

BASISCHE METALLE

XXXVIII *. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ UND $C_5Me_5Co(PMe_3)CO$, UND ÜBER EINEN SEHR RASCHEN, BASENKATALYSIERTEN H/D-AUSTAUSCH IN DIKATIONISCHEN PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLCOBALT(III)-KOMPLEXEN

H. WERNER*, B. HEISER, B. KLINGERT und R. DÖLFEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 18. Juni 1982)

Summary

The complex $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ (I) is prepared from $CoCl(PMe_3)_3$ and LiC_5Me_5 . It reacts with NH_4PF_6 and CH_3I/PF_6^- to give the PF_6^- salts of the cations $[C_5Me_5CoH(PMe_3)_2]^+$ (II) and $[C_5Me_5CoI(PMe_3)_2]^+$ (III). Reaction of I with CO or of $C_5Me_5Co(CO)_2$ with PMe_3 gives $C_5Me_5Co(PMe_3)CO$ (IV). The nucleophilic behaviour of this compound is demonstrated by the reactions with CF_3CO_2H/PF_6^- , CH_3I and $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ which give $[C_5Me_5CoH(PMe_3)CO]^+PF_6^-$ (V), $C_5Me_5CoCOCH_3(PMe_3)I$ (VI) and $C_5Me_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_5$ (VII), respectively. The complexes $[C_5Me_5Co(PMe_3)(CNR)_2](PF_6)_2$ (IX, X) obtained from III and CNR (R = Me, t-Bu) react with trace amounts of NEt_3 in CD_3NO_2 solution to form the deuterated cations $[C_5(CD_3)_5Co(PMe_3)(CNR)_2]^{2+}$. The mechanism proposed for this facile H/D exchange is supported by reactions of the complexes $[C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)L](PF_6)_2$ (XII, XIII) with NEt_3 , $MeNH_2$ or OMe^- in CD_3NO_2 which presumably also lead to a nucleophilic addition of the $CD_2NO_2^-$ anion at the cyclopentadienyl ring.

Zusammenfassung

Der Komplex $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ (I) wird aus $CoCl(PMe_3)_3$ und LiC_5Me_5 synthetisiert. Er reagiert mit NH_4PF_6 und CH_3I/PF_6^- unter Bildung der PF_6^- -Salze der Kationen $[C_5Me_5CoH(PMe_3)_2]^+$ (II) und $[C_5Me_5CoI(PMe_3)_2]^+$ (III). Die Reaktion von I mit CO oder von $C_5Me_5Co(CO)_2$ mit PMe_3 ergibt $C_5Me_5Co(PMe_3)CO$ (IV). Das nucleophile Verhalten dieser Verbindung wird durch die Reaktionen mit CF_3CO_2H/PF_6^- , CH_3I und $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ belegt, bei denen die Produkte $[C_5Me_5CoH(PMe_3)CO]^+PF_6^-$ (V), $C_5Me_5CoCOCH_3(PMe_3)I$ (VI) und $C_5Me_5(PMe_3)-$

* Für XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ (VII) entstehen. Die aus III und CNR (R = Me, t-Bu) erhaltenen Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CNR})_2](\text{PF}_6)_2$ (IX, X) reagieren bereits mit Spuren von NEt_3 in CD_3NO_2 -Lösung unter Bildung der deuterierten Kationen $[\text{C}_5(\text{CD}_3)_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CNR})_2]^{2+}$. Der für diesen raschen H/D-Austausch vorgeschlagene Mechanismus wird durch das Ergebnis der Reaktionen der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CNMe})\text{L}](\text{PF}_6)_2$ (XII, XIII) mit NEt_3 , MeNH_2 oder OMe^- in CD_3NO_2 gestützt; dabei findet vermutlich ebenfalls eine nucleophile Addition des CD_2NO_2^- -Anions an den Cyclopentadienylring statt.

Einführung

Bei unseren Arbeiten über Metall-Basen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MLL}'$ (M = Co, Rh; L und L' = Zweielektronendonorliganden) hatten wir gefunden, dass der Cobaltkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ besonders nucleophil ist [2,3]. Er reagiert bereits mit Methanol unter Bildung des Hydridocobalt(III)-Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]^+$ [2,3]. Ähnlich reaktiv wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ sind die ringsubstituierten Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (R = CHMe_2 , CMe_3 , CMe_2Et , SiMe_3), die wir ebenfalls kürzlich erhielten [4].

