

METALLKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEN DIMETHYLPHOSPHIDO-LIGANDEN

IV *. ADDITIONS- UND INSERTIONSREAKTIONEN VON [C₅H₅Co(μ-PMe₂)₂]₂ MIT SCHWEFEL, SELEN UND TELLUR

H. WERNER*, G. LUXENBURGER, W. HOFMANN und M. NADVORNIK **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. November 1986)

Summary

The complex [C₅H₅Co(μ-PMe₂)₂]₂ reacts with sulphur, selenium and tellurium at room temperature to give the compounds [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-E)] (IV: E = S; VI: E = Se; VIII: E = Te) and [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)(μ-EPMe₂)] (V: E = S; VII: E = Se). By using grey selenium, compound VI is predominantly obtained, whereas with the red form of Se, compound VII is the main product. The nucleophilic behaviour of the bridging-chalcogen atoms in the dinuclear complexes IV, VI and VIII is characterised by their reaction with CF₃CO₂H/NH₄PF₆, CH₃I, CH₂ClI and C₅H₅Mn(CO)₂THF from which the compounds [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-EH)]PF₆, [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-ECH₃)]I, [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-SeCH₂Cl)]PF₆ and [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-EMn(CO)₂C₅H₅)] are obtained. The proposed structure of these complexes is discussed on the basis of their ¹H and ³¹P NMR spectra.

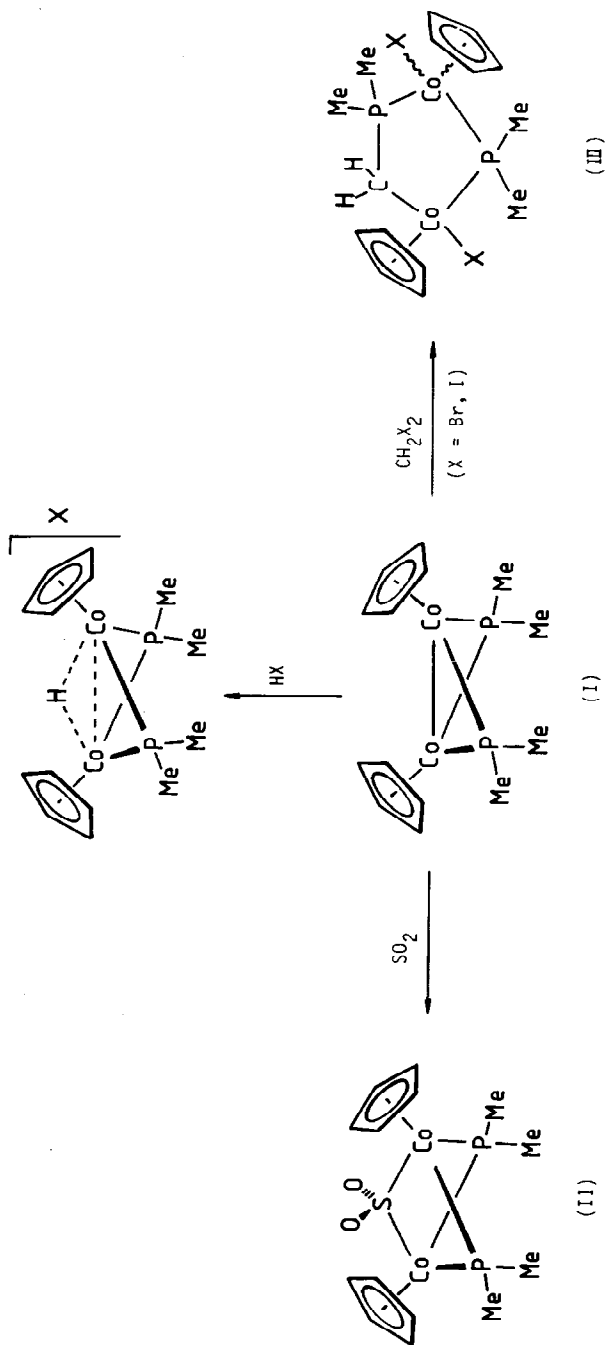
Zusammenfassung

Der Komplex [C₅H₅Co(μ-PMe₂)₂]₂ reagiert mit Schwefel, Selen und Tellur bei Raumtemperatur zu den Verbindungen [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-E)] (IV: E = S; VI: E = Se; VIII: E = Te) und [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)(μ-EPMe₂)] (V: E = S; VII: E = Se). Bei Verwendung von grauem Selen entsteht hauptsächlich VI, während bei Verwendung von rotem Selen VII das Hauptprodukt ist. Die Nucleophilie der verbrückenden Chalcogenatome in den Zweikernkomplexen IV, VI und VIII wird bei den Umsetzungen mit CF₃CO₂H/NH₄PF₆, CH₃I, CH₂ClI und C₅H₅-Mn(CO)₂THF deutlich, die zu den Verbindungen [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-

* Für III. Mitteilung siehe Ref. 5.

** Gegenwärtige Adresse: Technische Hochschule für Chemie, Lehrstuhl für allgemeine und anorganische Chemie, Pardubice (C.S.S.R.).

SCHEMA 1



EH)]PF₆, [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-ECH₃)]I, [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-SeCH₂Cl)]-PF₆ und [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-EMn(CO)₂C₅H₅)] führen. Ein Strukturvorschlag für diese Komplexe wird auf der Basis der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren diskutiert.

