

METALLKOMPLEXE MIT VERBRÜCKENDEN DIMETHYLPHOSPHIDO-LIGANDEN

VI *. ZWEIKERNKOMPLEXE MIT SUBSTITUIERTEN VINYLDIMETHYLPHOSPHAN-BRÜCKENLIGANDEN DURCH TEMPLATSYNTHESE AUS $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]^+$ UND ALKINEN. DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)(\mu-\eta^4-Me_2PC(CO_2Me)=CHC(OMe)=O)]BF_4$

R. ZOLK und H. WERNER*

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

(Eingegangen den 26. Januar 1987)

Summary

The hydrido-bridged dinuclear complex $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]BF_4$ (I) reacts with $C_2(CO_2Me)_2$ to produce a mixture of $(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-Me_2PC(CO_2Me)=C(CO_2Me)PMe_2]$ (II) and $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)(\mu-\eta^4-Me_2PC(CO_2Me)=CHC(OMe)=O)]BF_4$ (III). The X-ray structural analysis of III reveals that besides a dimethylphosphido bridge the cation contains a substituted vinyl dimethylphosphine ligand which behaves as a 6-electron donor group and is coordinated via phosphorus and oxygen to the first cobalt and via the C=C bond the second cobalt atom. The reactions of I with HC_2CO_2Me and $CH_3C_2CO_2Me$ also give mixtures of products which contain the neutral component, $(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-Me_2PCR=C(CO_2Me)PMe_2]$ (IV: R = H; VII: R = CH_3), i.e., the structural analogue of II. The ionic products V, VI (obtained from HC_2CO_2Me) and VIII, IX (obtained from $CH_3C_2CO_2Me$) have been characterized by IR and NMR spectroscopy. $\{(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-PMe_2C(CH_3)=C(CO_2Me)PMe_2](\mu-H)\}BF_4$ (VIII) has independently been prepared by treatment of VII with HBF_4 .

Zusammenfassung

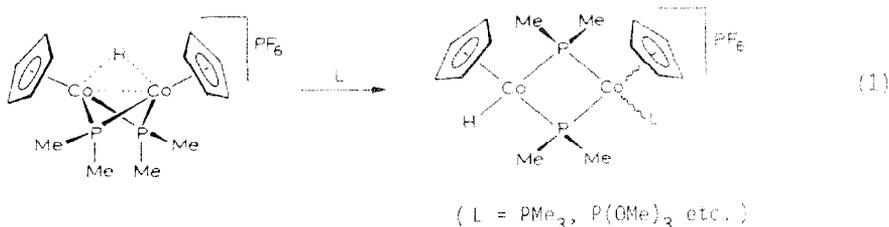
Der hydridoverbrückte Zweikernkomplex $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]BF_4$ (I) reagiert mit $C_2(CO_2Me)_2$ zu einem Produktgemisch von $(C_5H_5Co)_2[\mu-\eta^4-Me_2PC(CO_2Me)=C(CO_2Me)PMe_2]$ (II) und $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)(\mu-\eta^4-Me_2PC(CO_2Me)=CHC(OMe)=O)]BF_4$ (III). Die Röntgenstrukturanalyse von III zeigt,

* Für V. Mitteilung siehe Ref. 1.

dass im Kation neben einer Dimethylphosphido-Brücke ein substituierter Vinyldimethylphosphan-Ligand vorliegt, der als 6-Elektronen-Donor über Phosphor und Sauerstoff an das eine und über die C=C-Bindung an das zweite Cobaltatom koordiniert ist. Die Umsetzungen von I mit $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ und $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CO}_2\text{Me}$ ergeben ebenfalls Produktgemische, die als Neutralkomponente die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2[\mu-\eta^4\text{-Me}_2\text{PCR}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{PMe}_2]$ (IV: R = H; VII: R = CH_3), d.h. das jeweilige Strukturanalogon von II, enthalten. Die salzartigen Produkte V, VI (erhalten aus $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$) und VIII, IX (erhalten aus $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CO}_2\text{Me}$) wurden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2[\mu-\eta^4\text{-Me}_2\text{PC}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{PMe}_2](\mu\text{-H})\}\text{BF}_4$ (VIII) ist auf unabhängigem Wege durch Reaktion von VII mit HBF_4 erhältlich.

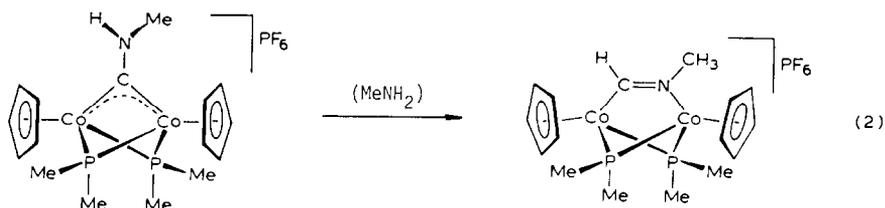
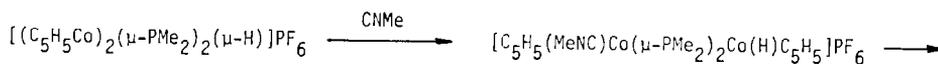
Einführung

Im Zusammenhang mit Reaktivitätsstudien an elektronenreichen Übergangsmetallverbindungen hatten wir kürzlich gezeigt, dass der aus Cobaltocen und PMe_2H leicht zugängliche Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ [2,3] protonierbar ist und die in dem dabei entstehenden Kation $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})\}^+$ vorliegende Co-H-Co-Brücke durch Lewis-Basen L geöffnet werden kann. Der Hydrid-Ligand wird bei dieser Umsetzung von einer verbrückenden in eine endständige Position überführt, und es werden Salze der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{L})\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{Co}(\text{HC}_5\text{H}_5)]^+$ gebildet [2,4].



