^\circ\text{C}$ eindeutig aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu erkennen. In keinem Fall wird für die Methylgruppen der Phosphanliganden ein virtuelles Triplett beobachtet, da durch die Verschiedenheit der Phosphor- atome die Bedingung für ein Spektrum des

Typs $X_nAA'X'_n$ bzw. $AA'X$ nicht mehr erfüllt ist. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen für die PMe_3 -Protonen vielmehr zwei Dubletts (die Kopplungskonstante $^4J(\text{PH})$ ist sehr klein) und die ^{13}C -NMR-Spektren für die entsprechenden C-Atome zwei Dubletts von Dubletts, die jeweils durch einfache PH- bzw. PC-Kopplungen bedingt sind. Am deutlichsten erkennt man anhand der nicht mehr gemittelten und somit unterschiedlichen ^{31}P -Kopplungskonstanten der ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale der entsprechenden Ringatome die starre Anordnung der Liganden in **20** und im Kation von **17**. Aus diesen Daten und aus der Beobachtung, daß zwei chemisch nicht äquivalente *tert*-Butylgruppen für das Kation von **17** nachweisbar sind, folgt, daß die nachfolgend skizzierten Konformeren vorliegen und wahrscheinlich die stabilsten sind.



Die gemischt substituierten Komplexe **16** und **19** mit $\text{R} = \text{CHMe}_2$ und $\text{R}' = \text{CMe}_3$ passen sich zwischen die diisopropyl- (**15** und **18**, frei drehbar) und di-*tert*-butylsubstituierten Verbindungen (**17** und **20**, starr) gut ein. Im Fall von **19** kann man bei -60°C im ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe Tab. 4) zwei Phosphoratome unterscheiden, was eindeutig auf eine eingefrorene Konformation (analog zu **20**) hinweist. Ab -10°C ist ein „Auf-tauen“ dieser Anordnung und eine langsame Rotation um die Cobalt-Ring-Achse zu beobachten.

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**16**, **17**, **28**) und $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**19**, **20**, **29**) bei -60°C (90 MHz; chemische Verschiebungen δ positiv zu niedrigeren Feldstärken, ext. 85proz. H_3PO_4 ; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	Solvens	PCH_3		PF_6	
		δ	J_{PP}	δ	J_{PF}
16	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	19.09 (d)	52.1	-145.0 (sep)	710
		14.27 (d)			
17	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	18.86 (d)	54.3	-144.9 (sep)	710
		11.42 (d)			
28	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	18.63 (d)	50.6	-145.0 (sep)	710
		13.54 (d)			
19^{a)}	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	10.55 (d)	81.9		
		9.14 (d)			
20	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	11.02 (d)	81.9		
		8.21 (d)			
29	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	10.16 (d)	81.1		
		9.00 (d)			

^{a)} Bei Raumtemperatur beobachtet man ein stark verbreitertes Signal bei ca. 8.2 ppm.

Die Änderung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Trimethylphosphanliganden von **19** in Abhängigkeit von der Temperatur gibt Abb. 1 wieder. Man erkennt den Übergang in der Aufspaltung der Signale von einem Triplet bei hoher Temperatur (zwei äquivalente Phosphane, d. h. freie Drehbarkeit um die Metall-Ring-Achse) zu Dubletts bei niedrigeren Temperaturen (zwei unterschiedliche Phosphane, d. h. starre Konformere). Für das Kation von **16** kann aus den NMR-Daten in bezug auf eine gehinderte oder nicht-gehinderte Rotation um die Cobalt-Ring-Achse keine konkrete Aussage gemacht werden, da durch die unsymmetrische Ringsubstitution die beiden Phosphoratome an ein prochirales Cobaltatom gebunden und daher in jedem Fall inäquivalent sind.

