

Basische Metalle, XXXI¹⁾**Synthese stabiler Diorganyl-, Organyl(trifluoracetato)- und Bis(trifluoracetato)cobalt(III)-Verbindungen**

Werner Hofmann und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 13. April 1981

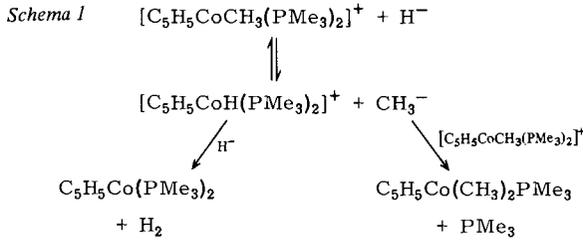
Die Dimethylcobalt(III)-Verbindungen $(C_5H_3RR')Co(CH_3)_2PR'_3$ ($R = H, CHMe_2$; $R' = H, CHMe_2, CMe_3$; $R'' = Me, Et$) (1–6) werden aus $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PR'_3)_2]I$ und $LiCH_3$ synthetisiert. Sie reagieren mit CF_3CO_2H unter Abspaltung von CH_4 zu $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PR'_3$ (7, 8) und $(C_5H_3RR')Co(OCOCF_3)_2PR'_3$ (9–13). Der Komplex $C_5H_5CoCH_3(C_6H_5)PMe_3$ (16) entsteht aus $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PMe_3$ (7) und LiC_6H_5 , während aus $C_5H_5Co(OCOCF_3)_2PMe_3$ (9) und LiC_6H_5 die sehr labile Verbindung $C_5H_5Co(C_6H_5)_2PMe_3$ (15) gebildet wird. 16 reagiert mit einer äquimolaren Menge CF_3CO_2H unter Spaltung der $Co-C_6H_5$ - und nicht der $Co-CH_3$ -Bindung.

Basic Metals, XXXI¹⁾**Preparation of Stable Diorganyl-, Organyl(trifluoroacetato)-, and Bis(trifluoroacetato)cobalt(III) Compounds**

The dimethylcobalt(III) compounds $(C_5H_3RR')Co(CH_3)_2PR'_3$ ($R = H, CHMe_2$; $R' = H, CHMe_2, CMe_3$; $R'' = Me, Et$) (1–6) have been prepared from $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PR'_3)_2]I$ and $LiCH_3$. They react with CF_3CO_2H under elimination of CH_4 to give $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PR'_3$ (7, 8) and $(C_5H_3RR')Co(OCOCF_3)_2PR'_3$ (9–13). Complex $C_5H_5CoCH_3(C_6H_5)PMe_3$ (16) is formed from $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PMe_3$ (7) and LiC_6H_5 , whereas from $C_5H_5Co(OCOCF_3)_2PMe_3$ (9) and LiC_6H_5 the very labile compound $C_5H_5Co(C_6H_5)_2PMe_3$ (15) is obtained. 16 reacts with an equimolar amount of CF_3CO_2H by cleavage of the $Co-C_6H_5$ and not of the $Co-CH_3$ bond.

Bei Untersuchungen zur basenkatalysierten Insertion von CO in die Cobalt-Methyl-Bindung des Kations $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)_2]^+$ beobachteten wir, daß der Komplex $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)_2]I$ ²⁾ mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) sehr langsam zu $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Co(CH_3)_2PMe_3$ etwa im Verhältnis 1:1 reagiert³⁾. In Anbetracht der Reaktionsbedingungen lag die Vermutung nahe, daß die Übertragung der Methylgruppe von einem Cobaltatom auf ein zweites über ein intermediär gebildetes Methyl-Anion erfolgt und damit ein Reaktionsverlauf gemäß Schema 1 zu vermuten ist.