Eine weitere Steigerung der Metall-Basizität in Halbsandwich-Komplexen $\text{C}_5\text{R}_5\text{ML}_2$ bzw. $\text{C}_5\text{R}_5\text{MLL}'$ sollte bei Einführung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erfolgen. Rhodium- und Iridium-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{Me}_5\text{ML}_2$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{M}(\text{L}-\text{L})$ sind vor allem durch die Arbeiten von Maitlis und Mitarbeiter [5] bekannt geworden. Kölle et al. haben zu Beginn dieses Jahres die Synthese der Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{L}-\text{L})$ (L-L = C_4H_6 , 1,5- C_8H_{12} , C_4Ph_4) beschrieben, die ausgehend von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoX}]_2$ (X = Cl, Br) zugänglich sind [6]. In diesen Verbindungen liegen, ebenso wie in dem schon länger bekannten Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ [7], neben dem Fünfring gute π -Akzeptorliganden vor, die die Bindung C_5Me_5 -Metall offensichtlich stabilisieren.

Es blieb die Frage offen, ob auch ein entsprechender Bis(phosphan)cobalt-Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ aufgrund des durch die C_5Me_5 - und PMe_3 -Liganden zu erwartenden hohen Elektronendrucks auf das Metal isolierbar ist. Wir berichten nachfolgend über die Darstellung dieser Verbindung, über ihre Reaktionen mit Elektrophilen, CO und Isonitrilen, über die Nucleophilie von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ sowie über einen ungewöhnlich raschen, basenkatalysierten H/D-Austausch der CH_3 -Ringprotonen dikationischer Pentamethylcyclopentadienylcobalt(III)-Komplexe.

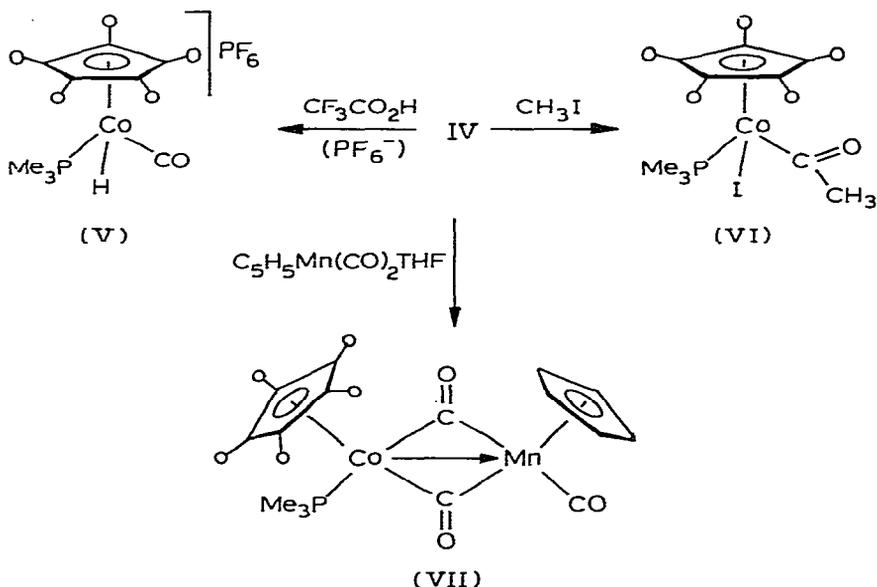
Resultate

Die Synthese von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (I) gelingt analog wie diejenige der Cyclopentadienylcobalt-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ [2] durch Umsetzung von $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ mit LiC_5Me_5 . Während $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ mit TiC_5H_5 in THF bei Raumtemperatur in ca. 3 Stunden vollständig reagiert [2], ist für die Bildung von I nach Gl. I wegen der deutlich geringeren Reaktivität von LiC_5Me_5 längeres Erwärmen auf 70°C in THF notwendig. Man erhält den Komplex I in Form luftempfindlicher, dunkelbrauner Kristalle, die in unpolaren organischen Solvenzien gut löslich sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I (Tab. 1) zeigt für die C_5Me_5 -Protonen ein Singu-

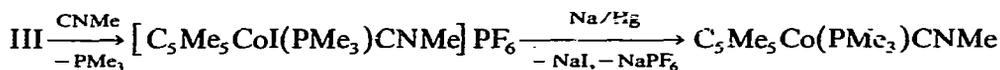
Während der Cyclopentadienyl-Komplex $C_5H_5Co(PMe_3)CO$ mit NH_4PF_6 oder CF_3CO_2H nicht reagiert [10], führt die Protonierung von IV mit Trifluoressigsäure glatt zu dem Hydridcobalt-Kation $[C_5Me_5CoH(PMe_3)CO]^+$; es wird als PF_6^- -Salz (V) in Form hellgelber Kristalle isoliert. Mit Methyljodid bildet sich (vermutlich über $[C_5Me_5CoCH_3(PMe_3)CO]I$ als Zwischenstufe) die Acetylverbindung $C_5Me_5CoCOCH_3(PMe_3)I$ (VI). Die Umsetzung von IV mit dem 16-Elektronenfragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ (eingesetzt als THF-Addukt) ergibt den Zweikernkomplex $C_5Me_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_5$ (VII), für den wir aufgrund der IR- und 1H -NMR-Daten eine analoge Struktur wie für die kürzlich [11] von uns beschriebenen Verbindungen $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4R$ ($R = H, Me$) annehmen. Insgesamt zeigen die in Schema 1 zusammengefassten Reaktionen, dass der Komplex IV nucleophiler als die entsprechende Cyclopentadienylcobalt-Verbindung ist, was auch der Erwartung entspricht.

