

36. Basische Metalle. II. Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen von π -Cyclopentadienyl-metall-bis(tert.-phosphit)-Komplexen¹⁾

von Helmut Werner²⁾, Heinrich Neukomm und Wolfgang Kläui
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Zum ehrenden Andenken an Professor Dr. Dr. h.c. Hans Schmid,
der am 24. März 1977 seinen 60. Geburtstag gefeiert hätte

(16. XI. 76)

Basic Metals. II. Protonation and Alkylation Reactions of π -Cyclopentadienyl-metal-bis(tert.-phosphite) Complexes¹⁾

Summary

The complexes $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) and $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_4-o-CH_3$) react with electrophilic agents E^+ , e.g. H^+ and CH_3^+ , to give $[C_5H_5ME(P(OR)_3)_2]^+$. Salts of these cations have been isolated with BF_4^- and PF_6^- as the anions. The formation of compounds with direct M–H and M–CH₃ bonds points to the pronounced *Lewis*-base properties of the metal atom in the starting complexes. The NMR. data of the cations $[C_5H_5MH(P(OR)_3)_2]^+$ and $[C_5H_5MCH_3(P(OR)_3)_2]^+$ will be discussed.

1. Einleitung. – Das zentrale Metallatom in Komplexen des Typs ML_n kann sich wie eine *Lewis*-Base verhalten und mit *Lewis*-Säuren E^+ unter Knüpfung einer Bindung M–E reagieren [2]. Beispiele hierfür sind vor allem von den Ni(O)-, Pd(O)- und Pt(O)-Verbindungen ML_4 mit $L = PR_3$ oder $P(OR)_3$ bekannt [3]; als *Lewis*-Säure ist dabei insbesondere das Proton, aber auch das Methylcarbenium-Ion [4] verwendet worden. Allgemein hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, dass die *Lewis*-Basizität des Metallatoms in solchen Komplexen von derjenigen von L abhängt. $Ni[P(CH_3)_3]_4$ ist daher eine stärkere *Lewis*-Base als $Ni[P(OCH_3)_3]_4$ und diese Verbindung wiederum eine stärkere *Lewis*-Base als $Ni(CO)_4$ [3] [5].

In der Reihe der π -Cyclopentadienyl-Metall-Ligand-Komplexe ist eine analoge Reihe $C_5H_5M[P(CH_3)_3]_n - C_5H_5M[P(OCH_3)_3]_n - C_5H_5M(CO)_n$ nicht bekannt. Nachdem es uns kürzlich gelungen war, Co- und Rh-Verbindungen der Zusammensetzung $C_5H_5M[P(OR)_3]_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_4X$; $M = Co$ [6], Rh [7]) erstmals herzustellen, haben wir uns in der Folge auch für das nucleophile Verhalten dieser Verbindungen interessiert. *Wilkinson et al.* [8] hatten bereits 1962 in ihrer grundlegenden

¹⁾ Für «Basische Metalle. I» siehe [1].

²⁾ Korrespondenzautor; neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

Arbeit über Protonierungsreaktionen von Metallcarbonyl-Komplexen versucht, $C_5H_5Co(CO)_2$ mit H_2SO_4 , HBf_3OH und CF_3COOH umzusetzen, dabei aber nur Zersetzung beobachtet. Mit der Lewis-Säure $HgCl_2$ reagiert $C_5H_5Co(CO)_2$ bereitwillig zu einem (1:1)-Addukt [9], in dem – wie die Kristallstrukturanalyse gezeigt hat [10] – eine direkte Co–Hg-Bindung vorliegt. Die Umsetzung von $C_5H_5Rh(CO)L$ ($L = CO, P(C_6H_5)_3$) mit HCl in Pentan führen unter Spaltung der C_5H_5 –Rh-Bindung zu $[Rh(CO)LCl]_2$ und C_5H_6 [11]. Es wird angenommen, dass hierbei primär eine salzartige Verbindung $[C_5H_5RhH(CO)L]Cl$ entsteht, die unter rascher intramolekularer H-Wanderung zu $[C_5H_6Rh(CO)LCl]$ und schliesslich zu den angegebenen Produkten reagiert.