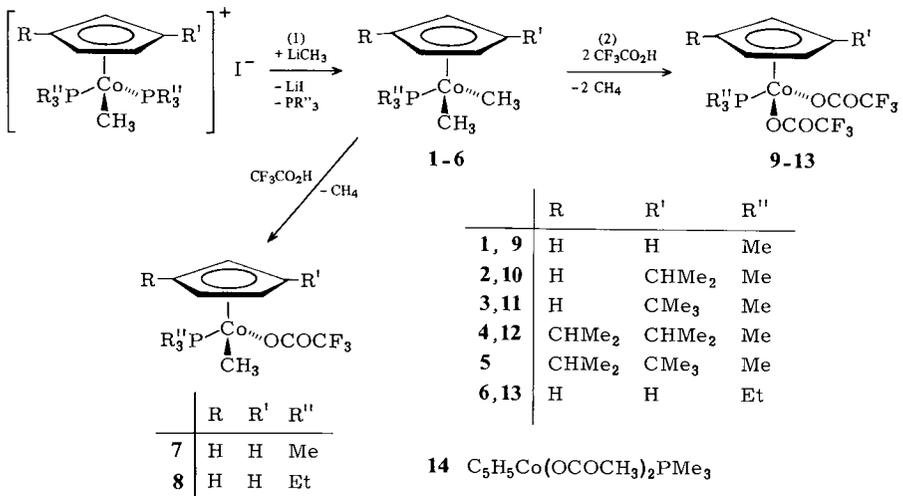
Chem. Ber. 115 (1982)



Um diesen Vorschlag zu überprüfen, setzten wir $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ und die Iodide analoger Kationen $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{CoCH}_3(\text{PR}'_3)_2]^+$ mit LiCH_3 um und fanden damit einen einfachen Zugang zu den entsprechenden Dimethylcobalt-Verbindungen. Wir berichten hier über ihre Darstellung und Charakterisierung sowie über ihre Reaktionen mit Brönsted-Säuren, insbesondere Trifluoressigsäure, die zu stabilen Mono- und Bis(trifluoracetato)cobalt(III)-Komplexen führen.

1. Synthese und Eigenschaften von $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PR}'_3$ (1–6)

Die Synthese der Dimethylcobalt-Verbindungen 1–6 gelingt mit einer Ausbeute von 85–90% gemäß Gl. (1). Die Substituenten R und R' am Fünfring beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig. Von den eingesetzten Iodiden reagiert nur dasjenige mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CMe}_3$ mit Methyllithium nicht zu der entsprechenden Dimethylverbindung $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2]\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$. Hierfür dürften sterische Einflüsse maßgebend sein. Wir haben schon früher nachgewiesen, daß sich die Liganden in dem Kation $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]^+$ stark behindern und der Ring nicht um die Metall-Ring-Bindung frei drehbar ist^{1,4}.



Die Verbindungen **1**–**6** sind wenig luftempfindlich und in Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die Darstellung von **1** haben unabhängig von uns in jüngster Zeit noch zwei andere Arbeitsgruppen beschrieben. Nach Untersuchungen von *Evitt* und *Bergman*⁵⁾ läßt sich der Triphenylphosphan-Ligand in dem Komplex $C_5H_5Co(CH_3)_2PPh_3$ ⁶⁾ glatt durch PMe_3 verdrängen, wobei im Primärschritt eine Dissoziation der $Co-PPh_3$ -Bindung erfolgt. *Aviles* und *Green*⁷⁾ verwendeten für die Synthese von **1** das PF_6^- -Salz des von uns²⁾ beschriebenen Komplexes $[C_5H_5Co(PMe_3)_3]^{2+}$, das unter ähnlichen Bedingungen wie $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)_2]I$ mit $LiCH_3$ reagiert.

Die 1H -NMR-Daten von **1**–**6** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Das Spektrum von **5** zeigt zwei Dubletts für die diastereotopen $CoCH_3$ -Liganden und belegt damit die Chiralität des Moleküls.