SCHEMA 1



Im Gegensatz zu der Umsetzung von I mit CO, die zur Substitution nur eines Phosphanliganden und zur Bildung von IV führt, entsteht bei der Einwirkung von CNMe auf I der Bis(isonitril)cobalt-Komplex $C_5Me_5Co(CNMe)_2$ (VIII). Er wurde durch das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) charakterisiert. Auch bei Verwendung äquimolarer Mengen von I und CNMe ist (neben der Ausgangsverbindung I) nur VIII nachweisbar.

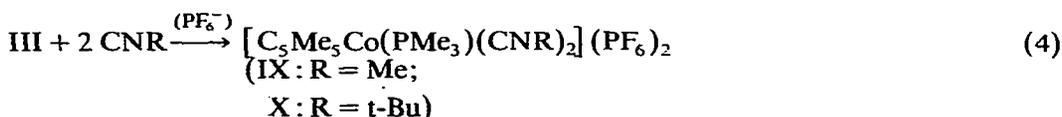
Mit PMe_3 reagiert der Bis(isonitril)cobalt-Komplex VIII überraschenderweise nicht zu $C_5Me_5Co(PMe_3)CNMe$. Da wir diese Verbindung, ähnlich wie $C_5H_5Co(PMe_3)CNMe$ [12,13], für [2 + 2]-Cycloadditionen einsetzen wollten, versuchten wir, sie auf folgendem Wege zu synthetisieren:



Den Cyclopentadienylcobalt-Komplex $C_5H_5Co(PMe_3)CNMe$ haben wir auf diese

Weise, d.h. durch Reduktion von $[C_5H_5CoI(PMe_3)CNMe]PF_6$ mit Na/Hg, erhalten [14].

Die Reaktionen von III mit CNMe und CN-t-Bu führen jedoch nicht zu den Verbindungen $[C_5Me_5CoI(PMe_3)CNR]PF_6$ sondern (nach Zusatz von NH_4PF_6) zu den PF_6 -Salzen der Dikationen $[C_5Me_5Co(PMe_3)(CNR)_2]^{2+}$ (IX, X). Offensichtlich ist also neben dem Austausch eines PMe_3 -Liganden gegen CNR auch die Substitution des Iodids durch ein Isonitrilmolekül kinetisch begünstigt. Das Verhalten von $[C_5Me_5CoI(PMe_3)_2]PF_6$ unterscheidet sich damit deutlich von demjenigen des analogen Komplexes $[C_5Me_5CoI(CN-t-Bu)_2]I$, der in Abwesenheit von $AgPF_6$ mit überschüssigem tert-Butylisonitril nicht zu $[C_5Me_5Co(CN-t-Bu)_3]I_2$ reagiert [15]. Der grössere Elektronendruck der Trimethylphosphanliganden auf das Metall könnte möglicherweise die gesteigerte Labilität der Co-I-Bindung in III erklären.



Die Komplexe IX und X bilden gelbe, luftstabile Feststoffe, die in Lösung die für 1/2-Elektrolyte zu erwartende Leitfähigkeit besitzen. Ihre 1H -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben.

Überraschenderweise tritt bei Zugabe sehr geringer Mengen NEt_3 zu einer Lösung von IX oder X in CD_3NO_2 eine charakteristische Veränderung des 1H -NMR-Spektrums ein. Während die Signale der Protonen des Trimethylphosphans und der Isonitrilliganden sich nicht verändern, verschwindet das Signal der C_5Me_5 -Protonen sofort. Mit diesem Verschwinden geht eine Zunahme der Intensität des Signals der Restprotonen des Lösungsmittels um den gleichen Anteil (15 H) einher.

Für diesen sehr raschen H/D-Austausch der Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienylrings schlagen wir den in Schema 2 skizzierten Mechanismus vor. Wir nehmen an, dass die Base NEt_3 zunächst von dem Lösungsmittel ein Deu-

