

## Preliminary communication

---

### BASISCHE METALLE

## XLV\*. COBALTKOMPLEXE MIT THIOFORMALDEHYD, SELENOFORMALDEHYD UND KOHLENSÄUREDIMETHYLESTER ALS LIGANDEN

L. HOFMANN und H. WERNER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 8. August 1983)

### Summary

The complexes  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2S)PMe_3$  (III) and  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2Se)PMe_3$  (IV) are prepared from  $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ ,  $CH_2X_2$  ( $X = Br, I$ ) and NaSH or NaSeH, presumably via  $[C_5H_5CoCH_2X(PMe_3)X]$  as an intermediate. Reactions of III and IV with  $MeI/NH_4PF_6$  give the compounds  $[C_5H_5Co(\eta^2-CH_2ECH_3)PMe_3]PF_6$  (V,  $E = S$ ; VI,  $E = Se$ ). V reacts with  $CF_3CO_2H$  (in the presence of NaI) by  $Co-CH_2$  bond cleavage to yield  $[C_5H_5Co(SMe_2)(PMe_3)I]PF_6$  (VII). The synthesis of  $C_5H_5Co[\eta^2-OC(OMe)_2]PMe_3$ , the first complex containing a *dihapto*-bonded carbonic acid ester, is also discussed.

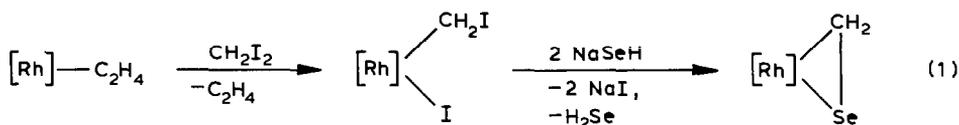
---

Thioformaldehyd und Selenoformaldehyd sind äusserst reaktive Moleküle, die in monomerer Form nicht stabil sind [2], in jüngster Zeit jedoch komplex-chemisch fixiert werden konnten. Collins und Roper beschrieben zunächst die Darstellung von  $Os(\eta^2-CH_2S)(CO)_2(PPh_3)_2$ , und zwar ausgehend von einer Thio-carbonyl- oder einer Thioformylosmium-Verbindung [3]. In diesem Jahr gelang in 3 Arbeitsgruppen unabhängig voneinander die Synthese der ersten ein- und zweikernigen  $CH_2Se$ -Metallkomplexe, wobei unterschiedliche Strategien benutzt wurden [4–6]. Der von uns gewählte Weg [6], der von der leicht zugänglichen Ethylen-Verbindung  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  [7] ausgeht und in 2 Schritten zum Ziel führt, ist in Gl. 1 angegeben ( $[Rh] = C_5H_5RhPMe_3$ ).

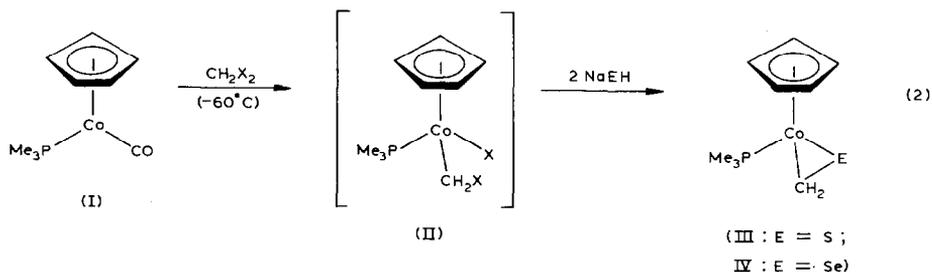
Wie wir jetzt fanden, reagiert die mit  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  vergleichbare Cobaltverbindung  $C_5H_5Co(CO)PMe_3$  (I) mit  $CH_2Br_2$  und  $CH_2I_2$  vermutlich ana-

