

## CYCLOPENTADIENYLBIS(TRIARYLPHOSPHIN)KOBALT(I)

P. V. RINZE, J. LORBERTH, H. NÖTH UND B. STUTTE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn, Gutenbergstr. 18 (Deutschland)*  
(Eingegangen den 3. Juli 1969)

### SUMMARY

The interaction of cyclopentadiene with  $L_3CoHN_2$  or  $L_3CoH_3$  [ $L = P(C_6H_5)_3$ ,  $P(p-ClC_6H_4)_3$ ] yields air sensitive  $\pi$ -cyclopentadienylbis(triarylphosphine)cobalt(I). During the reaction cyclopentadiene is hydrogenated to give cyclopentene and cyclopentane. CO replaces triphenylphosphine from  $\pi-C_5H_5Co[P(C_6H_5)_3]_2$  at normal pressure yielding the stable compound  $\pi-C_5H_5Co(CO)P(C_6H_5)_3$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von Cyclopentadien auf  $L_3CoH_3$  bzw.  $L_3CoHN_2$  [ $L =$  Triphenylphosphin, Tris(*p*-chlorphenyl)phosphin] führt zu  $\pi$ -Cyclopentadienylbis(triarylphosphin)kobalt(I). Bei der Reaktion wird Cyclopentadien zu Cyclopenten und Cyclopentan hydriert. CO verdrängt unter Normaldruck aus  $\pi-C_5H_5Co[P(C_6H_5)_3]_2$  ein Mol des Phosphins. Es entsteht stabiles  $\pi-C_5H_5Co(CO)P(C_6H_5)_3$ .

### EINLEITUNG

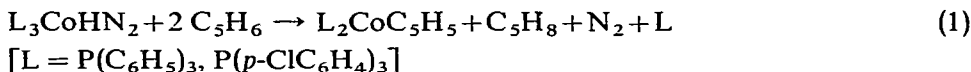
In dem leicht aus Kobaltocen und Kohlenmonoxid<sup>1</sup> oder Dikobalt-octacarbonyl und Cyclopentadien<sup>2</sup> darstellbaren Cyclopentadienylkobalt-dicarbonyl lässt sich eine CO-Gruppe durch Triorganylphosphine<sup>3,4</sup> ersetzen. Das zweite CO-Molekül in  $C_5H_5Co(CO)_2$  setzt dem nucleophilen Angriff von  $PR_3$  einen ungleich grösseren Widerstand entgegen, obschon die Verbindung  $\pi-C_5H_5Co(CO)P(C_6H_5)_3$  thermisch instabil sein soll<sup>5</sup>, und auch aus diesem Grunde weitere Phosphinsubstitution möglich scheint. Die Zersetzungsprodukte von  $\pi-C_5H_5Co(CO)P(C_6H_5)_3$  sind unbekannt: ob die  $R_3P$ -Gruppe CO- oder  $C_5H_5$ -Wanderungen oder Abspaltungen begünstigt, wäre zu prüfen. Ist letzteres der Fall, dann sollten Verbindungen vom Typ  $\pi-C_5H_5Co(PR_3)_2$  instabiler als jene vom Typ  $\pi-C_5H_5Co(CO)PR_3$  sein.

### ERGEBNISSE

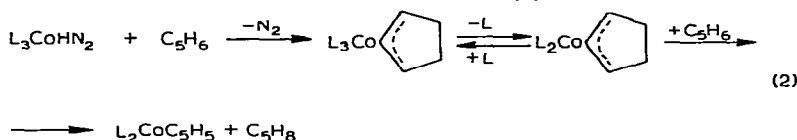
Die Synthese von Cyclopentadienylbis(triorganylphosphin)kobalt(I) sollte daher von einer Verbindung ausgehen, bei der mindestens zwei Phosphinliganden bereits am Co-Atom gebunden sind. Während Otsuka und Rossi<sup>5</sup> kürzlich zeigten, dass die Einwirkung von Triorganylphosphinen auf  $\pi$ -Cyclooctenyl- $\pi$ -(1,5-cyclo-

