

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE IV*. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KONFIGURATIONSTABILITÄT VON METALL-KOMPLEXEN MIT HILFE DER MAGNETISCHEN NICHT- ÄQUIVALENZ

HENRI BRUNNER, HANS-DIETER SCHINDLER, EIKE SCHMIDT UND MARTA VOGEL
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)
(Eingegangen den 27. Februar 1970)

SUMMARY

The Mo, Mn, Fe and Co complexes (I)–(VIII) were synthesised and investigated by ^1H NMR spectroscopy. In the asymmetric compounds (I), (II), (IV), (V) and (VIII), in which the metal atom is pseudo-tetrahedrally surrounded by 4 different substituents, the *gem*-methyl groups of the ligand $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ are magnetically non-equivalent; in the Mn complex (VI) however they are accidentally magnetically equivalent. The complexes (III) and (VII) contain a plane of symmetry and therefore magnetically equivalent *gem*-methyl groups at the phosphorus atom.

The magnetic non-equivalence in the complexes (II), (V) and (VIII) does not disappear on heating to above 100° . From the chemical shifts at the highest reached temperatures upper limits for the rates of isomerisation according to eqns. 1a or 2a can be calculated. The comparison with the rate of racemization of $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ shows, that the complexes (II), (V) and (VIII) are configurationally more stable than the optically active Mn derivatives. Therefore the compounds (II), (V) and (VIII) should be resolvable into the optical isomers and furthermore racemize more slowly than the Mn complexes already isolated in optically active form.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Mo-, Mn-, Fe- und Co-Komplexe (I)–(VIII) wurden dargestellt und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. In den asymmetrischen Verbindungen (I), (II), (IV), (V) und (VIII), in denen das Metallatom pseudotetraedrisch von 4 verschiedenen Substituenten umgeben ist, sind die *gem*-Methylgruppen des $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Liganden magnetisch nichtäquivalent; im Mn-Komplex (VI) dagegen sind sie zufällig magnetisch äquivalent. Die Komplexe (III) und (VII) enthalten eine Symmetrieebene und damit magnetisch äquivalente *gem*-Methylgruppen am Phosphoratom.

Die magnetische Nichtäquivalenz in den Komplexen (II), (V) und (VIII) verschwindet auch beim Erhitzen auf über 100° nicht. Aus den chemischen Verschiebungen bei den höchsten erreichten Temperaturen lassen sich obere Grenzen für die

* Für I., II. und III. Mitteilung siehe Ref. 1,2 und 3.

Geschwindigkeit der Isomerisierung nach (1a) oder (2a) berechnen. Der Vergleich mit der Racemisierungsgeschwindigkeit von $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zeigt, dass die Komplexe (II), (V) und (VIII) konfigurationsstabiler sind als die optisch aktiven Mn-Derivate. Die Verbindungen (II), (V) und (VIII) sollten daher in die optischen Antipoden zu spalten sein und zudem langsamer racemisieren als die bereits in optisch aktiver Form isolierten Mn-Komplexe.

EINLEITUNG

Vor kurzem gelang uns die Trennung der diastereomeren Verbindungen $(+)\text{-}$ und $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, die asymmetrische Manganatome als optisch aktive Zentren enthalten¹. Die Komplexe sind im festen Zustand konfigurationsstabil, in Lösung dagegen racemisieren sie am Manganatom⁺. Auch mit Hilfe der magnetischen Nichtäquivalenz von Methylenprotonen bzw. *gem*-Methylgruppen konnten wir² und gleichzeitig andere Arbeitsgruppen^{5,6} Asymmetriezentren an Übergangsmetallatomen nachweisen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse über die magnetische Nichtäquivalenz in asymmetrischen Molybdän-, Mangan-, Eisen- und Kobalt-Komplexen beschrieben. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren lassen sich Rückschlüsse auf die Konfigurationsstabilität am Metallatom ziehen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nachweis von Asymmetriezentren in Mo-, Mn-, Fe- und Co-Komplexen

In achiralen Verbindungen des Typs $\text{Y-CH}_2\text{-X}$ sind die Methylenprotonen enantiotop⁷ und nur mit Hilfe chiraler Methoden unterscheidbar. Die Protonen der CH_2 -Gruppe sind daher magnetisch äquivalent und ergeben im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal. Ein Asymmetriezentrum im Rest Y dagegen macht die Methylenprotonen diastereotop⁷ und damit auch mit Hilfe achiraler Methoden unterscheidbar. So sollten sie z.B. magnetisch nichtäquivalent sein und im ¹H-NMR-Spektrum verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen. Wie für die Protonen einer Methylengruppe gilt diese Diskussion auch für *gem*-Methylgruppen in Verbindungen der Art $\text{Y-CMe}_2\text{-X}$ und $\text{Y-PMe}_2\text{-X}$. *Gem*-Methylgruppen am Phosphor als Sonden für asymmetrische Metallatome lassen sich mit Hilfe von Phenyl dimethylphosphin in Übergangsmetall-Komplexe einführen.

Die magnetische Nichtäquivalenz setzt sich aus zwei verschiedenen Beiträgen zusammen⁸:

- (1). Inhärent dissymmetrische Anteile, die auf der Verschiedenartigkeit der beiden Protonen H_1 und H_2 in allen möglichen Konformationen beruhen (Fig. 1).
- (2). Populationsunterschiede zwischen den verschiedenen Konformationen, da diese unterschiedliche Energieinhalte besitzen (Fig. 1).

