

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XVIII*. ÜBER DIE REAKTION VON $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ MIT ISONITRILEN

H. BRUNNER und W. RAMBOLD

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Februar 1973)

SUMMARY

In the reaction of $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)I$ with isonitriles in the molar ratio 1/1 the brown complexes $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)I$ are formed. The fluorine atoms of the α -CF₂ groups are diastereotopic because of the asymmetric center at the Co atom. With (–)- α -phenylethylisonitrile a pair of diastereoisomers is obtained which could not be separated.

$C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)I$ and $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)I$ react with excess isonitrile with the formation of benzene soluble, yellow salts $[C_5H_5Co(CNR)_2(C_3F_7)]^+I^-$, which can be transformed into the corresponding PF₆[–] salts. The new compounds were characterised by C, H, N, Co analyses, molecular weight determinations, IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR, ¹³C NMR, ESCA and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ mit Isonitrilen im Molverhältnis 1/1 entstehen die braunen Komplexe $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$. Die Fluoratome der α -CF₂-Gruppen sind aufgrund des Asymmetriezentrums am Co-Atom diastereotop. Mit (–)- α -Phenyläthylisonitril erhält man ein Diastereomerenpaar, das nicht getrennt werden konnte.

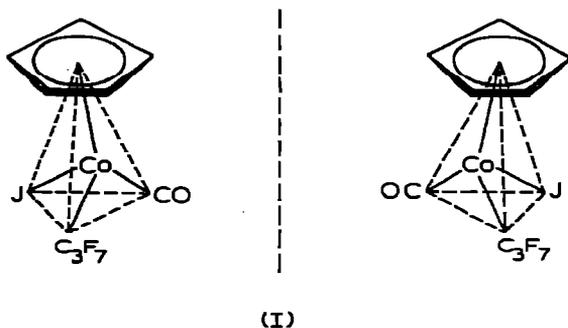
$C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ und $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$ reagieren mit Isonitrilen im Überschuss unter Bildung der benzollöslichen, gelben Salze $[C_5H_5Co(CNR)_2(C_3F_7)]^+J^-$, die in die entsprechenden PF₆[–]-Salze umgewandelt werden können. Die neuen Verbindungen wurden durch C-, H-, N-, Co-Analysen, Molgewichtsbestimmungen, IR-, ¹H-NMR-, ¹⁹F-NMR-, ¹³C-NMR-, ESCA- und Massenspektren charakterisiert.

EINLEITUNG

Bei der Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit C_3F_7J entsteht die Verbindung

* XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J(I)^2$ mit 4 verschiedenen Liganden am Kobaltatom, die in Form des Enantiomerenpaares vorliegen sollte.



Zur Überführung der Enantiomeren in Diastereomere bot sich die Substitution der CO-Gruppe gegen einen optisch aktiven Liganden an. Besonders geeignet erschien das aus $(-)\alpha$ -Phenyläthylamin darstellbare $(-)\alpha$ -Phenyläthylisonitril, das sich bereits bei der Diastereomerentrennung von $(+)\text{-}$ und $(-)\text{-}C_5H_5Fe(CO)[CNCH(CH_3)(C_6H_5)]J$ bewährt hatte³.

Nukleophile verdrängen jedoch in $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ neben der Carbonylgruppe zum Teil auch den Jodliganden. So ergibt die Reaktion von (I) mit Phosphinen, Nitrilen, Pyridinen und α,α' -Dipyridyl unter Austritt von CO Neutralkomplexe⁴ bzw. unter Substitution von CO und Jod ionische Verbindungen⁵, während die Umsetzung mit Bromid und Chlorid nur zum Austausch des Jodliganden führt⁶. Zur Optimierung der Synthese von $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$ (II) durch CO-Substitution in $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ gegen CNR wurden daher zunächst verschiedene Isonitrile eingesetzt. Dann sollte mit Hilfe der magnetischen Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen des Isopropylisonitrilderivats $C_5H_5Co[CNCH(CH_3)_2](C_3F_7)J$ (II d) die Konfigurationsstabilität des Asymmetriezentrum am Co-Atom überprüft werden⁷. Bei genügend stabiler Konfiguration sollten sich die diastereomeren $(-)\alpha$ -Phenyläthylisonitril-Komplexe $C_5H_5Co[CNCH(CH_3)(C_6H_5)](C_3F_7)J$ (II e), die sich in der Konfiguration am Co-Atom unterscheiden, voneinander trennen lassen.