TABELLE 1

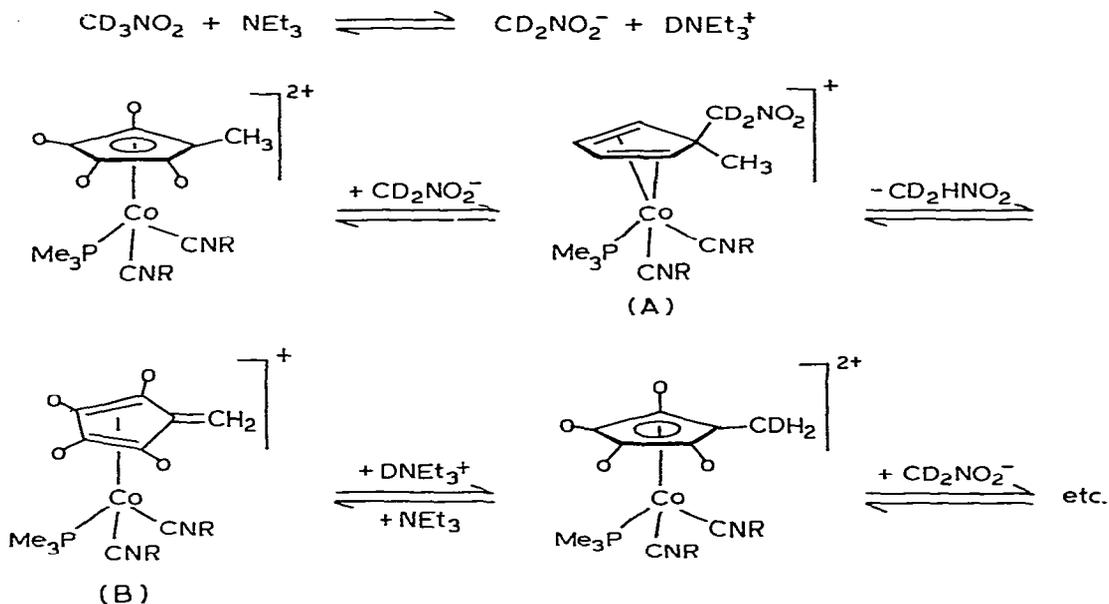
1H -NMR-DATEN DER KOMPLEXE I-X (Solvens C_6H_6 (I, IV, VI-VIII), $(CD_3)_2CO$ (II), CD_3NO_2 (III, V, IX, X); Standard TMS int.)

Komplex	$\delta(C_5Me_5)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(PMe_3)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(CoR)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(CNR)$ (ppm)
I	2.04(s)		1.29 ("t") ^a	7.0			
II	1.90(dt) ^b	1.5	1.60(vt)	^c	-18.2(t)	80	
III	1.88(t)	1.4	1.79(vt)	^d			
IV	1.97(d)	1.0	1.15(d)	8.3			
V	1.75(d)	2.0	1.33(d)	10.0	-12.4(d)	68	
VI	1.53(d)	1.3	1.32(d)	9.7	3.37(d)	1.1	
VII ^e	1.60(d)	1.1	0.80(d)	8.8			
VIII	2.12(s)						2.67(s)
IX	1.88(d)	2.2	1.77(d)	11.7			3.77(br)
X	1.98(d)	2.2	1.82(d)	11.5			1.68(br)

^a Erklärung siehe Text. ^b $J(HH)$ 0.8 Hz. ^c N 9.7 Hz. ^d N 10.5 Hz. ^e Signal der C_5H_5Mn -Protonen bei δ 4.76(s) ppm.

teriumion abstrahiert und danach eine nucleophile Addition des CD_2NO_2^- -Ions am Fünfring stattfindet. Die Abspaltung von CHD_2NO_2 aus der Zwischenstufe (A) führt zu einem kationischen 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Komplex (B), dessen Umsetzung mit DNEt_3^+ das monodeuterierte Derivat der Ausgangsverbindung ergibt. Mit diesem kann dann nach erneuter Addition von CD_2NO_2^- der Zyklus von neuem beginnen. Für die postulierte Bildung von einem $\text{C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2^-$ aus einem C_5Me_5^- -Komplex haben wir kürzlich mit der Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_4=\text{CH}_2)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ ein Beispiel geliefert [16].

SCHEMA 2



Die Isolierung der perdeuterierten Verbindungen $[\text{C}_5(\text{CD}_3)_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2(\text{CNR})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$) gelingt durch Einengen der CD_3NO_2 -Lösung und Fällen mit Ether. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind, abgesehen vom Signal der $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Protonen, mit denen der Edukte IX und X identisch.

Einen ähnlichen Mechanismus wie in Schema 2 angegeben haben in jüngster Zeit auch Nutton and Maitlis [17] für den H/D-Austausch der CH_3 -Ringprotonen in Rhodium-Zweikernkomplexen des Typs $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-OR})_3]^+$ postuliert. Während für $\text{R} = \text{H}$ der Austausch in $\text{D}_2\text{O-NaOD}$ erst nach 72 Stunden bei 70°C vollständig verläuft [18], ist für $\text{R} = \text{Ph}$ die Reaktion in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ in Gegenwart von OPh^- nach 4 Stunden bei 20°C zu 98% abgeschlossen. Der wesentlich raschere H/D-Austausch im Fall von IX und X ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass zum einen Nitromethan acider als Aceton ist und zum anderen das CD_2NO_2^- -Anion als weichere Base (im Vergleich mit $\text{CD}_2=\text{C}(\text{O})\text{CD}_3^-$ und vor allem OD^-) leichter unter Addition an den Fünfring reagiert.