Tab. 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe $(C_5H_3RR')Co(CH_3)_2PR'_3$ (**1**–**6**) in Benzol (60 MHz; δ -Werte, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; J in Hz)

| Komplex | Ringprotonen | PCH_3 δ | J_{PH} | $CoCH_3$ δ | J_{PH} | $R'(R)$ δ |
|----------|--|---------------------|----------|----------------------|------------|---|
| 1 | 4.50 (s) | 0.90 (d) | 9.8 | 0.21 (d) | 6.4 | |
| 2 | 4.33 (s) | 0.93 (d) | 9.8 | 0.14 (d) | 6.4 | CH: 2.60 (sept) CH ₃ : 1.23 (d) $J_{HH} = 7.2$ |
| 3 | 4.49 (m) ^{a)} 4.26 (m) ^{b)} | 0.96 (d) | 9.8 | 0.15 (d) | 6.2 | 1.37 (s) |
| 4 | 4.10 (s) | 0.94 (d) | 9.6 | 0.07 (d) | 6.2 | CH: 2.53 (sept) CH ₃ : 1.17 (d), 1.08 (d) $J_{HH} = 7.0$ |
| 5 | 4.38 (m) 4.22 (m) 3.96 (m) | 0.93 (d) | 9.2 | 0.24 (d) 0.13 (d) | 6.0 6.0 | CH: 2.48 (sept) ^{d)} CH ₃ : 1.24 (d) $J_{HH} = 6.8$ |
| 6 | 4.59 (s) | c) | | 0.33 (d) | 6.0 | |

a) Protonen 2- und 5-H. – b) Protonen 3- und 4-H. – c) Signale der CH_2 - und CH_3 -Protonen des PEt_3 -Liganden überlappen zu einem Multiplett bei $\delta = 0.61$ – 1.46 . – d) R: 1.33 (s).

2. Reaktionen von **1**–**6** mit Brönsted-Säuren

Um zu prüfen, wie leicht die Methylgruppen in den Dimethylcobalt-Verbindungen durch anionische Nucleophile zu substituieren sind, wurden die Komplexe **1**–**6** mit Brönsted-Säuren umgesetzt. Mit CF_3SO_3H tritt in Aceton bereits bei $-78^\circ C$ eine sehr rasche Reaktion unter Gasentwicklung (CH_4) ein, doch in der Lösung läßt sich nach langsamem Erwärmen das erwartete Kation $[C_5H_5Co(PMe_3)(Me_2CO)_2]^{2+}$ nicht nachweisen. Wir hatten in vorangehenden Arbeiten gezeigt, daß Solvat-Komplexe des Typs $[C_5H_5M(PMe_3)_2S]^{2+}$ ($M = Co$; $S =$ Propionsäureanhydrid²⁾; $M = Rh$, $S = MeCN$, Me_2CO ⁸⁾) problemlos erhältlich sind und mit besser koordinierenden Liganden L rasch zu $[C_5H_5M(PMe_3)_2L]^{2+}$ reagieren.

Mit einer äquimolaren Menge Trifluoressigsäure bilden sich aus **1** und **6** bei $-78^\circ C$ in Pentan die chiralen Komplexe $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PR'_3$ (**7**, **8**). Da sie in Pentan schwer löslich sind, fallen sie bei der Darstellung aus und werden so einer Weiterreak-

tion mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ entzogen. Man erhält **7** und **8** in Form dunkelbrauner, luftstabiler Kristalle, die in polaren aprotischen Solventien gut löslich sind, sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen jedoch zersetzen.

Die Substitution *beider* Methylgruppen in den Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PR}'_3$ durch Trifluoracetat gelingt mit überschüssiger Trifluoressigsäure in Toluol. Die Komplexe **9**–**13** bilden dunkelviolette (d. h. KMnO_4 -ähnliche) glänzende Kristalle, die völlig luftstabil sind und in Nitromethan als Nichtelektrolyte vorliegen. Bemerkenswert ist, daß sie auch in Lösung gegenüber $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ inert sind und nicht unter Spaltung der Cyclopentadienyl-Metall-Bindung reagieren.

