

Synthese und Reaktionen der Metall-Base $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$

Helmut Werner^{*a}, Ferdinand Lippert^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart

Eingegangen am 17. September 1991

Key Words: Cobalt complexes, tetramethylcyclopentadienyl / Protonation and methylation reactions / Bis(phosphane) ligands, bridging and chelating / Cobalt(III) complexes, cationic hydrido

Synthesis and Reactions of the Metal Base $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$

The (tetramethylcyclopentadienyl)cobalt complex $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$ (**1**), which is prepared from $[CoCl(PMe_3)_3]$ and LiC_5Me_4H in 75% yield, behaves like a Lewis base and reacts with NH_4PF_6 , CH_3I , or $CF_3SO_3CH_3$ by oxidative addition to give the cations $[(C_5Me_4H)CoX(PMe_3)_2]^+$ ($X = H, I, CH_3$; **2–4**) isolated as PF_6 salts. From **3** ($X = I$) and excess $LiCH_3$ the dimethylcobalt(III) compound $[(C_5Me_4H)Co(CH_3)_2(PMe_3)]$ (**5**) is obtained. Treatment of the corresponding trifluoroacetato derivative $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)(OCOCF_3)_2]$ (**6**) with PMe_3 ,

$P(OMe)_3$, and $1,2-C_6H_4(PPh_2)_2$ leads, in the presence of NH_4PF_6 , to the formation of the cationic complexes **7–9**. The displacement of the two PMe_3 ligands in **1** by $(Ph_2P)_2NMe$ gives the rather unstable chelate compound $\{(C_5Me_4H)Co[(Ph_2P)_2NMe]\}$ (**10**), which on treatment with NH_4PF_6 is transformed into the stable complex $\{(C_5Me_4H)CoH[(Ph_2P)_2NMe]\}PF_6$ (**11**). The structure of **11** has been determined by X-ray diffraction methods.

Während die Zahl der Metallverbindungen mit C_5H_5 , C_5H_4Me und C_5Me_5 als Liganden in die Tausende geht, ist über entsprechende Komplexe mit $C_5Me_2H_3$, $C_5Me_3H_2$ und C_5Me_4H vergleichsweise wenig bekannt. Dies ist insofern überraschend, als sich vor allem bei der Gegenüberstellung analoger C_5H_5 - und C_5Me_5 -Metallverbindungen immer wieder gezeigt hat, wie sehr die größere Donorfähigkeit des permethylierten Fünfrings (verursacht durch den +I-Effekt der CH_3 -Gruppen) die Stabilität und auch die Reaktivität der betreffenden Moleküle beeinflussen kann^[1].

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von $CH_2(C_5Me_4H)_2$ aus CH_2X_2 und LiC_5Me_4H ^[2] und der Verwendung von $[Me_2Si(C_5H_4)_2]^{2-}$ als Brückenliganden^[3] haben wir uns in letzter Zeit auch mit der Chemie von Tetramethylcyclopentadienyl-Komplexen der Metalle Cobalt^[4], Rhodium^[5] und Iridium^[6] beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese von $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$ und über Substitutions- sowie oxidative Additionsreaktionen dieser Metall-Base.

Synthese und Eigenschaften von $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$

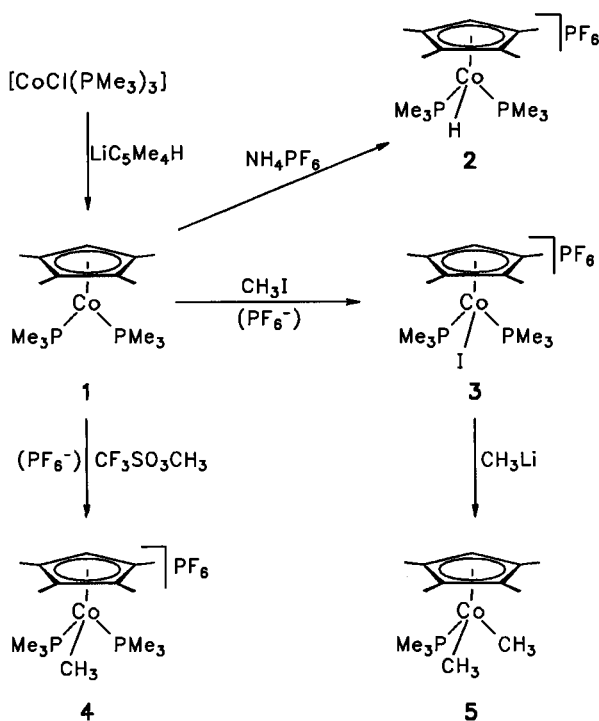
Auf ähnliche Weise wie $[C_5H_5Co(PMe_3)_2]$ ^[7], $[C_5Me_5Co(PMe_3)_2]$ ^[8] und $[C_9H_7Co(PMe_3)_2]$ ^[9] ist auch der Tetramethylcyclopentadienyl-Komplex $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$ (**1**) aus $[CoCl(PMe_3)_3]$ und LiC_5Me_4H erhältlich. Die als dunkelbraunes Öl anfallende Verbindung ist sehr oxidationsempfindlich und gleicht in dieser Hinsicht dem C_5H_5 -Analogon. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt für die Protonen der vier CH_3 -Gruppen des Rings erwartungsgemäß zwei getrennte Signale bei $\delta = 2.30$ und 1.90 (jeweils als Multiplett) sowie für das C_5H -Proton ein Triplet bei $\delta = 3.60$.