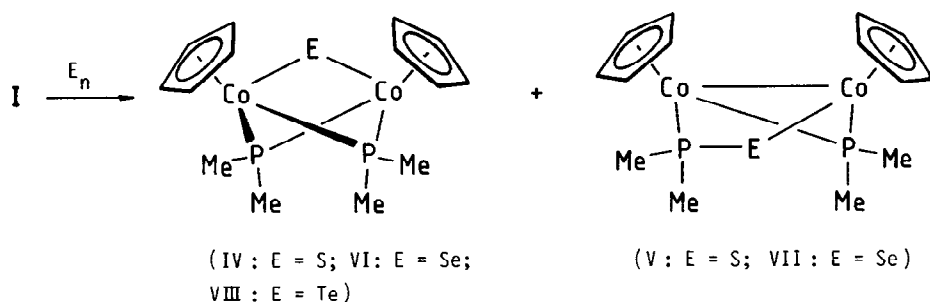
Arbeiten über zweikernige Übergangsmetallkomplexe, deren Metallatome sich bei Reaktionen mit elektrophilen oder nucleophilen Substraten kooperativ verhalten, haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden [1]. Als Klammern für die metallischen Zentren, die eine Aufspaltung der Zweikernverbindungen in zwei einkernige Molekülhälften verhindern sollen, wurden häufig Dialkyl- und Diarylphosphido-Gruppen gewählt, die als weitgehend inert gegenüber dem Angriff eines Elektrophils oder Nucleophils galten. Diese Annahme erwies sich jedoch nur bedingt richtig. Wie die von uns [2–6] und auch von anderen [7–9] in jüngster Zeit durchgeführten Arbeiten gezeigt haben, sind Elektrophile nicht nur zu einer Spaltung sondern auch zu einer Einschiebung in M(μ-PR₂)M-Brückenbindungen fähig. Auf diese Weise ist eine Modifizierung der PR₂-Brückenliganden im Sinn einer Templatreaktion möglich.

Das von uns bevorzugt gewählte Untersuchungsobjekt ist der symmetrisch gebaute Zweikernkomplex [(C₅H₅Co(μ-PMe₂))₂] (I), der durch Umsetzung von Cobaltocen mit PMe₂H in fast quantitativer Ausbeute entsteht [10,11]. Er verfügt über zwei elektronenreiche Metallzentren, die den bevorzugten Angriffspunkt für Elektrophile darstellen. Während die Protonierung (siehe Schema 1) zu dem Kation [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-H)]⁺ mit einer (CoHCo)-3-Zentren-2-Elektronen-Bindung führt [10,11], bildet sich bei der Umsetzung mit SO₂ unter vollständiger Spaltung der Metall-Metall-Bindung der dreifach verbrückte Neutralkomplex [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-SO₂)] (II) [11,12]. Die Reaktion von I mit CH₂X₂ (X = Br, I) ergibt neben *trans*-[(C₅H₅(X)Co(μ-PMe₂))₂] die neuartige Zweikernverbindung {(C₅H₅(X)Co)₂(μ-PMe₂)(μ-CH₂PMe₂)} (III), bei deren Bildung sowohl eine oxidative Addition an den Metallzentren als auch eine Insertion in eine Co(μ-PMe₂)Co-Bindung eintritt [4,5].

Erste Beobachtungen zur Reaktivität von I gegenüber Schwefel, Selen und Tellur wiesen darauf hin, dass die freien Chalcogene vermutlich ähnlich wie SO₂ mit dem Dicobalt-Komplex reagieren [12]. Eine sorgfältige Nacharbeitung zeigte jedoch, dass die zunächst beschriebenen und analog wie II aufgebauten Verbindungen [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-E)] nicht die einzigen Produkte der Reaktion von I mit Schwefel und Selen sind. In der vorliegenden Publikation berichten wir über die Aufklärung des Reaktionsverlaufs und zeigen darüberhinaus an Hand mehrerer Beispiele, dass das durch oxidative Addition in Brückenposition eingeführte Chalcogenatom ausgeprägt nucleophil ist. Auf einige der Resultate wurde schon in Kurzform [12] und im Rahmen eines Übersichtsartikels [13] hingewiesen.

Darstellung der Verbindungen [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-E)] (E = S, Se, Te) und [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-EPMe₂)] (E = S, Se)

Der Zweikernkomplex I reagiert mit Schwefel in Benzol bereits bei Raumtemperatur zu einem Produktgemisch, aus dem als Hauptkomponenten die beiden isomeren Verbindungen [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-S)] (IV) und [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-SPMe₂)] (V) chromatographisch abgetrennt werden können. Die Ausbeute



an isolierter Substanz beträgt 48% (für IV) und 16% (für V). Bei längeren Reaktionszeiten und Erhöhung der Temperatur (auf ca. 40–50 °C) nimmt der Anteil an V ab; bei Verwendung eines grösseren Schwefelüberschusses (Verhältnis I/S > 1.5/1) bilden sich vorwiegend unlösliche, nicht näher charakterisierte Zersetzungsprodukte.