octadien)carbonylkobalt über Cyclooctenylcarbonylbis(triorganylphosphin)kobalt unter dehydrierender Abspaltung von Cycloocten zu Hydridocarbonylbis(triorganylphosphin)kobalt(I) führt, fanden Rossi und Sacco<sup>6</sup>, dass die unmittelbare Einwirkung organischer Phosphine L auf  $\pi$ -Cyclooctenyl- $\pi$ -cyclooctadienylkobalt durch eine Folge von Gleichgewichtsreaktionen gekennzeichnet ist, an der u.a. die Spezies  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{L}_2$ ,  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{L}_3$ ,  $\text{CoHL}_3$  und  $\text{CoHL}_4$  beteiligt sind. In Wasserstoffatmosphäre verschieben sich diese Gleichgewichte wegen der Hydrierung von Cyclooctadien praktisch vollständig auf die Seite der Hydride, von denen  $\text{CoHL}_3$  Wasserstoff zu  $\text{CoH}_3\text{L}_3$  bzw. Stickstoff zu  $\text{CoH}(\text{N}_2)\text{L}_3$  aufnimmt.

Diese Gleichgewichte legen nahe, dass auch andere Olefine unter Verdrängung von Wasserstoff bzw. Triorganylphosphin mit den (Triorganylphosphin)kobalthydriden bzw. den Stickstoffkomplexen  $\text{L}_3\text{CoHN}_2$  reagieren. In der Tat erfolgt in Toluol- oder Benzol-Lösung eine Umsetzung von Tris(triarylphosphin)stickstoffkobalt(I)-hydrid mit Cyclopentadien im wesentlichen nach (1). Unter Stickstoffentwicklung, Hydrierung von Cyclopentadien zu Cyclopenten und Cyclopentan sowie



Abspaltung von Triarylphosphin erhält man die kupferroten, diamagnetischen Cyclopentadienylbis(triarylphosphin)kobalt-Komplexe. Das Verhältnis Cyclopenten/Cyclopentan ergibt sich gaschromatographisch zu 3.75/1. Die Stöchiometrie der Reaktion (1) bleibt weitgehend auch bei Cyclopentadien-Unterschuss gewahrt. Dies legt einen Reaktionsablauf, der durch das Schema (2) skizziert ist, nahe:



Der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in dem die  $\text{N}_2$ -Abspaltung auslösenden Vorgang zu sehen. Ihm folgt die Hydrierung des Cyclopentadiens zu einem mutmasslich  $\pi$ -allylartig gebundenem Cyclopentenylrest, wobei wohl die Stufe eines instabilen  $\text{L}_3\text{CoH}(\text{C}_5\text{H}_6)$  vor der Bildung des edelgaskonfiguriertem Tris(triarylphosphin)kobaltcyclopentenyls durchlaufen wird. Die Reaktion einer dieser Zwischenstufen mit Cyclopentadien zu Cyclopenten und Cyclopentan muss rascher erfolgen, da sonst unverständlich bliebe, weshalb auch bei Cyclopentadien-Unterschuss Reaktion (1) abläuft. Dieser hier vorgeschlagene Mechanismus basiert auf Analogien:  $\pi$ -Methylallylkomplexe des Eisens und Kobalts entstehen bei der Einwirkung von Butadien auf Hydride wie  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$  oder  $(\text{CO})_4\text{CoH}$ <sup>7</sup>;  $\pi$ -Cyclobutenylkomplexe sind noch wenig untersucht, aber einige Komplexe des Nickels oder Palladiums mit diesem Liganden sind beschrieben<sup>8</sup>; die Ablösung von  $\pi$ -enyl-Systemen durch Protolyse führt zum Olefin, die Geschwindigkeit dieser Reaktionen variiert beträchtlich. Verwandt mit dem hier beschriebenen sind die stabilen  $\pi$ -Enylbis(triorganylphosphin)rhodium-Komplexe<sup>9</sup> sowie die bereits erwähnten<sup>6</sup> Verbindungen  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{L}_3$ .