In Fortführung dieser Arbeiten interessierte uns vorrangig die Frage, ob auch Lewis-Basen L, die eine Mehrfachbindung im Molekül enthalten, mit dem Kation $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})\}^+$ gemäss Gl.1 reagieren, und wenn ja, ob dann durch Übertragung des Hydrid-Liganden vom Metall auf L eine intramolekulare Reduktion des koordinierten ungesättigten Moleküls gelingt. Wie die ersten Untersuchungen zeigten, ist dies mit $\text{L} = \text{CNR}$, jedoch nicht mit $\text{L} = \text{CO}$ möglich [4,5]. Bei Umsetzung von $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})\}\text{PF}_6$ mit Methylisonitril entsteht nach Gl.2 zunächst ein Hydrido(isonitril)-Komplex, der sich rasch in die entsprechende μ -Aminocarin-Verbindung umlagert; diese reagiert wiederum (basenkatalysiert) zu dem isomeren μ -N-Methylformimidoyl-Komplex [4,5].

Die nächste Frage war nun, ob sich ein Alkin $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ ähnlich wie ein Isonitril $\text{RN}\equiv\text{C}$ verhalten würde. Wir hatten dies erwartet und damit gerechnet, dass bei der Reaktion des Kations $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})\}^+$ mit Alkinen μ -Vinyl-dicobalt-Verbindungen entstehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie die vorliegende Arbeit verdeutlicht, bilden sich aus $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})\}\text{BF}_4$ (I) und $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (R = H, Me, CO_2Me ; R' = CO_2Me) Zweikernkomplexe mit neuartigen 6-Elektronen-Donor-Liganden, die aus der Verknüpfung einer $\mu\text{-PMe}_2$ -Gruppe, dem Hy-

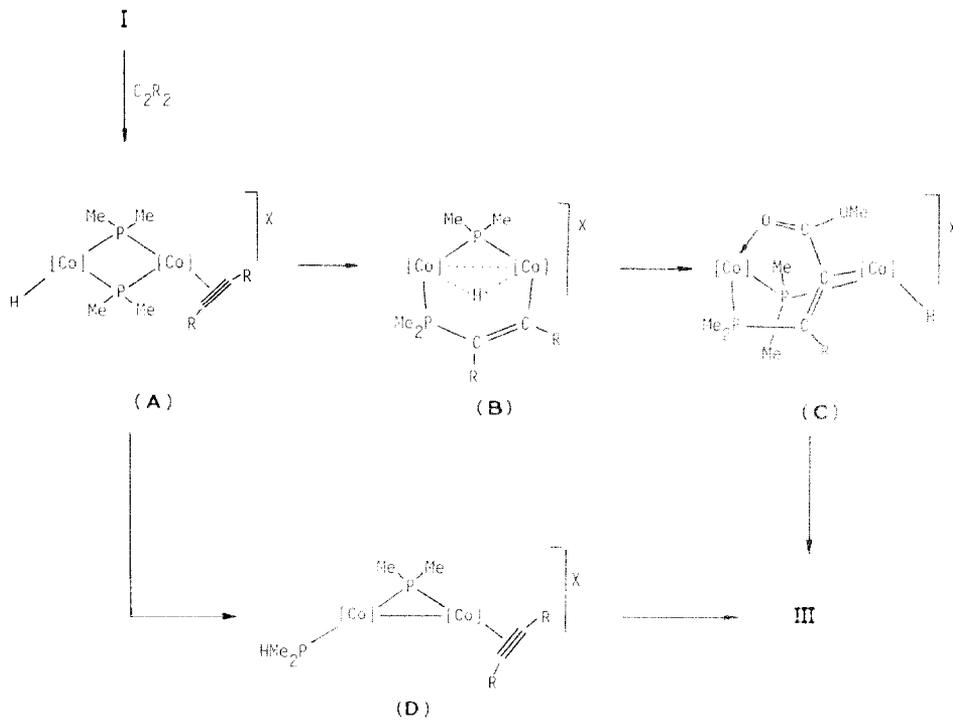
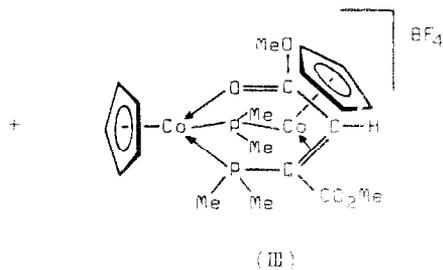
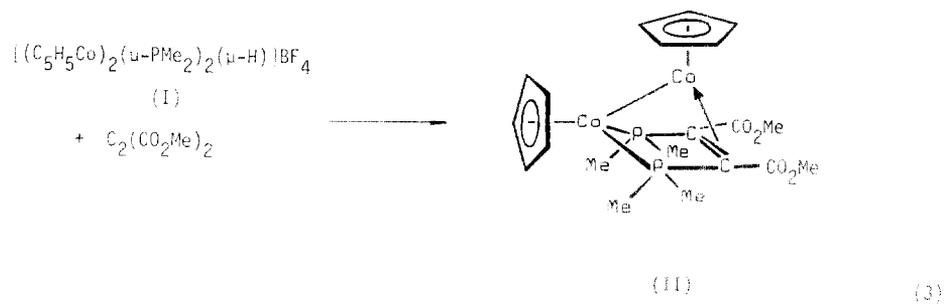


dridliganden und dem Alkin hervorgehen. Eine kurze Mitteilung über erste Ergebnisse dieser Studie ist bereits erschienen [6].

