

Basische Metalle, LIX¹⁾

Zweikern- und Dreikernkomplexe mit Co–Au- und Rh–Au-Bindungen

Helmut Werner* und Heiko Otto

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

Eingegangen am 21. Juli 1986

Basic Metals, LIX¹⁾

Dinuclear and Trinuclear Complexes Containing Co–Au and Rh–Au Bonds

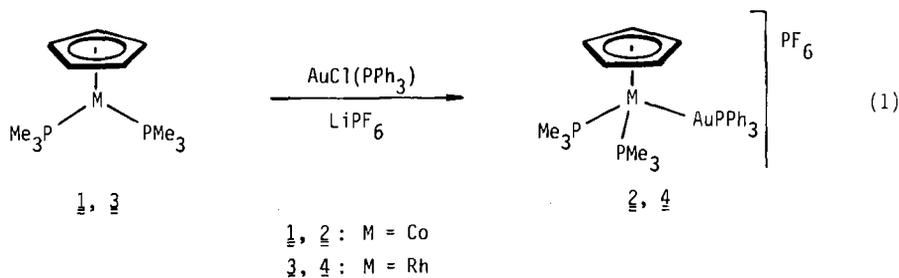
The compounds $C_5H_5M(PMe_3)_2$ (**1**, **3**) react with $AuCl(PPh_3)$ and $LiPF_6$ in acetone at $-78^\circ C$ to form the bimetallic complexes $[C_5H_5(PMe_3)_2MAu(PPh_3)]PF_6$ (**2**, **4**). The corresponding reaction of **1** and CH_3HgI leads to the formation of $[C_5H_5(PMe_3)_2CoHgCH_3]I$ (**5**). Treatment of $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ (**6**) with $AuCl(PPh_3)/LiPF_6$ produces the trinuclear complex $[C_5H_5)_2Co_2(\mu-AuPPh_3)(\mu-PMe_2)_2]PF_6$ (**7**).

Wir hatten kürzlich gezeigt, daß sowohl die einkernigen Bis(trimethylphosphan)-Komplexe $C_5H_5M(PR_3)_2$ ($M = Co^{2,3}$, $Rh^{4)}$ als auch die zweikernigen Bis(dimethylphosphido)-Verbindungen $[C_5R_2M(\mu-PMe_2)]_2$ ($R = H$; $M = Co^{5)}$, $R = Me$; $M = Rh^{6)}$ Metall-Basen sind und bereits unter sehr milden Bedingungen mit Elektrophilen, insbesondere mit Brönsted-Säuren, reagieren. Da nach Hoffmann die Teilchen H^+ und $AuPPh_3^+$ isolobal sind⁷⁾ und diese Verwandtschaftsbeziehung in jüngster Zeit häufig zum Aufbau heteronuclearer Cluster ausgenutzt wurde⁸⁾, interessierte es uns, ob die oben erwähnten Cobalt- und Rhodium-Komplexe auch gegenüber dem (Triphenylphosphan)gold-Kation eine ähnlich ausgeprägte Reaktivität wie gegenüber H^+ besitzen. Mit $[CuCl(PMe_3)_2]_2$ (als Quelle für das ungeladene Elektrophil $[CuCl(PMe_3)_2]$) reagiert $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (**1**) unter Bildung von $[C_5H_5(PMe_3)_2CoCuCl(PMe_3)_2]^{9)}$.

Bei Einwirkung von $AuCl(PPh_3)/AgPF_6$ oder $AuCl(PPh_3)/NaBPh_4$ auf **1** in Aceton, Methanol oder THF tritt – selbst bei tiefer Temperatur – rasche Zersetzung (unter Abscheidung von fein verteiltem Gold) ein. Setzt man dagegen **1** mit $AuCl(PPh_3)$ und $LiPF_6$ in Aceton bei $-78^\circ C$ um, so erhält man mit ca. 80% Ausbeute einen gelbgrünen Feststoff, der in Nitromethan die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten zeigt. Er ist in fester Form einige Stunden an Luft stabil, während er sich in Aceton bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Elementaranalysen und NMR-Daten (die Signale der C_5H_5 - und PMe_3 -Protonen sind ähnlich wie diejenigen von $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]^+$ gegenüber **1** nach tieferem Feld verschoben) stimmen mit der Zusammensetzung $[C_5H_5(PMe_3)_2CoAu(PPh_3)]PF_6$ (**2**) gut überein.