$\pi$ -Cyclopentadienylbis(triarylphosphin)kobalt fällt in schlechterer Ausbeute aus Cyclopentadien und Kobalttrihydrid  $\text{L}_3\text{CoH}_3$  an. Hier gewinnt die hydrierende Wirkung von  $\text{L}_3\text{CoH}_3$ , die Oberhand, da das Verhältnis Cyclopenten/Cyclopentan

auf 0.96/1.0 ansteigt.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  (I) kristallisiert aus Toluol mit einem Mol Solvens; gleiches gilt für aus Benzol umkristallisiertes  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$  (II). Das im Kristall festgehaltene Lösungsmittel ist im Hochvakuum zu entfernen. Beide Verbindungen sind extrem luftempfindlich. Während (I) sich gut in Benzol, weniger gut in Toluol löst, ist (II) in unpolaren Solventien nahezu unlöslich. Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran und auch Chlorbenzol lösen (II) mässig gut. Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe reagieren mit (I) und (II).

Der Diamagnetismus der beiden Verbindungen wurde ESR-spektroskopisch belegt. Das Protonenresonanzspektrum von (I) in Deuterobenzol weist mit einem einzigen Signal bei  $-4.37$  ppm (i.TMS) [Triplett-Feinstruktur analog zum Komplex<sup>4</sup>  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ ,  $J[{}^{31}\text{P}(\text{CoC})^{-1}\text{H}] 1.2 \pm 0.1$ ] auf die Äquivalenz der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen hin. Ähnliche Werte fand man für  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{10}$  und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Die IR-Spektren zeigen  $\pi$ -gebundenes  $\text{C}_5\text{H}_5$  an.

Die vor allem nach (1) leicht zugänglichen  $\pi$ -Cyclopentadienylbis(triarylphosphin)kobalt(I)-Komplexe überraschen durch hohe Reaktivität. Dies beweisen nicht nur ihre Oxydationsempfindlichkeit und ihr Verhalten gegenüber methanolischer HCl, sondern auch ihre Umsetzung mit CO. Bereits bei Normaldruck verdrängt CO ein Mol Triphenylphosphin aus (I) in benzolischer Lösung. Es resultiert das bereits bekannte  $\pi$ -Cyclopentadienyl(triphenylphosphin)kobalt-carbonyl, das in kristalliner Form unter Ar bei  $0^\circ$  aufbewahrt, im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>3</sup> stabil ist. Die sterische Entlastung von (I) durch 1 Mol  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dürfte für diese rasch ablaufende Substitution von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  gegen CO verantwortlich sein.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel waren dementsprechend vorbehandelt. Als Schutzgas diente über einen BTS-Katalysator nachgereinigter und über KOH und Sicapent (Schuchardt) getrockneter Stickstoff bzw. im Falle der Hydridkomplexe reiner Wasserstoff.

Gasmengen bestimmte man in einer Hochvakuumapparatur mit angeschlossenem Töplerteil.

Zur spektroskopischen Untersuchung dienten ein Varian HA-100 Kernresonanzspektrometer sowie ein Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 225. Gaschromatographische Trennungen wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gaschromatographen F7 (Polyäthylenglykol auf Kieselgur, 2 m), massenspektrometrische Bestimmungen mit einem Atlas CH4-Gerät durchgeführt.

Die Verbindungen  $\text{L}_3\text{CoH}_3$  und  $\text{L}_3\text{CoHN}_2$  [ $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$ ] wurden aus  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{PAr}_3$  und  $\text{HAl}(\text{n-Bu})_2$  hergestellt<sup>11</sup>. Stickstoffkomplexe kamen, aus Cyclohexan umkristallisiert, zur Reaktion.

#### Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (I)

15.56 g (17.80 mMol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{CoHN}_2$  löste man in 150 ml Toluol teilweise auf und versetzt dieses im Hochvakuum mit 1.60 ml (1.29 g = 19.5 mMol) Cyclopentadien. Innerhalb von 3 Std. entwickelten sich unter Rühren bei Zimmertemperatur 9.41 mMol Stickstoff (durch massenspektrometrische Untersuchung des Gases erwiesen). Zur tiefroten Lösung wurden nach Abpumpen des Gases erneut

1.60 ml Cyclopentadien zugefügt, worauf sich innerhalb von 3 weiteren Stdn. nochmals 8.11 mMol Stickstoff entwickelten. Also hatte sich je Grammatom Co 1 Mol  $N_2$  gebildet. Die nach der Zugabe des zweiten Teils von  $C_5H_6$  erhaltene tief himbeerrote Lösung wurde auf ca. die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, wobei der kupferrote Komplex (I) ausfiel. Dieses Produkt enthielt aufgrund seines  $^1H$ -NMR-Spektrums noch ein Mol Toluol pro Komplexmolekül. Das gebundene Toluol liess sich erst durch Vakuumtrocknen bei  $10^{-5}$  mm und Raumtemperatur innerhalb von 5 Stdn. entfernen. Die Ausbeute an (I) betrug 7.76 g (67.3%).

Die Substanz zersetzte sich—unter Ar eingeschmolzen—oberhalb von  $90^\circ$ . Beim solvathaltigen Produkt war dabei eine partielle Lösung im Solvens zu beobachten. (Gef.: C, 73.91; H, 5.33; Co, 8.0; Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzol) 642.  $C_{41}H_{35}CoP_2$  ber.: C, 75.92; H, 5.44; Co, 9.09%; Mol.-Gew. 648.6.)

Zum gleichen Produkt gelangte man durch analoge Umsetzung von 14.35 g (15.55 mMol)  $[(C_6H_5)_3P]_3CoH_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  mit 3.50 ml (2.82 g = 42.6 mMol) Cyclopentadien in 100 ml Toluol. Ohne Gasentwicklung resultierte eine Lösung von (I), aus der dieses durch Einengen erhalten wurde. Nach Trocknen bei  $10^{-1}$  mm und Raumtemperatur erhielt man 7.24 g (62.7%)  $[(C_6H_5)_3P]_2Co(C_5H_5) \cdot C_7H_8$ .

#### Darstellung von $[(p-ClC_6H_4)_3P]_2Co(C_5H_5)$ (II)

Analog (I) brachte man 7.82 g (6.60 mMol)  $[(p-ClC_6H_4)_3P]_3CoHN_2$  und 1.10 ml (0.885 g = 13.4 mMol) Cyclopentadien in 40 ml Benzol zur Reaktion und erhielt 5.01 g (81.4%) kupferroten solvathaltigen Komplex (II) (bei  $10^{-1}$  mm und Raumtemperatur getrocknet).

Setzte man 11.30 g (9.17 mMol)  $[(p-ClC_6H_4)_3P]_3CoH_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  mit 2.25 ml (1.81 g = 27.5 mMol) Cyclopentadien in 150 ml Toluol um, so kristallisierte (II) nach Einengen der Lösung auf ca. die Hälfte ihres Volumens aus. Nach Trocknen bei  $10^{-5}$  mm und  $80^\circ$  (24 Stdn.) betrug die Ausbeute 5.79 g (II) (66.6%). (II) ist—unter Ar eingeschmolzen—bis  $130^\circ$  stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt der Komplex sich unter Dunkelfärbung. (Gef.: C, 57.95; H, 3.66; Cl, 23.12; Co, 6.3.  $C_{41}H_{29}Cl_6CoP_2$  ber.: C, 57.58; H, 3.42; Cl, 24.87; Co, 6.89%.)