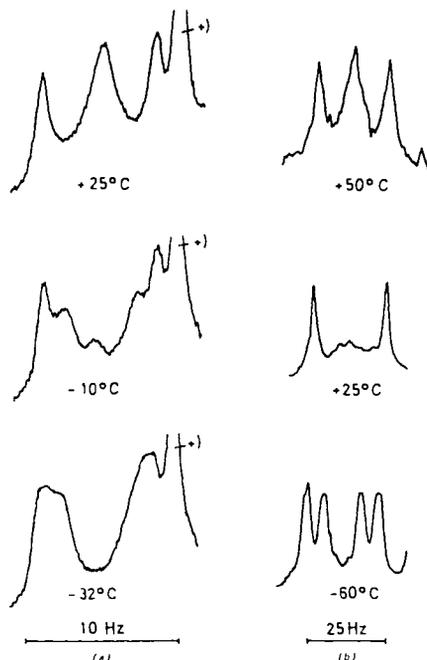


Abb. 1. ^1H -NMR- (a) und ^{13}C -NMR-Signale (b) der PMe_3 -Gruppen der Verbindung **19** in Abhängigkeit von der Temperatur (+) Signal der *tert*-Butylgruppe)

Eine Erklärung dafür, warum zwei *tert*-Butylgruppen, nicht jedoch zwei Isopropylgruppen, die freie Drehbarkeit um die Cobalt-Ring-Achse drastisch behindern, sehen wir in dem Modell eines „Zahnradmechanismus“. Bei Vorliegen eines 1,3-(CMe_3) $_2$ - C_5H_3 -Rings ist es offensichtlich nicht möglich, daß die *tert*-Butylgruppen bei der Rotation um die Cobalt-Ring-Achse – trotz freier Drehbarkeit um die $\text{C}_{\text{Ring}} - \text{CMe}_3$ -Bindungen – an den Trimethylphosphanliganden vorbeikommen. Wird jedoch in den *tert*-Butylgruppen ein CH_3 -Rest durch ein H-Atom ersetzt (d. h. CMe_3 zu CHMe_2 verändert), so können sich die beiden Ringsubstituenten während der Rotation wahrscheinlich so anpassen, daß im Moment des Vorbeigleitens an einem Phosphan das H-Atom der Isopropylgruppe gerade nach „innen“ gerichtet ist und – wie der Zacken eines Zahnrads – zwischen die Methylgruppen am Phosphor hineinpaßt (siehe Abb. 2).

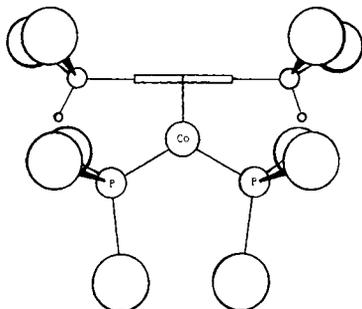


Abb. 2. Voraussetzungen für eine Rotation um die Metall-Ring-Bindung in **18** („Zahnradmechanismus“)

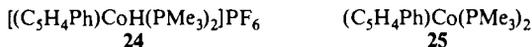
Interessant und überraschend zugleich ist, daß das Kation von **23** vermutlich in einer anderen Konformation als das Kation von **20** vorliegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Tab. 2) beobachtet man für die PMe_3 -Protonen ein einfaches virtuelles Triplett, was auf zwei chemisch äquivalente Phosphanliganden hinweist. Zur Deutung dieses Befundes nehmen wir an, daß der größere Platzbedarf der CoCH_3 -Gruppe in **23** (im Vergleich zu derjenigen von CoH in **20**) den Winkel P-Co-P stärker „zusammen-drückt“ (siehe obige Projektion der Struktur), so daß nicht mehr die Konformation mit einem Phosphanliganden zwischen den zwei *tert*-Butylgruppen, sondern die mit dem CoCH_3 -Rest zwischen diesen Gruppen die thermodynamisch stabilste ist. Nur in dieser Anordnung sind die beiden Phosphoratome und die zwei CMe_3 -Gruppen äquivalent, wie es aus den NMR-Daten abzulesen ist.

5. Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) mit weiteren Elektrophilen

Nach den Reaktionen von **1** mit Alkylhalogeniden RX , die entweder zu Kationen mit Co-R ($\text{R} = \text{Me, Et}$) oder Co-H -Bindung ($\text{R} = \text{i-Pr, t-Bu}$) führten, stellte sich die Frage, wie Arylhalogenide ArX mit dem Lewis-basischen Halbsandwich-Komplex reagieren. Arylhalogenide sind bekanntlich schwächere Elektrophile als Alkylhalogenide, so daß mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß zwischen ArX und **1** gar keine Umsetzung eintritt.