Die Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (**3**) mit $AuCl(PPh_3)/LiPF_6$ führt bei $-78^\circ C$ in Methanol zu einem Produktgemisch von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Cl]PF_6$ ⁴⁾ und $[C_5H_5(PMe_3)_2RhAu(PPh_3)]PF_6$ (**4**), das aufgrund seiner unterschiedlichen Löslichkeit in Methanol getrennt werden kann. Aussehen und Eigenschaften von **4** sind denjenigen von **3** sehr ähnlich und stützen den in Gl. (1) angegebenen Strukturvorschlag. Der Anteil von **4** und

$[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Cl]PF_6$ (ca. 1:1) ändert sich auch nicht, wenn **3** mit einem zweifachen Überschuß an $AuCl(PPh_3)/LiPF_6$ umgesetzt wird.

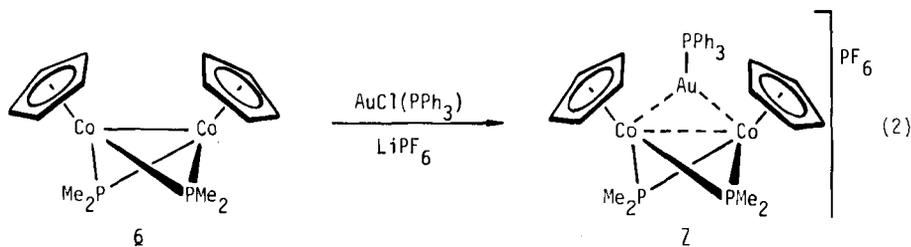


Das in einem formalen Sinn zu $AuCl(PPh_3)$ isoelektronische Teilchen CH_3HgI reagiert ebenfalls mit **1**. In Pentan entsteht ein gelber, kurzzeitig luftstabiler Feststoff, welcher der analytischen Zusammensetzung **5** entspricht. Die Unlöslichkeit in Benzol weist auf einen salzartigen Charakter hin. Lösungen von **5** in Aceton, Methanol, THF oder Nitromethan zersetzen sich sehr rasch, wobei sich elementares Quecksilber abscheidet. Daneben ist die Bildung von $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)_2]I$ ²⁾ nachweisbar.

5 $[C_5H_5(PMe_3)_2CoHgCH_3]I$

Die Protonierung der Zweikernverbindung $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ (**6**) ergibt ein Hydridocobalt-Kation $[(C_5H_5)_2Co_2(\mu-H)(\mu-PMe_2)_2]^+$, in dem laut Röntgenstrukturanalyse (des BPh_4 -Salzes) eine gewinkelte, symmetrische $CoHCo$ -Brücke vorliegt⁹⁾. Bei der Umsetzung von **6** mit $AuCl(PPh_3)/LiPF_6$ in Aceton bei $-78^\circ C$ resultiert ein smaragdgrünes, an Luft über einige Stunden stabiles Produkt, das in Lösung jedoch nur kurzzeitig haltbar ist. Im Einklang mit dem in Gl. (2) angegebenen Strukturvorschlag zeigt das 1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die C_5H_5 -Protonen und zwei Signale für die Methylprotonen der $\mu-PMe_2$ -Gruppen. Letztere Signale sind wie im Fall von **6** virtuelle Triplets, was mit dem Vorhandensein einer Spiegelebene durch die Metallatome und die Schwerpunkte der Cyclopentadienylliganden übereinstimmt. Die Äquivalenz der PMe_2 -Gruppen wird auch durch das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt. Wir vermuten, daß im Kation von **7**, analog wie in $[(C_5H_5)_2Co_2(\mu-H)(\mu-PMe_2)_2]^+$, eine Dreizentrenbindung vorliegt, die jedoch wahrscheinlich schwächer als in dem Teilchen mit H in der Brücke ist.