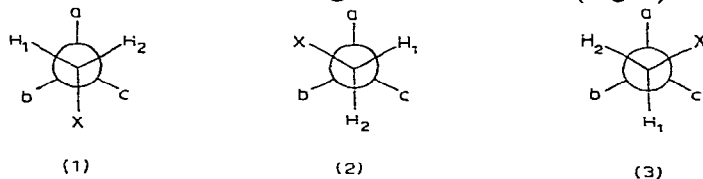
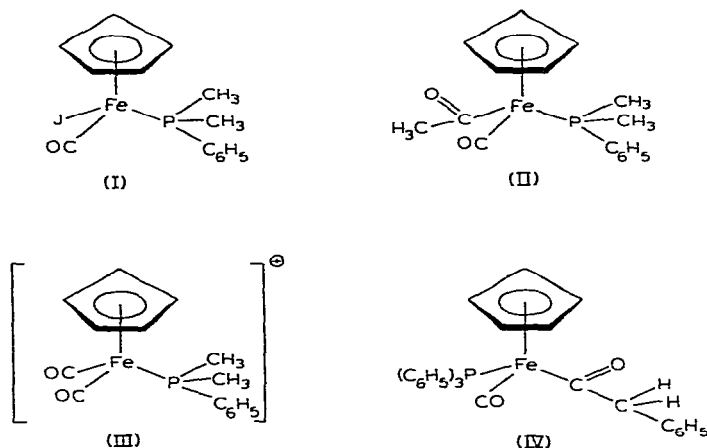


Fig. 1. Die 3 gestaffelten Konformationen einer Verbindung $\text{abc-C-CH}_2\text{X}$ vom Äthantyp.

Während der inhärent dissymmetrische Beitrag weitgehend temperaturunabhängig sein sollte, sind die Populationsverhältnisse von der Temperatur abhängig. Bei höheren Temperaturen sollten sich die Besetzungsunterschiede ausgleichen.

In den Eisen-Komplexen (I) und (II), in denen das Metallatom annähernd tetraedrisch von 4 verschiedenen Substituenten umgeben ist, erweisen sich die *gem*-Methylgruppen am Phosphoratom als magnetisch nichtäquivalent. Die Signale der



beiden verschiedenen Methylgruppen sind durch Kopplung mit dem Phosphoratom noch in Dubletts aufgespalten, so dass im Bereich der Methylprotonen Vierlinienspektren entstehen (Fig. 2). Im Gegensatz zu den diastereotopen Methylgruppen in den Verbindungen (I) und (II) sind die *gem*-Methylgruppen in (III) enantiotop. Die durch den Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings, das Eisenatom und das Phosphoratom hindurchlaufende Symmetrieebene halbiert den Winkel $\text{CH}_3\text{-P-CH}_3$ und macht die beiden Methylgruppen magnetisch äquivalent. Sie ergeben daher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal, das durch Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufspaltet. Demgegenüber liefern die diastereotopen Methylenprotonen in (IV) ein AB-System, obwohl die Methylengruppe vom Asymmetriezentrum am Eisen-

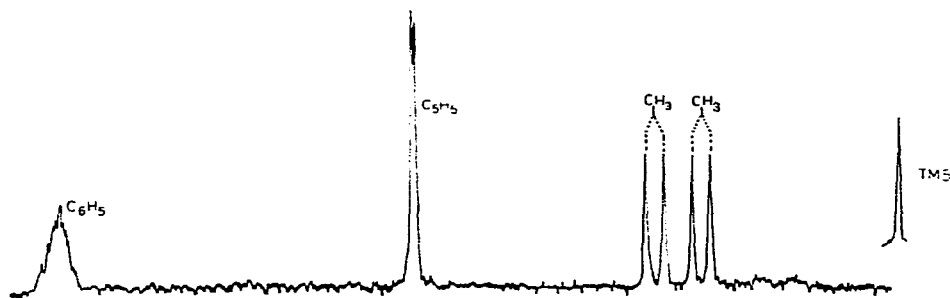


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{J})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (I) in CS_2 -Lösung bei Raumtemperatur (TMS als interner Standard).

atom durch eine CO-Gruppe getrennt ist. Die chemischen Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (I)–(IV) sind in einer Kurzmitteilung enthalten².

In den asymmetrischen Eisen-Komplexen (I), (II) und (IV) unterscheiden sich

die 4 Liganden am Metallatom hinsichtlich ihres sterischen und elektronischen Effekts beträchtlich. In den Verbindungen $MLL'(CO)(NO)$ dagegen sind Carbonyl- und Nitrosyl-Ligand einander sowohl in ihrer stäbchenförmigen Struktur als auch der gleichartigen Ladungsverteilung ausserordentlich ähnlich. Es stellte sich daher die Frage, ob die Unterschiede zwischen beiden Liganden gross genug sind, um magnetische Nichtäquivalenz hervorzurufen. So würde z.B. unter Vernachlässigung der geringen Unterschiede zwischen CO und NO in der Konformation 1 von Fig. 3 eine Symmetrieebene die magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen am Phosphoratom ausschliessen. Ausserdem sind im Gegensatz zu Fig. 1 auch die Konformationen 2 und 3 in Fig. 3 einander sehr ähnlich.

