

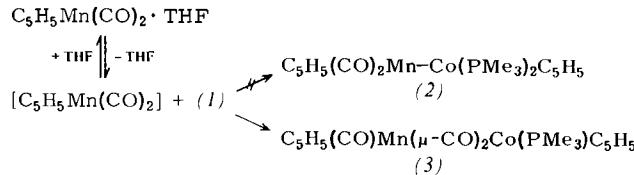
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Synthese und Reaktivität von Hetero-Zweikernkomplexen mit Mn—Co-Bindung<sup>[1]</sup>

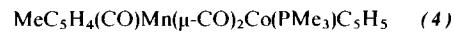
Von Konrad Leonhard und Helmut Werner<sup>[\*]</sup>

Die von uns kürzlich synthetisierte Verbindung  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  (1)<sup>[2]</sup> ist ein außerordentlich starkes Nucleophil. Sie reagiert nicht nur mit Brønsted-Säuren sowie mit Alkyl- und Acylhalogeniden zu Komplexbildungen mit sehr stabilen Co—H- bzw. Co—C-Bindungen<sup>[2]</sup>, sondern auch mit Lewis-Säuren wie  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$  oder  $HgCl_2$ , unter Bildung von 1:1-Addukten mit Metall-Metall-Bindung<sup>[3]</sup>.

Um die Reaktivität von (1) gegenüber Lewis-aciden Übergangsmetall-Ligand-Fragmenten zu testen, haben wir die Cobaltverbindung mit  $C_5H_5Mn(CO)_3 \cdot THF$  (in situ photochemisch erzeugt und in Tetrahydrofuran-Lösung zusammen mit  $C_5H_5Mn(CO)_3$  vorliegend) umgesetzt. Statt des erwarteten „Adduktes“ (2) von Lewis-Base  $C_5H_5Co(PMe_3)_2$  und Lewis-Säure  $[C_5H_5Mn(CO)_3]$  erhielten wir überraschend den Zweikernkomplex (3). Seine Zusammensetzung und Struktur<sup>[4]</sup> sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Daten (Tabelle 1) gesichert.

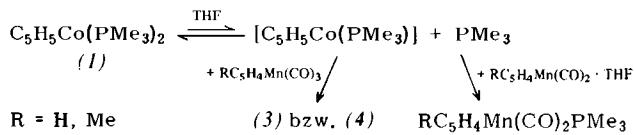


Auf analogem Wege gelingt die Synthese von



Wir interpretieren die Bildung der Zweikernkomplexe so, daß intermedial die 16-Elektronen-Spezies  $[C_5H_5Co(PMe_3)]$  (möglicherweise durch THF solvatisiert) entsteht und dieses sehr reaktive Bruchstück mit dem als inert geltenden „Tricarbonyl“  $RC_5H_4Mn(CO)_3$  ( $R = H, Me$ ) reagiert. Wir stützen diese zunächst ungewöhnlich scheinende Annahme damit, daß

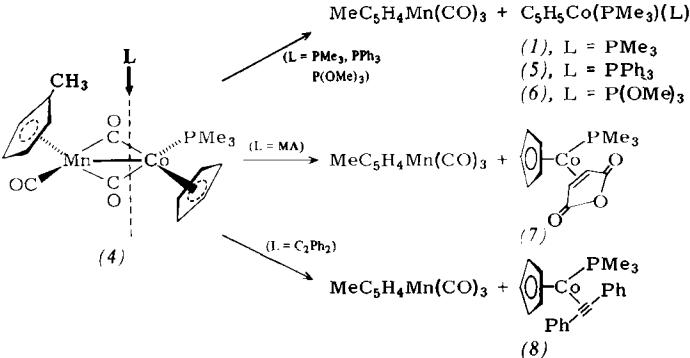
nach Zugabe von  $C_5H_5Mn(CO)_3$  zu einer vorher bestrahlten Lösung von  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  in THF (in der neben  $MeC_5H_4Mn(CO)_2 \cdot THF$  noch  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  vorliegt) und anschließender Reaktion dieser Lösung mit (1) ein Gemisch von (3) und (4) isoliert wird, in dem der Komplex (3) überwiegt.



