

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) C27–C32
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9987PC

Preliminary communication

Bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückte Zweikernkomplexe

II *. Synthese und Reaktionen ringverbrückter Cobalt-Zweikernkomplexe mit zwei nucleophilen Metallzentren

H. Werner *, F. Lippert und Th. Bohley

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

(Eingegangen den 6. April 1989)

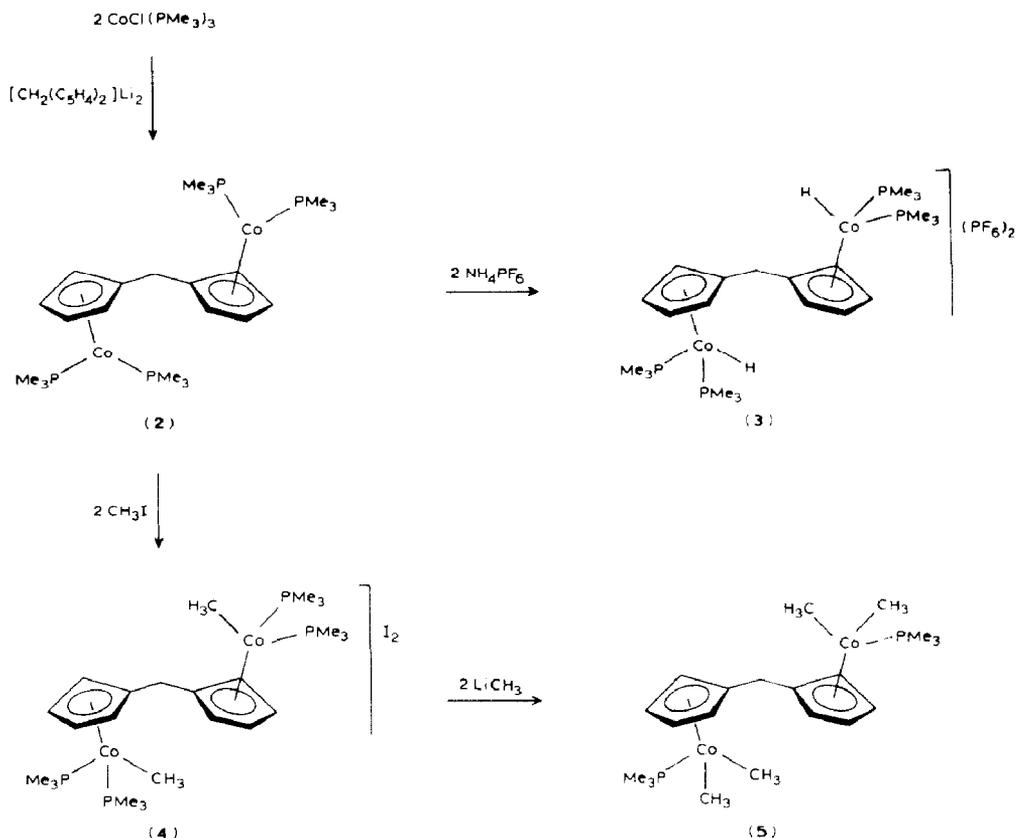
Abstract

The dinuclear cobalt complex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]_2$ (**2**), which is prepared from $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ and $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Li}_2$, reacts with NH_4PF_6 and CH_3I to form the protonated and methylated dication $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{CoR}(\text{PMe}_3)_2]_2\}^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$). Treatment of $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]_2\}\text{I}_2$ (**4**) with LiCH_3 affords the neutral compound $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**5**). Ligand substitution of $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ (**6**) with P_2Me_4 and $1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ (*dmpe*) gives the doubly-bridged complexes $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)]$ (**7**) and $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dmpe})]$ (**8**), respectively. Similarly, $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ (**9**) is obtained from the reaction of **6** with PMe_3 . Oxidation of **6** with iodine gives $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})\text{I}]_2$ (**11**) which is transformed via $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{PMe}_2\text{H})_3]_2\}\text{I}_4$ (**12**) into the triply-bridged cobalt(II) complex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}_2(\mu\text{-PMe}_2)_2]$ (**13**).