Umsetzung von $[(C_5H_5Co)_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)]BF_4$ (I) mit $C_2(CO_2Me)_2$

Der Zweikernkomplex I ist gegenüber nicht-aktivierten Alkinen wie C_2H_2 , PhC_2H oder C_2Ph_2 inert; selbst nach mehrtägigem Erwärmen tritt keine Umsetzung ein. Eine Reaktion findet jedoch statt, wenn Alkine mit elektronenziehenden Substituenten eingesetzt werden. Bei Einwirkung von 2 Äquivalenten $C_2(CO_2Me)_2$ auf I in Methanol entsteht bei ca. $50^\circ C$ ein Produktgemisch, das eine neutrale und eine salzartige Cobalt-Verbindung enthält. Eine Trennung gelingt durch Säulenchromatographie. Während der Neutralkomplex durch Spektrenvergleich als die bereits bei der Umsetzung von $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ mit $C_2(CO_2Me)_2$ isolierte und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindung II [1] identifiziert wurde (siehe Gl.3), handelt es sich bei III nicht um das aus II durch Protonierung entstehende Produkt [1]. Das Vorliegen einer Bande bei 1577 cm^{-1} im IR-Spektrum dieses salzartigen Komplexes zeigt vielmehr an, dass das Carbonyl-Sauerstoffatom einer Estergruppierung an eines der beiden metallischen Zentren koordiniert ist [7–10]. Eine weitere $\nu(C=O)$ -Valenzschwingung bei 1691 cm^{-1} liegt in dem für freie CO_2R -Gruppen charakteristischen Bereich.

Im 1H -NMR-Spektrum findet man für die beiden C_5H_5 -Ringe zwei Signale, von denen eines durch Kopplung mit zwei ^{31}P -Kernen zu einem Dublett von Dubletts, das andere durch Kopplung mit einem Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten ist. Das olefinische Proton des Dimethyl(vinyl)phosphan-Liganden erscheint bei 4.05 ppm und zeigt die Kopplungen des verbrückenden und des *trans*-ständigen Phosphoratoms (2.4 bzw. 16.4 Hz). Die Kopplungskonstante von 38.4 Hz über eine Bindung von Phosphor zum benachbarten Vinyl-C-Atom im ^{13}C -NMR-Spektrum ist deutlich grösser als die in den PMe_2 -Gruppen (4.4 bis 21.7 Hz) und lässt – ähnlich wie in dem Komplex II – einen gewissen P–C(Olefin)-Doppelbindungsanteil vermuten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum resultieren für die beiden unterschiedlichen Phosphoratomgruppen zwei Dubletts, deren chemische Verschiebung (82.71 und 59.79 ppm) auf das Vorliegen eines $CoPCCoP$ -Fünfringes hinweist. Hiermit gut vergleichbar sind die ^{31}P -Resonanzen der ebenfalls einen $CoPCCoP$ -Fünfring enthaltenden Komplexe *cis*- und *trans*- $[C_5H_5(Br)Co]_2(\mu-PMe_2)(\mu-CH_2PMe_2)$ [11].



SCHEMA 1. [Co] = C₅H₅Co; R = CO₂Me.

Für den Bildungsmechanismus von III (siehe Schema 1) ist als Primärschritt die Addition des Alkins an ein Metallatom unter gleichzeitiger Öffnung der Hydrid-Brücke und die Bildung eines Alkin(hydrido)-Komplexes **A** anzunehmen. Durch nachfolgende Insertion des Alkins in eine Phosphor-Kohlenstoff-Bindung könnte die Zwischenstufe **B** entstehen, aus der durch Koordination der C=O-Gruppe an das benachbarte Cobaltatom unter Öffnung der Hydrid-Brücke die Verbindung **C** und schliesslich durch H-Übertragung auf das am Metall gebundene Kohlenstoffatom das Produkt III hervorgeht. Aus **B** könnte sich ausserdem durch nochmalige P-C-Verknüpfung – wie schon früher beobachtet [1] – die protonierte Form von II und daraus durch Deprotonierung die Neutralverbindung II bilden. Als Alternative zu diesem Vorschlag wäre noch denkbar, dass nach Bildung von **A** eine Hydrid-Übertragung vom Cobalt auf das Phosphoratom einer Phosphidogruppe stattfindet (unter Bildung von **D**) und die Kombination des so erhaltenen PMe_2H -Liganden mit dem Alkin die Dimethyl(vinyl)phosphan-Brücke liefert. Sowohl für den ersten Teilschritt dieses Vorgangs [12,13] als auch für die Insertion eines Alkins in die P-H-Bindung eines sekundären Phosphans [14] gibt es in der Literatur Beispiele.

Molekülstruktur von III

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Zweikernkomplexes III ist in Tab. 1 und 2 sowie in Fig. 1 wiedergegeben. Danach liegt in dem Kation neben einer Dimethylphosphido-Brücke ein verbrückender Dimethyl(vinyl)phosphan-Ligand vor, der als 6-Elektronen-Donor über Phosphor und Sauerstoff an das eine und über die C=C-Bindung an das zweite Cobaltatom koordiniert ist. Der Co(2)-P(2)-C(5)-C(6)-C(8)-O(3)-Sechsring ist nicht planar (für Torsionswinkel siehe Tab. 2); das Cobaltatom Co(2) liegt weit (98.5(1) pm), das Sauerstoffatom O(3) wenig (23.1(4) pm) unter der Ebene, die durch P(2), C(5), C(6) und C(8) geht.

Während die Atome der nicht-koordinierten Estergruppe mit den Atomen C(5) und C(6) in einer Ebene liegen, ist dies bei der zweiten CO_2Me -Einheit, bedingt durch die Bindung von O(3) an Co(2), nicht der Fall. Der Abstand von C(8) zu O(3) ist – wie aufgrund der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung bei relativ niedriger Frequenz zu vermuten – durch die Koordination des Sauerstoffatoms deutlich länger (125.7(8) pm) als der Abstand in der zweiten Estergruppe von C(7) zu O(1) (118.3(9) pm). Die Differenz der Bindungslängen von 7.4 pm ist sogar wesentlich grösser als in einer Reihe anderer Komplexe, in denen die durch die Koordination der Carbonylgruppe bedingte Zunahme des C=O-Abstandes maximal 3.5 pm beträgt [7,15,16].