---

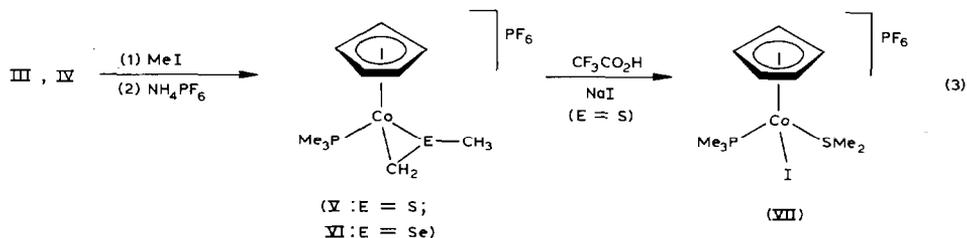
\*Für XLIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



log. Das bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  entstehende Primärprodukt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{X}(\text{PMe}_3)\text{X}]$  (II) (das dem NMR-spektroskopisch charakterisierten Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{I}]$  [8] an die Seite gestellt werden kann) ist allerdings so labil, dass alle Versuche zur Isolierung bisher gescheitert sind. Bei Durchführung der Reaktion von I und  $\text{CH}_2\text{X}_2$  in Gegenwart von NaSH bzw. NaSeH bei Raumtemperatur lassen sich jedoch die Thio- und Selenoformaldehyd-Verbindungen III und IV fassen. Aufgrund der bisher erreichten Ausbeute von maximal 20–30% nehmen wir an, dass die Zwischenstufe II unter den gewählten Bedingungen nicht nur mit dem Thiolat- bzw. Selenolatanion unter nucleophiler Substitution sondern teilweise auch unter  $\text{CH}_2$ -Eliminierung reagiert, was zur Bildung neutraler und kationischer Bromo- und Iodocobalt(III)-Komplexe als Nebenprodukte führt\*. Die Zusammensetzung der dunkelbraunen, luftempfindlichen Feststoffe III und IV ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert.



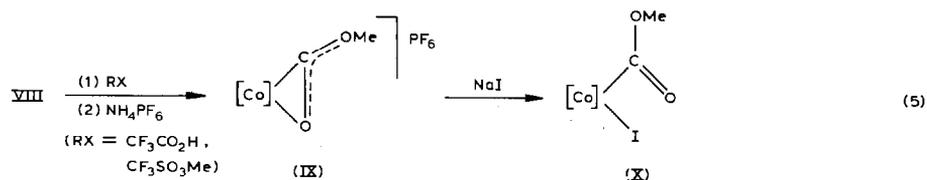
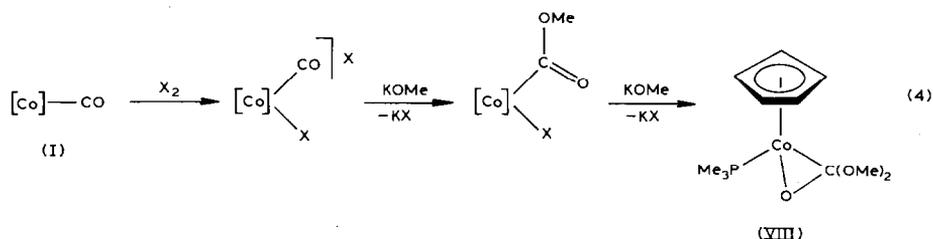
Die Umsetzung von III bzw. IV mit Methyljodid führt zu den Salzen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{ECH}_3)\text{PMe}_3]\text{I}$ , die mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu den entsprechenden Hexafluorophosphaten V bzw. VI umgefällt werden. Das Kation von V reagiert mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  unter Spaltung der  $\text{Co}-\text{CH}_2$ -Bindung und Bildung des Komplexes VII, der einen Dimethylthioether-Liganden enthält (siehe Gl. 3). In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass bei der Reaktion der mit VI vergleichbaren Osmiumverbindung  $[\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SeCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  mit  $\text{NaBH}_4$  nicht eine Spaltung der  $\text{Os}-\text{CH}_2$ - sondern der  $\text{Se}-\text{CH}_2$ -Bindung eintritt und  $\text{OsCH}_3(\text{SeCH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  entsteht [4].



\* Als weitere Nebenreaktion ist die Bildung von  $(\text{CH}_2\text{E})_3$  bzw.  $(\text{CH}_2\text{E})_n$  aus  $\text{CH}_2\text{X}_2$  und NaEH (E = S, Se) zu berücksichtigen. Siehe: M. Schmidt, K. Blättner, P. Kochendörfer und H. Ruf, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 622; E. Weissflog und M. Schmidt, Phosphorus and Sulfur, 6 (1979) 327.