Aus den oben diskutierten mechanistischen Aspekten ergaben sich für uns noch die folgenden Fragen: (1) Wie verhalten sich die zu IX und X analogen dikationischen Cyclopentadienylcobalt-Komplexe gegenüber $\text{NEt}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$? (2) Ist bei Verwendung einer Base wie MeNH_2 oder OMe^- (in CD_3NO_2) ein nucleophiler

TABELLE 2

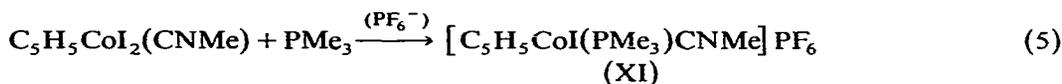
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI–XV (Solvens: (CD₃)₂CO (XI), CD₃NO₂ (XII–XV); Standard TMS int.)

Komplex	δ(C ₅ H ₅) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(PMe ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(CNR) (ppm)	J(PH) (Hz)
XI	5.85(d)	0.5	2.05(d)	11.8	3.80(br)	
XII	6.00(t)	0.9	2.00(vt) ^a		3.80(br)	
XIII	6.13(d)	0.7	2.03(d)	13.0	3.77(br)	
XIV	^b		1.43(vt) ^c		3.67(t)	1.9
XV	^b		1.37(d)	10.2	3.53(d)	1.9

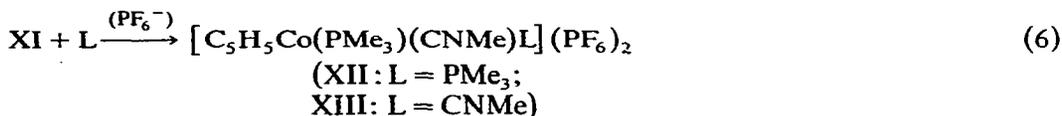
^a N 11.6 Hz. ^b Signal der Protonen H_{3,4} des entstehenden Cyclopentadien-Liganden bei δ 5.63(m) (XIV) bzw. 5.83(m) (XV) ppm; Signal der Protonen H_{2,5} konnte nicht genau zugeordnet werden. ^c N 9.0 Hz.

Angriff am C-Atom des Isonitrils möglich, wie er z.B. bei der Reaktion von [C₅H₅Fe(CO)(CNMe)₂]⁺ mit primären Aminen [19] beobachtet wird?

Die Synthese der C₅H₅Co-Komplexe XII und XIII erfolgt glatt in 2 Stufen. Zunächst wird, entsprechend den Arbeiten von Powell und Mays [20], aus C₅H₅CoI₂(CNMe) und PMe₃ nach Gl.5 die Zwischenverbindung XI dargestellt*:



Die nachfolgende Reaktion von XI mit PMe₃ oder CNMe führt quantitativ zu XII bzw. XIII. Die gelben, luftstabilen Feststoffe wurden elementaranalytisch, IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Bei Zugabe einer Base (NEt₃, MeNH₂ oder NaOMe) zu einer Lösung von XII oder XIII in CD₃NO₂ beobachtet man in Abhängigkeit von der Menge der zugeetzten Base ein mehr oder weniger rasches Verschwinden des Signals der C₅H₅-Protonen. Gleichzeitig erscheint bei höherem Feld ein verbreitertes Multiplett, dessen Intensität derjenigen von 2 Protonen entspricht. Das Signal der PMe₃-Protonen wird ebenfalls nach höherem Feld verschoben; zugleich tritt eine Erniedrigung der PH-Kopplungskonstante ein. Die Isonitrilprotonen, die in den Spektren von XII und XIII ein breites Singulett ergeben, zeigen nach Basenzugabe eine scharfe Dublett- bzw. Triplett-Aufspaltung. Da diese Veränderungen völlig unabhängig von der Art der verwendeten Base sind, drängen sich die folgenden Schlussfolgerungen auf:

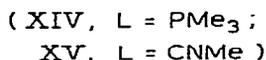
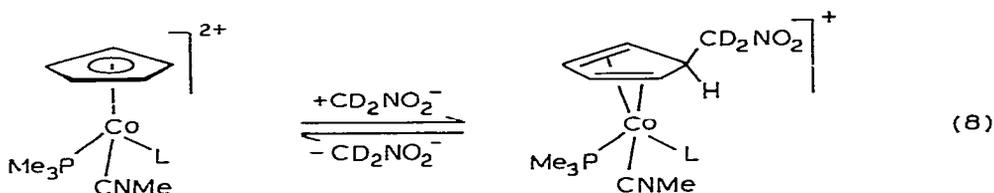
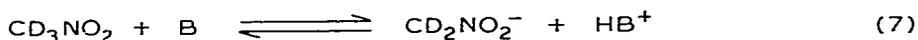
(1) Analog wie bei den Reaktionen der Pentamethylcyclopentadienylcobalt-Komplexe IX und X mit NEt₃ in CD₃NO₂ greift auch hier das CD₂NO₂⁻-Anion und nicht das Amin oder das Methoxidion am Ring an.