Die Reaktion von **1** mit Essigsäure führt sehr wahrscheinlich zu der Diacetat-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2\text{PMe}_3$ (**14**), die allerdings wesentlich labiler als der entsprechende Bis(trifluoracetato)-Komplex **9** ist und nicht analysenrein isoliert werden konnte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind mit denen von **7**–**13** in Tab. 2 angeführt. Die Tatsache, daß die Signale der Ringprotonen der Bis(trifluoracetate) gegenüber denen der Dimethyl-Verbindungen **1**–**6** nach tieferem Feld verschoben sind, weist auf die erwartungsgemäß geringere Ladungsdichte am Metall in den Komplexen **9**–**13** hin.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{OCOCF}_3)\text{PR}'_3$ (**7**, **8**), $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PR}'_3$ (**9**–**13**) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2\text{PMe}_3$ (**14**) (100 MHz; δ -Werte, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; J in Hz)

| Komplex | Solvens | Ringprotonen | | PCH ₃ | | CoCH ₃ | | R'(R) | |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------|------------------|----------|-------------------|----------|-----------------|---|
| | | δ | J_{PH} | J_{HH} | δ | J_{PH} | δ | J_{PH} | δ |
| 7 | C_6H_6 | 4.76 (s) | | | 1.18 (d) | 11.0 | 1.66 (d) | 7.6 | |
| 8 | C_6H_6 | 4.77 (s) | | | a) | | 1.83 (d) | 7.0 | |
| 9 | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 5.81 (d) | 0.7 | | 1.68 (d) | 13.6 | | | |
| 10 | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 5.89 (dt) ^{b)} | 0.4 | 2.1 | 1.68 (d) | 13.6 | | | CH: 2.34 (m) |
| | | 5.35 (dt) ^{c)} | 3.2 | 2.1 | | | | | CH ₃ : 1.29 (d) |
| | | | | | | | | | $J_{\text{HH}} = 6.8$ |
| 11 | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 6.06 (dt) ^{b)} | 0.5 | 2.2 | 1.71 (d) | 13.6 | | | 1.48 (s) |
| | | 5.11 (dt) ^{c)} | 3.6 | 2.2 | | | | | |
| 12 | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 6.89 (dt) ^{b)} | 3.8 | 1.8 | 1.67 (d) | 13.6 | | | CH: 2.14 (m) |
| | | 4.90 (dd) ^{c)} | 4.4 | 1.8 | | | | | CH ₃ : 1.35 (d), 1.08 (d) |
| | | | | | | | | | $J_{\text{HH}} = 6.8$ |
| 13 | C_6H_6 | 5.40 (s) | | | d) | | | | |
| 14 ^{e)} | C_6H_6 | 5.46 (s) | | | 1.43 (d) | 13.4 | | | |

a) Signale der CH_2 - und CH_3 -Protonen des PEt_3 -Liganden überlappen zu einem Multipllett bei $\delta = 0.57$ bis 1.70 . – b) Protonen 2- und 5-H. – c) Protonen 3- und 4-H. – d) Vgl. Fußnote a), Multipllett bei $\delta = 0.67$ bis 2.0 . – e) Signal der Acetatprotonen bei $\delta = 1.72$ (s).

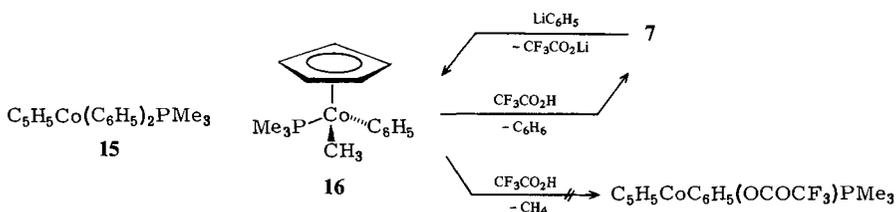
3. Reaktionen der (Cyclopentadienyl)(trifluoracetato)cobalt-Komplexe mit anionischen Nucleophilen

Die erstaunliche Stabilität der Dimethylcobalt-Verbindungen **1**–**6** veranlaßte uns, ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{OCOCF}_3)\text{PMe}_3$ (**7**) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMe}_3$ (**9**) auch die Synthese anderer Diorganyl-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoRR}'(\text{PMe}_3)$, vor allem mit $\text{R}' =$

C_6H_5 , zu versuchen. *Yamazaki* und *Hagihara*^{6b)} hatten als einzigen bisher bekannten Vertreter mit $R = CH_3$ und $R' \neq CH_3$ die Verbindung $C_5H_5CoCH_3(CH_2Ph)PPh_3$ beschrieben, doch war die Darstellung eines entsprechenden Alkyl-aryl-Derivates nicht gelungen.