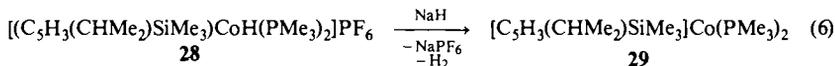
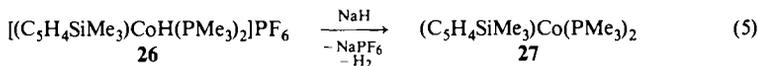
Unter den oben gewählten Bedingungen trifft diese Erwartung (für $\text{ArX} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) tatsächlich zu. Erst mehrtägiges Rühren einer etherischen Lösung von **1** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ bei Raumtemperatur erbrachte einen vollständigen Umsatz des Ausgangskomplexes und – nach Zugabe von NH_4PF_6 – die Bildung eines Gemisches von ca. 60% $\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2\}\text{PF}_6$ (**24**) und ca. 40% $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ ²⁾. Eine Trennung der beiden Salze, die sich in ihrer Löslichkeit praktisch nicht unterscheiden, mißlang. Bei der Verwendung von Diphenyliodoniumiodid, d. h. einem gegenüber Brombenzol reaktiveren Arylierungsmittel, konnte zwar der Produktanteil von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ im Vergleich zu **24** reduziert, aber nicht vollständig zurückgedrängt werden. Der kationische Phenylcyclopentadienyl-Komplex $\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2\}^+$ ließ sich jedoch NMR-spektroskopisch und die nach Umsetzung mit NaH erhaltene Neu-

tralverbindung **25** NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch eindeutig charakterisieren.



Auch die Trimethylsilylierung des Cyclopentadienylrings in $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) gelang. Bei der Reaktion von **1** mit Me_3SiCl und nach anschließender Zugabe von NH_4PF_6 erhält man ein Produktgemisch, in dem das Salz des nicht-ringsubstituierten Kations $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]^+$ gegenüber dem ringsubstituierten Komplex $[(C_5H_4SiMe_3)CoH(PMe_3)_2]^+$ überwiegt. Mit dem stärkeren Silylierungsmittel $CF_3SO_3SiMe_3$ reagiert **1** dagegen ausschließlich zu **26**; eine (von uns vermutete) Zwischenstufe mit $Co-SiMe_3$ -Bindung ist dabei nicht nachweisbar.

Die Eigenschaften des Komplexes **26** sind denen der homologen *tert*-Butyl-Verbindung **3** sehr ähnlich. Dementsprechend verläuft auch die Umsetzung von **26** mit NaH glatt zu **27**. Der im Fünfring durch eine Isopropylgruppe substituierte Neutralkomplex $(C_5H_4CHMe_2)Co(PMe_3)_2$ (**5**) läßt sich ebenfalls glatt silylieren und das PF_6 -Salz **28** mit NaH zu **29** umsetzen.



Über eine gehinderte oder ungehinderte Rotation des zweifach substituierten Cyclopentadienylliganden im Kation von **28** kann aufgrund der NMR-Daten nichts ausgesagt werden. Wie im Fall von $[(C_5H_3(CHMe_2)CMe_3)CoH(PMe_3)_2]^+$ ist auch hier das Cobaltatom prochiral, und damit sind die beiden Phosphoratome in jedem Fall inäquivalent.

Der Neutralkomplex **29** zeigt in Lösung ein dynamisches Verhalten. Das AB-Muster im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-60^\circ C$ (siehe Tab. 4) bestätigt die Nichtäquivalenz der beiden Phosphorkerne unter diesen Bedingungen. Bei Raumtemperatur sind die beiden PMe_3 -Liganden dagegen chemisch äquivalent, was durch die virtuellen Triplets für die Protonen und Kohlenstoffatome der PCH_3 -Gruppen in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegt wird. Damit verhält sich **29** ganz ähnlich wie $[C_5H_3(CHMe_2)CMe_3]Co(PMe_3)_2$ (**19**), d. h. daß die Behinderung der Ringrotation durch eine Trimethylsilylgruppe etwa ebenso groß wie die durch eine *tert*-Butylgruppe ist.