Der Abstand von Co(1) zu Co(2) (363.7(1) pm) ist um ca. 110 pm grösser als im Kation von I (251.7(1) pm) [3] und bestätigt damit, dass keine Metall-Metall-Bindung in III vorliegt. Mit dem grösseren Abstand ist auch ein grösserer Co-P-Co-Winkel korreliert, der $111.0(1)^\circ$ in III gegenüber 72.2° in $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ beträgt. Auffallend ist der Unterschied in den Bindungslängen von Co(1) und Co(2) zu P(1) (3.8 pm), der vermutlich eine Folge des unterschiedlichen Elektronenreichtums der beiden Metalle ist und die dadurch verursachten ungleichen Bindungskräfte widerspiegelt.

Der Abstand von C(5) zu C(6) (146.1(9) pm) ist mit dem C=C-Abstand in II (145.2(7) pm) [1] fast identisch. Die Substituenten an den olefinischen C-Atomen sind im Gegensatz zu denen in II gleichsinnig abgebogen. Der Winkel, den die Ebenen durch P(2), C(7), C(8) und H(6) und durch Co(1), C(5) und C(6) einschliessen, beträgt 89.5° . Die Abstände C(5)-C(7) und C(6)-C(8) sind mit 150.4(9) und

TABELLE 1

INTERATOMARE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IM KATION VON III (M(1) und M(2) repräsentieren die Schwerpunkte der C₅H₅-Ringe)

Co(1)–Co(2)	363.7(1)	P(1)–C(1)	183.4(7)	P(1)–Co(1)–C(5)	95.2(2)	C(3)–P(2)–C(5)	106.9(3)
Co(1)–P(1)	218.8(2)	P(1)–C(2)	183.1(8)	P(1)–Co(1)–C(6)	95.6(2)	C(4)–P(2)–C(5)	108.2(3)
Co(1)–C(5)	200.3(6)	P(2)–C(3)	179.9(8)	P(1)–Co(1)–M(1)	125.3	Co(1)–C(5)–P(2)	112.3(3)
Co(1)–C(6)	198.9(7)	P(2)–C(4)	180.3(7)	C(5)–Co(1)–C(6)	45.9(3)	Co(1)–C(5)–C(6)	68.0(4)
Co(1)–C(11)	203.1(11)	P(2)–C(5)	178.9(7)	C(5)–Co(1)–M(1)	135.9	Co(1)–C(5)–C(7)	113.5(4)
Co(1)–C(12)	205.0(10)	C(5)–C(6)	146.1(9)	C(6)–Co(1)–M(1)	132.2	P(2)–C(5)–C(6)	121.0(5)
Co(1)–C(13)	201.3(8)	C(5)–C(7)	150.4(9)	P(1)–Co(2)–P(2)	86.4(1)	P(2)–C(5)–C(7)	118.9(5)
Co(1)–C(14)	206.5(9)	C(6)–H(6)	95(6)	P(1)–Co(2)–O(3)	94.4(2)	C(6)–C(5)–C(7)	112.4(6)
Co(1)–C(15)	209.0(10)	C(6)–C(8)	143.9(10)	P(1)–Co(2)–M(2)	128.6	Co(1)–C(6)–C(5)	69.1(4)
Co(1)–M(1)	168.5	C(7)–O(1)	118.3(9)	P(2)–Co(2)–O(3)	94.4(2)	Co(1)–C(6)–C(8)	116.6(5)
Co(2)–P(1)	222.6(2)	C(7)–O(2)	134.0(9)	P(2)–Co(2)–M(2)	125.8	Co(1)–C(6)–H(6)	112(4)
Co(2)–P(2)	217.3(2)	C(8)–O(3)	125.7(8)	O(3)–Co(2)–M(2)	122.9	C(5)–C(6)–C(8)	124.4(6)
Co(2)–O(3)	190.8(4)	C(8)–O(4)	132.7(8)	Co(1)–P(1)–Co(2)	111.0(1)	C(5)–C(6)–H(6)	117(4)
Co(2)–C(16)	209.1(9)	C(9)–O(2)	143.0(10)	Co(1)–P(1)–C(1)	115.6(3)	C(8)–C(6)–H(6)	111(4)
Co(2)–C(17)	210.1(8)	C(10)–O(4)	144.9(10)	Co(1)–P(1)–C(2)	110.3(3)	C(5)–C(7)–O(1)	126.5(7)
Co(2)–C(18)	207.2(8)	C–C _{Cp(1)} ^a	137.2	Co(2)–P(1)–C(1)	112.2(3)	C(5)–C(7)–O(2)	111.5(6)
Co(2)–C(19)	206.2(8)	C–C _{Cp(2)} ^a	139.5	Co(2)–P(1)–C(2)	106.6(3)	O(1)–C(7)–O(2)	122.0(7)
Co(2)–C(20)	208.6(10)			C(1)–P(1)–C(2)	100.4(4)	C(6)–C(8)–O(3)	128.9(6)
Co(2)–M(2)	171.2			Co(2)–P(2)–C(3)	114.5(3)	C(6)–C(8)–O(4)	112.4(6)
				Co(2)–P(2)–C(4)	114.8(3)	O(3)–C(8)–O(4)	118.6(6)
				Co(2)–P(2)–C(5)	107.5(2)	C(7)–O(2)–C(9)	117.0(6)
				C(3)–P(2)–C(4)	104.6(4)	Co(2)–O(3)–C(8)	128.3(4)

^a Mittlerer C–C-Abstand in den C₅H₅-Ringen an Co(1) und Co(2).