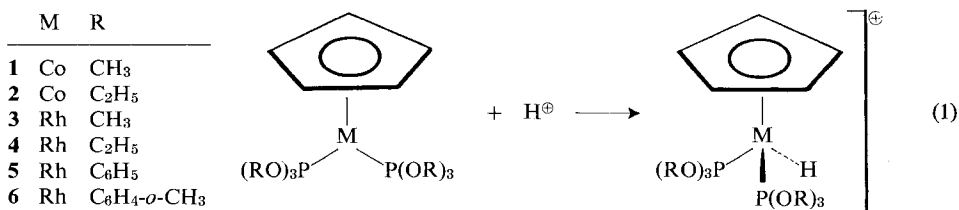
Über Protonierungsreaktionen von π -Cyclopentadienyl-Co- und Rh-Komplexen des Typs $C_5H_5ML_2$, bei denen eine Spezies mit einer M–H-Bindung isoliert werden kann, wurde unseres Wissens bis heute nur an einem Beispiel berichtet. Schrock & Osborn [12] erhielten bei den Umsetzungen von $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ mit HBf_4 bzw. $HClO_4$ in Gegenwart von Triphenylphosphin die Salze $[C_5H_5RhH(P(C_6H_5)_3)_2]X$ ($X = BF_4, ClO_4$), die relativ stabile gelbe Feststoffe darstellen. Die entsprechende Verbindung $[C_5H_5RhCH_3(P(C_6H_5)_3)_2]I$ wird aus $C_5H_5Rh[P(C_6H_5)_3]_2$ und CH_3I mit quantitativer Ausbeute gebildet [13]. Weitere oxydative Additionsreaktionen mit Methyljodid sind, von den Monocarbonyl-Verbindungen $C_5H_5M(CO)L$ ($M = Co, Rh, Ir; L = P(C_6H_5)_3, P(CH_3)_2C_6H_5$ etc.) bekannt [14]; sie ergeben über die Zwischenstufe $[C_5H_5MCH_3(CO)L]I$ die Acetylkomplexe $[C_5H_5MCOCH_3(L)I]$.

Bei den Untersuchungen über die Reaktivität der Phosphit-Komplexe $C_5H_5M[P(OR)_3]_2$ ($M = Co, Rh$) interessierte uns vor allem, ob bei Umsetzungen mit einer Lewis-Säure ausschliesslich eine Addition am Metall (oder aber auch am Ring [15]) stattfindet und ob die erwarteten Spezies, z. B. mit einer M–H- oder M– CH_3 -Bindung, zu Folgereaktionen wie z. B. einer Insertion fähig sind.

2. Protonierungsreaktionen. – Die ersten Versuche zur Herstellung von Komplexkationen $[C_5H_5MH(P(OR)_3)_2]^+$ wurden (in einem NMR.-Röhrchen) mit NH_4PF_6 in Aceton- d_6 durchgeführt. Muetterties & Rathke [16] hatten kürzlich gezeigt, dass $Fe[P(OCH_3)_3]_5$ durch NH_4PF_6 leicht in das entsprechende protonierte Teilchen umgewandelt wird. Im Fall der π -Cyclopentadienyl-Co- und -Rh-Komplexe tritt mit diesem schwachen Protonierungsreagens im Temperaturbereich von -20 bis $+50^\circ$ jedoch keine Reaktion ein.

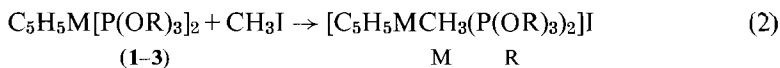
Eine sehr rasche Umsetzung beobachtet man demgegenüber mit CF_3COOH in C_6D_6 . Neben einer deutlichen Dunkelfärbung der Lösung sind im NMR.-Spektrum zusätzliche Signale von M–H-Protonen bei $\delta < -10$ ppm festzustellen. Die vollständigen NMR.-Daten der mit CF_3COOH gebildeten Spezies sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Isolierung von Salzen der nach Gl.(1) gebildeten Kationen gelingt für $M = Co$ und $R = CH_3$ auf zwei verschiedenen Wegen. Das Hexafluorophosphat **7** erhält man durch Zutropfen einer alkoholischen Lösung von NH_4PF_6 zu einer Lösung von **1** in C_2H_5OH/CF_3COOH , während das Tetrafluoroborat **8** durch Umsetzung von **1** mit 48% HBf_4 in Toluol/Äthanol zugänglich ist. Die genannten Salze bilden gelbe Kristalle, die recht luftempfindlich und in polaren Solventien wie z. B. Aceton oder Nitromethan gut löslich sind.