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metall-Basen haben wir uns auch intensiv mit Cyclopentadienylcobalt-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{L}$ beschäftigt und gezeigt, daß diese, zumindest wenn L ein Trialkylphosphan ist, bereitwillig mit Elektrophilen reagieren [1]. Die Nucleophilie der Bis(trimethylphosphan)-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (**1**) ist so ausgeprägt, daß sie bereits von Wasser protoniert wird [2].

Ähnlich reaktiv wie **1** ist auch die entsprechende bis(cyclopentadienyl)methan-verbrückte Zweikernverbindung **2**, die bei der Umsetzung von $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ mit $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Li}_2$ entsteht (Schema 1). Sie reagiert mit NH_4PF_6 bei Raumtemperatur und mit Methyljodid bei -78°C unter oxidativer Addition und Bildung der

* Für I. Mitteil. siehe Ref. 11.

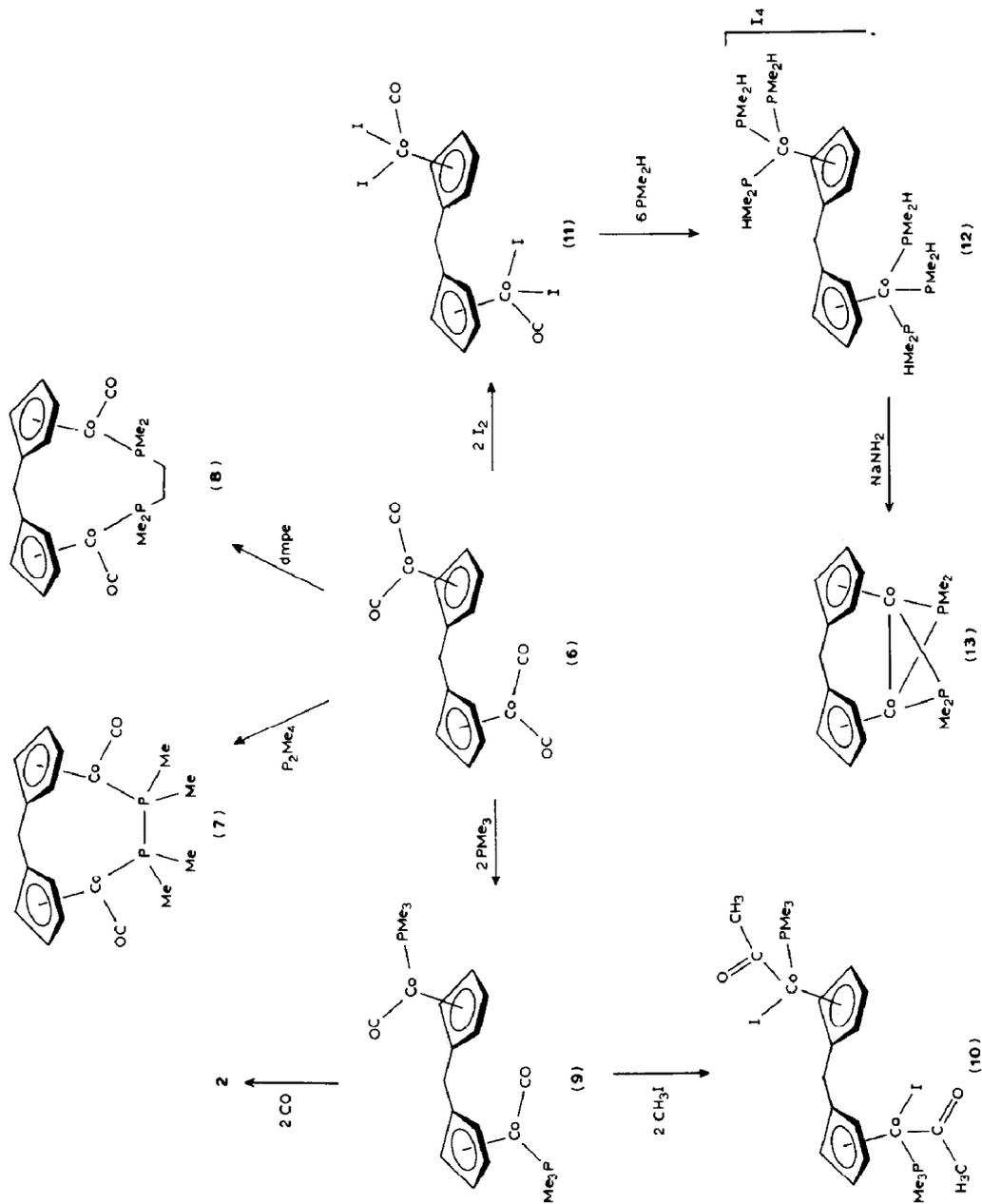


Schema 1.