Die Reaktivität von **1** gegenüber Lewis-Säuren zeigt sich sehr deutlich bei den Protonierungs- und Methylierungsreaktionen, die bei Gegenwart von PF_6^- zu den Komplexsalzen **2** und **4** (Schema 1) führen. Für die Bildung von **2** genügt bereits NH_4^+ als Protonendonator, was die Lewis-Basizität des Bis(phosphan)-Komplexes unterstreicht. Charakteristisch von den spektroskopischen Daten von **2** ist das Hydridsignal im Hochfeldbereich des 1H -NMR-Spektrums bei $\delta = -16.10$, das eine beachtlich große P–H-Kopplung von 80 Hz aufweist.

Im Gegensatz zu $[C_5H_5Co(PMe_3)_2]$ ^[7] gelingt die Methylierung von **1** nicht mit Methyljodid. Bei dieser Reaktion entsteht mit ca. 80% Ausbeute der kationische Iodocobalt-Komplex **3**, der – wie ein Versuch im NMR-Rohr gezeigt hat – auch aus **1** und Iod zugänglich ist. Bezüglich des Bildungsmechanismus von **3** nehmen wir an, daß bei der Einwirkung von CH_3I auf **1** zunächst ein Einelektronentransfer von der Metall-Base auf das Alkylhalogenid erfolgt, sich aus dem Radikationenpaar $\{[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]^+, CH_3I^-\}$ das 19-Elektronen-Teilchen $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2I]$ bildet und dieses unter Oxidation zu dem stabilen Endprodukt $[(C_5Me_4H)CoI(PMe_3)_2]^+$ reagiert. Einen ähnlichen Reaktionsverlauf hatten wir schon früher bei Alkylierungsversuchen von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2]$ postuliert und die Annahme einer intermediären Radikalbildung durch CIDNP-Messungen gestützt^[10].

Eine Zweifach-Methylierung am zentralen Cobaltatom gelingt durch Umsetzung von **3** mit überschüssigem Methyllithium in Ether. In fast 90proz. Ausbeute entsteht der Komplex **5**, der als roter mikrokristalliner Feststoff isoliert wird. Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (für genaue An-

Schema 1



gaben siehe Experimentalteil) bestätigen die in Schema 1 angegebene Struktur. Analoge Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_3, \text{AsPh}_3$) sind bekannt und entweder aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{L})]$ und Grignard-Reagenz^[11] oder aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-CH}_3(\text{L})_2]\text{I}$ und LiCH_3 ^[12] dargestellt worden.

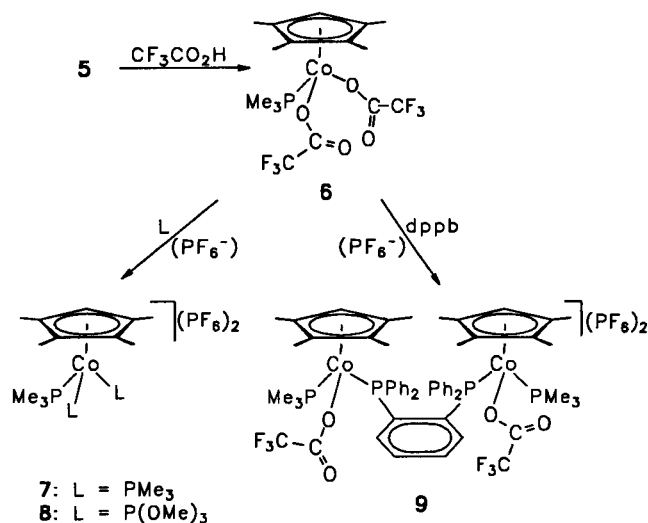
Ligandenaustauschreaktionen von $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{OCOCF}_3)_2]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2]$