Um die prinzipielle Möglichkeit eines Austausches von Trifluoracetat gegen Organyl zu prüfen, setzten wir zunächst **9** mit $LiCH_3$ in Ether um. Dabei entstand rasch und quantitativ der Dimethyl-Komplex **1**. Phenyllithium reagiert wesentlich langsamer mit **9**, doch bildet sich auch dabei die entsprechende Diorganyl-Verbindung $C_5H_5Co(C_6H_5)_2PMe_3$ (**15**). Aufgrund ihrer großen thermischen Labilität konnte sie nicht elementaranalytisch, sondern nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Stabiler als **15** ist der Methyl-phenyl-Komplex $C_5H_5CoCH_3(C_6H_5)PMe_3$ (**16**), der aus **7** entsteht. Er kann in fester Form unter Argon über Wochen gelagert werden, während er sich in Lösung (selbst in Pentan) langsam zersetzt.



Die abnehmende Stabilität in der Reihe $1 > 16 > 15$ widerspricht der gängigen Erfahrung mit anderen Übergangsmetallorganylen⁹⁾ und könnte auf sterische Ursachen (d. h. auf die größere Raumbeanspruchung von C_6H_5 im Vergleich mit CH_3 am Cobalt(III)) zurückzuführen sein. Gegenüber CO (1 bar) ist **16** ebenso wie **1** inert; auch nach längerem Rühren kann keine Insertion und nachfolgende Bildung von Acetophenon nachgewiesen werden¹⁰⁾.

Mit überschüssiger Trifluoressigsäure reagiert **16** zu **9**. Setzt man mit einer äquimolaren Säuremenge bei $-20^\circ C$ um, so entsteht quantitativ **7** und Benzol. Offensichtlich findet also die Protonierung der $Co-C_6H_5$ -Bindung rascher als die der $Co-CH_3$ -Bindung statt. Dieses Ergebnis steht mit Beobachtungen von *Jawad* und *Puddephatt*¹¹⁾ in Einklang. Diese Autoren nehmen aufgrund ihrer Untersuchungen über die Spaltung von Platin(II)- und Gold(III)-Alkyl- und -Aryl-Bindungen durch Elektrophile an, daß die Abspaltung eines Alkylrestes dann bevorzugt erfolgt, wenn der betreffende Komplex leicht oxidative Additions- und reduktive Eliminierungsreaktionen eingeht, und die Abspaltung eines Arylrestes dann eintritt, wenn dies nicht der Fall ist. Folgt man dieser Argumentation, so entspricht das Verhalten von **16** gegenüber CF_3CO_2H der Erwartung, da Cobalt(III)-Komplexe wie $C_5H_5CoRR'(PR'_2)$ einer oxidativen Addition (z. B. von Methylodid) nicht zugänglich sind. Der Angriff der Trifluoressigsäure dürfte im vorliegenden Fall am metallgebundenen C-Atom des Phenylrings erfolgen und die Substitution damit im Sinne einer S_E2 -Reaktion zu interpretieren sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. *G. Lange* sind wir für die Massenspektren, Frau *E. Ullrich* und Fräulein *R. Schedl* für die Elementaranalysen und schließlich der *BASF AG*, Ludwigshafen, für zahlreiche Chemikalienspenden zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff oder unter Argon durchgeführt. Die Salze $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PR'_3)_2]I$ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt^{1,2)}. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – IR: Perkin Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Darstellung der Dimethylcobalt-Verbindungen $(C_5H_3RR')Co(CH_3)_2PR'_3$ (1–6): Eine Lösung von 5.0 mmol $[(C_5H_3RR')CoCH_3(PR'_3)_2]I$ in 20 ml Ether wird mit einer Lösung von 7.0 mmol $LiCH_3$ in Ether versetzt. Nach 3–4 h Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Zerstörung von überschüssigem $LiCH_3$ mit ca. 15 ml Wasser (anfangs tropfenweise) versetzt. Die Etherphase wird abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Nach Einengen der Extrakte und Abkühlen auf $-78^\circ C$ erhält man für **1** und **6** orangefarbene Kristalle, während **2–5** als Öle anfallen. Ausb. 85–90%. Analytische Daten: Tab. 3. – Massenspektroskopische Daten: Tab. 4.