6. Synthese und Eigenschaften von $C_5H_5Co(PEt_3)_2$ (**10**)

Den Bis(triethylphosphan)-Komplex **10** haben wir dargestellt, um den Einfluß sterischer Faktoren auf die Reaktionen der Halbsandwichverbindungen des Typs $C_5H_5Co(PR_3)_2$ noch einmal zu beleuchten. Auf eine solche Beeinflussung hatten wir oben das unterschiedliche Verhalten von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) gegenüber MeI und EtI einerseits und gegenüber $i-PrBr$ und $t-BuBr$ andererseits zurückgeführt.

zurück. Da auch die monosubstituierten Verbindungen $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ (5–7) starke Lewis-Basen sind, läßt sich auf analoge Weise die Synthese der Komplexe $[(C_5H_3RR')CoH(PMe_3)_2]PF_6$ und $(C_5H_3RR')Co(PMe_3)_2$ realisieren.

Die vorliegenden Ergebnisse beweisen ebenfalls, wie groß der Einfluß sterischer Faktoren auf Umsetzungen von Halbsandwichverbindungen des Typs $(Ring)ML_2$ ist. Neben den Unterschieden in der Geschwindigkeit der Reaktionen von $(C_5H_4R)Co(PMe_3)_2$ mit $R'X$ zeigt dies vor allem der Vergleich der Reaktivität der Komplexe $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Co(PEt_3)_2$. Die hierbei hervortretende große Diskrepanz ist eine gute Bestätigung unserer Vorstellungen über den Mechanismus der Ringsubstitution.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange und Herrn Dr. N. Pelz danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner für zahlreiche wertvolle Diskussionen und für die Aufnahme der ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie Frau E. Ullrich und Fräulein R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (1) wurde nach Literaturangabe dargestellt²⁾. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

Darstellung der Hexafluorophosphate der (Alkylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-Kationen: 1.38 g (5.0 mmol) 1 werden bei $-78^\circ C$ mit ca. 15 mmol des Alkylbromids RBr (R = $CHMe_2$, CMe_3 , CMe_2Et) in 10 ml Ether versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von Braun nach Rot, und es fällt langsam ein gelber Niederschlag aus. Nach Entfernen des Kühlbades erfolgt innerhalb weniger min vollständige Abscheidung eines Feststoffes. Dieser wird abfiltriert, i. Hochvak. getrocknet, mit ca. 10 mmol NH_4PF_6 versetzt und das Gemisch der beiden Feststoffe in 5 ml Methanol 15 min gerührt. Die Zugabe von einigen ml Wasser vervollständigt die Ausfällung eines gelben Salzes, das nach Filtrieren und Trocknen aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 80–95%.

a) *Hyrido(isopropylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat* (2): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 87.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C_{14}H_{30}CoF_6P_3$ (463.9) Ber. C 36.30 H 6.51 Co 12.59 Gef. C 36.11 H 6.53 Co 12.59

b) *(tert-Butylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat* (3): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 83.7 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C_{15}H_{32}CoF_6P_3$ (477.9) Ber. C 37.67 H 6.74 Co 12.32 Gef. C 37.16 H 6.57 Co 12.71

c) *[(1,1-Dimethylpropyl)cyclopentadienyl]hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat* (4): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 89.1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C_{16}H_{34}CoF_6P_3$ (491.9) Ber. C 39.04 H 6.96 Co 11.97 Gef. C 38.78 H 6.77 Co 11.62

Darstellung der (Alkylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I)-Komplexe: Eine Lösung von 1.0 mmol 2–4 in 2–3 ml THF wird bei Raumtemp. mit einem ca. 5-fachen Überschuß NaH versetzt und gerührt. Unter Gasentwicklung tritt Braunfärbung der Reaktionsmischung ein. Nach 30 min bildet sich eine fast klare Lösung, die mit 20 ml Hexan versetzt und i. Vak. eingeeengt wird. Noch dreimal wird Hexan zugegeben und jedesmal eingeeengt. Die verblei-

bende Hexanlösung wird über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Solvens i. Hochvak. erhält man braune, sehr luftempfindliche Öle. Ausb. 94–97%.