143.9(10) pm kürzer als die einer C–C-Einfachbindung und lassen eine gewisse Delokalisation der π -Elektronen vermuten. Gleiches gilt auch für den Abstand von P(2) zu C(5) (178.9(7) pm), der gegenüber den anderen P–C-Abständen (im Mittel 181.8 pm) geringfügig verkürzt ist.

Die Kohlenstoffatome der beiden Cyclopentadienylringe liegen jeweils genau in einer Ebene. Der Abstand von Co(1) zum Mittelpunkt der durch C(11)–C(15) gehenden Ebene ist mit 168.5(1) pm kürzer als der von Co(2) zum Mittelpunkt der Ebene durch C(16)–C(20) (171.2(1) pm). Dies weist darauf hin, dass die Elektronendichte an Co(1) geringer sein dürfte als an Co(2), wodurch eine stärkere Bindung des Fünfringliganden resultiert. Der unterschiedliche *trans*-Einfluss der Liganden an Co(1) und Co(2) äussert sich in verschieden grossen Abständen der

TABELLE 2

TORSIONS- UND INTERPLANARWINKEL (°) IM KATION VON III

Co(2)–O(3)–C(8)–C(6)	10.0	C(11)–C(15): Co(1)–C(5)–C(6)	49.8
O(3)–C(8)–C(6)–C(5)	18.6	C(5)–C(6)–C(7)–H(6): Co(1)–C(5)–C(6)	106.9
C(8)–C(6)–C(5)–P(2)	5.0	P(2)–C(5)–C(6)–C(8): Co(1)–C(5)–C(6)	105.7
C(6)–C(5)–P(2)–Co(2)	25.2	P(2)–C(5)–C(6)–C(8): C(7)–C(5)–C(6)–H(6)	147.3
C(5)–P(2)–Co(2)–O(3)	36.8	C(8)–C(6)–H(6): P(2)–C(5)–C(7)	125.3
P(2)–Co(2)–O(3)–C(8)	35.8	P(2)–C(7)–C(8)–H(6): Co(1)–C(5)–C(6)	89.5 ^a

^a Zur Ebene durch P(2), C(7), C(8) und H(6) besitzen die Atome Co(1), C(5) und C(6) folgende Abstände (pm): Co(1): 220.1(1), C(5): 36.2(6), C(6): 32.8(7).

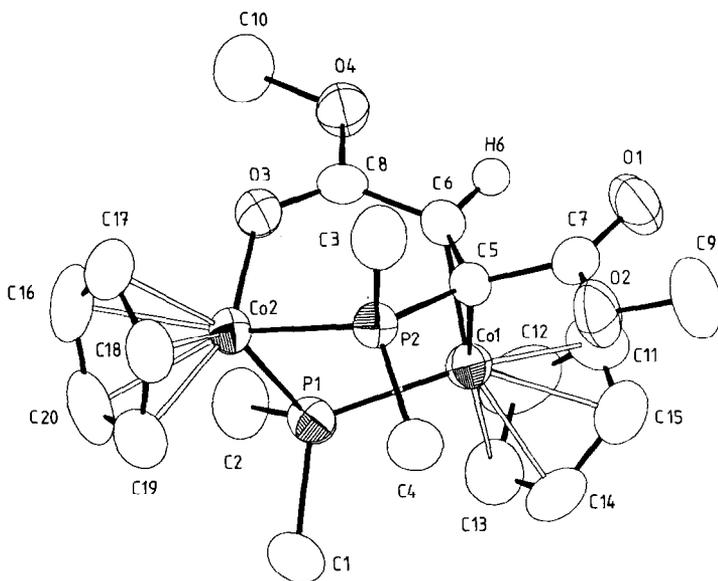


Fig. 1. Molekülstruktur von III.

C_5H_5 -Kohlenstoffatome zu den Metallzentren. Die Co–C-Abstände betragen an Co(1) in *trans*-Stellung zu C(5) und C(6) im Mittel 204,3 pm, zu P(1) jedoch 206,1 pm. Der kürzeste Co–C-Abstand an Co(2) findet sich in *trans*-Position zu O(3) (206,2(8) pm), während der Einfluss von P(1) und P(2) eine Abstandsverlängerung auf 210,1(8) bzw. 209,1(9) pm zur Folge hat.

Das BF_4^- -Anion ist fehlgeordnet. Es wurde nur eine Lage pro Fluoratom bestimmt.

Reaktionen von I mit HC_2CO_2Me und $CH_3C_2CO_2Me$

Unter gleichen Bedingungen wie mit $C_2(CO_2Me)_2$ (siehe Gl. 3) reagiert der Zweikernkomplex I auch mit Propiolsäuremethylester. Neben einer Neutralverbindung IV und mehr als 50% nicht charakterisierbarer Zersetzungsprodukte erhält man ein Gemisch zweier salzartiger Komplexe V und VI, das durch Säulenchromatographie nicht auftrennbar ist. Während es sich bei IV um das Struktur analogon von II handelt, das auch bei der Reaktion von $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ und HC_2CO_2Me entsteht [1], und V die protonierte Form von IV ist, dürfte VI der dazu isomere Zweikernkomplex mit einem Co–P–C=C–C=O-Sechsring als zentralem Strukturelement sein. Da das Verhältnis von V/VI ungefähr 3/1 ist (was erklärt, dass im 1H -NMR-Spektrum die Signale für die PMe_2 -Protonen von VI nur sehr schwach zu erkennen sind und darüberhinaus durch diejenigen von V zum Teil verdeckt werden), stützt sich der in Gl. 4 angegebene Strukturvorschlag hauptsächlich auf das IR- und das ^{31}P -NMR-Spektrum. Letzteres zeigt (siehe Tab. 3) für VI zwei Dubletts bei δ 91,09 und 62,76, d.h. bei sehr ähnlicher chemischer Verschiebung, wie für III gefunden.