Für die Synthese ein- und zweikerniger kationischer Komplexe mit der Struktureinheit $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Co}(\text{PMe}_3)$ hat sich die Bis(trifluoracetato)-Verbindung **6** als Ausgangssubstanz bewährt. **6** (isoliert in Form dunkelvioletter, wenig luftempfindlicher Kristalle) entsteht nahezu quantitativ durch Einwirkung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf eine Toluol-Lösung von **5**, zunächst bei -78°C und dann bei Raumtemperatur. Interessant ist, daß die Reaktion des mit **6** vergleichbaren Zweikernkomplexes $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{Co}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]\}^{[13]}$ mit Trifluoressigsäure lediglich zur protolytischen Spaltung einer $\text{Co}-\text{CH}_3$ -Bindung pro Metallzentrum führt und sich hierbei die chirale Verbindung $\{[\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2][\text{CoCH}_3(\text{OCOCF}_3)(\text{PMe}_3)_2]\}$ bildet.

Die $\text{Co}-\text{OCOCF}_3$ -Bindungen in **6** sind erwartungsgemäß labil und machen damit Ligandenaustauschreaktionen möglich. Mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ entstehen (in Methanol bei Gegenwart von NH_4PF_6) innerhalb weniger Sekunden die Komplexsalze **7** und **8**, die als hellgelbe luftempfindliche Feststoffe ausfallen. Die in Nitromethan bestimmten Werte der Äquivalentleitfähigkeit bestätigen das Vorliegen von 1:2-Elektrolyten. Typisch ist das Auftreten eines virtuellen Quartetts für die PMe_3 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von **7**, was auf die chemische Äquivalenz der Phosphanli-

ganden und damit auf eine quasi-oktaedrische Struktur des Kations $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Co}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$ hinweist. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in der neutralen Halbsandwich-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PMe}_3)_3]$ vor^[14].

Schema 2

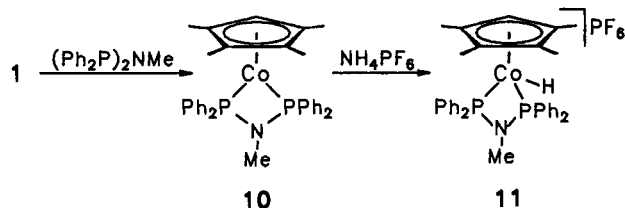


Versuche, die Trifluoracetatgruppen in **6** durch Chelatliganden zu ersetzen oder durch Umsetzung mit geeigneten zweizähligen Liganden eine Verbrückung der beiden Cobaltatome zu erreichen, waren nur teilweise erfolgreich. Bei Einwirkung von $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ (*dmpe*), das in seinem Donorvermögen PMe_3 vergleichbar ist, auf **6** setzt zwar ebenfalls eine sofortige Reaktion ein, doch gelingt es nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Die Umsetzungen von **6** mit $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$ (*dppm*) und $1,2\text{-C}_5\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (*dppe*) verlaufen ähnlich. Lediglich mit $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (*dppb*) findet eine eindeutige Reaktion statt, die nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur mit ca. 50% Ausbeute den Zweikernkomplex **9** liefert. Dieser ist ein rotbrauner, wenig luftempfindlicher Feststoff, der in polaren organischen Solvenzien gut löslich ist.

Die Zusammensetzung und die in Schema 2 gezeigte Struktur von **9** mit den beiden Metallatomen als Chiralitätszentren wird nicht nur durch Elementaranalyse und Leitfähigkeitsmessungen, sondern auch durch das spektroskopische Datenmaterial belegt. Das Vorliegen des verbrückenden *dppb*-Liganden steht aufgrund des Aufspaltungsmusters der Phosphoresonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum außer Zweifel. Man findet zwei Signalgruppen, von denen diejenige bei $\delta = 7.75$ den PMe_3 -Gruppen und diejenige bei $\delta = 73.44$ den P-Atomen des Bis(phosphans) zuzuordnen ist. Die für das vorliegende AA'XX'-Spinsystem zu erwartende Feinstruktur läßt sich allerdings, bedingt durch das Kernquadrupolmoment von ^{57}Co , selbst bei -25°C nur andeutungsweise erkennen. Da zwei Enantiomerenpaare (*d,l*- und *meso*-Form) existieren, sollten im ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum insgesamt acht Signale für die Methylprotonen der $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ -Ringe auftreten, von denen jedoch nur fünf zu beobachten sind. Die Ursache hierfür dürfte in der

zufälligen Überlappung einiger Einzelsignale und ihrer teilweisen Überlagerung mit dem Signal der PMe_3 -Protonen liegen. Für die Methinprotonen der Tetramethylcyclopentadienylringe erscheinen zwei Signale (je eines für jedes Diastereomer) bei $\delta = 5.45$ und 5.32 (für weitere Angaben siehe Experimentalteil).