Der in Analogie zu der Bildungsreaktion von III, IV (siehe Gl. 2) unternommene Versuch, aus I und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (bzw.  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) in Gegenwart von KOH einen Cobaltkomplex mit Formaldehyd als Ligand darzustellen, lieferte ein überraschendes Resultat. Statt des ursprünglich erwarteten Produkts  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})\text{-PMe}_3$  bildet sich die Verbindung VIII (siehe Gl. 4), in der erstmals auf gleiche Weise, wie es für  $\text{CO}_2$  im Fall des Nickelkomplexes  $\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{PCy}_3)_2$  [9] und des Niobkomplexes  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Nb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\eta^2\text{-CO}_2)$  [10] bekannt ist, ein Kohlensäurediester als *dihapto*-gebundener Ligand an einem Übergangsmetall fixiert ist. VIII ist eine leuchtendgelbe, kristalline Verbindung, die luft- und hydrolyseempfindlich ist und sich daher auch bei Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe V) zersetzt.

Der Kohlensäuredimethylester-Komplex VIII entsteht ebenfalls bei der Reaktion von I mit  $\text{Br}_2/\text{KOH}$  in Methanol. Aus dieser Beobachtung lässt sich unmittelbar schliessen, dass das am Cobalt gebundene C-Atom des  $\text{OC}(\text{OMe})_2$ -Liganden nicht aus dem Dibromo- bzw. Diiodomethan sondern aus der in I vorhandenen CO-Gruppe stammt. Ein Vorschlag für den Bildungsmechanismus ist in Gl. 4 wiedergegeben ( $[\text{Co}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$ ). Es wäre denkbar, dass sich bei Verwendung von  $\text{CH}_2\text{X}_2$  zunächst aus I durch oxidative Addition das Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{X}(\text{CO})\text{PMe}_3]^+$  bildet, das  $\text{CH}_2$  eliminiert und in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoX}(\text{CO})\text{PMe}_3]^+$  übergeht. Dass CO-Liganden in kationischen Carbonylcobalt(III)-Komplexen sehr bereitwillig mit Nucleophilen wie  $\text{OR}^-$  oder  $\text{NHR}^-$  reagieren, hatten wir bereits früher an einem anderen Beispiel bewiesen [11].



Die Verbindung VIII reagiert mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  in Ether unter Abspaltung einer OMe-Gruppe zu dem Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-OCOMe})\text{PMe}_3]^+$ , das nach Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (in Methanol) in Form des Komplexsalzes IX (hellgelbe Kristalle) isoliert wird. Die Umsetzung von IX mit  $\text{NaI}$  in THF ergibt nahezu quantitativ die dunkelbraune, kristalline Neutralverbindung X, die nicht nur wie IX durch die Elementaranalyse sondern auch durch das Massenspektrum charakterisiert ist. IX kann als Methylierungsprodukt des noch unbekanntes  $\text{CO}_2$ -Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CO}_2)\text{PMe}_3$  aufgefasst werden und entspricht strukturell der aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)\text{PMe}_3$  und  $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$  erhaltenen Dithioverbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-SCSMe})\text{PMe}_3]\text{BF}_4$  [12].

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III—X (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	J(PH)	δ(PMe <sub>3</sub> )	J(PH)	δ(CH <sub>2</sub> )	J(PH)	J(HH)	δ(ECH <sub>3</sub> )	J(PH)
III	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.68(d)	0.4	0.87(d)	9.6	4.60(t) <sup>a</sup> 3.18(dd)	2.2 7.2	2.2 2.2		
IV	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.68(d)	0.3	0.92(d)	9.6	5.65(dd) 4.13(dd)	2.3 9.2	1.4 1.4		
V	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	5.18(d)	1.0	1.20(d)	10.8	3.83(dd) 2.53(dd)	4.2 12.8	4.4 4.4	2.05(d)	0.8
VI	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	5.23(d)	0.5	1.27(d)	10.6	4.70(dd) 3.47(dd)	3.7 11.6	3.4 3.4	1.95(d)	0.7
VII	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	5.22(d)	0.7	1.17(d)	12.2				2.08(d)	0.6
VIII	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	4.70(s,br)		1.15(d)	10.3				3.58(s,br)	
IX	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	5.80(d)	0.8	1.83(d)	12.4				3.71(s,br)	
X	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	5.03(d)	0.6	1.78(d)	11.2				3.60(s,br)	