UMSETZUNGEN VON $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ MIT ISONITRILEN IM MOLVERHÄLTNISS 1/1

(a) Darstellung der Komplexe (IIa-e)

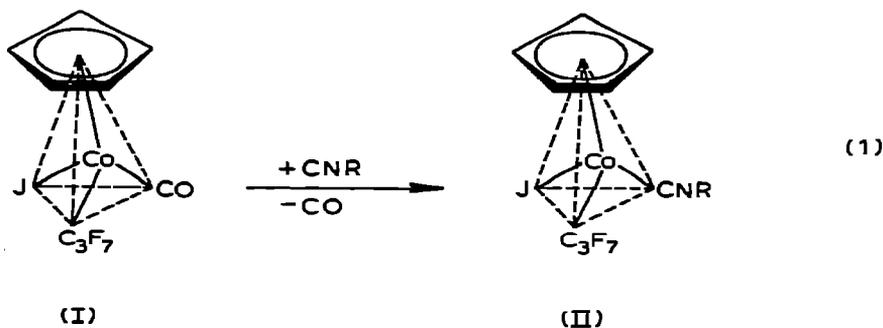
Bei der Reaktion von $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ mit Cyclohexyl-, *p*-Tolyl-, *p*-Nitrophenyl-, Isopropyl- und $(-)\alpha$ -Phenyläthylisonitril im Molverhältnis 1/1 bilden sich unter stürmischer CO-Entwicklung nach Gl. 1 die braunen Komplexe $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$ (IIa-e) in 60–80% Ausbeute.

Die neutralen Isonitril-Komplexe lassen sich mit Benzol an Silicagel chromatographieren; sie sind nach mehrmaligem Umfällen aus Benzol-Pentan (1/10) analysenrein. Die braunen, licht- und luftstabilen Verbindungen, denen noch ein schwacher Isonitrilgeruch anhaftet, lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln; in Wasser sind sie unlöslich. Die Eigenschaften, Ausbeuten und analytischen Daten der Komplexe $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$ (IIa-e) sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 umfasst die die Molekülionen enthaltenden Massenspektren der Verbindungen (IIa-e).

TABELLE I
 AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN, ANALYTISCHE DATEN UND MOLGEWICHTE DER KOMPLEXE (IIIa-e), (IIIin, b) UND (IVa)

Verbindung	Ausb. (%)	Farbe	Schmp. (°C)	Analysenergebnisse	Mol- gewicht
$C_3H_5Co(CNC_6H_{11})(C_3F_7)J$	77	Braun	102	ber.: C, 34,04; H, 3,05; N, 2,65; Co, 11,14 gef.: C, 34,35; H, 3,21; N, 2,67; Co, 11,19	529,2 529 ^a
$C_3H_5Co(CNC_6H_4CH_3)(C_3F_7)J$	63	Braun	139	ber.: C, 35,78; H, 2,25; N, 2,61; Co, 10,67 gef.: C, 35,86; H, 2,33; N, 2,84; Co, 11,09	537,1 537 ^a
$C_3H_5Co(CNC_6H_4NO_2)(C_3F_7)J$	81	Braun	115	ber.: C, 31,71; H, 1,60; N, 4,82; Co, 10,37 gef.: C, 31,76; H, 1,61; N, 4,88; Co, 10,04	568,1 568 ^a
$C_3H_5Co[CNCH(CH_3)_2](C_3F_7)J$	72	Braun	106	ber.: C, 29,47; H, 2,47; N, 2,86; Co, 12,05 gef.: C, 29,85; H, 2,53; N, 2,88; Co, 12,08	489,0 489 ^a
$C_3H_5Co[CNCH(CH_3)(C_6H_5)](C_3F_7)J$	89	Braun	114	ber.: C, 37,04; H, 2,56; N, 2,54 gef.: C, 37,21; H, 2,53; N, 2,48	551,2 551 ^a
$[C_3H_5Co(CNC_6H_{11})_2(C_3F_7)]^+ J^-$	86	Gelb	117	ber.: C, 41,39; H, 4,26; N, 4,38; Co, 9,23 gef.: C, 41,10; H, 4,17; N, 4,24; Co, 9,32	
$[C_3H_5Co(CNC_6H_{11})_2(C_3F_7)]^+ PF_6^-$	98	Hellgelb	184	ber.: C, 40,26; H, 4,15; N, 4,27; Co, 8,98 gef.: C, 39,97; H, 4,08; N, 4,15; Co, 8,94	
$[C_3H_5Co(CNC_6H_4CH_3)_2(C_3F_7)]^+ J^-$	97	Gelb	160	ber.: C, 44,06; H, 2,93; N, 4,28; Co, 9,00 gef.: C, 44,21; H, 2,95; N, 4,25; Co, 9,21	

^a Massenspektrometrisch.