a) (*Isopropylcyclopentadienyl*)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**5**): MS: $m/e = 318$ (57%; M^+), 273 (100; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2)_2^+$), 242 (94; $M^+ - \text{PMe}_3$), 211 (10; $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CoP}_2$ (317.9) Ber. C 52.83 H 9.18 Co 18.52 Gef. C 52.79 H 9.07 Co 18.43

b) (*tert-Butylcyclopentadienyl*)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**6**): MS: $m/e = 332$ (30%; M^+), 301 (100; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2^+$), 256 (12; $M^+ - \text{PMe}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CoP}_2$ (331.9) Ber. C 54.22 H 9.40 Gef. C 53.64 H 8.69

c) [(1,1-Dimethylpropyl)cyclopentadienyl]bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**7**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CoP}_2$ (345.9) Ber. C 55.49 H 9.60 Co 17.02 Gef. C 54.87 H 9.45 Co 16.87

(*Isopropylcyclopentadienyl*)methylbis(trimethylphosphan)cobalt(III)-iodid (**8**): 318 mg **5** (1.0 mmol) werden in 5 ml Ether gelöst und mit einer äquimolaren Menge Methyljodid versetzt. Der sofort aus der braunen Lösung ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus Methanol bei -78°C umkristallisiert. Man erhält gelbe, ziemlich luftbeständige Kristalle. Ausb. 432 mg (94%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 88.1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{CoIP}_2$ (459.8) Ber. C 37.67 H 6.74 Co 12.32 Gef. C 37.60 H 6.72 Co 12.14

(*tert-Butylcyclopentadienyl*)methylbis(trimethylphosphan)cobalt(III)-iodid (**9**): Die Darstellung erfolgt wie für **8** beschrieben. Ausb. 87%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 89.3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{CoIP}_2$ (473.8) Ber. C 39.04 H 6.96 Co 11.97 Gef. C 38.40 H 6.64 Co 11.85

(*Pentadeuteriocyclopentadienyl*)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**11**): Die Darstellung erfolgt wie für **1** beschrieben²⁾, ausgehend von äquimolaren Mengen $\text{ClCo}(\text{PMe}_3)_3$ und $\text{TlC}_5\text{D}_5^{23}$). Ausb. 90%. – MS: $m/e = 281$ (100%; M^+), weitere Fragmentierung wie für **1**²⁾.

(*tert-Butyltetrauteriocyclopentadienyl*)deuteriobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-bromid (**12**): Eine Lösung von 280 mg **11** (1.0 mmol) in 5 ml Ether wird bei -78°C mit einem Überschuss (ca. 3 mmol) *tert*-Butylbromid versetzt. Nach Entfernen des Kältebades fällt innerhalb von 5 min ein gelber Feststoff aus, der mehrmals mit Ether/Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 400 mg (96%). – $^1\text{H-NMR}$: Wie bei **3**, jedoch fehlen die Signale von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ und CoH . – IR (Nujol): ν_{CoD} 1340 cm^{-1} .

(*tert-Butyltetrauteriocyclopentadienyl*)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**14**): Die Darstellung erfolgt wie für **6** beschrieben, ausgehend von äquimolaren Mengen **12** und NaH. Ausb. 90% Öl. – $^1\text{H-NMR}$: Wie bei **6**, nur die Signale der $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Protonen fehlen.

(*tert-Butyltetrauteriocyclopentadienyl*)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-bromid (**13**): Eine Lösung von 337 mg **14** (1.0 mmol) in 3 ml Ether wird unter Rühren mit 2 Tropfen einer wäßrigen 68proz. HBr-Lösung versetzt. Innerhalb weniger Sekunden scheidet sich ein braunes Öl ab, das nach Dekantieren der überstehenden Lösung mit Ether gewaschen, getrocknet und durch Lösen in Methanol und Fällen mit Ether gereinigt wird. – $^1\text{H-NMR}$: Wie bei **12**, jedoch zusätzlich CoH bei $\delta = -15.54$ (t) ($J_{\text{PH}} = 80 \text{ Hz}$). – IR (Nujol): ν_{CoH} 1930 cm^{-1} .

Darstellung der Hexafluorophosphate der (Dialkylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-Kationen: Eine Lösung von 2.0 mmol **5** bzw. **6** in 10 ml Ether wird bei -78°C mit einem etwa 3-fachen Überschuss des Alkylbromids versetzt. Nach Entfernen des Kältebades fällt langsam (innerhalb von ca. 15 min) ein gelbgrüner Feststoff aus. Dieser wird im Hochvak. getrocknet und mit 5.0 mmol NH_4PF_6 versetzt. Das Gemisch wird in 5 ml Methanol etwa 15 min gerührt und danach durch Zugabe von Wasser die Bildung eines gelben Salzes vervollständigt.