Die Bildung und Reaktivität von 16e-Spezies des Typs  $[C_5H_5CoL]$  unterstreicht auch das Resultat der Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)_2$  mit  $MeC_5H_4Mn(CO)_2 \cdot THF$ /  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ . Es entsteht nicht ein (Co—Mn)-Zweikernkomplex, sondern ein Gemisch von  $(C_5H_5)_3Co_3(CO)_3$  und  $(C_5H_5)_4Co_4(CO)_2$ , was darauf zurückzuführen ist, daß die Zwischenstufe  $[C_5H_5Co(CO)]$  rascher mit sich selbst (oder mit  $C_5H_5Co(CO)_2$ ) als mit  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  reagiert. Die so erhaltenen Co<sub>3</sub>- und Co<sub>4</sub>-Cluster sind bereits früher photochemisch aus  $C_5H_5Co(CO)_2$  dargestellt worden<sup>[5, 6a]</sup>.

(3) und (4) zeigen eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Lewis-Basen L. Aus (4) und Trimethylphosphan entsteht z. B. (in Aceton oder Benzol bei 30–50 °C) quantitativ  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  und (1). Hingegen wird bei der Photolyse von (4) in Gegenwart von PMe<sub>3</sub> (in THF bei Raumtemperatur)  $MeC_5H_4Mn(CO)(PMe_3)_2$ <sup>[7]</sup> und  $C_5H_5Co(CO)PMe_3$  gebildet. Auch bei allen anderen thermischen Umsetzungen von (3) oder (4) mit L werden die Komplexe  $RC_5H_4Mn(CO)_3$  ( $R = H, Me$ ) und  $C_5H_5Co(PMe_3)L$  (5)–(8) gebildet; besonders interessant ist die bereitwillige Reaktion der π-Donoren Maleinsäureanhydrid (MA) und Tolan. „Gemischte“ Cyclopentadienyl-bis(phosphan)- und -(phosphan)(phosphit)cobalt-Komplexe wie (5) bzw. (6) sind unseres Wissens nicht bekannt; sie könnten zur Klärung des Mechanismus der Co-katalysierten Cyclotrimerisierung von Alkinen<sup>[8]</sup> nützlich sein.

Schema 1



Die unsymmetrische Spaltung des  $Mn(\mu-CO)_2Co$ -Brückengerüstes in (3) und (4) bei Reaktionen mit Lewis-Basen (Schema 1) führt hier auf die Unterschiedlichkeit der Metallatome und deren Elektronenkonfiguration zurück. Bei gleichmäßiger Verteilung der Bindungselektronen der Mn—CO—Co-Brücke würde (unter Berücksichtigung einer Metall-Metall-Einfachbindung) das Mangan formal 17 und das Cobalt formal 19 Elektronen in der Valenzschale besitzen. Eine „normale“ 18-e-Anordnung an beiden Metallatomen wäre dann erreicht, wenn die beiden Bindungselektronen jeder CO-Brücke zu 75 % (= 1.5 e) dem Mn und zu 25 % (= 0.5 e) dem Co zugehörten. Als Konsequenz sollten die Bindungen Co—μ-CO schwächer als die Bindungen Mn—μ-CO sein, was mit dem

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. K. Leonhard  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Reaktionsverhalten von (3) und (4) übereinstimmt. Unsymmetrische CO-Brücken in Carbonyl-cyclopentadienyl-Metallkomplexen wurden von Cotton et al.<sup>[6]</sup> in  $(C_5H_5)_3Co_3(CO)_3$  und  $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$  nachgewiesen; eine unsymmetrische CO-Brücke zwischen zwei verschiedenen Metallen haben Bau et al.<sup>[9]</sup> in  $[FeCo(CO)_8]^-$  gefunden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe (3) und (4).