Im Gegensatz zu $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ reagiert I auch mit $CH_3C_2CO_2Me$. Dabei ist allerdings ein zehnfacher Überschuss des Alkins und eine relativ lange Re-

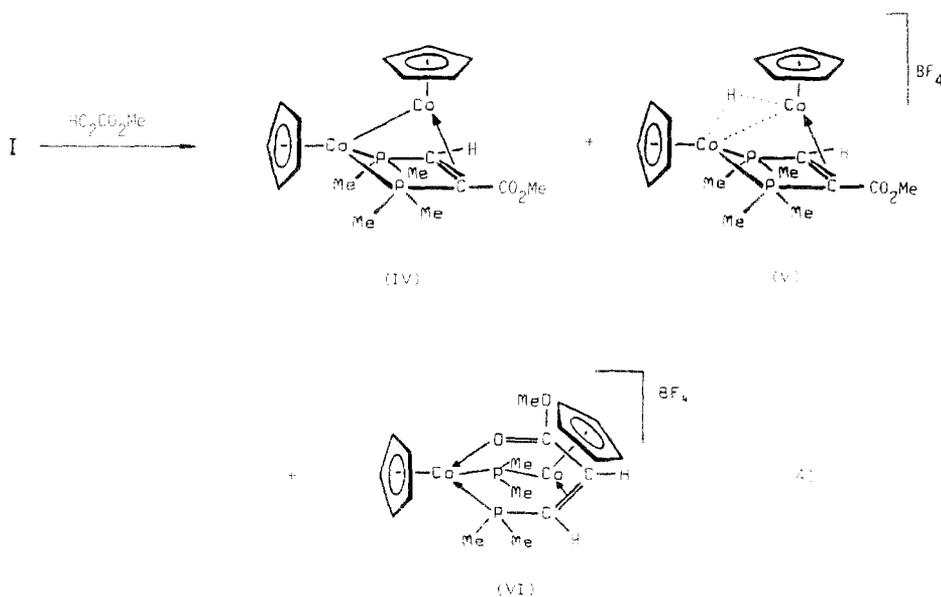
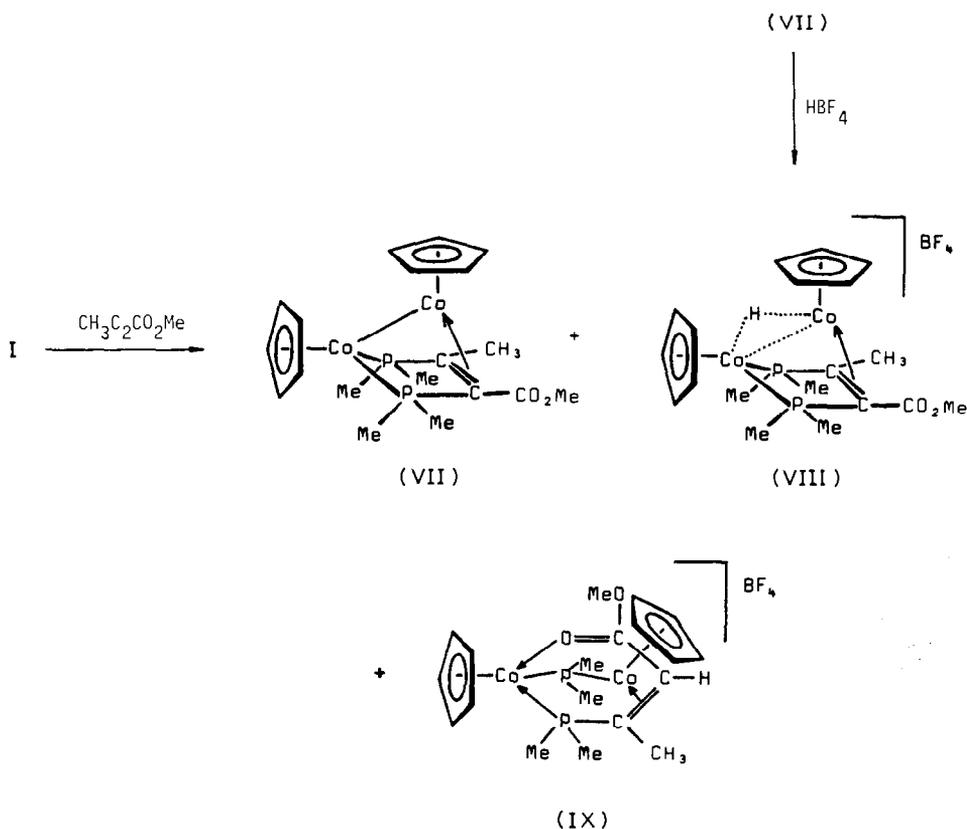


TABELLE 3

^1H - UND ^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III, VI–IX (^1H : VII in C_6H_6 , sonst in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. δ in ppm, Standard TMS int.; ^{31}P : VII in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ bei -60°C , sonst in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei -60°C . δ in ppm, Standard 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz)

Komplex	^1H -NMR					^{31}P -NMR	
	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(=\text{CR})^a$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{PMe}_2)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_2)$	$J(\text{PP})$
III	5.25(dd) ^b 4.70(d) ^c	4.05(dd) ^d	3.69(s) 3.56(s)	2.21(d) 2.14(dd) ^e 2.06(ddd) ^e 1.84(dd)	9.8 11.4 10.7; 1.2 10.0; 1.1	82.71(d) 59.79(d)	41.7
VI ^f	5.07(s) 4.69(s)		3.44(s)			91.09(d) 62.76(d)	28.9
VII	4.46(s) 4.41(d) ^g	1.79(dd) ^h	3.57(s)	2.79(dd) 2.28(dd) 1.11(d) 0.81(d)	9.9; 1.8 9.1; 1.8 7.7 7.1	14.12(d) 8.38(d)	84.1
VIII ⁱ	5.18(s) 4.72(s)	1.20(d) ^k	3.64(s)	2.59(d) 2.49(d) 1.66(d) 1.49(d)	11.6 12.1 12.8 9.8	26.32(d) 20.95(d)	52.1
IX ^f	4.87(s) 4.82(s)		3.51(s)			93.64(d) 13.72(d)	33.5