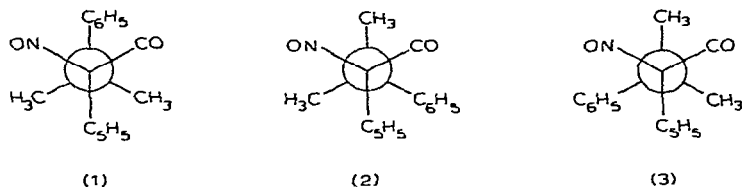


Fig. 3. Die gestaffelten Konformationen der Verbindung $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (V).

Wir untersuchten das Problem an der Molybdän-Verbindung (V). Die beobachtete magnetische Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen in Figur 4 beweist die Asymmetrie am Molybdänatom, wenn auch die Aufspaltung wesentlich kleiner ist als bei den Eisen-Komplexen² (I), (II) und (IV) (Tabelle 1).

Der tetraedrische Kobalt-Komplex (VII) enthält 2 CO-Liganden. Die Symmetrieebene, die durch den Komplex hindurchläuft, macht die *gem*-Methylgruppen magnetisch äquivalent. Das Signal der gleichartigen CH_3 -Protonen ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten (Tabelle 1). Im Kobalt-Komplex (VIII) dagegen sind 4 verschiedene Liganden tetraedrisch um das Zentralmetall angeordnet, von denen 3 einander sehr ähnlich sind, die CO-, NO- und CN-Gruppe. Auch im 1H -NMR-Spektrum des asymmetrischen Kobalt-Komplexes (VIII) tritt magnetische Nichtäquivalenz auf (Tabelle 1). Die Aufspaltung ist jedoch wiederum sehr klein.

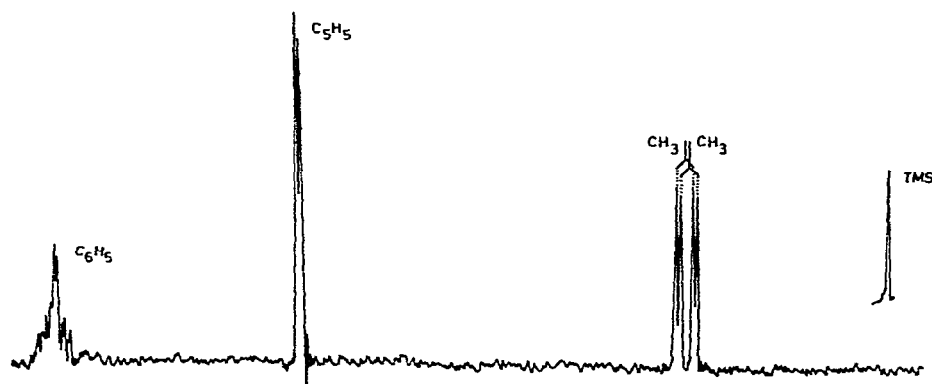


Fig. 4. 1H -NMR-Spektrum von $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (V) in CS_2 -Lösung bei Raumtemperatur (TMS als interner Standard).

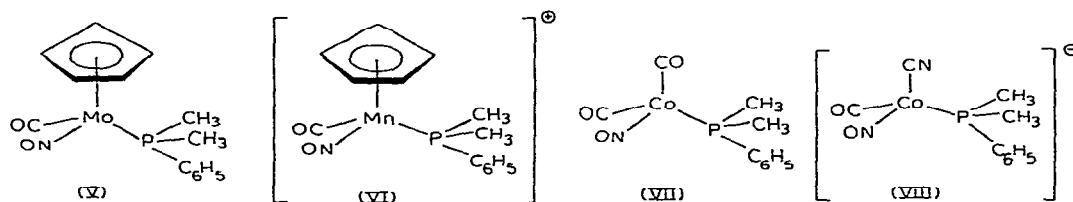
TABELLE I

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE (V)–(VIII)Chemische Verschiebungen in δ (TMS als interner Standard^a); Kopplungskonstanten J in Hz.

Komplex	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
	$[J(\text{P}-\text{CH}_3)]$	$[J(\text{P}-\text{C}_5\text{H}_5)]$	
(V) ^b	1.78 (8.5) 1.74 (8.2)	5.12 (1.5)	7.35
(VI) ^c	2.19 (11.2)	5.63 (1.9)	7.61
(VII) ^d	1.17 (8.5)		7.12
(VIII) ^{a,e}	2.28 (8.3) 2.19 (8.0)		8.05

^a Bei (VIII) TMS als externer Standard. ^b In CS_2 . ^c Als PF_6^- -Salz in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. ^d In C_6D_6 . ^e Als K^+ -Salz in D_2O .