- (3): MS (70 eV): m/e (ab 0.3 %  $I_{rel}$ ) 404 (6.9;  $M^+$ ), 376 (0.3;  $-CO$ ), 348 (1.2;  $-2CO$ ), 320 (8.8;  $-3CO$ ), 204 (20.6;  $C_5H_5Mn(CO)_5^+$ ), 200 (18.2;  $C_5H_5CoPMc_3^+$ ), 176 (4.4;  $C_5H_5Mn(CO)_4^+$ ), 148 (21.2;  $-CO$ ), 124 (36.8;  $C_5H_5Co^+$ ), 120 (100;  $C_5H_5Mn^+$ ). IR (THF): vCO = 1902, 1757 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ( $[D_6]$ -Aceton, Raumtemperatur, 100 MHz):  $\delta$  = 4.83 (5 H von  $C_5H_5Co$ ; s), 4.60 (5 H von  $C_5H_5Mn$ ; s), 1.10 (9 H; d;  $J_{PH} = 10$  Hz).  
(4): MS (70 eV): m/e (ab 0.1 %  $I_{rel}$ ) 418 (0.5;  $M^+$ ), 362 (0.1;  $-2CO$ ), 334 (0.7;  $-3CO$ ), 218 (20.8;  $MeC_5H_4Mn(CO)_5^+$ ), 200 (10.4;  $C_5H_5CoPMc_3^+$ ), 190 (30.1;  $MeC_5H_4Mn(CO)_4^+$ ), 162 (25.1;  $-CO$ ), 134 (100;  $-2CO$ ), 124 (23.0;  $C_5H_5Co^+$ ). IR (THF): vCO = 1898, 1752 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ( $[D_6]$ -Aceton, Raumtemperatur, 100 MHz):  $\delta$  = 4.82 (5 H; s), 4.38 (4 H; s), 2.03 (3 H; s), 1.11 (9 H; d;  $J_{PH} = 9.9$  Hz).

### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1 mmol  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  in 200 ml THF wird bis zur Beendigung der rasch einsetzenden Gasentwicklung mit einer Quecksilberdampflampe (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Nach Abschalten der Lampe gibt man 1 mmol  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$  und 1 mmol (1) hinzu und röhrt 16 h bei Raumtemperatur. Der nach Abziehen des Solvens erhaltene ölige Rückstand wird mehrmals mit Hexan gewaschen und aus THF/Hexan umkristallisiert: (4), blauschwarze Kristalle, Zp = 121 °C; Ausbeute 330 mg (79 % bezogen auf (1)).

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 771]

### CAS-Registry-Nummern:

- (1): 63413-01-4 / (3): 63413-02-5 / (4): 63413-03-6 / (5): 63413-04-7 /  
(6): 63413-05-8 / (7): 63413-06-9 / (8): 63413-07-0 /  
 $C_5H_5Mn(CO)_3$ : 12079-65-1 /  $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ : 12108-13-3.

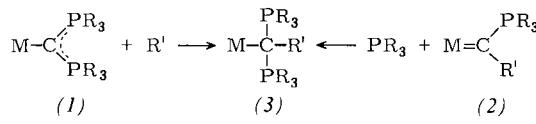
- [1] Basische Metalle, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. – 4. Mitteilung: [3].
- [2] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber., im Druck.
- [3] K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [4] Eine Kristallstrukturanalyse wird zur Zeit im Laboratorium von Prof. I. Bernal, University of Houston, durchgeführt.
- [5] R. B. King, Inorg. Chem. 5, 2227 (1966); K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, J. Organomet. Chem. 97, 283 (1975); W. S. Lee, H. Brintzinger, ibid. 127, 87 (1977).
- [6] a) F. A. Cotton, J. D. Jamison, J. Am. Chem. Soc. 98, 1273 (1976); b) F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, ibid. 95, 951 (1973); F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976).
- [7] H. Werner, B. Juthani, J. Organomet. Chem. 129, C 39 (1977).
- [8] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1666 (1977).
- [9] H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 5285 (1974).