Die Rückverwandlung der durch Addition von $AuPPh_3$ entstandenen Kationen in die zur Synthese verwendeten Ausgangskomplexe **1**, **3** und **6** gelingt mit Triphenylphosphan. Neben den genannten Neutralverbindungen entsteht als einziges Produkt $[Au(PPh_3)_2]PF_6$ ¹⁰⁾, das analytisch charakterisiert wurde. Die Umsetzung von **2**, **4** und **7** mit PPh_3 zu **1**, **3** und **6** entspricht der Deprotonierung der Hydridometall-Kationen $[C_5H_5MH(PMe_3)_2]^+$ und



$[(C_5H_5)_2Co_2(\mu-H)(\mu-PMc_2)_2]^* \rightarrow C_5H_5M(PMc_3)_2$ und $[C_5H_5Co(\mu-PMc_2)_2]_2$, für die im Fall der einkernigen Vertreter starke Basen erforderlich sind.

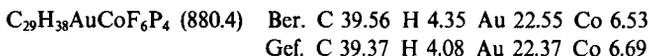


Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. W. Buchner sind wir für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden. Ein besonderer Dank gilt der Firma *DEGUSSA AG* für mehrere wertvolle Chemikalienspenden.

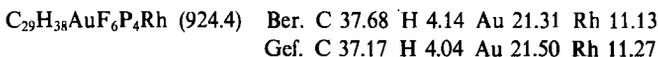
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**²⁾, **3**⁴⁾, **6**⁵⁾, $AuCl(PPh_3)^{11)}$ und $CH_3HgI^{12)}$ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)[(triphenylphosphan)gold]cobalt-hexafluorophosphat (**2**): Ein Gemisch von 309 mg (2.034 mmol) $LiPF_6$ und 1.006 g (2.034 mmol) $AuCl(PPh_3)$ wird in einem Schlenkrohr auf $-78^\circ C$ gekühlt, langsam mit 20 ml kaltem ($-78^\circ C$) Aceton versetzt und 45 min gerührt. Nach Zugabe von 562 mg (2.034 mmol) **1** wird das Rühren noch 3 h (bei $-78^\circ C$) fortgesetzt. Die Lösung wird rasch filtriert und das hellbraune Filtrat bei $0^\circ C$ zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein gelbgrüner Rückstand, der mit wenig kaltem ($-78^\circ C$) Methanol gewaschen und bei Raumtemp. mehrmals mit Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. auf wenige ml eingeeengt. Nach Zugabe von Ether entsteht ein feinkristalliner gelbgrüner Niederschlag, der von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.4 g (78%), Zers.-P. $118^\circ C$ (exotherm). Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.60$ (m), C_6H_5 ; 5.07 (s, br), C_5H_5 ; 1.60 (vt), $N = 10.0$ Hz, PMc_3 . — ^{31}P -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 8.1$ (br), PMc_3 ; 22.29 (t), $J(PP) = 40.2$ Hz, PPh_3 ; 144.9 (sept), $J(PF) = 708.6$ Hz, PF_6 .



(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)[(triphenylphosphan)gold]rhodium-hexafluorophosphat (**4**): Ein Gemisch von 90 mg (0.592 mmol) $LiPF_6$ und 293 mg (0.592 mmol) $AuCl(PPh_3)$ wird in einem Schlenkrohr auf $-78^\circ C$ gekühlt, langsam mit 10 ml kaltem ($-78^\circ C$) Methanol versetzt und 45 min gerührt. Nach Zugabe von 190 mg (0.592 mmol) **3** wird das Rühren noch 3 h (bei $-78^\circ C$) fortgesetzt. Die Lösung wird rasch filtriert und das gelbe Filtrat i. Vak. auf ca. 1 ml eingeeengt. Nach Zugabe von Ether und Abkühlen auf $-78^\circ C$ entsteht ein gelber Niederschlag, der NMR-spektroskopisch als $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Cl]PF_6^{4)}$ identifiziert wird. Ausb. 119 mg (40%). Der braune Filterrückstand wird mit 4 ml Dichlormethan extrahiert, der Extrakt i. Vak. konzentriert und mit 5 ml Pentan versetzt. Der gebildete beigefarbene Niederschlag wird von der überstehenden Lösung getrennt, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 247 mg (45%), Zers.-P. $166^\circ C$. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda = 71.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.60$ (m), C_6H_5 ; 5.50 (s, br), C_5H_5 ; 1.72 (dvt), $J(RhH) = 1.1$ Hz, $N = 10.3$ Hz, PMc_3 . — ^{31}P -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 2.80$ (dd), $J(RhP) = 157.6$ Hz, $J(PP) = 6.0$ Hz, PMc_3 ; 32.30 (t), $J(PP) = 6.0$ Hz, PPh_3 ; 144.90 (sept), $J(PF) = 707.1$ Hz, PF_6 .