Die Umsetzung von I mit grauem Selen, ebenfalls in Benzol bei Raumtemperatur, verläuft wesentlich langsamer als diejenige mit Schwefel und liefert nach 36 h ein Produktgemisch, das die zu IV und V analogen Zweikernkomplexe VI und VII enthält. Auch hierbei ist die Ausbeute der Additionsverbindung VI wesentlich grösser als diejenige des Insertionsprodukts VII. Bei Verwendung von rotem Selen, der reaktiveren Elementmodifikation, ändert sich das Verhältnis jedoch drastisch. Unter gleichen Bedingungen (Benzol, Raumtemperatur) erhält man nach 3 h Reaktionsdauer hauptsächlich den unsymmetrischen Komplex VII und nur geringe Mengen an VI.

Mit Tellur (das sehr fein verteilt sein muss) lässt sich eine im Aufbau zu V und VII analoge Verbindung nicht isolieren. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion von I mit Tellur zeigt, entsteht zwar auch hier ein Produktgemisch, aus dem sich chromatographisch allerdings nur der Zweikernkomplex VIII (mit einer Ausbeute von ca. 40%) abtrennen lässt. Andere, allerdings nur in geringer Menge gebildete Verbindungen zersetzen sich rasch auf der Säule. VIII ist ebenso wie IV, VI und V, VII ein roter kristalliner Feststoff, der nur wenig luftempfindlich ist und sich in organischen Solvenzien wie Ether oder Benzol gut löst. Für alle aus I und den Chalcogenen erhaltenen Produkte (IV–VIII) liegen korrekte Elementaranalysen und Molmassebestimmungen (MS) vor.

Die $^1\text{H-}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen IV–VIII sind in Tab. 1 angegeben. Charakteristisch für die Spektren der symmetrisch gebauten Komplexe IV, VI und VIII ist, dass die vier PCH_3 -Gruppen paarweise äquivalent sind und daher in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwei virtuelle Triplets auftreten. Im Gegensatz dazu sind für V und VII aufgrund der unsymmetrischen Struktur 4 Dubletts für die phosphorgebundenen Methylprotonen zu beobachten. Die in Tab. 1 vorgenommene Zuordnung der beiden $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale von V und VII basiert auf dem Vergleich mit den Daten der entsprechenden Rhodiumverbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-EPMe}_2)]$ (E = S, Se), deren $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zwei Signale, davon eines (für das EPMe_2 -Phosphoratom) mit zwei sehr unterschiedlichen RhP -Kopplungen zeigen [3].

Die Bildung der dreifach verbrückten Komplexe IV, VI und VIII ist als Addition des Elektrophils E – mechanistisch vermutlich korrekter als nucleophiler Abbau von S_8 , Se_n und Te_n durch die Metall-Base I – zu verstehen. Für einen solchen Vorgang

TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV–VIII (¹H: in C₆H₆, δ in ppm, int. TMS; ³¹P: in Toluol-d₈ bei –60 °C; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; *N* und *J* in Hz; verwendete Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, vt = virtuelles Triplett)

| Komplex | ¹ H-NMR | | | ³¹ P-NMR | | |
|---------|-----------------------------------|---|-------------------------------|----------------------|-----------------------|---------------|
| | δ(C ₅ H ₅) | δ(PMe ₂ /EPMe ₂) | <i>N</i> / <i>J</i> (PH) | δ(PMe ₂) | δ(EPMe ₂) | <i>J</i> (PP) |
| IV | 4.40(s) | 2.45(vt) 1.47(vt) | 14.0 12.0 | –61.2(s) | | |
| V | 4.56(s) 4.32(s) | 2.42(d); 2.17(d); 1.84(d); 1.62(d) | 11.0; 9.8; 11.8; 8.8 | 93.9(d) | –11.7(d) | 78.2 |
| VI | 4.37(s) | 2.50(vt) 1.46(vt) | 14.0 12.0 | –68.2(s) | | |
| VII | 4.50(s) 4.30(s) | 2.48(dd) 2.16(d) 1.83(d); 1.60(d) | 10.8; 3.0 9.6 11.8; 9.0 | 65.7(d) | –12.6(d) | 61.8 |
| VIII | 4.37(s) | 2.61(vt) 1.40(vt) | 14.0 12.0 | –77.8(s) | | |

gibt es in der Literatur bereits einige Beispiele. So berichteten Balch et al. [14] sowie unabhängig davon Brown und Puddephatt et al. [15], dass die zweikernigen Palladium(I)- und Platin(I)-Verbindungen [M₂Cl₂(μ-dppm)₂] (M = Pd, Pt; dppm = CH₂(PPh₂)₂) mit Schwefel unter Bruch der Metall–Metall-Bindung zu [M₂Cl₂(μ-dppm)₂(μ-S)] reagieren. Herrmann und Mitarbeiter zeigten später [16], dass bei der Umsetzung von [C₅Me₅Rh(μ-CO)]₂ mit Selen durch Bildung einer Se-Brücke die Rh=Rh-Doppel- in eine Rh–Rh-Einfachbindung überführt wird. Mit Schwefel nimmt die Reaktion von [C₅Me₅Rh(μ-CO)]₂ einen anderen Verlauf; hierbei wird eine CO-verbrückte Verbindung mit zwei RhS₄-Fünfringen gebildet [17].