Komplexsalze **3** und **4**. Auch bei Verwendung äquimolarer Mengen **2** und NH_4PF_6 wird nur (mit maximal 50% Ausbeute) das PF_6^- -Salz des Dihydrido-dikations gebildet. Die chemischen Eigenschaften von **3** und **4** sind denen der einkernigen Vertreter $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoR}(\text{PMe}_3)_2]\text{X}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) vergleichbar. Entsprechend bildet sich auch bei der Reaktion von **4** mit LiCH_3 in fast quantitativer Ausbeute der Tetramethyldicobalt-Komplex **5** (für die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ und LiCH_3 siehe [3]).

Die zu **2** analoge Carbonyl-Verbindung $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ (**6**) wurde von Bergman und Mitarbeitern bereits vor einigen Jahren ausgehend von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten [4]. Sie kann, wie in Schema 2 gezeigt, als Ausgangssubstanz für die Synthese zweifach und dreifach verbrückter Dicobalt-Komplexe dienen. Bei Umsetzung von **6** mit P_2Me_4 und $1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ (dmpe) wird ein CO-Ligand pro Cobaltatom verdrängt, und es werden die Verbindungen **7** und **8** gebildet. Ein Ligandenaustausch erfolgt auch bei Einwirkung von PMe_3 auf **6**. Der dabei erhaltene Komplex $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]_2$ (**9**), der auch bei Einleiten von CO in eine Lösung von **2** entsteht, ist in seiner Reaktivität mit der einkernigen Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ [5] vergleichbar. Er ergibt bei Umsetzung mit Methyljodid, vermutlich über eine dikationische $[\text{Co}(\text{CO})\text{CH}_3]_2$ -Zwischenstufe, den Bis(acetyl)dicobalt-Komplex **10**.

Die Abspaltung einer CO-Gruppe pro Cobaltatom findet auch bei der Reaktion von **6** mit Iod statt. In dem entstehenden Produkt **11** sind offensichtlich sowohl die



Scheme 2.

Co–I- als auch die Co–CO-Bindungen so labil, daß bei Zugabe von Dimethylphosphan eine vollständige Substitution unter Bildung des Zweikernkomplexes **12** eintritt. Die Umsetzung von **12** mit NaNH_2 in THF liefert die dreifach verbrückte Verbindung **13**, in der, nach dem Diamagnetismus zu schließen, die beiden Cobaltatome noch zusätzlich durch eine Metall–Metall-Bindung verknüpft sind. Der entsprechende Komplex ohne Ringverbrückung, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$ (**14**), entsteht entweder bei der Einwirkung von PMe_2H auf Cobaltocen oder bei Reduktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_2\text{H})_3]\text{I}_2$ mit NaH [6] und ist wie **1** eine Metall-Base. Inwieweit sich durch die zusätzliche Ringverbrückung in **13** die Reaktivität gegenüber **14** ändert (siehe z.B. die Möglichkeit der Einschlebung von CH_2 oder von Schwefel und Selen in die Co– PMe_2 –Co-Bindung [7,8]) sollen im Gang befindliche Untersuchungen klären.

Arbeitsvorschriften

1. $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][[\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]_2]$ (**2**). Eine Lösung von 150 μl (0.94 mmol) $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 2 ml THF wird auf 0°C gekühlt und mit 0.85 ml (2.12 mmol) einer 2.5 N Lösung von Li-n-Bu in Hexan versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 10 min gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen. Der farblose Feststoff wird in 10 ml Hexan suspendiert und eine Lösung von 341 mg (1.06 mmol) $\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3$ [9] in 30 ml THF zu der Suspension gegeben. Nach 4 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkle Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt filtriert. Nach Abziehen des Solvens wird der verbleibende Feststoff in wenig Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Man erhält schwarze Kristalle. Ausbeute 203 mg (68%); Schmp. 75°C (Zers.). (Gef.: C, 48.23; H, 8.13; Co, 20.63; Molmasse 564 (MS). $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{P}_4$ ber.: C, 48.95; H, 8.22; Co, 20.88%; Molmasse 564.38).