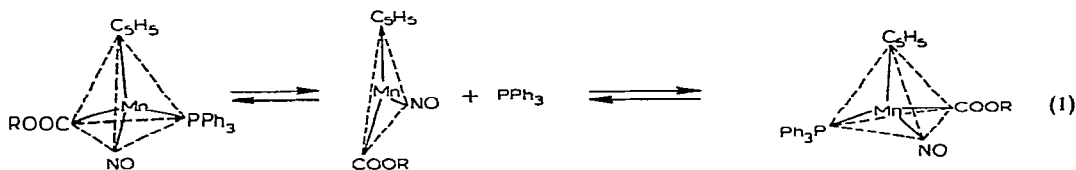
Wie im Molybdän-Komplex (V) und im Kobalt-Komplex (VIII) ist auch im kationischen Mangan-Komplex (VI) magnetische Nichtäquivalenz für die *gem*-Methylgruppen am Phosphoratom zu erwarten. Man beobachtet jedoch nur eine chemische Verschiebung für die *gem*-Methylgruppen (Tabelle 1). Bei Temperaturniedrigung werden die beiden Signale der mit dem Phosphor koppelnden CH_3 -Protonen breiter, ohne dass Aufspaltung zu beobachten ist. In diesem Fall dürfte zufällige magnetische Äquivalenz der an sich verschiedenen Methylgruppen vorliegen⁸.



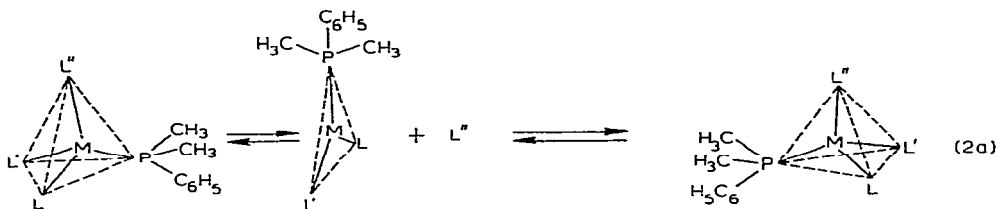
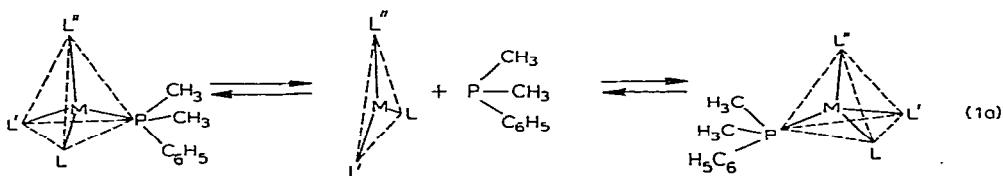
Magnetische Nichtäquivalenz in Verbindungen des Typs $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{X}$ kann ausser auf ein Asymmetriezentrum im Rest Y auch auf gehinderte Rotation um die Einfachbindungen $\text{Y}-\text{C}$ oder $\text{C}-\text{X}$ zurückgehen. Vergleicht man jedoch z.B. die Eisen-Komplexe (I) und (III) oder die Kobalt-Komplexe (VII) und (VIII) miteinander, so sind in beiden Fällen die elektronischen und sterischen Verhältnisse sowohl der $\text{M}-\text{P}$ - als auch der $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bindungen sehr ähnlich. Da die magnetische Nichtäquivalenz bei den asymmetrischen Verbindungen (I) und (VIII) auftritt, bei den eine Symmetrieebene enthaltenden Komplexen (III) und (VII) jedoch nicht, dürfte der Effekt ausschliesslich auf das Asymmetriezentrum am Metallatom zurückzuführen sein.

Racemisierung und magnetische Nichtäquivalenz

Durch polarimetrische Kinetik der Epimerisierung von (+)- und (–)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{-Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ konnte der Mechanismus der Konfigurationsänderung am asymmetrischen Manganatom geklärt werden. Der Verlust der optischen Aktivität erfolgt nach (1) über eine Dissoziation der Mangan-Triphenylphosphin-Bindung, wie insbesondere die hohen positiven Werte für die Aktivierungsentropie beweisen.



Mit $P(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ anstelle von $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zeigen asymmetrische tetraedrische Komplexe $\text{MLL}'\text{L}''\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, magnetische Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen. Die Zwischenstufen für die intermolekulare Isomerisierung nach (1a) und (2a) dagegen enthalten, wenigstens in einer Konformation⁸, eine Symmetrieebene.



Schneller Ligandenaustausch nach (1a) oder (2a) sollte daher die beiden *gem*-Methylgruppen magnetisch äquivalent machen.

Jede Isomerisierung einer optisch aktiven Verbindung über achirale Zwischenstufen, wie z.B. in (1) hat den Verlust der optischen Aktivität zur Folge. Genauso führt die Isomerisierung chiraler Verbindungen über achirale Zwischenstufen, wie in (1a) oder (2a), zum Verschwinden der magnetischen Nichtäquivalenz, wenn die Prozesse rasch genug verlaufen. Ausser durch eine Kinetik des Racemisierungsvorgangs kann man daher Konfigurationsstabilität von Metall-Komplexen auch mit Hilfe der magnetischen Nichtäquivalenz untersuchen.

Verschwindet die magnetische Nichtäquivalenz auch bei erhöhter Temperatur nicht, so deutet das auf hohe Konfigurationsstabilität der Komplexe hin. Sie sollten sich dann auch in die optischen Antipoden trennen lassen. Kommt es dagegen bei Temperatursteigerung zum Zusammenfallen der Signale der vorher magnetisch nicht-äquivalenten Methylgruppen, so erscheinen Versuche zur Racematspaltung wenig erfolgversprechend. Anstelle einer Kinetik der Racemisierung sollten sich allerdings in diesen Fällen die Parameter der Isomerisierung nach (1a) oder (2a) über die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren ermitteln lassen.