^a III: R = H; VII und VIII: R = CH_3 . ^b $J(\text{PH})$ und $J(\text{P}'\text{H})$ ca. 0.4 Hz. ^c $J(\text{PH})$ 0.5 Hz. ^d $J(\text{PH})$ 16.4 und 2.4 Hz. ^e $J(\text{HH})$ 0.4 Hz. ^f Zuordnung weiterer Signale nicht möglich (siehe Text). ^g $J(\text{PH})$ und $J(\text{P}'\text{H})$ ca. 0.3 Hz. ^h $J(\text{PH})$ 11.6, $J(\text{PH})$ 1.8 Hz. ⁱ $\delta(\text{CoH})$ -26.48(dd), $J(\text{PH})$ und $J(\text{P}'\text{H})$ ca. 44.5 Hz. ^k $J(\text{PH})$ 9.2 Hz.



SCHEMA 2

aktionszeit (24 h) erforderlich. Es entsteht (Schema 2) wie bei der Umsetzung von I mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ein Reaktionsgemisch, das zwei ionische Verbindungen VIII und IX sowie den Neutralkomplex VII enthält. VII lässt sich durch Säulenchromatographie abtrennen und wird nach geeigneter Aufarbeitung in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert. Diese sind sowohl in polaren als auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

Die spektroskopischen Daten von VII (siehe Tab. 3) sind denen von II und IV sehr ähnlich. Für die an der olefinischen Doppelbindung gebundene CH_3 -Gruppe resultiert im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei δ 1.79, dessen $^4J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante (zum *trans*-ständigen Phosphorat) mit 11.6 Hz von der gleichen Größenordnung wie auch bei anderen Komplexen mit ähnlich substituierten Olefin-Liganden ist [17–19].

Eine Trennung der beiden salzartigen Komplexe VIII und IX gelang nicht. VIII ist jedoch durch Protonierung von VII erhältlich und elementaranalytisch sowie durch Leitfähigkeitsmessung charakterisiert. Für das metallverbrückende Hydrid beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal im Hochfeldbereich bei δ -26.48, das durch Kopplung mit beiden Phosphoratomen in ein Dublett-von-Dubletts aufgespalten ist.

Bei Verbindung IX dürfte es sich um ein Derivat von III handeln. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei deutlich getrennte Signale bei δ 93.64 und 13.72, von denen dasjenige bei höherem Feld dem Phosphoratom des Sechsrings zuzuordnen ist. Für den CO_2Me -Rest findet man im IR-Spektrum eine Bande bei 1540 cm^{-1} , die in dem für koordinierte Carbonylgruppen charakteristischen Bereich liegt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]\text{BF}_4$ (I) erfolgte aus $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2))]_2$ und HBF_4 in Ether bei -30°C mit nachfolgender Aufarbeitung wie für $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-PMe}_2)_2(\mu\text{-H})]\text{PF}_6$ beschrieben [3]. Ausbeute 90%.

Reaktion von I mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$

Eine Lösung/Suspension von 290 mg (0.63 mMol) I in 15 ml Methanol wird mit $155\ \mu\text{l}$ (1.26 mMol) $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der verbleibende ölige Rückstand in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung auf eine mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ beschickte Chromatographiesäule aufgetragen. Mit Benzol eluiert man eine dunkelgrüne Zone, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird in Benzol gelöst und die Lösung noch einmal chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Feststoff in 3 ml Toluol gelöst, die Lösung mit 10 ml Pentan versetzt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich schwarze Kristalle von II, die an Hand des ^1H -NMR-Spektrums [1] charakterisiert werden. Ausbeute: 68 mg (21%). Nach dem Auswaschen der grünen Zone wird mit Aceton eine zweite, rotbraune Zone eluiert und die Lösung ebenfalls zur Trockne gebracht. Die Umkristallisation des festen Rückstandes aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) liefert dunkelbraune, luftstabile Kristalle von III. Ausbeute: 144 mg (38%). Zers.Pkt. 132°C . Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ $72\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1691, 1577 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(\text{CO}_2\text{Me})$ 186.14(s) und 174.26(s); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 89.27(s) und 84.41(s); $\delta(\text{OCH}_3)$ 54.69(s) und 51.67(s); $\delta(=\text{CH})$ 48.01(s); $\delta(=\text{CCO}_2\text{Me})$ 36.89(d), $J(\text{PC})$ 38.4 Hz; $\delta(\text{PCH}_3)$ 24.56(d), $J(\text{PC})$ 4.4 Hz, 21.99(d), $J(\text{PC})$ 17.2 Hz, 18.15(d), $J(\text{PC})$ 21.7 Hz, 17.90(d), $J(\text{PC})$ 17.2 Hz. (Gef.: C, 40.01; H, 4.87; Co, 18.86. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BCo}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{P}_2$ ber.: C, 40.03; H, 4.87; Co, 19.64%).

Reaktion von I mit $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$

Eine Lösung/Suspension von 226 mg (0.5 mMol) I in 10 ml Methanol wird mit 1.2 ml (1.0 mMol) $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend für II/III beschrieben und liefert neben IV [Charakterisierung durch ^1H -NMR-Spektrum [1]; Ausbeute: 38 mg (17%)] ein Gemisch der Isomeren V und VI im Verhältnis ca. 3/1 (für ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tab.3). Ausbeute: 78 mg (29%). Versuche zur chromatographischen Trennung des Gemisches führten zu keinem Erfolg.