52. $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][[\text{CoH}(\text{PMe}_3)_2]_2]\}(\text{PF}_6)_2$ (**3**). Eine Lösung von 120 mg (0.21 mmol) **2** in 3 ml Methanol wird mit 69 mg (0.42 mmol) NH_4PF_6 versetzt, 10 min gerührt und die einsetzende Niederschlagsbildung durch Zugabe von 20 ml Ether vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ockergelbe Kristalle. Ausbeute 160 mg (89%). Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 182 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 32.43; H, 5.90; Co, 13.89. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{P}_6$ ber.: C, 32.26; H, 5.65; Co, 13.76%).

3. $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][[\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]_2]\}\text{I}_2$ (**4**). Ausgehend von **2** und Methyljodid, analog wie für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{I}$ beschrieben [2]. Man erhält gelbe Kristalle. Ausbeute quantitativ. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 185 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 35.57; H, 6.46; Co, 13.92. $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{I}_2\text{P}_4$ ber.: C, 35.40; H, 6.18; Co, 13.89%).

4. $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][[\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3]_2]$ (**5**). Ausgehend von **4** und Methyllithium in Ether, analog wie für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ beschrieben [3]. Man erhält orangefarbene Kristalle. Ausbeute 85%; Smp. 106°C (Zers.). (Gef.: C, 53.54; H, 8.70; Co, 24.84. $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{P}_2$ ber.: C, 53.40; H, 8.54; Co, 24.95%).

5. $[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][[\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)]]$ (**7**). Eine Lösung von 302 mg (0.81 mmol) **6** [4b] in 10 ml Benzol wird mit 110 μl (0.81 mmol) P_2Me_4 versetzt und 4 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens wird der verbleibende Rückstand aus Toluol/Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält dunkelbraune Kristalle.

Ausbeute 195 mg (55%); Schmp. 65° C (Zers.). (Gef.: C, 46.42; H, 5.35; Co, 26.49; Molmasse 438 (MS). $C_{17}H_{22}Co_2O_2P_2$ ber.: C, 46.60; H, 5.06; Co, 26.90%; Molmasse 438.18).

6. $[CH_2(C_5H_4)_2][Co_2(CO)_2(\mu-dmpe)]$ (8). Eine Lösung von 200 mg (0.54 mmol) **6** und 90 μ l (0.54 mmol) dmpe in 10 ml Hexan wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein dunkelrotes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausbeute 220 mg (87%).

7. $[CH_2(C_5H_4)_2][Co(CO)(PMe_3)]_2$ (9). Eine Lösung von 200 mg (0.54 mmol) **6** in 10 ml Benzol wird mit 122 μ l (1.20 mmol) PMe_3 versetzt und 3 Std. auf 60° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 20 ml Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und das Filtrat auf -78° C gekühlt. Man erhält dunkelrote Nadeln. Ausbeute 164 mg (65%). Schmp. 98° C (Zers.). (Gef.: C, 48.36; H, 6.20; Co, 24.87; Molmasse 468 (MS). $C_{19}H_{28}Co_2O_2P_2$ ber.: C, 48.74; H, 6.03; Co, 25.17%; Molmasse 468.25).

Die Darstellung von **9** gelingt auch durch 5 minütiges Einleiten von CO in eine Lösung von **2** in Benzol. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie oben beschrieben. Ausbeute 70%.

8. $[CH_2(C_5H_4)_2][CoCOCH_3(PMe_3)I]_2$ (10). Eine Lösung von 88 mg (0.19 mmol) **9** in 5 ml Aceton wird mit einem Überschuß (ca. 30 μ l) Methyljodid versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens entfernt und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Der Extrakt wird filtriert, auf ca. 3 ml eingeeengt und mit 15 ml Pentan versetzt. Der dunkelbraune Niederschlag wird aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Ausbeute 114 mg (81%). Schmp. 105° C (Zers.). (Gef.: C, 33.23; H, 4.54; Co, 15.21. $C_{21}H_{34}Co_2I_2O_2P_2$ ber.: C, 33.54; H, 4.56; Co, 15.67%).