<sup>a</sup> Nach <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-Entkopplung Dublett.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen III—X sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die in dem Kohlensäuredimethylester-Komplex VIII vorliegenden diastereotopen OMe-Gruppen wären an sich 2 getrennte Signale zu erwarten, doch ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung offensichtlich so gering, dass (bei 60 MHz) nur ein verbreitertes Singulett beobachtet wird. Ähnliches hatten wir auch bei chiralen Dimethylphosphonatrium-Verbindungen wie z.B. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>I(PMe<sub>3</sub>)[P(O)(OMe)<sub>2</sub>] festgestellt [13]. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von VIII zeigt (in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> bei -40°C) 4 Signale bei δ 137.27(s), 88.22(s), 51.47(s) und 17.00 ppm (d, J(PC) 33.45 Hz), die den OC(OMe)<sub>2</sub>-, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-, OCH<sub>3</sub>- und PCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind.

### Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt.

1. *Darstellung der Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)PMe<sub>3</sub> (III, IV).* Eine Lösung von 456 mg (2.0 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)PMe<sub>3</sub> (I) in 10 ml THF/MeOH 1/1 wird bei 0°C mit 5.0 mmol NaEH (E = S, Se) und 2.5 mmol CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Br, I) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 3 Std. gerührt, die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen und Abkühlen der Pentanlösung kristallisiert ein dunkler Feststoff, der in Hexan gelöst und durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.stufe V) mit Hexan/Ether 20/1 als Eluierungsmittel gereinigt wird. Man erhält dunkelbraune, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 20% (für III), 27% (für IV).

III: Schmp. 71°C. (Gef.: C, 43.91; H, 6.55; Co, 23.94; S, 13.02; Mol.-Gew. massenspekt. 246. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>CoPS ber.: C, 44.42; H, 6.82; Co, 24.66; S, 12.99%; Mol.-Gew. 246.20).

IV: Schmp. 25°C. (Gef.: C, 36.88; H, 5.50; Co, 20.11; Se, 26.94; Mol.-Gew. massenspekt. 294 bez. auf <sup>80</sup>Se. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>CoPSe ber.: C, 36.84; H, 5.58; Co, 19.64; Se, 27.15%; Mol.-Gew. 293.10).

*Darstellung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[η<sup>2</sup>-OC(OMe)<sub>2</sub>]PMe<sub>3</sub> (VIII).* Eine Lösung von 456 mg (2.0 mmol) I in 10 ml MeOH wird mit 561 mg (10.0 mmol) KOH, wasserfrei, versetzt und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 210 μl (3.0 mmol) CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> wird 30 Min. bei 0°C und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestand-

teile werden am Hochvakuum entfernt, der Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen der Pentanlösung und Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  resultieren leuchtendgelbe, luftempfindliche Kristalle, die mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 278 mg (48%). Schmp.  $42^{\circ}\text{C}$  (Gef.: C, 45.53; H, 6.95; Co, 20.31; Mol.-Gew. massenspekt. 290.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{CoO}_3\text{P}$  ber.: C, 45.06; H, 6.55; Co, 19.93%; Mol.-Gew. 290.19).

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. D. Scheutzwow für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Fr. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen, und Herrn cand. chem. A. Mayer für seine tatkräftige und ideenreiche experimentelle Mitarbeit.

## Literatur

- 1 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) C63.
- 2 D.L. Klayman und W.H.H. Günther, *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, John Wiley and Sons, Inc., New York - London - Sidney - Toronto, 1973.
- 3 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, **159** (1978) 73.
- 4 C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, **244** (1983) C53.
- 5 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 6 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396.
- 7 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) 351.
- 8 L. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch: H. Werner, *Angew. Chem.*, **95** (1983) im Druck.
- 9 M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 636.
- 10 G.S. Bristow, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1145.
- 11 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **171** (1979) 209.
- 12 O. Kolb, Dissertation Univ. Würzburg, 1983; siehe auch: H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 1654.
- 13 L. Hofmann, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1981.