CNR	a	b	c	d	e
R =	C_6H_{11}	$p-C_6H_4CH_3$	$p-C_6H_4NO_2$	$CH(CH_3)_2$	$CH(CH_3)(C_6H_5)$

(b) IR-Spektren der Komplexe (IIa-e)

Tabelle 3 zeigt die $C\equiv N$ - und $C-F$ -Valenzschwingungen für $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ (I), die Komplexe $C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J$ (IIa-e), die freien Isonitrile CNR und C_3F_7J .

Die $C\equiv N$ -Schwingungen sind in den Komplexen gegenüber den freien Liganden um $44-67\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Daraus folgt, dass die σ -Donorbindung vom Isonitril zum Metall gegenüber der π -Rückbindung vom Metall zum Isonitril überwiegt^{8,9}. Insgesamt wird also Ladung vom Isonitril auf das Metall übertragen und der Bindungsgrad der $C\equiv N$ -Bindung nimmt zu.

Im IR-Spektrum von $C_5H_5Co(CO)(C_3F_7)J$ sind, wie in anderen Perfluoro-

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN (IIa-e)

Zuordnung	m/e-Werte (rel. Intensität in %)				
	$R=C_6H_{11}$ (IIa)	$R=C_6H_4CH_3$ (IIb)	$R=C_6H_4NO_2$ (IIc)	$R=CH(CH_3)_2$ (II d)	$R=CH(CH_3)(C_6H_5)$ (IIe)
$[C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)J]^+$	529(10)	537(10)	568(9)	489(21)	551(77)
$[C_5H_5Co(CNR)(C_3F_7)]^+$			441(5)	362(21)	424(19)
$[C_5H_5Co(CNR)J]^+$	360(47)	368(51)	399(30)	320(100)	382(93)
$[C_5H_5Co(CNH)J]^+$	278(50)			278(82)	278(98)
$[C_5H_5Co(CNR)]^+$	233(18)	241(100)	272(35)	193(91)	
$[C_5H_5CoJ]^+$	251(42)	251(8)	251(15)	251(84)	251(91)
$[CoJ]^+$			186(3)	186(30)	186(7)
$[C_5H_5Co(CNH)]^+$	151(55)			151(26)	151(90)
$[J]^+$	127(10)	127(5)	127(16)	127(32)	127(14)
$[C_5H_5Co]^+$	124(60)	124(92)	124(35)	124(96)	124(67)
$[CNR]^+$		117(15)	149(1)	69(28)	131(1)
$[CNC_6H_5]^+$			103(100)		
$[R]^+$	83(75)	91(83)		43(98)	105(100)
$[Co]^+$	59(12)	59(30)	59(9)	59(35)	59(17)
$[C_4H_7]^+$	55(100)				

BELLE 3

SPEKTREN IN cm^{-1} DER VERBINDUNGEN $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$, (I), (IIa-e), (IIIa, b) UND (IVa)^a

rbinding	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$		$\nu(\text{CF})$
	Freier Ligand	Komplex	
F_7J			1268s, 1230s, 1210s, 1200m, 1145s, 1125s ^d
$\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$			1220s, 1195s, 1180m, 1060s, 1040w
$\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$	2138 ^b	2205 ^c	1220s, 1180s, 1145m, 1070s, 1060w
$\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$	2125 ^b	2180 ^c	1210s, 1180s, 1145m, 1070s, 1055w
$\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$	2116 ^c	2160 ^c	1225s, 1185s, 1150s, 1075s, 1060w
$\text{H}_5\text{Co}[\text{CNCH}(\text{CH}_3)_2](\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$	2140 ^b	2200 ^c	1205s, 1175s, 1145s, 1070s, 1040w
$\text{H}_5\text{Co}[\text{CNCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$	2146 ^b	2210 ^c	1225s, 1170s, 1150s, 1075s, 1050w
${}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+\text{J}^-$	2138 ^b	2230(br) ^c 2221, 2238 ^c	1220s, 1180s, 1165s, 1085s, 1070w
${}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+\text{J}^-$	2125 ^b	2210(br) ^c 2204, 2218 ^c	1240m, 1215s, 1185s, 1175s, 1110m, 1085m
${}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+\text{PF}_6^-$	2138 ^b	2215(br) ^c	1220s, 1189s, 1160w, 1060w, 1090m