Reaktion von I mit $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CO}_2\text{Me}$

Eine Lösung/Suspension von 530 mg (1.2 mMol) I in 5 ml Methanol wird mit 1.2 ml (12.0 mMol) $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CO}_2\text{Me}$ versetzt und 24 h bei 60°C gerührt. Nach

Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der ölige Rückstand in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.stufe V) chromatographiert. Mit Benzol wird wie im Fall der Reaktion von I mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ eine dunkelgrüne Zone eluiert, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird in 3 ml warmem Hexan (40°C) gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Man erhält dunkelgrüne Kristalle von VII. Ausbeute 205 mg (38%). Nach dem Auswaschen der grünen Zone wird mit Aceton eine rote Zone eluiert, die ein Gemisch der Isomeren VIII und IX im Verhältnis von ca. 5/1 enthält. Ausbeute: 175 mg (27%). Eine chromatographische Trennung dieses Gemisches gelang nicht.

VII: Schmp. 186°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1687 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{CO}_2\text{Me})$ 177.31(dd), $^3J(\text{PC})$ 20.8, $^2J(\text{PC})$ 6.1 Hz; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 80.37(s) und 78.04(s); $\delta(\text{OCH}_3)$ 50.14(s); $\delta(=\text{CCO}_2\text{Me})$ 34.81(dd), $^1J(\text{PC})$ 48.8, $^2J(\text{PC})$ 27.8 Hz; $\delta(=\text{CCH}_3)$ 27.60(dd), $^1J(\text{PC})$ 48.4, $^2J(\text{PC})$ 30.4 Hz; $\delta(\text{PCH}_3)$ 26.65(s), 26.46(d), $J(\text{PC})$ 49.9 Hz, 23.84(s), 23.59(d), $J(\text{PC})$ 50.0 Hz; $\delta(=\text{CCH}_3)$ 16.78(d), $^3J(\text{PC})$ 8.3 Hz. MS: m/e (I_r) 468 (8%; M^+), 453 (15; $M^+ - \text{CH}_3$), 438 (3; $M^+ - 2\text{CH}_3$), 423 (3; $M^+ - 3\text{CH}_3$), 189 (8; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$), 124 (9; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$). (Gef.: C, 49.23; H, 6.33; Co, 25.34. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 48.74; H, 6.03; Co, 25.17%).

Darstellung von $\{(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2[\mu\text{-}\eta^4\text{-PMe}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{PMe}_2](\mu\text{-H})\}\text{BF}_4$ (VIII) aus VII

Eine Lösung von 165 mg (0.35 mMol) VII in 20 ml Ether wird tropfenweise mit 0.2 ml (0.80 mMol) einer 35%-igen etherischen HBF_4 -Lösung versetzt. Es entsteht ein dunkler Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und in 3 ml Aceton gelöst wird. Die Lösung wird über Al_2O_3 (s.o.) mit Aceton chromatographiert. Das braune Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Aceton/Ether/Pentan (1/2/2) umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune, glänzende Kristalle. Ausbeute 530 mg (95%). Zers.Pkt. 210°C . Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ $79\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1693 cm^{-1} . (Gef.: C, 41.32; H, 4.95; Co, 21.45. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BCo}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 41.04; H, 5.26; Co, 21.20%).

Röntgenstrukturanalyse von III

Einkristalle wurden durch Diffusion von Ether in eine Lösung von III in Aceton erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen $0.45 \times 0.50 \times 0.50\text{ mm}$ wurde auf einem Syntex $\text{P}2_1$ -Diffraktometer vermessen. Zelldaten: Monoklin, a 989.0(4), b 1562.5(6), c 1623.7(5) pm, β $96.48(3)^\circ$, V $2493 \times 10^6\text{ pm}^3$. Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ ($Z = 4$); ρ (ber.) 1.60 g/cm^3 , ρ (exp.) 1.57 g/cm^3 . 3259 unabhängige Reflexe ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -Scan) im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$. Die Reflexe (Reflex/Parameter-Verhältnis 10.1) wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (μ 15.7 cm^{-1}) unterworfen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (Multan) und lieferte zunächst die Koordinaten von Co(1), Co(2), P(1) und P(2). Die übrigen Atome wurden mehreren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, einige H-Atome nach idealer Geometrie berechnet. Von den Wasserstoffatomen wurde nur H(6) isotrop verfeinert. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Atomformfaktoren für ungeladene Atome 1t. International Tables) konvergierte gegen $R_1 = 0.063$ und $R_2 = 0.085$ für 3047 Strukturaktoren ($F_0 \geq 5.92\sigma(F_0)$). Für Angabe der Atomparameter siehe [6]. Weitere Einzelheiten zur

Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52293, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange sind wir für das Massenspektrum, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn Dr. W. Buchner für ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner und R. Zolk, *Chem. Ber.*, 120 (1987) im Druck.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158.
- 3 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.
- 4 H. Werner, R. Zolk und W. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 65.
- 5 R. Zolk und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 577.
- 6 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C 53.
- 7 J.J. Bonnet, R. Mathieu und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2448.
- 8 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 106.
- 9 W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *Organometallics*, 2 (1983) 958.
- 10 H. Werner, R. Weinand und H. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 49.
- 11 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 233.
- 12 G.L. Geoffroy, S. Rosenberg, P.M. Shulman und R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1519.
- 13 (a) Y.-F. Yu, J. Galluci und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4826; (b) S.-G. Shyu und A. Wojcicki, *Organometallics*, 3 (1984) 809.
- 14 M.A. Shaw und J.C. Tebby, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 5.
- 15 D.M. Roe, C. Calvo, N. Krishnamachari und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 125.
- 16 P. Braunstein, D. Matt und Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2043.
- 17 (a) H. Yamazaki und K. Yasufuku, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) 367; (b) K. Yasufuku, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) C28.
- 18 W.F. Smith, N.J. Taylor und A.J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 896.
- 19 K. Henrick, J.A. Iggo, M.J. Mays und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 209.