Noch wesentlich luftempfindlicher als die Co-Verbindungen ist der Rh-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (**9**), der beim Zutropfen von wasserfreier HPF₆ zu **3** in Äther entsteht. Die Isolierung der entsprechenden farblosen Kristalle gelang erst nach zahlreichen vergeblichen Versuchen und auch ihre Handhabung bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Diese waren noch grösser bei der Darstellung und Charakterisierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{PF}_6$ (**10**) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (**11**). Diese Salze sind nicht nur äusserst oxydationsempfindlich, sondern zersetzen sich auch in Aceton unter Stickstoff ziemlich rasch. Reproduzierbare NMR.-Spektren konnten daher nur in CD₂Cl₂ erhalten werden. Es wäre denkbar, dass die offensichtlich geringere Stabilität der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MHL}_2]^+$ mit L = P(OAryl)₃ im Vergleich zu denjenigen mit L = P(OAlkyl)₃ auf eine unterschiedliche Stabilität der M–H-Bindung und diese wiederum auf den unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Charakter der betreffenden Phosphit-Liganden zurückzuführen ist.

3. Alkylierungsreaktionen. – Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Säuren HX verlaufen die Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit CH₃I und $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ ohne besondere Komplikationen. Die Darstellung der Komplexe **12**, **13** und **14** gemäss Gl. 2 gelingt in Aceton, CH₂Cl₂, Äther oder Toluol als Lösungsmittel, und zwar vorzugsweise bei etwa –30°. Für die Synthese der entsprechenden Tetrafluorborate **15**, **16** und **17** (Gl. 3) hat sich CH₂Cl₂ als Solvens und eine Reaktionstemperatur von –50° bewährt.