=stark, m = mittelstark, w = schwach, (br) = breit. ^b Kapillar in Substanz. ^c In K.Br. ^d In CS_2 -Lösung. ^e In CHCl_3 -Lösung.

alkyl-Übergangsmetallkomplexen¹⁰⁻¹², die C-F-Streckschwingungen um 60–80 cm^{-1} gegenüber dem freien $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$ erniedrigt (Tabelle 3). Diese Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen kann damit erklärt werden, dass negative Ladung aus besetzten *d*-Orbitalen des Zentralmetalls durch eine π -Rückbindung in σ^* -Orbitale des Liganden gelangt und dabei eine Schwächung der C-F-Bindung hervorruft. Wie Tabelle 3 zeigt, sind die C-F-Streckschwingungen der Isonitrilkomplexe (IIa–e) gegenüber dem Carbonyl-Komplex (I) nicht wesentlich verschoben.

(c) NMR-Spektren der Komplexe (IIa–e)

Die C_5H_5 -Signale der Isonitrilkomplexe (IIa), (IIb), (IIc) und (IId) sind im Vergleich zum Carbonyl-Komplex (I) nach höheren Feldern verschoben. Nur im Komplex (IIc) mit dem stark elektronenanziehenden *p*-Nitrophenylisonitril sind die C_5H_5 -Protonen stärker entschirmt als im Carbonylderivat (I). Die Ringprotonen des Phenylkerns ergeben im *p*- CH_3 -Derivat (IIb) nur 1 Singulett, im *p*- NO_2 -Komplex (IIc) ein AA'BB'-System.

Im Isopropylisonitrilkomplex (IId) sind die *gem*-Methylgruppen des $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Restes diastereotop. Die CH_3 -Gruppen sollten daher magnetisch nicht-äquivalent sein und zudem verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen^{7,13-15}. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt jedoch im Bereich der CH_3 -Gruppen nur 1 Dublett mit einer Halbwertsbreite von 3 Hz auf. Da auch in den Tieftemperaturspektren keine weitere Aufspaltung zu beobachten ist, dürften die *gem*- CH_3 -Gruppen des Isopropylrestes zufällig isochron sein. Die relativ grosse Halbwertsbreite der Linien ist wahrscheinlich auf die Kopplung mit dem benachbarten Stickstoffatom zurückzuführen.

Das Vorliegen eines Asymmetriezentrums am Co-Atom in den Verbindungen (I) und (IIb) wird durch die ^{19}F -NMR-Spektren bewiesen (Tabelle 5)^{16,17}. In beiden Fällen bilden die Fluoratome der C_3F_7 -Gruppe ein ABMN₃-System. Die F-Atome

TABELLE 4

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I), (IIa-e) UND (IIIa, b)

Komplex	τ -Werte ^{a,b} (rel. Int.); Kopplungskonst. (Hz)	Zuordnung
C ₅ H ₅ Co(CO)(C ₃ F ₇)J	¹ 4.35 ^c	C ₅ H ₅
C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₁₁)(C ₃ F ₇)J	⁶ 8.32 (10) ^c	-C ₆ H ₁₀ -
	^m 5.98 (1) ^c	-CH-
	¹ 4.61 (5) ^c	C ₅ H ₅
C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₄ CH ₃)(C ₃ F ₇)J	¹ 7.62 (3) ^c	-CH ₃
	¹ 4.51 (5) ^c	C ₅ H ₅
	¹ 2.71 (4) ^c	-C ₆ H ₄ -
C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₄ NO ₂)(C ₃ F ₇)J	^m 3.85 (5) ^d	C ₅ H ₅
	^f 1.97 (4); 30 ^d	-C ₆ H ₄ -
C ₅ H ₅ Co[CNCH(CH ₃) ₂](C ₃ F ₇)J	² 8.42 (6); 7 ^c	-CH ₃
	⁷ 5.56 (1); 7 ^c	-CH-
	¹ 4.50 (5) ^c	C ₅ H ₅
C ₅ H ₅ Co[CNCH(CH ₃)(C ₆ H ₅)](C ₃ F ₇)J	² 8.27 (3); 8 ^c	-CH ₃
	⁴ 5.67 (1); 8 ^c	-CH-
	¹ 4.60 (5) ^c	C ₅ H ₅
	¹ 2.62 ^c	C ₆ H ₅ -
[C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₁₁) ₂ (C ₃ F ₇)] ⁺ J ⁻	⁶ 8.23 (20) ^c	-C ₆ H ₁₀ -
	^m 5.57 (2) ^c	-CH-
	¹ 4.00 (5) ^c	C ₅ H ₅
[C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ (C ₃ F ₇)] ⁺ J ⁻	¹ 7.58 (6) ^d	-CH ₃
	¹ 3.50 (5) ^d	C ₅ H ₅
	^f 2.32 (8); 8 ^d	-C ₆ H ₄ -

^a Gegen i-TMS als Standard. ^b Multiplizitäten: Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m=Multipllett.
^c In CDCl₃. ^d In Aceton-*d*₆. ^e Signalgruppe. ^f AA'BB'-System.