Nach Umkristallisieren aus Nitromethan/Ether erhält man gelbe, ziemlich luftstabile Kristalle. Im Fall der Reaktion von **6** mit CMe_3Br bestehen diese zu etwa 90% aus **17** und zu etwa 10% aus **3**. Nach dreimaligem Umfällen aus Nitromethan/Ether sind in dem Feststoff immer noch geringe Mengen an **3** nachweisbar. Ausb. 55 – 65%.

a) (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**15**): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 86.0 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{CoF}_6\text{P}_3$ (505.9) Ber. C 40.33 H 7.17 Co 11.64 Gef. C 39.86 H 7.05 Co 11.21

b) (1-tert-Butyl-3-isopropylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**16**): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 83.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{CoF}_6\text{P}_3$ (520.0) Ber. C 41.55 H 7.36 Co 11.33 Gef. C 40.64 H 7.04 Co 11.31

c) (1,3-Di-tert-butylcyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (**17**): Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 90.0 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{CoF}_6\text{P}_3$ (534.0) Ber. C 42.71 H 7.54 Co 11.03 Gef. C 41.98 H 6.96 Co 11.18

Darstellung der (Dialkylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I)-Komplexe: Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **15** – **17**, wie für **5** – **7** beschrieben. Die Verbindungen sind braune, luftempfindliche Öle. Ausb. 90 – 95%.

a) (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**18**): MS: $m/e = 360$ (50%; M^+), 357 (16; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2)^+$), 284 (100; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$), 211 (11; $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CoP}_2$ (359.9) Ber. C 56.67 H 9.79 Co 16.35 Gef. C 56.50 H 9.96 Co 16.13

b) (1-tert-Butyl-3-isopropylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**19**): MS: $m/e = 385$ (15%; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)\text{CMe}_3)^+$), 374 (74; M^+), 298 (100; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$), 211 (20; $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CoP}_2$ (373.9) Ber. C 57.75 H 9.96 Co 15.74 Gef. C 57.40 H 10.12 Co 15.37

c) (1,3-Di-tert-butylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (**20**): MS: $m/e = 413$ (7%; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2)^+$), 388 (33; M^+), 312 (100; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$), 211 (13; $\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$). (Das Massenspektrum enthält außerdem noch in geringer Intensität den Molekülpeak von **6** bei $m/e = 332$ und die daraus resultierenden Bruchstücke.)

(1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphan)cobalt(III)-iodid (**21**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **18**, wie für **8** beschrieben. Ausb. 88%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 86.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – MS: $m/e = 426$ (13%; $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 411 (100; $426 - \text{CH}_3$), 350 (12; $426 - \text{PMe}_3$), 335 (48; $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{CoI}^+$), 281 (69; $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$), 207 (64; $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CHMe}_2)_2\text{Co}^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{CoIP}_2$ (501.8) Ber. C 43.04 H 7.63 Co 11.73 Gef. C 42.97 H 7.61 Co 11.68

(1-tert-Butyl-3-isopropylcyclopentadienyl)methylbis(trimethylphosphan)cobalt(III)-iodid (**22**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **19**, wie für **21** beschrieben. Ausb. 84%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 93.1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{CoIP}_2$ (515.8) Ber. C 42.71 H 7.35 Co 11.03 Gef. C 42.61 H 7.16 Co 10.85

*Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) mit Brombenzol:* Eine Lösung von 280 mg **1** (1.0 mmol) in 5 ml Ether wird mit einem Überschuß an Brombenzol (ca. 5 mmol) 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **2** – **4** beschrieben erhält man ein Gemisch von ca. 40% $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ und ca. 60% $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph})\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**24**), das sich auch nach dreimaligem Umkristallisieren aus Nitromethan/Ether in seiner Zusammensetzung praktisch nicht ändert. Die Reaktion des Gemisches mit NaH in THF ergibt ein öliges Gemisch von **1** und **25**.