	M	R
12	Co	CH ₃
13	Co	C ₂ H ₅
14	Rh	CH ₃

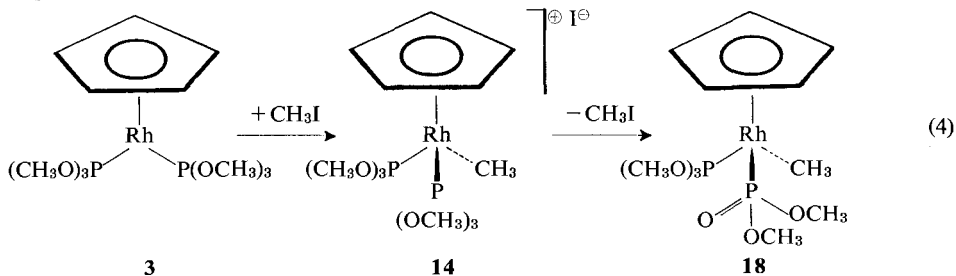


	M	R
15	Co	CH ₃
16	Co	C ₂ H ₅
17	Rh	CH ₃

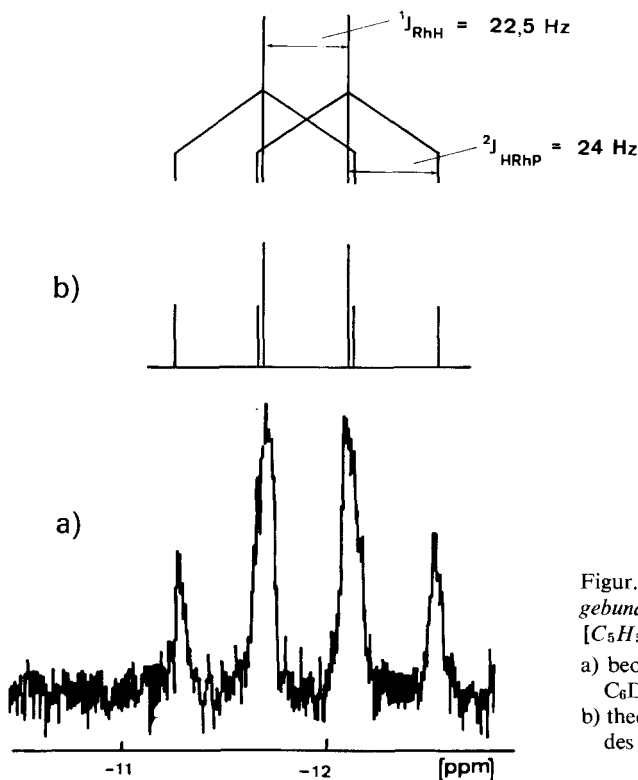
Bis jetzt ist es nicht gelungen, Komplexkationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_2\text{H}_5(\text{L})_2]^+$ mit einer Kobalt- bzw. Rhodium-*Äthyl*-Bindung darzustellen. Gegenüber C₂H₅I verhalten sich **1**, **2** und **3** praktisch inert, während bei den Reaktionen mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ uneinheitliche und nicht näher charakterisierte Produkte entstehen.

Interessant ist der Verlauf der Thermolyse von **14**. Erhitzt man die Verbindung in Aceton auf 50°, so tritt eine Eliminierung von CH₃I ein. Es entsteht jedoch nicht (in einer Umkehr der Synthesereaktion nach Gl. 2) die Bis(phosphit)-Verbindung **3**, sondern gemäss Gl. 4 ein dazu isomerer Phosphit-phosphonat-Komplex **18** [1]. Wir

nehmen an, dass der Mechanismus der Bildung dieses Produktes (das ein *Chiralitätszentrum* besitzt) in enger Analogie zu demjenigen der *Michaelis-Arbuzov-Reaktion* [17] zu verstehen ist.



4. NMR.-Spektren. – Die vollständigen ^1H -NMR.-Daten der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MH}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]\text{X}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MCH}_3(\text{P}(\text{OR})_3)_2]\text{X}$ sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.



Figur. ^1H -NMR.-Signal des am Metall gebundenen Wasserstoffatoms in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OAlkyl})_3)_2]^+$
 a) beobachtetes Spektrum in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CF}_3\text{COOH}$
 b) theoretisch zu erwartende Form des Signals

Das charakteristische Merkmal der NMR.-Spektren der Komplekationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MH}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$ ist das Signal der M–H-Protonen im Bereich von –10 bis –15 ppm. Die hierdurch zum Ausdruck gebrachte, sehr starke Abschirmung der betreffenden ^1H -Kerne dürfte wohl in erster Linie auf einen Anisotropieeffekt zurückzuführen sein [18]. Für $\text{M} = \text{Rh}$ und $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 beobachtet man Quar-

tette, die nach ^{31}P -Entkopplung in Dublette übergehen. An sich wären in den nicht-entkoppelten Spektren 6 Linien zu erwarten, doch ergibt sich aufgrund der Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten J_{PH} und J_{RH} formal jeweils ein Quartett (Figur). Bei einem grösseren Unterschied in den Werten für J_{PH} und J_{RH} müsste ein Dublett von Triplett resultieren, wie es auch für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3$ der Fall ist.

Die Signale der Cyclopentadienylprotonen der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ME}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$ erscheinen im Vergleich zu denjenigen der Neutralkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ bei tieferem Feld, und zwar sowohl für $\text{E} = \text{H}$ als auch für $\text{E} = \text{CH}_3$. Die positive Ladung dürfte für diese Differenz der chemischen Verschiebung verantwortlich sein. Ein ähnlicher Unterschied von δ ist auch im Fall isoelektronischer Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{dien})$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}'(\text{dien})]^+$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{dien} = \text{C}_7\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_{12}$) beobachtet worden [19].