(Cyclopentadienyl)(methylquecksilber)bis(trimethylphosphan)cobalt-iodid (5): Eine Lösung von 260 mg (0.94 mmol) **1** in 5 ml Pentan wird bei 25°C tropfenweise mit einer Lösung von 370 mg (1.08 mmol) CH₃HgI in 20 ml Pentan versetzt. Es bildet sich spontan ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 565 mg (97%), Zers.-P. 67°C (exotherm).

C₁₂H₂₆CoHgIP₂ (618.7) Ber. C 23.30 H 4.24 Co 9.53 Hg 32.42
Gef. C 23.08 H 4.42 Co 9.72 Hg 32.15

Bis(cyclopentadienyl)-bis(μ-dimethylphosphido)-[μ(triphenylphosphan)gold]-dicobalt-hexafluorophosphat (7): Ein Gemisch von 145 mg (0.955 mmol) LiPF₆ und 458 mg (0.926 mmol) AuCl(PPh₃) wird in einem Schlenkrohr auf -78°C gekühlt, langsam mit 15 ml kaltem (-78°C) Aceton versetzt und 30 min gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe einer gekühlten Lösung von 349 mg (0.943 mmol) **6** in 3 ml Aceton wird das Rühren noch 3 h (bei -78°C) fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen, getrocknet und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen des Extraktes und Zugabe von Pentan entsteht ein grüner, etwas öligler Niederschlag, der mit Pentan gewaschen, getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Man erhält einen smaragdgrünen, kurzzeitig luftstabilen Feststoff. Ausb. 739 mg (82%), Zers.-P. 63°C (exotherm). Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): Λ = 70.6 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. - ¹H-NMR ([D₂]Aceton): δ = 7.70 (m), C₆H₅: 5.09 (s, br), C₃H₅: 1.75 (vt) und 1.71 (vt), N = 15.0 Hz, PMe₂. - ³¹P-NMR ([D₂]Aceton): δ = 46.44 (t), J(PP) = 32.8 Hz, PPh₃: 133.65 (d), J(PP) = 32.8 Hz, PMe₂: 145.0 (sept), J(PF) = 708.7 Hz, PF₆.

C₃₂H₃₇AuCo₂F₆P₄ (974.4) Ber. C 39.41 H 3.82 Au 20.30 Co 12.08
Gef. C 39.58 H 3.80 Au 20.12 Co 11.91

CAS-Registry-Nummern

1: 63413-01-4 / 2: 104738-59-2 / 3: 69178-15-0 / 4: 104738-61-6 / 5: 104738-62-7 / 6: 69277-85-6 / 7: 104738-64-9 / AuCl(PPh₃): 14243-64-2 / CH₃HgI: 143-36-2 / Au: 7440-57-5 / Co: 7440-48-4 / Rh: 7440-16-6

- ¹⁾ LVIII. Mitteilung: H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- ²⁾ H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977).
- ³⁾ W. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, Angew. Chem. **89**, 836 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 795 (1977); H. Werner und W. Hofmann, Chem. Ber. **114**, 2681 (1981).
- ⁴⁾ H. Werner, R. Feser und W. Buchner, Chem. Ber. **112**, 834 (1979).
- ⁵⁾ H. Werner und W. Hofmann, Angew. Chem. **91**, 172 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 158 (1979); H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, J. Organomet. Chem. **289**, 173 (1985).
- ⁶⁾ B. Klingert und H. Werner, J. Organomet. Chem. **252**, C47 (1983).
- ⁷⁾ R. Hoffmann, Angew. Chem. **94**, 725 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 691 (1982).
- ⁸⁾ J. Lewis und B. F. G. Johnson, Pure Appl. Chem. **54**, 97 (1982); P. Braunstein und J. Rose, Gold Bull. **18**, 17 (1985).
- ⁹⁾ K. Dey und H. Werner, Chem. Ber. **112**, 823 (1979).
- ¹⁰⁾ P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir und A. F. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1434.
- ¹¹⁾ C. Kowala und J. M. Swan, Aust. J. Chem. **19**, 547 (1966).
- ¹²⁾ E. Frankland, Ann. Chem. **85**, 329 (1853).