9. $[CH_2(C_5H_4)_2][Co(CO)I_2]_2$ (11). Ausgehend von **6** und Iod, analog wie für $C_5H_5Co(CO)I_2$ beschrieben [10]. Man erhält schwarze Kristalle. Ausbeute 89%; Schmp. 159° C (Zers.). (Gef.: C, 19.58; H, 1.40; Co, 13.98. $C_{13}H_{10}Co_2I_4O_2$ ber.: C, 18.96; H, 1.22; Co, 14.31%).

10. $\{[CH_2(C_5H_4)_2][Co(PMe_2H)_3]_2\}I_4$ (12). Eine Lösung von 1.34 g (1.62 mmol) **11** in 25 ml Methanol wird mit 1.1 ml (12.0 mmol) PMe_2H versetzt, 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt und die einsetzende Niederschlagsbildung durch Zugabe von 150 ml Ether vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der gelbe Rückstand dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält gelbe Kristalle. Ausbeute 1.48 g (80%). (Gef.: C, 24.83; H, 4.50; Co, 9.90. $C_{23}H_{52}Co_2I_4P_6$ ber.: C, 24.23; H, 4.60; Co, 10.34%).

11. $[CH_2(C_5H_4)_2][Co_2(\mu-PMe_2)_2]$ (13): Eine Suspension von 680 mg (0.60 mmol) **12** in 20 ml THF wird mit einem Überschuß $NaNH_2$ (ca. 400 mg) versetzt und 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Benzol/Hexan extrahiert und der Extrakt filtriert. Nach Entfernen des Solvens verbleibt ein schwarzbrauner, pyrophorer Feststoff. Ausbeute 57 mg (25%). (Gef.: Molmasse 382 (MS); $C_{15}H_{22}Co_2P_2$ ber.: Molmasse 382.16).

Charakteristische IR-, 1H - und ^{31}P -NMR-Daten

2: 1H -NMR (C_6H_6): $\delta(PMe_3)$ 1.30(vt), N 6.8 Hz. ^{31}P -NMR (Toluol- d_8 , -60° C): δ 10.94(s).

3: IR (KBr): $\nu(CoH)$ 1954 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta(PMe_3)$ 1.55(vt), N 10.4 Hz; $\delta(CoH)$ -15.67(t), $J(PH)$ 80.5 Hz. ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , -25° C): δ 18.60(s).

- 4: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.60(vt), N 10.2 Hz; $\delta(\text{CoCH}_3)$ 0.53(t), $J(\text{PH})$ 6.0 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , -25°C): δ 19.81(s).
- 5: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{PMe}_3)$ 0.97(d), $J(\text{PH})$ 9.4 Hz; $\delta(\text{CoCH}_3)$ 0.27(d), $J(\text{PH})$ 6.2 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ 30.17(s).
- 7: IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1912 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{PMe}_2)$ 1.25(br). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ 25.96(s).
- 8: IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1910 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{PMe}_2)$ 1.27(vt), N 8.0 Hz; $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$ 1.84 (m,br). $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ 33.84(s).
- 9: IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1910 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.14(d), $J(\text{PH})$ 9.2 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8 , -60°C): δ 18.01(s).
- 10: IR (C_6H_6): $\nu(\text{COCH}_3)$ 1630 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.63(d), $J(\text{PH})$ 10.5 Hz; $\delta(\text{COCH}_3)$ 3.28(d), $J(\text{PH})$ 0.8 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , -60°C): δ 23.86(s).
- 11: IR (Aceton): $\nu(\text{CO})$ 2070 cm^{-1} .
- 13: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{PMe}_2)$ 1.14 (vt) und 2.04(vt), jeweils N 12.6 Hz.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für fortwährende Förderung und der BASF AG, Ludwigshafen, für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Durchführung spektroskopischer Messungen und Elementaranalysen sind wir Frau U. Neumann, Herrn C.P. Kneis, Herrn Dr. W. Buchner und Frau B. Strecker zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 3 W. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 119.
- 4 (a) H.E. Bryndza und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4766; (b) N.E. Schore, C.S. Ilenda, M.A. White, H.E. Bryndza, M.G. Matturro und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7451.
- 5 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 6 H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 173.
- 7 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 233.
- 8 H. Werner, G. Luxenburger, W. Hofmann und M. Nadvornik, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 161.
- 9 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 944.
- 10 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 11 H. Werner, H.J. Scholz und R. Zolk, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4531.