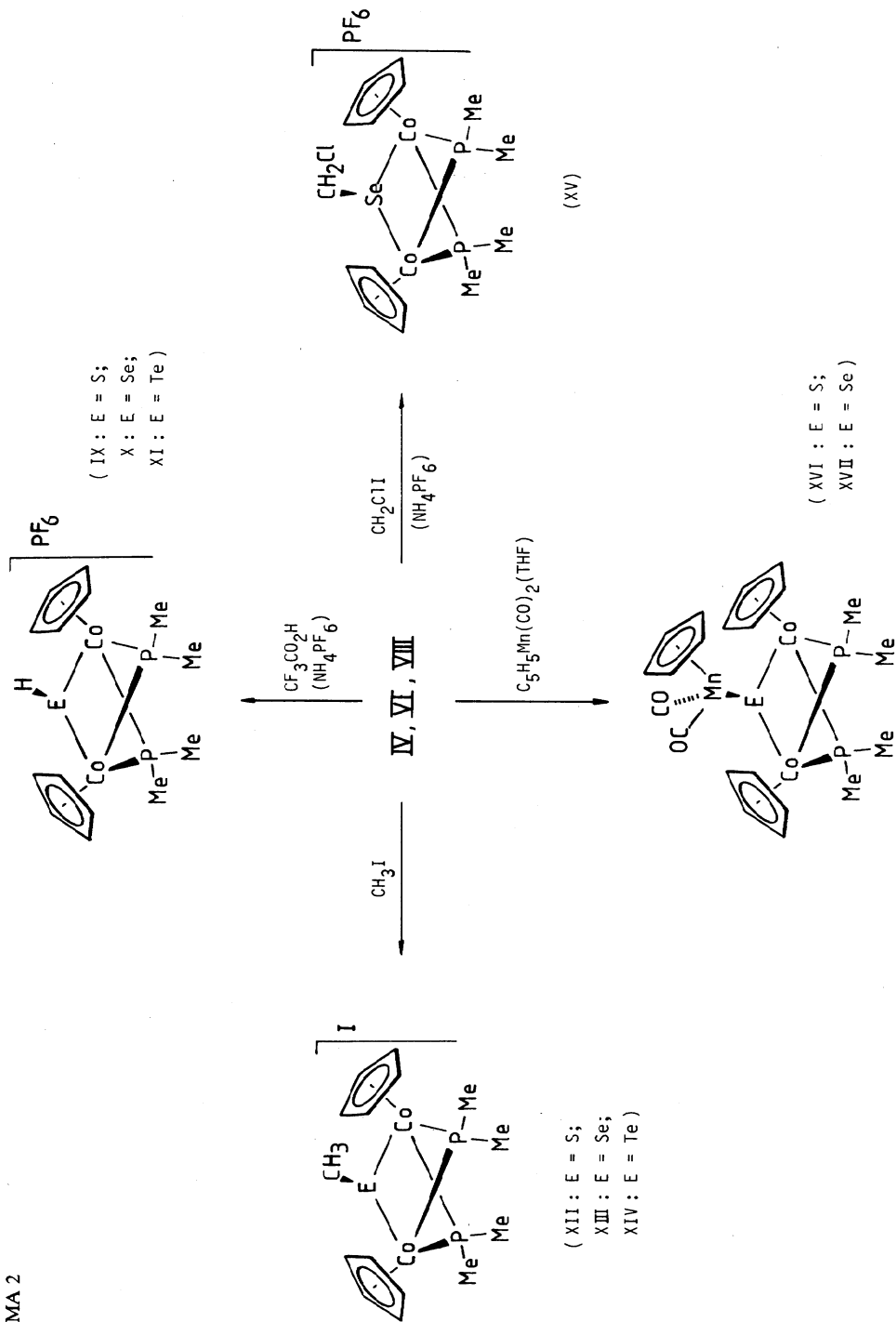
Interessanterweise reagieren sowohl [Pt₂Cl₂(μ-dppm)₂] [15] als auch [C₅Me₅Rh(μ-CO)]₂ [16] mit CH₂N₂ ähnlich wie mit Schwefel bzw. Selen zu einem μ-CH₂-Zweikernkomplex. I ist im Gegensatz dazu gegenüber Diazomethan völlig inert und ermöglicht auch in Gegenwart eines Katalysators wie CuCl₂ oder CuSO₄ keine Einschlebung der CH₂-Einheit in die Metall–Metall-Bindung [6].

Elektrophile Additionsreaktionen der Komplexe [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-E)] (E = S, Se, Te)

Die brückenbildenden Chalcogenatome in den symmetrisch gebauten Zweikernkomplexen IV, VI und VIII sind erwartungsgemäss nucleophil, so dass Elektrophile verschiedener Art problemlos addiert werden können (siehe Schema 2). Bei Umsetzung mit CF₃CO₂H und anschliessender Zugabe von NH₄PF₆ entstehen die rotbraunen, luftstabilen Salze [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-EH)]PF₆ (IX–XI), die elementaranalytisch charakterisiert sind und deren Leitfähigkeit in Nitromethan derjenigen von 1 : 1-Elektrolyten entspricht.