#### Infrarotspektren der Komplexe (I) und (II) (in $cm^{-1}$ )

(I) (in Nujol verrieben). 2840–3060 vs (Nujol); 1585 m, 1455–1465 vs (Nujol), 1434 s, 1379 s (Nujol), 1345 w, 1305 w, 1262 vw, 1182 m, 1167 w, 1124 w, 1107 vw, 1087 s, 1070 m, 1030 m, 1009 w, 1003 m, 981 w, 912 vw, 899 vw, 890 w, 859 w, 852 w, 841 vw, 827 vw, 795–790 s, 749 ss, 735 s, 710–695 vs, 690 (sh), 678 (sh), 628 m, 549 s, 531 s, 522 s, 505 s, 472 s, 465 (sh), 452 s, 430 m.

(II) (bis  $1350\ cm^{-1}$  in Hostaflon, ab  $1350\ cm^{-1}$  in Nujol verrieben). 3103 vw, 3095 (sh), 3085 w, 3070 w, 3060 vw, 3030 vw, 1900 w, 1815 vw, 1780 w, 1640 w, 1604 (sh), 1577 s, 1560 s, 1512 w, 1479 ss, 1464 (sh), 1407 (sh), 1387 s, 1351 w, 1302 vw, 1294 vw, 1287 vw, 1260 s, 1192 w, 1177 m, 1171 m, 1122 (sh), 1093 vs, 1074 vs, 1013 vs, 981 w, 967 vw, 959 vw, 946 w, 919 vw, 892 w, 830 s, 820 (sh), 813 vs, 797 s, 778 (sh), 761 m, 742 vs, 736 vs, 711 s, 705 (sh), 686 s, 677 m, 635 m, 632 (sh), 595 m, 568 s, 553 (sh), 547 vs, 531 (sh), 510 m, 502 s, 496 s, 458 m, 446 s, 417 s, 410 m, 400 m.

#### Umsetzungen von $L_2Co(C_5H_5)$ mit CO zu $L(CO)Co(C_5H_5)$

Die Komplexe (I) und (II) wurden jeweils in Benzol bei Normaldruck unter

einer CO-Atmosphäre 3 Stdn. lang gerührt. Nach dem Einengen der resultierenden orangefarbenen Lösung kristallisierte man den roten Rückstand mehrmals aus Cyclohexan/Pentan um. Es erwies sich als schwierig, das angefallene freie Triarylphosphin von den Carbonylkomplexen zu trennen.

Die tiefroten kristallinen Produkte wurden im Vakuum getrocknet. Ihre Schmelzpunkte (unter Argon) lagen bei 138–140° ( $L = (C_6H_5)_3P$ ) und 155–157° ( $L = (p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3P$ ). In den Infrarotspektren der Komplexe wurden die  $\nu(C-O)$ -Schwingungen bei folgenden Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) gefunden:  $L = (C_6H_5)_3P$  1917 m (in Nujol), 1932 vs (in Cyclohexanlösung) und  $L = (p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3P$  1915 vs, 1935 m (in Nujol), 1943 vs (in Cyclohexanlösung).

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND R. JIRA, *Z., Naturforsch., B*, 10 (1955) 355.
- 2 T. S. PIPER, F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165.
- 3 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 4 H. G. SCHUSTER-WOLDAN UND F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1657.
- 5 S. OTSUKA UND M. ROSSI, *J. Chem. Soc.*, (1969) 497.
- 6 M. ROSSI UND A. SACCO, *Chem. Commun.*, (1969) 471.
- 7 D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER UND A. J. BERTRAND, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 1304.
- 8 E. O. FISCHER UND H. WERNER, *Tetrahedron Lett.*, 1 (1961) 17.
- 9 C. A. REILLY UND H. THYRET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5144.
- 10 S. OTSUKA UND A. NAKAMURA, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2542.
- 11 J. LORBERTH, H. NÖTH UND P. V. RINZE, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P1–P4.

*J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 399–403