Hydrido(phenylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (24): $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.47$ (m, C_6H_5), 5.48 (m, 2,5-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 5.27 (m, 3,4-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 1.53 (vt, $N = 10.4$ Hz, PMe_3), -16.03 (t, $J_{\text{PH}} = 83$ Hz, CoH).

(Phenylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (25): $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.20$ (m, C_6H_5), 4.79 (m, 2,5-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 4.42 (m, 3,4-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 0.97 (vt, $N = 8.0$ Hz, PMe_3). – MS: $m/e = 353$ (18%; M^+), 341 (100; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph})_2^+$), 277 (53; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$).

Hyridobis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]cobalt(III)-hexafluorophosphat (26): Eine Lösung von 275 mg **1** (1.0 mmol) in 10 ml Ether wird bei -78°C langsam mit einem etwa 3-fachen Überschuß an $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades fällt innerhalb einiger min ein gelber Feststoff aus, der wie für **2–4** beschrieben aufgearbeitet wird. Ausb. 90%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 86.3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 5.40$ (m, 2,5-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 4.72 (m, 3,4-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 1.51 (vt, $N = 10.4$ Hz, PMe_3), 0.17 (s, SiMe_3), -16.23 (t, $J_{\text{PH}} = 83$ Hz, CoH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{CoF}_6\text{P}_3\text{Si}$ (494.0) Ber. C 34.02 H 6.52 Co 11.92 Gef. C 33.74 H 6.34 Co 11.54

Hyrido(isopropyl)(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]bis(trimethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (28): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **5**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 82%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 84.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 5.38$ (m, 2-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 4.93 (m, 5-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 4.70 (m, 4-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 2.67 (sep, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (d, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, PMe_3), 1.62 (d, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, PMe_3), 1.21 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.30 (s, SiMe_3), -16.33 (t, $J_{\text{PH}} = 81$ Hz, CoH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{CoF}_6\text{P}_3\text{Si}$ (536.0) Ber. C 38.06 H 7.14 Co 10.99 Gef. C 37.33 H 6.98 Co 10.54

Bis(trimethylphosphan)[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]cobalt(I) (27): Eine Lösung von 250 mg **26** (0.50 mmol) in 2 ml THF wird mit einem etwa 5-fachen Überschuß NaH versetzt und gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **5–7** beschrieben. Braunes Öl. Ausb. 85%. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.88$ (m, 2,5-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 3.61 (m, 3,4-H von $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$), 0.99 (vt, $N = 8.0$ Hz, PMe_3), 0.30 (s, SiMe_3). – MS: $m/e = 348$ (9%; M^+), 333 (100; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2^+$), 272 (17; $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{CoP}_2\text{Si}$ (348.0) Ber. C 48.27 H 8.97 Co 16.02 Gef. C 47.88 H 8.83 Co 15.93

[Isopropyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]bis(trimethylphosphan)cobalt(I) (29): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **28**, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 74%. – $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 4.60$ (m, 2-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 3.76 (m, 5-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 3.56 (m, 4-H von $\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}'$), 2.68 (sep, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (vt, $N = 7.6$ Hz, PMe_3), 1.31 (d), 1.23 (d) ($J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, SiMe_3).

Chlorotris(triethylphosphan)cobalt(I) (30): 462 mg Na (20 mmol) werden in 50 g Hg gelöst und mit 50 ml THF überschichtet. Nach Zugabe von 10 ml PEt_3 (63.6 mmol) und 2.57 g CoCl_2 (19.8 mmol) nimmt die Lösung eine dunkelblaue Farbe an. Sie wird nach 20 min dekantiert und über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Solvens erhält man einen dunkelblauen Feststoff, der aus THF/Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 7.6 g (86%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{ClCoP}_3$ (448.9) Ber. C 48.17 H 10.11 Co 13.13 Gef. C 47.83 H 10.04 Co 12.89

(Cyclopentadienyl)bis(triethylphosphan)cobalt(I) (10): 4.5 g **30** (10 mmol) und 2.7 g TiCl_3H_5 (10 mmol) werden in 50 ml THF 4 h gerührt. Die rotbraune Reaktionslösung wird vom ausgefallenen TiCl_3 abfiltriert und im Hochvak. eingengt. Der ölige Rückstand wird in 10 ml Pentan gelöst, die Lösung filtriert und auf -78°C gekühlt. Die gebildeten rotbraunen Kristalle werden noch einmal aus Pentan umkristallisiert. Schmp. $60–62^\circ\text{C}$, Ausb. 3.25 g (90%). – MS: $m/e = 360$

(24%; M^+), 295 (6; $M^+ - C_5H_5$), 242 (52; $M^+ - PEt_3$), 189 (99; $Co(C_5H_5)_2^+$), 124 (100; $CoC_5H_5^+$).