Eine analoge, wie bei der Reaktion von IV zu IX stattfindende Umwandlung einer μ-S- in eine μ-SH-Brücke durch Protonierung wurde erstmals von Kubiak und Eisenberg durchgeführt, die durch Einwirkung von HBF₄ auf [Rh₂(CO)₂(μ-

SCHEMA 2



dppm)₂(μ-S)] den Komplex [Rh₂(CO)₂(μ-dppm)₂(μ-SH)]BF₄ erhielten [18]. Küllmer und Vahrenkamp [19] gelang die Isolierung der ersten Verbindung mit einem verbrückenden TeH-Liganden, und Herrmann et al. [20] haben kürzlich in Analogie zu der von uns beschriebenen Reaktion von VIII mit Säuren [10] die zweikernige Chromverbindung [(C₅Me₅(CO)₃Cr)₂(μ-TeH)]BF₄ synthetisiert. Über die Addition eines Protons an eine μ-Se-Brücke wurde unseres Wissens bisher noch nicht berichtet.

Durch Methylierung der Chalcogenbrücke in IV, VI und VIII mit Methylidid in Ether sind die Iodid-Salze der entsprechenden kationischen μ-ECH₃-Komplexe [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-ECH₃)]I (XII–XIV) erhältlich. Auf sehr ähnliche Weise hatten bereits früher Pasynskii et al. [21] die dreifach SR-verbrückte Verbindung [(C₅H₅Cr)₂(μ-SCH₃)(μ-SBu^t)₂)]I synthetisiert. Auch mit CH₂ClI gelingt eine elektrophile Addition, die ausgehend von VI nach Umfällen mit NH₄PF₆ zu [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-SeCH₂Cl)]PF₆ (XV) führt. XV unterscheidet sich von dem μ-SeCH₃-Komplex XIII in seinen Eigenschaften nur wenig und zeigt wie dieser die Leitfähigkeit eines 1 : 1-Elektrolyten.

Das neutrale 16-Elektronen-Fragment [C₅H₅Mn(CO)₂] (in Lösung durch THF stabilisiert) lässt sich ebenfalls an das Schwefelatom in IV und das Selenatom in VI addieren. Als Parallele ist hier auf die schon früher von uns beschriebene Reaktion von C₅H₅Rh(μ-CH₂Se)PMe₃ mit [C₅H₅Mn(CO)₂] zu verweisen, bei der sich die Zweikernverbindung [C₅H₅(PMe₃)Rh(μ-CH₂Se)Mn(CO)₂C₅H₅] bildet [22]. In C₅H₅Rh(μ-CH₂Se)PMe₃ [23] liegt formal eine Se-Brücke zwischen den beiden isolobalen Teilchen [C₅H₅(L)Rh] und CH₂ vor. Durch Addition von [C₅H₅Mn(CO)₂] an das Selenatom von [C₅H₅(CO)₂Fe]₂(μ-Se) ist Herrmann und Mitarbeitern in jüngster Zeit auch die Darstellung neuartiger MnFe₂-Dreikernkomplexe gelungen [24].

Die NMR-Daten der Verbindungen IX–XVII sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Aufschlussreich sind in erster Linie die ³¹P-NMR-Spektren, die zweifelsfrei zeigen, dass im Gegensatz zu den symmetrischen Vorstufen IV, VI und VIII in den durch elektrophile Addition erhaltenen Komplexen keine äquivalenten Phosphoratome mehr vorliegen. In allen Fällen findet man ein AB-Spinsystem, wobei die PP-Kopplung ca. 200 Hz beträgt. In den ¹H-NMR-Spektren treten neben dem Signal für die C₅H₅-Protonen stets mehrere Signale für die Protonen der nicht-äquivalenten PCH₃-Gruppen auf. Unter der Voraussetzung einer pyramidalen Koordination am verbrückenden Chalcogenatom sollten für alle Teilchen der Zusammensetzung [(C₅H₅Co)₂(μ-PMe₂)₂(μ-ER)]ⁿ⁺ (n = 1: R = H, CH₃, CH₂Cl; n = 0: R = Mn(CO)₂C₅H₅) vier PCH₃-Signale resultieren, die in den Raumtemperaturspektren jedoch nur im Fall von XII und XV zu beobachten sind. Für XI, XIII und XIV erscheinen jeweils 3 Signale (als Dublett) im Intensitätsverhältnis 1/2/1. Wir nehmen an, dass das intensivitätsstärkste Signal den Protonen der axialen PCH₃-Gruppen zuzuordnen ist (siehe die allgemeine Strukturformel A), da diese am weitesten vom verbrückenden Chalcogenatom entfernt sind und daher am wenigsten von der durch die Protonierung bzw. Methylierung verursachten Asymmetrie beeinflusst werden.