### Bis[trimethylphosphorio(-onio)]methanid, ein „halbylidischer“ Ligand in Übergangsmetallkomplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz R. Kreißl, Karl Eberl und Peter Stückler<sup>[\*]</sup>

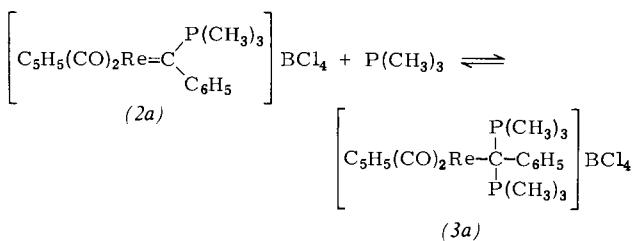
Übergangsmetallverbindungen des Typs (3) sollten einerseits durch Addition eines Organyls an das Ylidkohlenstoff-

atom in Bisylidkomplexen (1), andererseits durch Anlagerung eines Phosphans an das sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom in metallsubstituierten Phosphorylidien (2) darstellbar sein.



M = Metallcarbonylrest

Ein vergleichbarer Komplex  $[(CO)_5W-CH(PPh_3)_2]Cl$ <sup>[1]</sup> wurde bei der Reaktion von  $(CO)_5WC(PPh_3)_2$  mit HCl als Zwischenstufe postuliert, aber nicht isoliert. Wir berichten über die erstmalige Isolierung und Charakterisierung des Phenylbis(trimethylphosphorato(-onio))methanid-Komplexes (3a), der bei der Umsetzung von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\alpha$ -(trimethylphosphorandiyl)benzyl]rhodium-tetrachloroborat (2a)<sup>[2]</sup> mit Trimethylphosphan in Dichlormethan entsteht.



Die thermolabile Verbindung (3a)<sup>[3]</sup> kristallisiert mit einem Molekül  $CH_2Cl_2$  aus, löst sich in Aceton gut, in Ether oder Pentan nahezu nicht. Bei Raumtemperatur bildet sich unter rascher Phosphan-Abspaltung (2a) zurück. Aus der Lage beider vCO-Banden von (3a) [KBr: 1885 und 1805 cm<sup>-1</sup>] kann für den „halbylidischen“ Liganden auf ein großes  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis geschlossen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $CD_3COCD_3$ ) zeigt vier Signale der relativen Intensität 5:2:5:18, die den Phenyl- ( $\delta$  = 8.03 und 7.53), Methylenchlorid- (5.83), Cyclopentadienyl- (5.20) und *P*-Methylprotonen (2.38) zuzuordnen sind; das letztere Signal tritt infolge <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Kopplungen als  $A_9XX'A_9$ -System mit N = 12.0 Hz<sup>[4]</sup> auf und beweist die magnetische Äquivalenz aller  $PCH_3$ -Gruppen. Die Konstitution von (3a) geht aus dem <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum hervor ( $CD_3COCD_3$ , -40 °C,  $\delta$  rel.  $CD_3COCD_3$  = 206.5 ppm, Kopplungskonstanten in Hz): CO 208.01,  $C_6H_5$  139.07 (2.4), 134.33 (7.3), 128.07, 127.64,  $C_5H_5$  85.24,  $CH_2Cl_2$  54.38,  $PCH_3$  16.79 (N = 61.0), Re—C 6.16 (22.0 Hz). Im Gegensatz zu den CO-Liganden findet man bei zwei Arylsignalen und für den Ylidkohlenstoff eine Triplettaufspaltung, welche einen Angriff des Phosphans am Rhodium ausschließt und eindeutig für die Bildung eines halbylidischen Liganden spricht. Diesen Befund bestätigt auch das für die  $PCH_3$ -Kohlenstoffatome zu erwartende<sup>[5]</sup> AXX'-System mit N = 61.0 Hz. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ( $CD_3COCD_3$ ) beobachtet man nur ein Singulett bei  $\delta$  = 36.61, was wiederum die Gleichwertigkeit und den ylidischen Charakter beider Phosphoratome unterstreicht.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na,  $P_4O_{10}$ ) und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Zu 1.23 g (2.0 mmol) (2a)<sup>[2]</sup> in 20 ml Dichlormethan gibt man bei -78 °C 0.25 g (3.30 mmol) Trimethylphosphan, wobei unter Farbaufhellung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 20 ml Ether und 20 ml Pentan wird dekantiert, der Rückstand mit 5 × 10 ml Pentan und 5 × 10 ml Ether gewa-

[\*] Dr. F. R. Kreißl [+], Dipl.-Chem. K. Eberl, Dr. P. Stückler  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.