TABELLE 5

¹⁹F-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I), (IIb) UND (IIIb) IN ACETON-*d*₆

Komplex	δ -Werte ^{a,b} (Kopplungskonst. (Hz))	Zuordnung
C ₅ H ₅ Co(CO)(C ₃ F ₇)J	⁴ -10.8 ^c	α -CF ₂
	^m +45.9 ^c	β -CF ₂
	³ +11.2	γ -CF ₃
C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₄ CH ₃)(C ₃ F ₇)J	⁴ -6.3 ^c , ⁴ -5.75 ^c	α -CF ₂
	^m +46.2 ^c	β -CF ₂
	³ +11.05	γ -CF ₃
[C ₅ H ₅ Co(CNC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ (C ₃ F ₇)] ⁺ J ⁻	⁴ -9.14 (I ₂₇ =8)	α -CF ₂
	¹ +47.12	β -CF ₂
	³ +11.12	γ -CF ₃

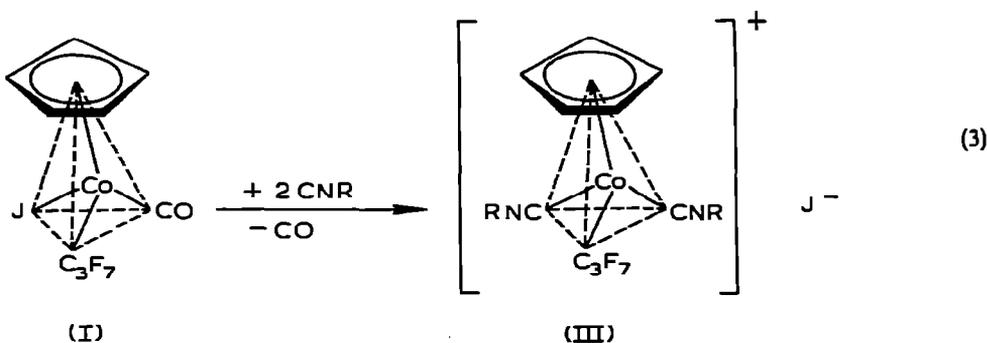
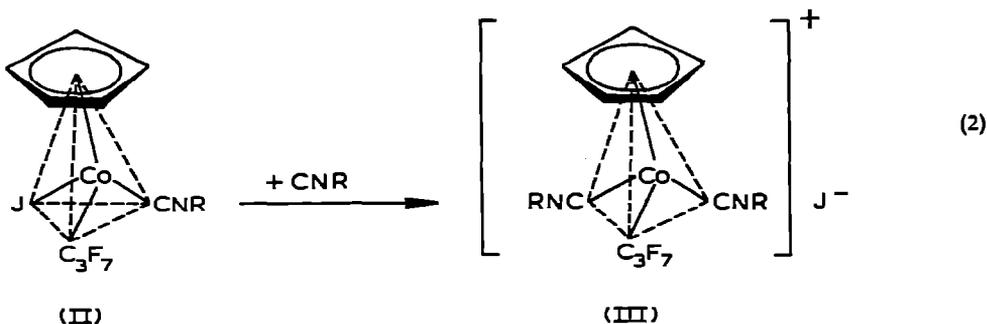
^a Gegen i-CCl₂FCCL₂F als Standard. ^b Multiplizitäten: hochgestellte Ziffern vor den δ -Werten; m=Multipllett. ^c Schwerpunkt.

der α - und β -CF₂-Gruppen sind magnetisch nichtäquivalent. $J_{\alpha\gamma}$ liegt in der Grössenordnung von 10 Hz; $J_{\alpha\beta}$ und insbesondere $J_{\beta\gamma}$ sind klein. Bisher gelang es jedoch nicht, die diastereomeren (-)- α -Phenyläthylisonitril-Komplexe (IIe) durch fraktionierte Kristallisation mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen zu trennen. Auch Dünnschichtchromatographie an Silicagel und chromatographische Trennversuche an Sephadex LH 20 und Acetylcellulose führten nicht zum Erfolg.