Überraschend ist, dass im Fall von IX und X sowie der Dreikernkomplexe XVI und XVII nur zwei PCH₃-Signale auftreten, und zwar wie bei den Ausgangsverbindungen IV und VI als virtuelle Triplets. Wahrscheinlich findet bei Raumtemperatur ein rascher Ortswechsel des Protons bzw. der Mn(CO)₂C₅H₅-Gruppe am Schwefel bzw. Selenatom statt, so dass das betreffende Teilchen im zeitlichen Mittel sym-

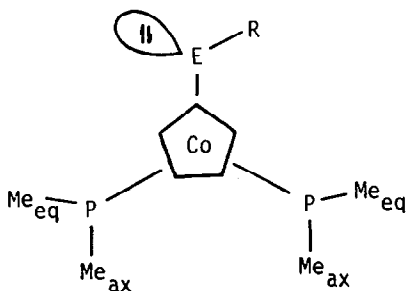
TABELLE 2

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IX–XVII (¹H: IX–XV in CD₃NO₂, XVI und XVII in C₆H₆; δ in ppm, TMS int., ³¹P: IX–XV in Aceton-*d*₆ bei –60 °C, XVI und XVII in Toluol-*d*₈ bei –60 °C; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.: *N* und *J* in Hz; für verwendete Abkürzungen siehe Tabelle 1)

| Komplex | ¹ H-NMR | | | ³¹ P-NMR ^h | | |
|-----------------|-----------------------------------|--|--------------------------|----------------------------------|----------------------|---------------|
| | δ(C ₅ H ₅) | δ(PMe ₂) ^a | <i>N</i> / <i>J</i> (PH) | δ(ER) ^b | δ(PMe ₂) | <i>J</i> (PP) |
| IX ^c | 4.82(s) | 2.31(vt) [2Me _{eq}] | 14.0 | | –47.5(d) | 192.0 |
| | | 1.96(vt) [2Me _{ax}] | 13.0 | | –37.7(d) | |
| X ^c | 4.82(s) | 2.23(vt) [2Me _{eq}] | 14.0 | | –50.8(d) | 196.5 |
| | | 1.98(vt) [2Me _{ax}] | 13.0 | | –38.7(d) | |
| XI ^c | 4.94(s) | 2.36(d) [1Me _{eq}] | 12.0 | | –74.1(d) | 214.4 |
| | | 1.94(d) [2Me _{ax}] | 11.0 | | –50.4(d) | |
| | | 1.83(d) [1Me _{eq}] | 11.0 | | | |
| XII | 4.83(s) | 2.39 ^d | | 1.93 ^e | –69.1(d) | 206.9 |
| | | 2.12 ^d | | | –33.1(d) | |
| | | 2.04 ^d | | | | |
| | | 1.88 ^d | | | | |
| XIII | 4.70(s) | 2.13(d) [1Me _{eq}] | 12.0 | 1.74 ^e | –68.3(d) | 206.9 |
| | | 1.91(d) [2Me _{ax}] | 12.5 | | –35.1(d) | |
| | | 1.79(d) [1Me _{eq}] | 12.0 | | | |
| XIV | 4.74(s) | 1.88(d) [1Me _{eq}] | 12.0 | 1.70 ^e | –68.4(d) | 206.9 |
| | | 1.85(d) [2Me _{ax}] | 12.0 | | –45.2(d) | |
| | | 1.64(d) [1Me _{eq}] | 12.0 | | | |
| XV | 4.92(s) | 2.28(dd) [1Me _{eq}] ^f | 12.5; 2.0 | 4.49 ^g | –66.8(d) | 202.5 |
| | | 2.08(d) [1Me _{ax}] ^f | 12.5 | | –35.3(d) | |
| | | 2.06(dd) [1Me _{eq}] ^f | 12.0; 2.0 | | | |
| | | 1.91(d) [1Me _{ax}] ^f | 12.0 | | | |
| XVI | 4.47(s) | 2.29(vt) [2Me _{eq}] | 15.6 | 4.57(s) | | |
| | | 1.27(vt) [2Me _{ax}] | 13.0 | | | |
| XVII | 4.43(s) | 2.20(vt) [2Me _{eq}] | 15.6 | 4.56(s) | –70.1(d) | 286.6 |
| | | 1.30(vt) [2Me _{ax}] | 13.0 | | –54.4(d) | |

^a Signale (sowohl Dubletts als auch virtuelle Tripletts) ergeben nach ³¹P-Entkopplung Singulets.

^b XII–XIV: R = CH₃; XV: R = CH₂Cl; XVI, XVII: R = Mn(CO)₂C₅H₅. ^c Signal des EH-Protons konnte nicht lokalisiert werden. ^d Im nichtentkoppelten Spektrum starke Überlagerung der angegebenen Signale, Aufspaltung daher nur teilweise erkennbar; im ³¹P-entkoppelten Spektrum Signale als Singulets, genaue Zuordnung nicht möglich. ^e Signal mit PMe₂-Signalen überlagert. ^f Zuordnung nicht gesichert, aufgrund des Aufspaltungsmusters jedoch plausibel. ^g Dubletts von Dubletts, nach ³¹P-Entkopplung Singulett. ^h δ(PF₆) –145.6 (sept), *J*(PF) 710.1 Hz.



A

metrisch erscheint. Laufende Untersuchungen sind der Ermittlung der kinetischen Parameter dieses Umlagerungsprozesses gewidmet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von I erfolgte nach Literaturangabe [11]. NMR: Varian EM 360 und XL 100, JEOL FX-90Q und Bruker WH 90-FT. IR: Perkin-Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). Leitfähigkeitswerte Λ in Nitromethan. Schmelzpunkte durch DTA.

Darstellung von $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-S)]$ (IV) und $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)(\mu-SPMe_2)]$ (V)

Eine Lösung von 125 mg (0.34 mMol) I in 5 ml Benzol wird mit 16 mg (0.50 mMol) Schwefel versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in wenig Benzol gelöst, die Lösung filtriert und über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Benzol/Ether 1/1 werden 2 rote Fraktionen eluiert. Die betreffenden Eluate werden im Vakuum zur Trockne gebracht und die Rückstände aus Toluol/Pentan (25 ··· -78°C) umkristallisiert. Ausbeute 65 mg (48%) für IV, 22 mg (16%) für V.