Temperaturabhängigkeit der magnetischen Nichtäquivalenz

Die ¹H-NMR-Spektren des Eisen-Komplexes (II) (in C_6D_6) wurden bis 100°, die des Kalium-Salzes der Kobalt-Verbindung (VIII) (in D_2O) bis 110° und die des Molybdän-Komplexes (V) (in Chlorbenzol) bis 130° untersucht. In allen 3 Fällen

waren bei der Temperaturvariation wegen der Änderung in den Populationsverhältnissen kleinere Verschiebungen der Signale der magnetisch nichtäquivalenten Methylgruppen zu beobachten. Die magnetische Nichtäquivalenz blieb jedoch bestehen. Auch Linienverbreiterungen waren bei den höchsten erreichten Temperaturen noch nicht festzustellen. Wie zu erwarten, erwiesen sich die Kopplungskonstanten $J(\text{P}-\text{CH}_3)$ als unabhängig von der Temperatur.

Beim Zusammenfallen zweier Signale sollte die Beziehung gelten²⁹:

$$\Delta\nu \cdot \tau \approx \sqrt{2}/2\pi$$

wobei $\Delta\nu$ die Differenz der chemischen Verschiebungen und τ die Lebensdauer des Zustands bedeuten. Für Reaktionen 1. Ordnung, wie die hier in Frage kommenden Isomerisierungen ergibt sich daher bei der Koaleszenztemperatur¹⁵.

$$k = 1/\tau = 2\pi \cdot \Delta\nu / \sqrt{2}$$

Die Anwendung dieser Beziehung auf die höchsten erreichten Temperaturen gibt obere Grenzen für die Isomerisierungsgeschwindigkeiten, da die Koaleszenztemperaturen, wie die Abwesenheit von Linienverbreiterungen zeigt, in allen Fällen wesentlich höher liegen. Diese oberen Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Racemisierung von $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurde im Temperaturbereich 25–37.5° polarimetrisch verfolgt. Die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung. In Fig. 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur nach Arrhenius aufgetragen. Extrapoliert man die Gerade unter der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie zu höheren Temperaturen, so ergeben sich die

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN VON ISOMERISIERUNG UND RACEMISIERUNG

Temp. (°C)	Geschwindigkeitskonstanten (sec ⁻¹)	
	Isomerisierung (Komplex) ^a	Racemisierung ^b
100	70.3 (II)	1.7
110	15.6 (VIII)	4.6
130	12.5 (V)	30.2

^a Obere Grenze für Isomerisierung nach (1a) oder (2a). ^b Extrapoliert für $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

in Tabelle 2 rechts enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung der $(-)$ -drehenden Mangan-Verbindung bei 100°, 110° und 130°. Die Werte für das $(+)$ -drehende Diastereomere weichen davon nur geringfügig ab⁴. Setzt man den gleichen Mechanismus voraus, so zeigt die Gegenüberstellung, dass die Fe-, Mo- und Co-Komplexe (II), (V) und (VIII) langsamer isomerisieren als die optisch aktive Mangan-Verbindung $(-)\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Die Eisen-, Molybdän- und Kobalt-Komplexe sind also ausserordentlich konfigurationsstabil. Sie sollten, wenn sie in Form der optischen Antipoden vorlägen, langsamer racemisieren als die diaste-

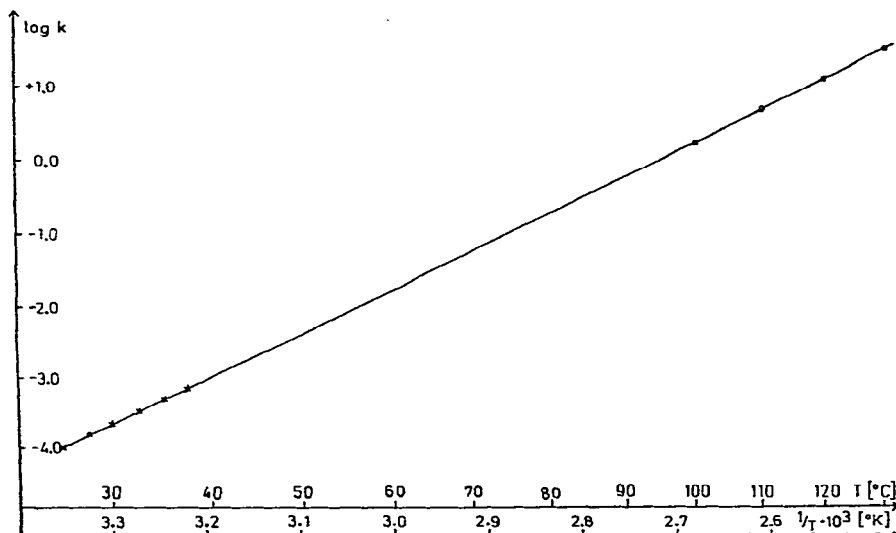


Fig. 5. Extrapolation des Arrhenius-Diagramms $\log k$ gegen $1/T$ in Richtung auf höhere Temperaturen unter der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie.