5. Schlussbemerkung. – Die Ergebnisse der Protonierungs- und Alkylierungsreaktionen haben deutlich gemacht, dass die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) eine ausgeprägte Lewis-Basizität besitzen. Sie unterscheiden sich damit qualitativ von den entsprechenden Dicarboxylverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$, für welche die Bildung von Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ME}(\text{CO})_2]^+$ ($\text{E} = \text{H}, \text{CH}_3$) bei der Umsetzung mit E^+ bisher nicht nachgewiesen ist. Wie Berechnungen von Hoffmann & Albright [20] gezeigt haben, verfügen Komplexe des Typs $\text{C}_n\text{H}_n\text{ML}_2$ ($n = 5$ oder 6) über mehrere energetisch günstig liegende Molekelorbitale, die vor allem am Metall (und nicht an dem Ligand C_nH_n) lokalisiert sind und deren Energie von L abhängt. Der Angriff eines Elektrophils sollte sich primär auf diese Molekelorbitale richten, womit eine plausible Erklärung dafür gegeben ist, dass bei den Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ mit H^+ und CH_3^+ ausschliesslich eine Protonierung bzw. Alkylierung *am Metall* erfolgt.

Die bemerkenswerte thermische Stabilität gewisser Komplexkationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ME}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$ könnte in einem direkten Zusammenhang mit ihrer Struktur stehen; eine «piano-stool»-Konfiguration hat sich im Fall quasi-oktaedrischer Halbsandwich-Komplexe $\text{C}_n\text{H}_n\text{MXYZ}$ mit 18 Elektronen in der Valenzschale allgemein als sehr günstig erwiesen.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützte in sehr grosszügiger Weise einen Teil dieser Untersuchungen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Stickstoff und in N_2 -gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Herstellung der Komplexe 1–5 erfolgte nach [6] [7]. Für die Aufnahme der NMR.-Spektren wurde ein JEOL-C-60-HL-, für die IR.-Spektren ein Beckman IR-12-, und für die Massenspektren ein CEC-21-110-B-Gerät mit Direkteinlass (Elektronenenergie: 70 eV) verwendet.

a) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3)_3]_2$ (6). Die Herstellung erfolgte völlig analog zu derjenigen der entsprechenden *p*-Tolylphosphit-Verbindung [7]. Ausgehend von 1 g $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ beträgt die Ausbeute 720 mg (20%).



Ber. C	64,68	H	5,43	P	7,10%	Mol.-Gew.	872,74
Gef. „	64,47	„	5,52	„	7,04%	Mol.-Gew.	872 (MS.)

b) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (7). 450 mg (1,2 mmol) 1 werden in 25 ml Äthanol gelöst und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 1 ml CF_3COOH versetzt. Nach 15 Min. gibt man eine Lösung von 200 mg NH_4PF_6 in 10 ml Äthanol zum Gemisch und kühlt dieses auf -30° ab. Nach 24 Std. wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Die erhaltenen

gelben luftempfindlichen Kristalle werden mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und mehrere Std. i. V. getrocknet. Ausbeute 470 mg (75%). – IR.: $\tilde{\nu}$ (Co–H) = 1975 cm^{-1} (in CH_2Cl_2).



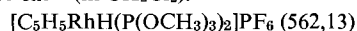
Ber. C 25,20 H 4,67 Co 11,37 F 21,99% Gef. C 25,38 H 4,67 Co 11,12 F 21,78%

c) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{BF}_4$ (8). 1,43 g (3,8 mmol) **1** werden in 70 ml Toluol gelöst und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 2 ml 48% HBF_4 versetzt. Zu dem entstehenden zweiphasigen Gemisch gibt man ca. 20 ml Äthanol, so dass sich eine homogene Lösung bildet. Diese wird i. V. eingengt, bis sich erste Kristalle bilden. Danach kühlt man auf -30° ab und lässt 24 Std. stehen. Es bilden sich gelbe Kristalle, die noch einmal aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausbeute 520 mg (29%). – IR.: $\tilde{\nu}$ (Co–H) = 1980 cm^{-1} (in CH_2Cl_2).