$C_5H_5Co(CH_3)_2(PMe_3)$ (**1**) kann auch aus $C_5H_5Co(OCOCF_3)_2PMe_3$ (**9**) dargestellt werden. Dazu setzt man 426 mg **9** (1.0 mmol) in 5 ml Ether mit einer Lösung von 2.2 mmol CH_3Li in Ether um. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **15** beschrieben. Ausb. praktisch quantitativ.

Tab. 3. Analytische Daten der Verbindungen **1–6**

| | -cobalt(III) | Summenformel (Molmasse) | C | H | Co |
|----------|---|------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| 1 | (Cyclopentadienyl)dimethyl(trimethylphosphan)- | $C_{10}H_{20}CoP$ (230.2) | Ber. 52.20 Gef. 51.96 | 8.72 8.52 | 25.60 24.96 |
| 2 | (Isopropylcyclopentadienyl)dimethyl(trimethylphosphan)- | $C_{13}H_{26}CoP$ (272.3) | Ber. 57.35 Gef. 57.11 | 9.63 9.45 | 21.65 21.74 |
| 3 | (<i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)dimethyl(trimethylphosphan)- | $C_{14}H_{28}CoP$ (286.3) | Ber. 58.74 Gef. 59.16 | 9.86 9.88 | 20.59 20.30 |
| 4 | (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)dimethyl(trimethylphosphan)- | $C_{16}H_{32}CoP$ (314.3) | Ber. 61.14 Gef. 61.00 | 10.26 10.19 | 18.75 18.64 |
| 5 | (1- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropylcyclopentadienyl)dimethyl(trimethylphosphan)- | $C_{17}H_{34}CoP$ (328.4) | Ber. 62.18 Gef. 62.27 | 10.44 10.50 | 17.95 17.67 |
| 6 | (Cyclopentadienyl)dimethyl(triethylphosphan)- | $C_{13}H_{26}CoP$ (272.3) | Ber. 57.35 Gef. 57.52 | 9.63 9.77 | 21.65 21.05 |

Tab. 4. Massenspektroskopische Daten der Verbindungen **1–5** (m/e ; I_r)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M^+ | 230; 1 | 272; 1 | 286; 4 | | 328; 1 |
| $M^+ - 2 CH_3$ | 200; 100 | 242; 100 | 256; 100 | 284; 100 | 298; 100 |
| $(C_5H_3RR')Co^+$ | 124; 80 | 166; 19 | 180; 35 | 208; 35 | 222; 58 |
| $Co(PMe_3)^+$ | 135; 32 | 135; 48 | 135; 45 | 135; 43 | 135; 51 |
| $(C_5H_3RR')_2Co^+$ | | 273; 1 | 301; 12 | 357; 2 | 385; 2 |

Darstellung der Methyl(trifluoracetato)cobalt-Verbindungen $C_5H_5CoCH_3(OCOCF_3)PR'_3$ (7, 8): Eine Lösung von 2.0 mmol **1** bzw. **6** in 5 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ mit 2.0 mmol CF_3CO_2H versetzt. Die Farbe der zunächst orangefarbenen Lösung schlägt sofort nach Dunkelbraun um. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune Kristalle. Ausb. 50–60%. Analytische Daten: Tab. 5. – IR (Nujol): $\nu_{CO} = 1682\text{ cm}^{-1}$ (für **7** und **8**).

MS von **7**: $m/e = 328$ (1%; M^+), 313 (20; $M^+ - CH_3$), 248 (19; $CoOCOCF_3(PMe_3)^+$), 237 (17; $C_5H_5Co(OCOCF_3)^+$), 215 (43; $C_5H_5CoCH_3(PMe_3)^+$), 200 (84; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$), 124 (100; $C_5H_5Co^+$).