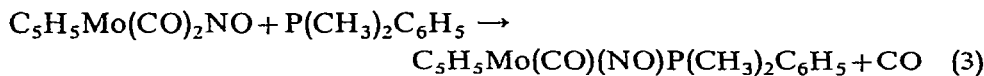
reomeren Mangan-Verbindungen. Die Variation des Zentralmetalls und der Liganden in den Verbindungen (I)–(VIII) lieferte also noch kein Beispiel dafür, dass die tetraedrische Konfiguration am Metallatom so instabil ist, dass man die Isomerisierung mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie untersuchen kann. In der Literatur beschriebene Versuche zur Isolierung optisch aktiver tetraedrischer Kobalt-Komplexe der Typs $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})\text{LL}'$ waren bisher erfolglos¹⁶.

Das Fehlen der Quartettaufspaltung im Methylbereich der Mangan-Verbindung (VI) wurde mit zufälliger magnetischer Äquivalenz der an sich verschiedenen Methylgruppen erklärt. Eine andere Deutung wäre rasche Isomerisierung nach (1a) oder (2a). Da jedoch die übrigen Komplexe ausserordentlich konfigurationsstabil sind und die Aufspaltung auch beim Abkühlen der Verbindung (VI) nicht zu beobachten ist, scheint die Erklärung mit zufälliger magnetischer Äquivalenz gerechtfertigt*.

Darstellung und IR-Spektren der Komplexe (I)–(VIII)

Über die Darstellung und die spektroskopischen Eigenschaften der Eisen-Komplexe (I)–(IV) wurde bereits kurz berichtet². Die Vorschriften sind im experimentellen Teil angegeben. Die Mangan-Verbindung (VI) wurde nach beschriebenen Verfahren erhalten^{17–19}.

Den Molybdän-Komplex (V) stellt man durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ in Benzol nach Gl. (3) dar:

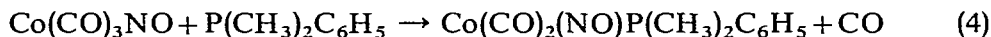


Während die CO-Substitution in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ mit Triphenylphosphin auch

* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen wurde der kationische Mangan-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{PF}_6]$ in die optischen Antipoden gespalten³⁰.

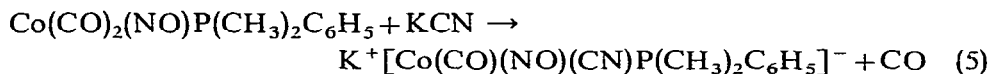
in siedendem Benzol nur langsam verläuft²⁰, verdrängt das nucleophilere $P(CH_3)_2C_6H_5$ bereits bei Raumtemperatur eine CO-Gruppe aus dem Dicarboxyl-Nitrosyl. Im IR-Spektrum (Benzollösung) des Monosubstitutionsprodukts (V) treten die CO-Bande bei 1901 cm^{-1} und die NO-Bande bei 1613 cm^{-1} auf. Beide Banden sind, wie zu erwarten, gegenüber der unsubstituierten Verbindung nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben²⁰.

Kobalt-Verbindungen des Typs $Co(CO)_2(NO)L$ sind schon wiederholt durch Umsetzung von $Co(CO)_3NO$ mit dem betreffenden Liganden L dargestellt worden²¹⁻²³. Mit vielen Liganden bleibt die Reaktion auf der Stufe der Monosubstitutionsprodukte stehen. Mit $P(CH_3)_2C_6H_5$ dagegen entsteht auch bei Raumtemperatur ein Gemisch von mono- und disubstituierten Derivaten, in dem allerdings das nach Gl. (4) gebildete $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (VII) überwiegt:



Die Verbindung (VII) kann vom Disubstitutionsprodukt durch Chromatographie abgetrennt werden. Sie ist jedoch bei Raumtemperatur nur kurze Zeit stabil, da sie sich wie die Carbonyl-Nitrosyl-Kobalt-Derivate anderer Alkylphosphine²¹ auch in Abwesenheit von überschüssigem $P(CH_3)_2C_6H_5$ unter Bildung von $Co(CO)(NO)[P(CH_3)_2C_6H_5]_2$ zersetzt, wie IR-spektroskopisch gezeigt werden kann. Die Carbonyl-Banden im IR-Spektrum der monosubstituierten Verbindung (VII) (Hexanlösung) liegen bei 2033 und 1976 cm^{-1} ; die Nitrosyl-Bande tritt bei 1760 cm^{-1} auf.

Das Kalium-Salz des Anions (VIII) wurde, wie das entsprechende Triphenylphosphin-Derivat²¹, durch Umsetzung des Neutralkomplexes (VII) mit KCN in Alkohol nach Gl. (5) dargestellt:



Es wird durch Chromatographie an Sephadex G10 gereinigt. In wässriger Lösung ist die Verbindung einige Zeit haltbar. Im festen Zustand zersetzt sie sich jedoch sehr schnell unter Bildung von KCN, $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ und $Co(CO)(NO)[P(CH_3)_2C_6H_5]_2$, wie sich IR-spektroskopisch zeigen lässt. Im IR-Spektrum der reinen Verbindung (THF-Lösung) liegen die Banden der CN-Gruppe bei 2075 cm^{-1} , der CO-Gruppe bei 1917 cm^{-1} und der NO-Gruppe bei 1672 cm^{-1} . Auch die $[As(C_6H_5)_4]^+$ - und $[Ni(ophen)_3]^{2+}$ -Salze* des Anions (VIII) sind nicht beständiger als das K^+ -Salz.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden unter Stickstoffschutz und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

$C_5H_5Fe(CO)(J)P(CH_3)_2C_6H_5$ (I) und $[C_5H_5Fe(CO)_2P(CH_3)_2C_6H_5]^+J^-$ (III)

5.51 g (18 mMol) $C_5H_5Fe(CO)_2J^{24}$ werden mit 3.5 g (26 mMol) $P(CH_3)_2C_6H_5$ in 40 ml Benzol 20 Std. unter Rühren am Rückfluss gekocht. Während sich die

* ophen = ortho-Phenanthrolin.