UMSETZUNGEN VON C₅H₅Co(CO)(C₃F₇)J MIT ISONITRILEN IM ÜBERSCHUSS

(a) Darstellung der Komplexe (IIIa, b) und (IVa)

Setzt man die Komplexe C₅H₅Co(CNR)(C₃F₇)J (II) mit Isonitrilen um, so erhält man nach Gl. 2 die gelben, salzartigen Verbindungen (III). Zu den gleichen Verbindungen kommt man, wenn man C₅H₅Co(CO)(C₃F₇)J (I) nach Gl. 3 mit Isonitrilen im Überschuss reagieren lässt. Die neuen Komplexe (IIIa, b), die 2 Mol Isonitril pro Mol Komplex enthalten, lassen sich durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid-Pentan (1/10) analysenrein darstellen.



Bei diesen Reaktionen verdrängen die Isonitrile a und b den Jodliganden aus der inneren Koordinationssphäre des Co-Atoms in die äussere. *p*-Nitrophenylisonitril c dagegen reagiert auch im Überschuss mit C₅H₅Co(CO)(C₃F₇)J nach Gl. 1 nur zum 1/1-Komplex C₅H₅Co(CNC₆H₄NO₂)(C₃F₇)J (IIc). Die Jodsubstitution in den Isonitril-Komplexen (II) ist auch mit P(C₆H₅)₃, P(C₄H₉)₃, Pyridin und Schiffbasen nicht möglich. Kreuzungsversuche zeigten, dass Cyclohexylisonitril bei der Umsetzung

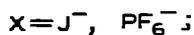
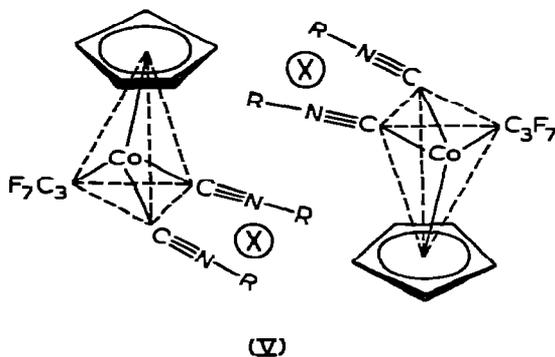
mit dem *p*-Tolylisonitril-Komplex (IIb) bzw. dem *p*-Nitrophenylisonitril-Komplex (IIc) sowohl *p*-Tolylisonitril als auch *p*-Nitrophenylisonitril verdrängt. Dabei entstehen die 2 Mol Cyclohexylisonitril enthaltenden Salze (IIIa). In gleicher Weise reagiert *p*-Tolylisonitril im Überschuss mit dem *p*-Nitrophenylisonitril-Komplex (IIIc) zum Salz (IIIb) unter Substitution von $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Die licht- und luftstabilen Salze (IIIa, b) sind unlöslich in Pentan, etwas löslich in Benzol und in Wasser sowie gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln. Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, dass Salze vorliegen. Die Messwerte sind mit der Annahme von 2/1 Elektrolyten vereinbar.

Versetzt man wässrige Lösungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+\text{J}^-$ (IIIa) mit NH_4PF_6 -Lösungen in Wasser, so fällt das Hexafluorophosphat $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+\text{PF}_6^-$ (IVa) aus. Grössere Mengen des PF_6^- -Salzes (IVa) erhält man, wenn man konzentrierte Methanol-Lösungen des Jodids (IIIa) mit einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung fällt und mit Wasser verdünnt. Das PF_6^- -Salz (IVa) schliesst sich in seinen Löslichkeitseigenschaften und in seinen Leitfähigkeitsdaten eng an das Jodid (IIIa) an.

Die Ausbeuten, Eigenschaften und Analysendaten der Komplexe (IIIa, b) und (IVa) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es ist überraschend, dass sich die wasserlöslichen gelben Salze (IIIa) und (IVa) auch in Benzol lösen. Nach den Ergebnissen der osmometrischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol bestehen die Assoziate in beiden Fällen aus je 2 Formeleinheiten der Salze (IIIa) und (IVa) (Tabelle 6). Die Anordnung der Kationen und Anionen gemäss Strukturvorschlag (Va, b) erscheint elektrostatisch besonders



günstig. Osmometrische Molgewichtsbestimmungen in Chloroform dagegen liefern Ergebnisse, die nur wenig über den Werten für eine Formeleinheit der Salze (IIIa) und (IVa) liegen (Tabelle 6). Die Benzollösung des *p*-Tolyl-Komplexes (IIIb) zersetzt sich nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung und Freisetzung von Isonitril. Im folgenden wird die spektroskopische Charakterisierung der aufgrund ihrer Benzollöslichkeit ungewöhnlichen Salze (IIIa, b) und (IVa) beschrieben.