* Die zu XI, XII und XIII analogen Komplexe [C₅H₅CoI(PMe₃)CNR]PF₆ (R = t-Bu, Ph) und [C₅H₅Co(PMe₃)LL'](PF₆)₂ (L = L' = CN-t-Bu; L = CN-t-Bu, L' = PMe₃) haben wir ebenfalls erhalten [21].

(2) Ein Angriff von MeNH_2 oder OMe^- an dem (bzw. den) Isonitrilliganden ist im Gegensatz zu den Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CNMe})_2]^+$ nicht nachweisbar.

(3) In den durch nucleophile Addition von CD_2NO_2^- entstehenden Verbindungen liegt vermutlich Cobalt in der Oxidationsstufe +I vor, was aus dem Vergleich der NMR-Parameter der Signale der PMe_3 - und CNR-Protonen mit denen entsprechender Cobalt(III)-Komplexe (z.B. XII und XIII) bzw. Cobalt(I)-Komplexe (z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ [12]) hervorgeht.

Zur Erklärung der Veränderungen, die bei der Zugabe der verwendeten Base zu Lösungen von XII bzw. XIII in CD_3NO_2 eintreten, ohne dass ein nachweisbarer H/D-Austausch stattfindet, schlagen wir die in Gl.7 und 8 formulierten Gleichgewichtsreaktionen vor:



Die Versuche, die Komplexe XIV und XV in Form ihrer PF_6^- -Salze zu isolieren, schlugen fehl. Selbst bei Verwendung eines Base-Überschusses wurden nach üblicher Aufarbeitung die Ausgangsverbindungen quantitativ zurückerhalten. Insgesamt stützen jedoch die Untersuchungen mit den dikationischen Cyclopentadienylcobalt-Komplexen die auch in Schema 1 formulierte Aussage, dass der H/D-Austausch der Ring- CH_3 -Protonen über eine primäre nucleophile Addition sowie nachfolgende intramolekulare Eliminierung und nicht über eine Protonenwanderung zum Metall oder eine intermolekulare Säure-Base-Reaktion stattfindet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Die Verbindungen $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ [22], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ [7] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{CNMe})$ [20] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgenden Geräte: $^1\text{H-NMR}$: Varian T60 und XL 100; IR: Perkin-Elmer 397; MS: Varian MAT CH7. Die Leitfähigkeitswerte wurden in CH_3NO_2 bestimmt.

Darstellung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (I)

3.2 g (9.9 mmol) $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ werden in 50 ml THF gelöst und portionsweise mit 1.8 g (12.7 mmol) LiC_5Me_5 versetzt. Nach 15 h Rühren bei 70°C wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Lösung wird noch einmal filtriert, auf wenige ml eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Man erhält dunkelbraune, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute

2.57 g (75%). (Gef.: C, 55.31; H, 9.36; Co, 17.01. $C_{16}H_{33}CoP_2$ ber.: C, 55.49; H, 9.61; Co, 17.02%).

Darstellung von $[C_5Me_5CoH(PMe_3)_2]PF_6$ (II)

470 mg (1.36 mMol) I werden in 3 ml Methanol gelöst und mit 245 mg (1.5 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Nach 30 Min Rühren bei Raumtemperatur lässt man den orangefarbenen Niederschlag absitzen und pipettiert die überstehende Lösung ab. Man wäscht den Niederschlag zweimal mit wenig Methanol, danach mehrmals mit Ether und Pentan und trocknet ihn am Hochvakuum. Es resultieren orangegelbe luftstabile Kristalle. Ausbeute 450 mg (67%). (Gef.: C, 38.56; H, 6.60; Co, 12.13. $C_{16}H_{34}CoF_6P_3$ ber.: C, 39.04; H, 6.96; Co, 11.96%). IR (KBr): $\nu(CoH)$ 1900 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 94\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $[C_5Me_5CoI(PMe_3)_2]PF_6$ (III)

2.0 g (5.8 mMol) I werden in 15 ml Pentan gelöst und mit einem Überschuss (ca. 1 ml) Methyljodid versetzt. Dabei fällt sehr rasch ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand in wenig Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 1.2 g (7.36 mMol) NH_4PF_6 bilden sich dunkelbraune, luftstabile Kristalle, die filtriert, zweimal mit wenig Methanol und mehrmals mit Ether sowie Pentan gewaschen werden. Sie werden schliesslich am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2.7 g (76%). (Gef.: C, 31.04; H, 5.68; Co, 9.50. $C_{16}H_{33}CoF_6IP_3$ ber.: C, 31.09; H, 5.38; Co, 9.53%). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 81\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $C_5Me_5Co(PMe_3)CO$ (IV)