Lösung dabei grün färbt, fällt ein gelber Niederschlag aus. Man filtriert und wäscht den gelben Rückstand mit Benzol. Die dunkelgrüne Benzollösung wird auf 3 ml eingeeengt und an einer 75 cm-Säule ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) mit Benzol chromatographiert. Das grüne Eluat wird auf wenige ml konzentriert. Durch Fällen mit Hexan erhält man 210 mg $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{J})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (I) (3%) in Form eines dunkelgrünen feinen Pulvers. Schmp. 98° . (Gef.: C, 40.84; H, 3.93; Fe, 13.06; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 427. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeJOP}$ ber.: C, 40.61; H, 3.89; Fe, 13.49%; Mol.-Gew., 414.)

Das gelbe Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{J}^-$ (III) wird in 50 ml siedendem Aceton gelöst. Beim Abkühlen auf -20° fällt es in Form gelber Blättchen aus. Das Produkt wird durch mehrstündiges Trocknen im Hochvakuum von Aceton befreit. Ausbeute 5.51 g (68%), Schmp. 144° unter Zersetzung. (Gef.: C, 41.08; H, 3.89; Fe, 12.42. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeJ}_2\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 40.76; H, 3.64; Fe, 12.63%)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II)

1.5 g (6.05 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ ²⁵ werden mit 1.0 g (7.9 mMol) $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 20 ml THF 48 Stdn. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einem Gemisch von 3 ml Benzol und 2 ml Äther aufgenommen und an einer 75 cm-Säule ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) mit Benzol/Äther (3/2) chromatographiert. Im Vorlauf ist das nicht umgesetzte $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ enthalten. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II) wandert als breite gelbe Zone. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein rotoranges Öl, das auf Zusatz von Hexan kristallisiert. Die gelborange Verbindung (II) kann aus Benzol/Hexan umgefällt werden. Ausbeute 1.5 g (76%), Schmp. 77° . (Gef.: C, 58.18; H, 5.87; Fe, 16.92; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 328. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeO}_2\text{P}$ ber.: C, 58.20; H, 5.80; Fe, 16.96%; Mol.-Gew., 330.)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IV)

1.32 g (4.9 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ²⁶ werden mit 1.4 g (5.8 mMol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 15 ml Dioxan 42 Stdn. bei 80° gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 6 ml Benzol gelöst und durch Chromatographie an einer 75 cm-Säule ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) mit Benzol gereinigt. Dabei entwickeln sich 3 Zonen: Eine orangefarbene Zone, eine rotbraune Zone, die $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ enthält, und die gelbe Zone von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IV). Zur Vervollständigung der Trennung der letzten beiden Zonen wird die Chromatographie wiederholt. Das beim Eindampfen der die Verbindung (IV) enthaltenden Zone entstehende orange ölige Produkt kristallisiert bei Zugabe von Hexan. Ausbeute 235 mg (9%). Schmp. 156° . (Gef.: C, 72.05; H, 5.18; Fe, 10.06; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 509. $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{FeO}_2\text{P}$ ber.: C, 72.47; H, 5.13; Fe, 10.53%; Mol.-Gew., 530.)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V)

310 mg (1.25 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ ²⁷ und 190 mg (1.5 mMol) $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ werden in 1 ml Benzol 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird die rote Reaktionslösung eingeeengt und an einer 40 cm langen SiO_2 -Säule mit Benzol chromatographiert. Im Vorlauf ist das nicht umgesetzte $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ enthalten. Die erste rote Zone besteht aus dem Monosubstitutionsprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V), das aus Benzol/Hexan umgefällt werden kann. Verbin-

dung (V) bildet rote, längere Zeit luftbeständige Kristalle. In Lösung ist sie jedoch sehr luftempfindlich. Ausbeute 430 mg (96%), Schmp. 112°. (Gef.: C, 47.04; H, 4.54; N, 3.82; Mo, 26.32; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 366. $C_{14}H_{16}MoNO_2P$ ber.: C, 47.07; H, 4.51; N, 3.92; Mo, 26.86%; Mol.-Gew., 357.)

$Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (VII)

$Co(CO)_3NO$ wurde wie beschrieben dargestellt²⁸. Abweichend davon wurde $K[Co(CO)_4]$ unter 5 Atm. CO-Druck im Autoklaven gewonnen.