Ber. C 28,72 H 5,26 Co 12,81 F 16,52% Gef. C 28,51 H 5,20 Co 12,71 F 16,34%

d) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (9). 250 mg (0,6 mmol) **3** werden in 30 ml Äther gelöst und unter kräftigem Rühren sehr langsam mit 0,5 ml HPF_6 , gelöst in 3 ml Äther, versetzt. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, 4mal mit je 5 ml Äther gewaschen und 6 Std. i. HV. getrocknet. (Falls beim Zutropfen der Säure nicht ein fester Niederschlag sondern ein Öl entsteht, wird das Gemisch i. V. auf ca. 2–3 ml eingengt, in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Äther gefällt.) Man erhält ein fast farbloses, äusserst luftempfindliches Pulver. Ausbeute 106 mg (31%). – IR.: $\tilde{\nu}$ (Rh–H) = 2010 cm^{-1} (in CH_2Cl_2).



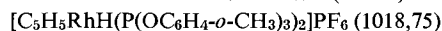
Ber. C 23,50 H 4,30 F 20,28 P 16,53% Gef. C 23,68 H 4,33 F 20,12 P 16,34%

e) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2]\text{PF}_6$ (10). 0,5 g (0,63 mmol) **5** werden in 40 ml Äther gelöst und die Lösung so lange mit HPF_6 in Äther versetzt, bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, 3mal mit Äther gewaschen und 5 Std. i. HV. getrocknet. Ausbeute 410 mg (58%). – IR.: $\tilde{\nu}$ (Rh–H) = 2305 cm^{-1} (in CH_2Cl_2).



Ber. C 52,69 H 3,88% Gef. C 52,43 H 3,76%

f) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (11). Die Herstellung erfolgte aus **6** analog wie unter e) beschrieben. Ausbeute 67%. – IR.: $\tilde{\nu}$ (Rh–H) = 2310 cm^{-1} (in CH_2Cl_2).



Ber. C 55,42 H 4,75 F 11,19 P 9,12% Gef. C 55,71 H 4,69 F 10,96 P 9,17%

g) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{I}$ (12). 560 mg (1,5 mmol) **1** werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung auf -30° gekühlt und danach mit 1,8 ml CH_3I versetzt. Nach 24 Std. lässt man auf RT. erwärmen und engt i. V. auf 5 ml ein. Die so konzentrierte Lösung tropft man langsam in 50 ml Äther. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird. Ausbeute 280 mg (38%).



Ber. C 28,03 H 5,10 Co 11,46 I 24,68 P 12,05%

Gef. „ 28,85 „ 5,21 „ 11,69 „ 24,08 „ 12,35%

h) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2]\text{I}$ (13). Die Herstellung erfolgte aus **2** analog wie unter g) beschrieben. Ausbeute 41%.



Ber. C 36,14 H 6,40 Co 9,85 I 21,21 P 10,35%

Gef. „ 36,30 „ 6,53 „ 9,76 „ 21,06 „ 10,24%

i) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{I}$ (14). 300 mg (0,7 mmol) **3** werden in 30 ml Toluol gelöst, die Lösung auf -30° gekühlt und danach mit 1 ml CH_3I versetzt. Nach 24stdg. Rühren lässt man auf RT. erwärmen und filtriert den farblosen Niederschlag von der hellroten Lösung ab. Nach Umkristallisation des Filtrerrückstandes aus Äthanol/Äther erhält man farblose Nadeln. Ausbeute 310 mg (77%).



Ber. C 25,83 H 4,70 I 22,74 P 11,10% Gef. C 26,04 H 4,79 I 22,69 P 11,05%

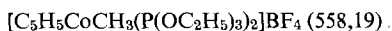
j) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{BF}_4$ (15). 118 mg $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und die Suspension auf -50° gekühlt. Man tropft sehr langsam 315 mg (0,8 mmol) **1**, gelöst

in 5 ml CH_2Cl_2 , hinzu und lässt nach 24stdg. Rühren das Gemisch auf RT. erwärmen. Falls noch unumgesetztes $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ vorhanden ist, filtriert man vor dem weiteren Aufarbeiten über *Cellite*. Die rote Lösung wird i. V. auf 3–4 ml eingengt und in 30 ml Äther eingetropf. Man erhält ein gelbes Pulver, das aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird. Ausbeute 144 mg (36%).



Ber. C 30,40 H 5,53 Co 12,43 F 16,03 P 13,07%
Gef. „ 31,17 „ 5,47 „ 12,51 „ 15,80 „ 12,79%

k) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2]\text{BF}_4$ (16). Die Herstellung erfolgte aus **2** analog wie unter j) beschrieben. Ausbeute 38%.