IV: Dunkelrote Kristalle. Schmp. 116–118°C (Zers.). MS: m/e (I_r) 402 (36%; M^+), 370 (100; $M^+ - S$), 341 (43; $M^+ - PMe_2$), 189 (100; $Co(C_5H_5)_2^+$). (Gef.: C, 41.57; H, 5.38; Co, 28.93. $C_{14}H_{22}Co_2P_2S$ ber.: C, 41.81; H, 5.51; Co, 29.31%).

V: Rote Kristalle. Schmp. 143°C (Zers.). MS: m/e (I_r) 402 (36%; M^+), 341 (42; $M^+ - PMe_2$), 217 (30; $C_5H_5Co(SPMe_2)^+$), 189 (100; $Co(C_5H_5)_2^+$). (Gef.: C, 41.56; H, 5.61; Co, 28.52. $C_{14}H_{22}Co_2P_2S$ ber.: C, 41.81; H, 5.51; Co, 29.31%).

Darstellung von $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-Se)]$ (VI) und $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)(\mu-SePMe_2)]$ (VII)

Eine Lösung von 125 mg (0.34 mMol) I in 5 ml Benzol wird mit 134 mg (1.70 mMol) feingemörsertem rotem Selen versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in wenig Benzol gelöst, die Lösung filtriert und über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Benzol/Ether 9/1 werden 2 rote Fraktionen eluiert und die Eluate wie für IV, V beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 12 mg (8%) für VI, 61 mg (40%) für VII. Bei Verwendung von grauem statt rotem Selen und einer Reaktionsdauer von 24 h beträgt die Ausbeute 33% für VI und 12% für VII.

VI: Dunkelrote Kristalle. Schmp. 135°C (Zers.): MS (bez. auf ^{80}Se): m/e (I_r) 450 (18%; M^+), 389 (31; $M^+ - PMe_2$), 370 (61; $M^+ - Se$), 189 (100; $Co(C_5H_5)_2^+$). (Gef.: C, 36.56; H, 5.06; Co, 25.60. $C_{14}H_{22}Co_2P_2Se$ ber.: C, 37.44; H, 4.94; Co, 26.24%).

VII: Rote Kristalle. Schmp. 136°C (Zers.). MS (bez. auf ^{80}Se): m/e (I_r) 450 (6%; M^+), 389 (22; $M^+ - PMe_2$), 265 (44; $C_5H_5Co(SePMe_2)^+$), 189 (100; $Co(C_5H_5)_2^+$). (Gef.: C, 36.98; H, 4.79; Co, 25.32. $C_{14}H_{22}Co_2P_2Se$ ber.: C, 37.44; H, 4.94; Co, 26.24%).

Darstellung von $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-Te)]$ (VIII)

Eine Lösung von 250 mg (0.68 mMol) I in 10 ml Benzol wird mit einem Überschuss (ca. 2 g) extrem feinverteiltem Tellur versetzt und 5 h bei Raumtempera-

tur im Ultraschallbad belassen. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt analog wie für VI/VII beschrieben. Man erhält rotbraune Kristalle. Ausbeute 130 mg (38%). Schmp. 150 °C (Zers.). MS (bez. auf ^{130}Te): m/e (I_r) 500 (5%; M^+), 439 (8; $M^+ - \text{PMe}_2$), 370 (100; $M^+ - \text{Te}$), 189 (88; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$). (Gef.: C, 33.72; H, 4.42; Co, 22.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{P}_2\text{Te}$ ber.: C, 33.78; H, 4.46; Co, 23.68%).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-EH})]\text{PF}_6$ (IX–XI)

Eine Lösung von 0.3 mMol IV, VI, VIII in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit einer äquimolaren Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 5 Min gerührt. Es bildet sich ein öliges Niederschlag, von dem die überstehende Lösung abdekantiert wird. Der Niederschlag wird in 3 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 100 mg (0.62 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Vorsichtiges Abkühlen und Stehenlassen über Nacht führt zur Bildung von rotbraunen Kristallen, die abfiltriert und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert werden. Ausbeute 50–60%.

IX: (Gef.: C, 30.37; H, 4.28; Co, 21.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{S}$ ber.: C, 30.68; H, 4.23; Co, 21.50%).

X: (Gef.: C, 27.81; H, 3.88; Co, 19.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{Se}$ ber.: C, 28.26; H, 3.90; Co, 19.81%).

XI: Λ 76 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 26.29; H, 3.72; Co, 17.84. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{Te}$ ber.: C, 26.12; H, 3.60; Co, 18.31%).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-ECH}_3)]\text{I}$ (XII–XIV)

Eine Lösung von 0.3 mMol IV, VI, VIII in 15 ml Ether wird tropfenweise mit einem geringen Überschuss Methyljodid (ca. 4.0 mMol) versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein rotbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 85–90%.

XII: (Gef.: C, 33.24; H, 4.71; Co, 21.41. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{IP}_2\text{S}$ ber.: C, 33.11; H, 4.63; Co, 21.66%).