(a) Aus $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ (I) und CO: In eine Lösung von 638 mg (1.84 mMol) I in 15 ml Benzol leitet man bei Raumtemperatur 15 Min CO ein. Dabei schlägt die Farbe von Dunkelbraun nach Rot um. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Einengen des Filtrats und Abkühlen auf -78°C bilden sich rote, luftempfindliche Kristalle, die mit wenig kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 370 mg (67%).

(b) Aus $C_5Me_5Co(CO)_2$ und PMe_3 : 348 mg (1.39 mMol) $C_5Me_5Co(CO)_2$ werden in 15 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 0.193 ml (1.90 mMol) PMe_3 versetzt und 6 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Phosphans erfolgt die Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 390 mg (94%). (Gef.: C, 56.07; H, 7.88; Co, 19.61; $C_{14}H_{24}CoOP$ ber.: C, 56.38; H, 8.11; Co, 19.76%). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 1915 cm^{-1} .

Darstellung von $[C_5Me_5CoH(PMe_3)CO]PF_6$ (V)

Eine Lösung von 107 mg (0.36 mMol) IV in 10 ml Ether wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 41 mg (0.36 mMol) CF_3CO_2H in 2 ml Ether versetzt. Nach 10 Min wird das Solvens im Vakuum abgezogen, das verbleibende rote Öl mit 3 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Der ölige Rückstand wird danach in 1 ml Ethanol gelöst und mit einem geringen Überschuss an NH_4PF_6 versetzt. Nach kurzem Stehen bilden sich hellgelbe Kristalle, die mit Ethanol und Ether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Die Verbindung zersetzt sich in Lösung (Aceton oder Nitromethan) innerhalb weniger Minuten. Ausbeute 32

mg (20%). (Gef.: C, 38.05; H, 5.81. $C_{14}H_{25}CoF_6OP_2$ ber.: C, 37.85; H, 5.67%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 2020 cm^{-1} .

Darstellung von $C_5Me_5CoCOMe(PMe_3)I$ (VI)

Eine Lösung von 369 mg (1.24 mMol) IV in 15 ml Aceton wird mit 1.67 ml (2.50 mMol) Methyljodid versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Solvens und überschüssiges Methyljodid am Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingeeengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich nahezu schwarze Kristalle, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 255 mg (47%). Smp. $105^\circ C$. (Gef.: C, 39.48; H, 6.10; Co, 13.11. $C_{15}H_{27}CoIOP$ ber.: C, 40.92; H, 6.18; Co, 13.38%). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 1621 cm^{-1} .

Darstellung von $C_5Me_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_5$ (VII)

Eine Lösung von 204 mg (1.0 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ in 100 ml THF wird 3 h mit einer 125 W Quecksilberdampf Lampe bestrahlt. Die erhaltene rote Lösung (die neben $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ noch $C_5H_5Mn(CO)_3$ enthält) wird mit 298 mg (1.0 mMol) IV versetzt und 15 h bei Raumtemperatur geüht. Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen * und am Hochvakuum getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF/Pentan 1/2 erhält man schwarze, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 50 mg (10%). Smp. $108^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 52.95; H, 6.31. $C_{21}H_{29}CoMnO_3P$ ber.: C, 53.18; H, 6.16%). IR (THF): $\nu(CO)$ 1893, 1736 cm^{-1} .

MS (70eV): m/e (I_1) 398 (2; $M^+ - PMe_3$), 370 (34; $-CO$), 342 (5; $-CO$), 329 (6; $(C_5Me_5)_2Co^+$), 314 (7; $C_5Me_5CoMnC_5H_5^+$), 298 (6; $C_5Me_5Co(PMe_3)CO^+$), 270 (17; $C_5Me_5CoPMe_3^+$), 259 (100; $C_5Me_5CoC_5H_5^+$), 250 (11; $C_5Me_5Co(CO)_2^+$), 222 (12; $-CO$), 204 (18; $C_5H_5Mn(CO)_3^+$), 194 (34; $C_5Me_5Co^+$), 148 (19; $C_5H_5MnCO^+$), 120 (92; $C_5H_5Mn^+$).

Darstellung der Komplexe $[C_5Me_5Co(PMe_3)(CNR)_2](PF_6)_2$ (IX, X)

710 mg (1.15 mMol) III werden in 3 ml Nitromethan gelöst und mit ca. 0.2 ml des Isonitrils versetzt. Es tritt rasch eine Aufhellung der Lösung ein. Der nach dem Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wird in Methanol gelöst und mit 300 mg (1.84 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Es bilden sich gelbe, luftstabile Kristalle, die nacheinander mit Methanol, Ether und Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 614 mg (83%) für IX und 750 mg (90%) für X.