Tab. 5. Analytische Daten und Schmelzpunkte der Verbindungen **7–13**

| | -cobalt(III) | Schmp. (°C) | Summenformel (Molmasse) | C | H | Co |
|-----------|--|----------------|------------------------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| 7 | (Cyclopentadienyl)methyl-(trifluoracetato)(trimethylphosphan)- | 79–80 | $C_{11}H_{17}CoF_3O_2P$ (328.2) | Ber. 40.61 Gef. 40.52 | 5.22 5.15 | 17.96 18.12 |
| 8 | (Cyclopentadienyl)methyl-(trifluoracetato)(triethylphosphan)- | 63–64 | $C_{14}H_{23}CoF_3O_2P$ (370.2) | Ber. 45.42 Gef. 45.29 | 6.26 6.33 | 15.92 16.09 |
| 9 | (Cyclopentadienyl)bis(trifluoracetato)(trimethylphosphan)- | 110–112 | $C_{12}H_{14}CoF_6O_4P$ (426.1) | Ber. 33.61 Gef. 33.82 | 3.31 3.47 | 13.83 14.17 |
| 10 | (Isopropylcyclopentadienyl)-bis(trifluoracetato)(trimethylphosphan)- | 115–117 | $C_{15}H_{20}CoF_6O_4P$ (468.2) | Ber. 38.50 Gef. 38.07 | 4.31 4.33 | 12.59 12.33 |
| 11 | (<i>tert</i> -Butylcyclopentadienyl)-bis(trifluoracetato)(trimethylphosphan)- | 116–117 | $C_{16}H_{22}CoF_6O_4P$ (482.2) | Ber. 39.85 Gef. 39.73 | 4.60 4.55 | 12.22 12.01 |
| 12 | (1,3-Diisopropylcyclopentadienyl)bis(trifluoracetato)(trimethylphosphan)- | 117–119 | $C_{18}H_{26}CoF_6O_4P$ (510.3) | Ber. 42.37 Gef. 41.79 | 5.14 5.13 | 11.55 11.13 |
| 13 | (Cyclopentadienyl)bis(trifluoracetato)(triethylphosphan)- | 74–76 | $C_{15}H_{20}CoF_6O_4P$ (468.2) | Ber. 38.50 Gef. 37.85 | 4.31 4.48 | 12.59 11.78 |

*Darstellung der Bis(trifluoracetato)cobalt-Verbindungen $C_5H_5Co(OCOCF_3)_2PR_3''$ (**9–13**):* Eine Lösung von 2.0 mmol **1–4** bzw. **6** in 10 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ mit 8 mmol CF_3CO_2H versetzt. Unter anfangs heftiger, später nachlassender Gasentwicklung ändert sich die Farbe der Lösung von Orangerot nach Dunkelbraun und schließlich nach Violett. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält dunkelviolette glänzende Kristalle, Ausb. 70–80%. Analytische Daten und Schmelzpunkte: Tab. 5. – Massenspektroskopische Daten: Tab. 6. – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1680–1682\text{ cm}^{-1}$.

Tab. 6. Massenspektroskopische Daten der Verbindungen **9, 11–13** (m/e ; I_r)

| | 9 | 11 | 12 | 13 |
|--------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| M^+ | 426; 24 | 482; 1 | 510; 1 | |
| $M^+ - CF_3CO_2$ | 313; 100 | 369; 40 | 397; 28 | 355; 20 |
| $C_5H_3RR'Co(OCOCF_3)^+$ | 237; 24 | 293; 100 | 321; 53 | 237; 72 |
| $C_5H_3RR'Co(PR_3')^+$ | 200; 100 | 256; 16 | 284; 40 | |
| $Co(OCOCF_3)(PR_3')^+$ | 248; 65 | 248; 5 | 248; 5 | |
| $C_5H_3RR'Co^+$ | 124; 69 | 180; 21 | 208; 100 | 124; 86 |
| $(C_5H_3RR')_2Co^+$ | 189; 23 | 301; 22 | 357; 4 | 189; 100 |

Diacetato(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt(III) (**14**): Eine Lösung von 230 mg **1** (1.0 mmol) in 5 ml Toluol wird mit 10 mmol $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Gasentwicklung ändert sich die Farbe der Lösung von Orangerot nach Dunkelbraun und schließlich nach Violett. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein rotviolettes Öl, das auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF/Hexan nicht völlig analysenrein ist. Es wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 2). Ausb. ca. 55%.