$C_{17}H_{35}CoP_2$ (360.4) Ber. C 56.66 H 9.79 Co 16.35 P 17.19
Gef. C 56.31 H 9.61 Co 16.12 P 16.85

(Cyclopentadienyl)hydridobis(triethylphosphan)cobalt(III)-hexafluorophosphat (31): Eine Lösung von 360 mg **10** (1.0 mmol) in 3 ml Aceton wird mit 2 ml einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 versetzt. Die schon nach wenigen Sekunden einsetzende Bildung eines gelben Feststoffes wird durch längeres Stehenlassen bei $-30^\circ C$ vervollständigt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 470 mg (93%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 81.0 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C_{17}H_{36}CoF_6P_3$ (506.3) Ber. C 40.29 H 7.17 Co 11.64 Gef. C 40.32 H 6.76 Co 11.25

(Cyclopentadienyl)methylbis(triethylphosphan)cobalt(III)-iodid (32): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von **10**, wie für die Komplexe **8** und **9** beschrieben. Ausb. 88%. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 84.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – MS: $m/e = 384$ (11%; $C_5H_5CoCH_3(PEt_3)I^+$), 369 (61; $384 - CH_3$) 266 (10; $384 - PEt_3$), 257 (29; $384 - I$), 251 (100; $C_5H_5CoI^+$), 242 (95; $C_5H_5CoPEt_3^+$), 186 (73; CoI^+), 124 (33; $CoC_5H_5^+$).

$C_{18}H_{38}CoIP_2$ (502.3) Ber. C 43.04 H 7.63 Co 11.73 Gef. C 42.97 H 7.54 Co 11.89

- 1) XXIX. Mitteil.: H. Werner und B. Juthani, J. Organomet. Chem. **209**, 211 (1981).
- 2) H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- 3) H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, Helv. Chim. Acta **60**, 326 (1977).
- 4) W. Hofmann, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1976.
- 5) H. Werner und B. Juthani, J. Organomet. Chem. **129**, C39 (1977).
- 6) H. Werner und W. Hofmann, Angew. Chem. **89**, 835 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 794 (1977).
- 7) E. L. Muetterties und P. L. Watson, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4665 (1976).
- 8) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, 3. Aufl. Vol. II, Kap. 4, Methuen u. Co. Ltd., London 1968.
- 9) H. Brunner und M. Langer, J. Organomet. Chem. **54**, 221 (1973); H. Müller und G. E. Herberich, Chem. Ber. **104**, 2772 (1971).
- 10) W. Hofmann, Dissertation, Univ. Würzburg 1980, Kap. 2.4.3.
- 11) C. A. Tolman, Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
- 12) D. L. Morse und M. S. Wrighton, J. Organomet. Chem. **125**, 71 (1977).
- 13) R. J. McKinney, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 603.
- 14) R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 15) T. A. Albright und R. Hoffmann, Chem. Ber. **111**, 1578 (1978).
- 16) W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, Angew. Chem. **89**, 836 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 795 (1977).
- 17) R. K. Pomeroy und D. J. Harrison, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 661.
- 18) R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- 19) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- 20) M. Arthurs, S. M. Nelson und M. G. B. Drew, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 779; R. B. Materikova et al., J. Organomet. Chem. **142**, 81 (1977); F. H. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1151 (1976); F. H. Köhler und G. Matsubayashi, J. Organomet. Chem. **96**, 391 (1975); A. A. Koridze, P. V. Petrowskii, A. I. Mokhov und A. I. Lutsenko, ebenda **136**, 57 (1977); B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974).
- 21) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970).
- 22) K. Dey und H. Werner, J. Organomet. Chem. **137**, C28 (1977); Chem. Ber. **112**, 823 (1979).
- 23) G. K. Anderson, R. J. Gross und I. G. Phillips, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 709.

[412/80]