390 mg (2.2 mMol) $Co(CO)_3NO$ werden in ein auf -180° gekühltes Schlenkrohr einkondensiert und mit einer Lösung von 265 mg (2.1 mMol) $P(CH_3)_2C_6H_5$ in 1 ml Benzol versetzt. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvakuum auf Raumtemperatur. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 3 ml Hexan aufgenommen und die entstehende Lösung an einer 20 cm langen SiO_2 -Säule mit Hexan chromatographiert. Es bildet sich nur eine gelborange Zone, die das bei Raumtemperatur flüssige $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (VII) enthält. Die orangerote Flüssigkeit kristallisiert nach mehrtägigem Stehen bei -20° . Ausbeute 500 mg (82%), Schmp. 8° . (Gef.: C, 42.43; H, 3.80; N, 5.00; Co, 20.30; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 292. $C_{10}H_{11}CoNO_3P$ ber.: C, 42.43; H, 3.91; N, 4.95; Co, 20.81%; Mol.-Gew., 283.)

K^+ - und $[As(C_6H_5)_4]^+ [Co(CO)(NO)(CN)P(CH_3)_2C_6H_5]^-$ (VIII)

Eine Lösung von 700 mg (2.5 mMol) $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (VII) und 200 mg (3.0 mMol) KCN in 150 ml Äthanol wird 5 Stdn. am Rückfluss gekocht. Nach etwa 1 Std. tritt eine Trübung auf, während sich gleichzeitig die Farbe nach rotbraun vertieft. Nach der Filtration des Reaktionsgemischs wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand in 2 ml Wasser gelöst. Anschliessend chromatographiert man diese Lösung an einer 40 cm-Säule (Sephadex G10) mit Wasser. Vor der rotbraunen Hauptzone eluiert man eine hellgrüne Zone geringer Intensität. Nach dem Abziehen des Wassers aus der rotbraunen Lösung bei Raumtemperatur erhält man 540 mg $K^+[Co(CO)(NO)(CN)P(CH_3)_2C_6H_5]^-$ (VIII) (69%). An der Luft werden die rotbraunen Kristalle und ihre wässrigen Lösungen sofort unter Braunfärbung oxidiert. Auch unter Stickstoffschutz zersetzen sich die Kristalle schon nach kurzem Liegen bei Raumtemperatur unter Bildung von $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ (VII), $Co(CO)(NO)[P(CH_3)_2C_6H_5]_2$ und KCN. Auf diese Zersetzung sind die Abweichungen der Analysenwerte von den berechneten Werten zurückzuführen. Die wässrigen Lösungen des K^+ -Salzes von (VIII) dagegen sind einige Zeit haltbar. (Gef.: C, 36.61; H, 3.33; N, 10.32; Co, 18.85. $C_{10}H_{11}CoKN_2O_2P$ ber.: C, 37.51; H, 3.46; N, 8.75; Co, 18.41%.)

Die wässrige Lösung von $K^+[Co(CO)(NO)(CN)P(CH_3)_2C_6H_5]^-$ wird bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuss einer Lösung von $[As(C_6H_5)_4]Cl$ in Wasser versetzt. Dabei bildet sich $[As(C_6H_5)_4]^+[Co(CO)(NO)(CN)P(CH_3)_2C_6H_5]^-$. Das $[As(C_6H_5)_4]^+$ -Salz zersetzt sich jedoch wie das K^+ -Salz bereits bei Raumtemperatur. (Gef.: C, 62.36; H, 4.69. $C_{34}H_{31}AsCoN_2O_2P$ ber.: C, 61.46; H, 4.70%.)

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. BRUNNER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 382.
- 2 H. BRUNNER UND E. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 570; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 616.
- 3 H. BRUNNER UND E. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P53.
- 4 H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 J. W. FALLER UND A. S. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550.
- 6 K. H. PANNELL, *Chem. Commun.*, (1969) 1346.
- 7 K. MISLOW, *Einführung in die Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1967, S. 68.
- 8 M. VAN GORKOM UND G. E. HALL, *Quart. Rev.*, 22 (1968) 14.
- 9 H. J. MONKHORST, *Chem. Commun.*, (1968) 1111.
- 10 F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1967, S. 313.
- 11 E. O. FISCHER UND H. WERNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 703.
- 12 L. MALATESTA, R. UGO UND S. CENINI, *Advances in Chemistry Series*, Nr. 62, Amer. Chem. Soc., Washington, 1967, S. 318.
- 13 J. P. BIRK, J. HALPERN UND A. L. PICKARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6927.
- 14 M. MEIER, F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 795.
- 15 A. LOEWENSTEIN UND T. M. CONNOR, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67 (1963) 280.
- 16 E. P. ROSS UND G. R. DOBSON, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1256.
- 17 H. BRUNNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 120.
- 18 H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 135.
- 19 R. B. KING UND A. EFRATY, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2374.
- 20 H. BRUNNER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 119.
- 21 W. HIEBER UND J. ELLERMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1643.
- 22 B. F. G. JOHNSON UND J. A. MCCLEVERTY, *Prog. Inorg. Chem.*, 7 (1966) 277.
- 23 W. P. GRIFFITH, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 211.
- 24 R. B. KING, *Organometal. Syn.*, 1 (1965) 175.
- 25 R. B. KING, *Organometal. Syn.*, 1 (1965) 151.
- 26 J. P. BIBLER UND A. WOJCIICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4862.
- 27 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 30.
- 28 F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 269 (1952) 41.
- 29 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, S. 223.
- 30 H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C7.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 515–526