(b) IR-Spektren und Ramanspektren der Komplexe (IIIa, b) und (IVa)

In den IR-Lösungsspektren der Jodide (IIIa, b) und des Hexafluorophosphats

(IVa) in Chloroform treten je 2 $C\equiv N$ -Banden auf, die allerdings sehr nahe beieinander liegen (Tabelle 3). Diese beiden Banden sind auch in den Ramanspektren von (IIIa) (2248 und 2240 cm^{-1}) und IIIb (2215 und 2209 cm^{-1}) zu beobachten. Die KBr-Spektren von (IIIa, b) sowie von (IVa) enthalten breite Absorptionsbanden im Bereich der $C\equiv N$ -Schwingungen (Tabelle 3). In den IR-Spektren der Benzollösung der Komplexe (IIIa) und (IVa) tritt dagegen nur je 1 $C\equiv N$ -Bande auf. Die Isonitrilbanden liegen, wie aufgrund der verminderten Rückbindung Metall-Isonitril in den Kationen der Komplexe (IIIa, b) und (IVa) gegenüber den Neutralverbindungen (IIa, b) zu erwarten, bei höheren Wellenzahlen.

TABELLE 6

MOLGEWICHTSBESTIMMUNGEN DER KOMPLEXE (IIIa) UND (IVa) OSMOMETRISCH IN BENZOL UND CHLOROFORM

Verbindung	Molgewicht		
	Ber.	Gef.	
		In Benzol	In $CHCl_3$
$[C_5H_5Co(CNC_6H_{11})_2(C_3F_7)]^+J^-$	638	1235	667
$[C_5H_5Co(CNC_6H_{11})_2(C_3F_7)]^+PF_6^-$	656	1130	787

(c) NMR- und ESCA-Spektren der Komplexe (IIIa, b)

Die C_5H_5 -Protonen in den 1H -NMR-Spektren der Salze (IIIa, b) sind gegenüber den Komplexen (IIa, b) stark nach niedrigerem Feld verschoben (Tabelle 4). Die Ringprotonen im *p*-Tolylisonitril-Komplex (IIIb) bilden ein AA'BB'-System.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung $[C_5H_5Co(CNC_6H_4CH_3)_2(C_3F_7)]^+J^-$ (IIIb) zeigt ein $A_2M_2X_3$ -System, in dem die Nichtäquivalenz der F-Atome der α - CF_2 -Gruppe gegenüber dem 1/1-Komplex $C_5H_5Co(CNC_6H_4CH_3)(C_3F_7)J$ (IIb) aufgehoben ist (Tabelle 5). Ausserdem ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der α - CF_2 -Gruppe, dass die C_3F_7 -Gruppe noch direkt an das Metall koordiniert ist¹⁷.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von (IIIb) in Aceton- d_6 erhält man nur ein Signal für die CH_3 -Gruppen der komplexgebundenen *p*-Tolylisonitrile bei $\delta - 21.5$ ppm, je ein Signal für die *ortho*- und *meta*-C-Atome der Phenylgruppen bei $\delta - 131.4$ und $- 128.3$ ppm und ein Signal für die Cyclopentadienyl-Gruppe bei $\delta - 94.8$ ppm. Ausserdem sind Signale bei $\delta - 143.4$; $\delta - 125.5$ und $\delta - 90.1$ ppm zu beobachten, die den restlichen Kohlenstoffatomen von (IIIb) zugeordnet werden müssen (Bezugspunkt i-TMS).