XIII: Λ 65 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 30.78; H, 4.28. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{IP}_2\text{Se}$ ber.: C, 30.48; H, 4.26%).

XIV: Λ 62 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 27.63; H, 4.13; Co, 18.07. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{IP}_2\text{Te}$ ber.: C, 28.16; H, 3.94; Co, 18.43%).

Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-SeCH}_2\text{Cl})]\text{PF}_6$ (XV)

Eine Lösung von 50 mg (0.11 mMol) VI in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 59 μl (0.8 mMol) CH_2ClI versetzt. Es bildet sich ein brauner öliges Niederschlag, der nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung in wenig Methanol gelöst und durch Zugabe von 50 mg (0.31 mMol) NH_4PF_6 umgefällt wird. Zur Reinigung wird der erhaltene Feststoff mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen, in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält ein rostfarbendes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 32 mg (45%). Λ 72 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 28.10; H, 3.84. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClCo}_2\text{F}_6\text{P}_3\text{Se}$ ber.: C, 27.99; H, 3.76%).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-EMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5)]$ (XVI, XVII)

Eine Lösung von 100 mg (0.49 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 120 ml THF wird 3 h mit einer Quecksilberdampf Lampe Philips HPK 125 W bestrahlt und danach mit 0.2 mMol IV bzw. VI versetzt. Die Lösung wird 12 h gerührt und das Solvens im

Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbleibende Feststoff aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Bei -78°C resultieren braune, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 52 mg (45%) für XVI, 61 mg (49%) für XVII.

XVI: MS: m/e (I_r) 578 (1%; M^+), 522 (3; $M^+ - 2 \text{CO}$), 461 ($M^+ - 2 \text{CO} - \text{PMe}_2$), 402 (26; $M^+ - \text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$), 370 (13; $M^+ - \text{SMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$), 341 (31; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\text{PMe}_2)\text{S}^+$), 189 (53; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$), 148 (23; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})^+$), 124 (24; CoC_5H_5^+), 120 (100; MnC_5H_5^+). (Gef.: C, 43.13; H, 4.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{MnO}_2\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 43.62; H, 4.71%).

XVII: MS (bez. auf ^{80}Se): m/e (I_r) 626 (1%; M^+), 570 (3; $M^+ - 2 \text{CO}$), 509 ($M^+ - 2 \text{CO} - \text{PMe}_2$), 450 (21; $M^+ - \text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$), 389 (30; $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\text{PMe}_2)\text{-Se}^+$), 370 (37; $M^+ - \text{SeMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$), 189 (100; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$), 148 (8; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})^+$), 124 (26; CoC_5H_5^+), 120 (39; MnC_5H_5^+). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1990, 1845, 1810 cm^{-1} . (Gef.: C, 40.63; H, 4.31. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{MnO}_2\text{P}_2\text{Se}$ ber.: C, 40.35; H, 4.35%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium (für M.N.). Ganz besonderen Dank schulden wir auch Herrn Priv. Doz. Dr. H. Alt, Universität Bayreuth, der zahlreiche Entkopplungsexperimente für uns durchführte. Für weitere spektroskopische Messungen sind wir Frau Dr. G. Lange, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis, für die Durchführung von Elementaranalysen Frau U. Neumann und Frau R. Schedl sehr zu Dank verbunden. Für tatkräftige Mithilfe bei einigen Experimenten und zahlreiche nützliche Ratschläge möchten wir schliesslich auch Herrn Dr. B. Klingert, Herrn Dr. R. Zolk und Herrn Dipl. Chem. E. Wittmann herzlich danken.

Literatur

- 1 (a) R. Poilblanc, *Nouv. J. Chim.*, 2 (1978) 2, 145; *Inorg. Chim. Acta*, 62 (1982) 75; (b) E.L. Muetterties und J. Stein, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 479.
- 2 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C53.
- 3 B. Klingert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C47.
- 4 H. Werner und R. Zolk, *Organometallics*, 4 (1985) 601.
- 5 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 233.
- 6 R. Zolk, Dissertation Universität Würzburg 1985.
- 7 A.J. Carty, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163; *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 113.
- 8 (a) G.L. Geoffroy, S. Rosenberg, P.M. Shulman und R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1519; (b) G.D. Williams, G.L. Geoffroy, R.R. Whittle und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 729.
- 9 (a) Y.-F. Yu, C.-N. Chau, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin und G. Balducci, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3704; (b) Y.-F. Yu, J. Galluci und A. Wojcicki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 653; (c) Y.-F. Yu, A. Wojcicki, M. Calligaris und G. Nardin, *Organometallics*, 5 (1986) 47.
- 10 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158.
- 11 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.

- 12 W. Hofmann und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1014.
- 13 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 14 A.L. Balch, L.S. Benner und M.M. Olmstead, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2996.
- 15 M.P. Brown, J.R. Fisher, R.J. Puddephatt und K.R. Seddon, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2808.
- 16 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271.
- 17 W.A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 18 C.P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6129; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2726.
- 19 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 228.
- 20 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 21 A.A. Pasyanskiĭ, I.L. Eremenko, B. Oraszakhatov, Yu.V. Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G. Ellert und V.T. Kalinnikov, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 91.
- 22 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 23 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396.
- 24 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 175.