(Cyclopentadienyl)diphenyl(trimethylphosphan)cobalt(III) (**15**): Eine Lösung von 426 mg **9** (1.0 mmol) in 5 ml Ether wird unter Rühren mit einer Lösung von 2.1 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in Ether versetzt. Nach 30 min werden zu der roten Lösung ca. 10 ml Wasser gegeben, die Etherphase wird abgetrennt und mehrmals mit Wasser (ca. 2 ml) gewaschen. Die Etherlösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bereits während des Umkristallisierens des Rückstandes aus THF/Hexan tritt teilweise Zersetzung ein. – $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 0.93$ (d, $J_{\text{PH}} = 10.4$, PMe_3); 4.73 (s, C_5H_5); 7.30 (m, C_6H_5), 7.70 (m, C_6H_5).

(Cyclopentadienyl)methylphenyl(trimethylphosphan)cobalt(III) (**16**): Eine Lösung von 328 mg **7** (1.0 mmol) in 5 ml Ether wird unter Rühren mit einer Lösung von 1.05 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in Ether versetzt. Nach 2 h Rühren engt man die rotbraune Lösung auf ca. 3 ml ein und chromatographiert über Kieselgel (Merck). Zum Eluieren wird zunächst Hexan und nach Trennung der Zonen Ether verwendet. Die erste rote Zone enthält das Produkt, das nach Abziehen des Lösungsmittels dreimal aus Pentan (-20°C) umkristallisiert wird. Man erhält rote Kristalle, die sich bereits bei Raumtemp. langsam zersetzen. Schmp. $82-83^\circ\text{C}$, Ausb. 130 mg (45%). – $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 0.19$ (d, $J_{\text{PH}} = 6.2$, CoCH_3); 0.95 (d, $J_{\text{PH}} = 10.0$, PMe_3); 4.66 (s, C_5H_5); 6.76 (m, C_6H_5), 7.33 (m, C_6H_5). – MS: $m/e = 292$ (6%; M^+), 276 (38; $\text{M}^+ - \text{CH}_4$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$), 124 (23; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{CoP}$ (292.2) Ber. C 61.65 H 7.59 Co 20.17 Gef. C 60.95 H 7.31 Co 19.89

Umsetzungen von 16 mit Trifluoressigsäure: Eine Lösung von 146 mg **16** (0.50 mmol) in 3 ml Toluol wird bei -20°C mit einer äquimolaren Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die weitere Aufarbeitung so vorgenommen, wie für **7** beschrieben. Ausb. 130 mg (79%) **7**.

Die Umsetzung von **16** mit überschüssiger $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ erfolgt wie oben für $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR})\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PR}'_3$ beschrieben. Nach der dort angegebenen Aufarbeitung erhält man den Komplex **9** in 80proz. Ausbeute.

¹⁾ XXX. Mitteil.: H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **114**, 2681 (1981).

²⁾ H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).

³⁾ W. Hofmann, Dissertation, Univ. Würzburg 1980.

⁴⁾ W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, Angew. Chem. **89**, 836 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 795 (1977).

⁵⁾ E. R. Eviitt und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7003 (1980); **100**, 3237 (1978).

⁶⁾ ^{6a)} R. B. King, Inorg. Chem. **5**, 82 (1966). – ^{6b)} H. Yamazaki und N. Hagiwara, J. Organomet. Chem. **21**, 431 (1970).

⁷⁾ T. Aviles und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1116.

⁸⁾ R. Feser und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen; siehe R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.

⁹⁾ G. W. Parshall und J. J. Mrowka, Adv. Organomet. Chem. **7**, 157 (1968); P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce, Chem. Rev. **76**, 243 (1976).

¹⁰⁾ N. E. Schore, C. Ilenda und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7436 (1976).

¹¹⁾ J. K. Jawad und R. J. Puddephatt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 892.

[147/81]