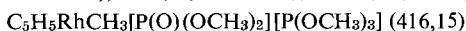
Ber. C 38,73 H 6,86 Co 10,56 F 13,61 P 11,10%
Gef. „ 38,94 „ 6,86 „ 10,23 „ 13,88 „ 10,96%

l) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]\text{BF}_4$ (17). Die Herstellung erfolgte aus **3** analog wie unter j) beschrieben. Ausbeute (fast farblose Nadeln) 85%.



Ber. C 27,83 H 5,06 F 14,67 P 11,96% Gef. C 27,62 H 5,04 F 14,43 P 11,79%

m) $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2][\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ (18). 200 mg (0,35 mmol) **14** werden in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung auf 50° erhitzt. Nach 2 Std. lässt man abkühlen und entfernt das Solvens und das entstandene CH_3 i. V. Das verbleibende feste Produkt wird danach 10 Std. i. HV. getrocknet. Man erhält ein hellgelbes, feinkristallines Pulver, das aus Aceton/Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute 146 mg (98%). – MS. (*m/e* (rel. Intensität)): 416 (100, M^+), 385 (35, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 307 (17, $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3^+$), 292 (79, $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhP}(\text{OCH}_3)_3^+$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^+$), 183 (17, $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3^+$), 168 (42, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 124 (3, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3^+$), 103 (8, Rh^+).



Ber. C 31,74 H 5,57% (416,15) Gef. C 31,49 H 5,71% Mol.-Gew. 416 (MS.)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Neukomm & H. Werner*, J. organometal. Chemistry 108, C 26 (1976).
- [2] *D. F. Shriver*, Accounts chem. Res. 3, 231 (1970).
- [3] *D. M. Roundhill*, Adv. organometal. Chemistry 13, 273 (1975).
- [4] *H.-F. Klein & H. H. Karsch*, Chem. Ber. 109, 2515 (1976).
- [5] *R. A. Schunn*, Inorg. Chemistry 15, 208 (1976), und dort angegebene Literatur.
- [6] *V. Harder, J. Müller & H. Werner*, Helv. 54, 1 (1971).
- [7] *H. Neukomm & H. Werner*, Helv. 57, 1067 (1974).
- [8] *A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt & G. Wilkinson*, J. chem. Soc. 1962, 3653.
- [9] *D. J. Cook, J. L. Daws & R. D. W. Kemmitt*, J. chem. Soc. (A), 1967, 1547.
- [10] *I. M. Nowell & D. R. Russell*, Chem. Commun. 1967, 817.
- [11] *F. Faraone, C. Ferrara & E. Rotondo*, J. organometal. Chemistry 33, 221 (1971).
- [12] *R. R. Schrock & J. A. Osborn*, Inorg. Chemistry 9, 2339 (1970).
- [13] *Y. Wakatsuki & H. Yamazaki*, J. organometal. Chemistry 64, 393 (1974).
- [14] *A. J. Oliver & W. A. G. Graham*, Inorg. Chemistry 9, 243 (1970); *A. J. Hart-Davis & W. A. G. Graham*, Inorg. Chemistry 9, 2658 (1970).
- [15] Komplexkationen der Zusammensetzung $[\text{DiolefinM}(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$ sind bekannt: *L. M. Haines*, Inorg. Chemistry 10, 1685 (1971); siehe auch Ref. 11.
- [16] *E. L. Muetterties & J. W. Rathke*, Chem. Commun. 1974, 850.
- [17] *R. G. Harvey & E. R. de Sombre*, in 'Topics in Phosphorus Chemistry', Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York 1964, S. 57.
- [18] *T. Clerc & E. Pretsch*, «Kernresonanzspektroskopie», Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1973.
- [19] *A. Salzer, T. L. Court & H. Werner*, J. organometal. Chemistry 54, 325 (1973).
- [20] *R. Hoffmann & T. Albright*, unveröffentlichte Untersuchungen. Wir danken Herrn Prof. Hoffmann für die Mitteilung dieser Ergebnisse.