Die 1H -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen damit, dass sich die beiden *p*-Tolyl-Reste der koordinierten Isonitrile im Komplex (IIIb) in gleicher Umgebung befinden. Dafür sprechen auch die Ergebnisse eines ESCA-Spektrums von (IIIb). Nach Halbwertsbreite und Linienlage ist das Stickstoff-1s-Signal bei 400.8 eV (bezogen auf Kohlenstoff-1s = 284.0 eV) nur mit dem Vorhandensein einer Sorte von N-Atomen mit einer gewissen positiven Ladung vereinbar. Ausserdem zeigt das ESCA-Spektrum, dass Co in (IIIa) dreiwertig vorliegt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Isonitrile erhält man aus den entsprechenden Aminen durch Umsetzung mit Ameisensäuremethylestern zu Formamiden und anschließender Abspaltung von Wasser mit Phosgen¹⁸. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde aus $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in Aceton, unter H_2 - und CO -Druck im Autoklaven dargestellt¹⁹. Bei der Reaktion von 40 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gelöst in 100 ml Methylenchlorid, mit 56 ml frisch destilliertem Cyclopentadien erhält man ohne Bestrahlung²⁰ nach 48 Stdn. Kochen am Rückfluss 30 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ (Ausb. 65% d. Th.)²¹. Die Einwirkung von $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$ auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ in Benzol ergibt bei 45°C nach 16 Stdn. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$, das nach Sublimation in Form von schwarzen Kristallen anfällt².

(1) Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CNR})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$

1 mmol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ wird in 5 ml Benzol unter Rühren bei Raumtemperatur mit 1 mmol CNR versetzt. Unter starker CO -Entwicklung verfärbt sich die Lösung von schwarzgrün nach braun. Nach 2 Stdn. wird das Reaktionsgemisch an N_2 -gesättigtem Silicagel (0.05–0.2 mm) chromatographiert. Bei der Elution mit Benzol erfolgt eine Trennung in eine schwarzgrüne Zone, die unumgesetztes Ausgangsmaterial enthält, eine rotbraune Zone, die aus der Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNR})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ besteht, und einen gelben Rückstand, der erst mit stark polaren Lösungsmitteln wandert.

Das Eluat der zweiten Zone wird eingengt und der braune Rückstand zweimal aus Toluol–Pentan (1/10) bei -40°C umgefällt.

(2) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNR})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+ \text{J}^-$

(a) Zu 0.2 mmol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNR})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ in 2 ml Benzol wird bei Raumtemperatur ein Überschuss an CNR zugegeben. Es tritt eine Farbänderung von braun nach gelbrot ein. Nach 3 Stdn. wird die Lösung mit Pentan versetzt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus, der 5-mal aus Benzol–Pentan (1/10) umgefällt, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

(b) Eine Lösung von 0.5 mmol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{J}$ in 3 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1 mmol CNR umgesetzt. Unter CO -Entwicklung verändert sich die Farbe der Lösung langsam nach gelbrot. Nach 5 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die weitere Aufarbeitung des sich bei Pentanzugabe bildenden gelben Niederschlags erfolgt wie unter (2a).

(3) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+ \text{PF}_6^-$

0.1 mmol $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_3\text{F}_7)]^+ \text{J}^-$ werden in 100 ml CH_3OH gelöst und mit einer gesättigten wässrigen NH_4PF_6 -Lösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen werden 100 ml dest. H_2O zugegeben. Dabei bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und so lange mit H_2O gewaschen wird, bis er Jodid-frei ist. Der Filterrückstand wird in Benzol gelöst und mit MgSO_4 getrocknet. Man engt die Lösung ein und versetzt mit Pentan. Der gebildete hellgelbe Niederschlag wird 3-mal aus Benzol–Pentan (1/5) umgefällt und am Hochvakuum getrocknet.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem

Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, Hauptlabor der BASF, Ludwigshafen für die Aufnahme des ESCA-Spektrums und Herrn Dr. D. Breiting, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Aufnahme der Raman-Spektren.

LITERATUR

- 1 H. Brunner und W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 183.
- 2 R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.
- 3 H. Brunner und M. Vogel, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 169.
- 4 R. B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 5 P. M. Treichel und G. P. Werber, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1098.
- 6 P. M. Treichel und G. P. Werber, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 157.
- 7 H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 515.
- 8 L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York, 1969.
- 9 A. Vogler in I. Ugi (Ed.), *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971, S. 217.
- 10 E. Pitcher und F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 585.
- 11 F. A. Cotton und J. A. McCleverty, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 490.
- 12 F. A. Cotton und R. M. Wing, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 511.
- 13 H. Brunner und E. Schmidt, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 616.
- 14 J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550.
- 15 K. H. Pannell, *Chem. Commun.*, (1969) 1346.
- 16 E. Pitcher, A. D. Buckingham und F. G. A. Stone, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 124.
- 17 J. A. McCleverty and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)*, (1964) 4200.
- 18 I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Band IV, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 37.
- 19 J. J. Eich und R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 99.
- 20 M. D. Rausch, University of Mass., private Mitteilung.
- 21 J. J. Eich und R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol 1, Academic Press, New York, 1965, S. 118.