IX: (Gef.: C, 30.88; H, 4.50; N, 4.20; Co, 9.34. $C_{17}H_{30}CoF_{12}N_2P_3$ ber.: C, 31.79; H, 4.71; N, 4.36; Co, 9.17%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2240 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 168 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

X: (Gef.: C, 38.39; H, 6.28; N, 3.50; Co, 7.97. $C_{23}H_{42}CoF_{12}N_2P_3$ ber.: C, 38.03; H, 5.83; N, 3.86; Co, 8.11%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2205 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 165 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

* In der Pentan-Waschlösung ist 1H -NMR-spektroskopisch sowohl $C_5H_5Mn(CO)_3$ als auch IV nachweisbar.

Darstellung von $[C_5H_5CoI(PMe_3)CNMe]PF_6$ (XI)

Zu einer Lösung von 1.23 g (2.94 mMol) $C_5H_5CoI_2(CNMe)$ in 25 ml CH_2Cl_2 wird langsam eine Lösung von 0.3 ml (2.94 mMol) PMe_3 in 5 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 5 ml Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 600 mg (3.68 mMol) NH_4PF_6 zu der Lösung entsteht ein feinkristalliner Niederschlag, der zuerst mit kleinen Portionen Methanol und danach mit Ether und Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man ein braunes, luftstabiles Kristallpulver. Ausbeute 1.08 g (72%). (Gef.: C, 23.54; H, 3.62; N, 2.74; Co, 11.32. $C_{10}H_{17}CoF_6INP_2$ ber.: C, 23.41; H, 3.34; N, 2.73; Co, 11.48%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2230 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 97 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $[C_5H_5Co(PMe_3)_2CNMe](PF_6)_2$ (XII)

Zu einer Lösung von 503 mg (0.98 mMol) XI in 10 ml CH_2Cl_2 wird langsam eine Lösung von 0.1 ml (0.98 mMol) PMe_3 in 2 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Abziehen des Lösungsmittels in wenig Methanol aufgenommen und mit NH_4PF_6 , wie für XI angegeben, umgefällt wird. Nach Waschen mit Methanol, Ether, Pentan und Trocknen am Hochvakuum erhält man gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 584 mg (86%). (Gef.: C, 26.05; H, 4.39; N, 2.36; Co, 10.00. $C_{13}H_{26}CoF_{12}NP_4$ ber.: C, 25.72; H, 4.32; N, 2.31; Co, 9.71%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2240 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 196 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $[C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)_2](PF_6)_2$ (XIII)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von äquimolaren Mengen XI und CNMe, wie für XII beschrieben. Man erhält wiederum gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 74%. (Gef.: C, 25.35; H, 3.72; N, 4.67; Co, 10.42. $C_{12}H_{20}CoF_{12}N_2P_3$ ber.: C, 25.19; H, 3.52; N, 4.90; Co, 10.30%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2260 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 191 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Reaktionen der Komplexe XII, XIII mit Basen in CD_3NO_2

Eine Lösung von ca. 0.1 mMol XII bzw. XIII in 0.5 ml CD_3NO_2 wird mit einem Überschuss von NEt_3 , $MeNH_2$ oder $NaOMe$ (gelöst in Methanol) versetzt. Das sofort nach der Zugabe der Base aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigt stets ein Verschwinden des Signals der C_5H_5 -Protonen. Versuche zur Isolierung der entstehenden Produkte XIV bzw. XV durch Fällern mit Et_2O führen nur zur Rückgewinnung der Ausgangsverbindung.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr herzlich für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank richtet sich ausserdem an Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren, an Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen und an Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann für eine Probe von $C_5Me_5Co(CO)_2$.

Literatur

- 1 R. Feser und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 3 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 4 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2681.
- 5 P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, (1981) 10; *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 301.
- 6 U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 131.
- 7 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 287; siehe auch: W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und C. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 212 (1981) C19.
- 8 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 9 R. Feser und H. Werner, unveröffentlicht; siehe: R. Feser, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 10 A. Spencer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 11 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649; H. Werner und B. Juthani, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 211.
- 12 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 197.
- 13 H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069.
- 14 B. Heiser, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 15 G. Fairhurst und C. White, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1524.
- 16 H.J. Kraus und H. Werner, Publikation in Vorbereitung; siehe: H.J. Kraus, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 17 A. Nutton und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 2335.
- 18 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 127.
- 19 R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombeck und G.A. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 287.
- 20 E.W. Powell und M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 139.
- 21 B. Heiser, Diplomarbeit Universität Würzburg 1980.
- 22 H.F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.* 108 (1975) 949.