Schema 3



Die Koordination eines Chelatliganden an die (C_5Me_4H) -Co-Einheit gelang mit $(Ph_2P)_2NMe$. Der nach Schema 3 aus **1** und dem Bis(phosphan) bereits bei Raumtemperatur entstehende Halbsandwichkomplex **10** ist ein rotbraunes, leicht zersetzliches Öl, das anhand der 1H - und ^{31}P -NMR-Daten charakterisiert wird. Durch Umsetzung mit NH_4PF_6 entsteht das gut kristallisierende, stabile Komplexsalz **11**, das anderen Verbindungen des Typs $[(C_5R_5)CoH(L)_2]X$ an die Seite zu stellen ist^[7,8]. Das Vorliegen einer Co—H-Bindung wird durch das Auftreten eines Signals im Hochfeldbereich des 1H -NMR-Spektrums bei $\delta = -11.27$ [Triplet mit $J(PH) = 64$ Hz] bestätigt.

Molekülstruktur von $\{(C_5Me_4H)CoH[(Ph_2P)_2NMe]\}PF_6$ (**11**)

Einkristalle des Chelatkomplexes bilden sich bei langsamer Diffusion von Pentan in eine Lösung von **11** in CH_2Cl_2 . Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abb. 1 gezeigt.

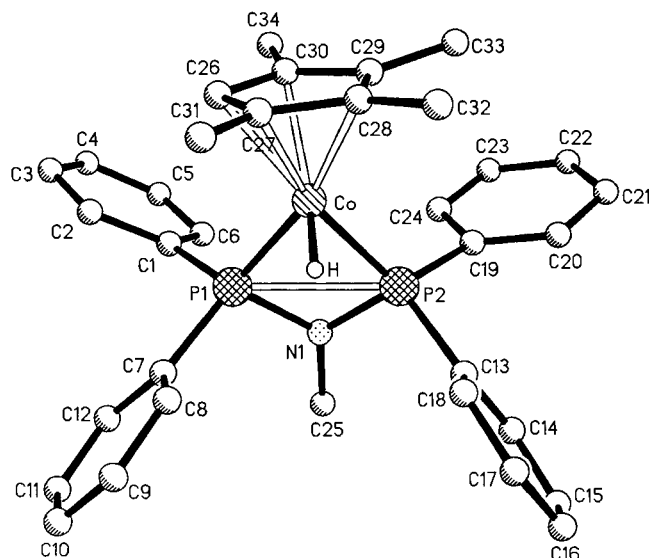


Abb. 1. Stereographische Projektion von **11** mit der Benennung der Atome; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co—P1 2.136(1), Co—P2 2.149(1), Co—H 1.42(4), P1...P2 2.569(2), Co—C26 2.045(4), Co—C27 2.057(5), Co—C28 2.063(5), Co—C29 2.098(5), Co—C30 2.091(5); P1—Co—P2 73.7(1), P1—N1—P2 98.4(2), P1—N1—C25 129.3(3), P2—N1—C25 129.8(3)

Das Komplexkation besitzt die erwartete quasi-oktaedrische Struktur, wobei der C_5Me_4H -Ring als formal dreizähliger Ligand zu betrachten ist. Der Fünfring ist etwas verzerrt, so daß nicht nur unterschiedliche C—C-Abstände und C—C—C-Winkel, sondern auch ungleiche Co—C(Ring)-Bindungslängen resultieren. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das Kohlenstoffatom C26 signifikant von seiner Position auf der fünfzähligen Achse des Cyclopentadienylliganden abweicht und in Richtung auf dessen Schwerpunkt hin verschoben ist. Eine ähnliche Situation liegt in dem Sandwichkomplex $Fe(C_5Me_4H)_2$ vor^[15].

Bemerkenswert ist der P—N—P-Winkel des Methyliminobis(diphenylphosphans). Er beträgt $98.4(2)^\circ$ und ist damit deutlich kleiner als im nicht-kordinierten Molekül [vgl. P—N—P in $(Ph_2P)_2NiPr$: $122.8(3)^\circ$]^[16]. Eine solche vom Tetraederwinkel abweichende Anordnung der beiden Phosphoratome um das zentrale Stickstoffatom wurde auch bei den Rhodium- und Rhenium-Chelatkomplexen $\{Rh(O_2)[(Ph_2P)_2NH]_2\}^+$ und $\{Re(CO)_3[(Ph_2P)_2NH](NCO)\}$ gefunden^[17,18].

Der P—Co—P-Winkel ist ebenfalls deformiert und weicht mit $73.7(1)^\circ$ erheblich vom idealen 90° -Wert eines Oktaeders ab. Die Verzerrung der Struktur von **11** ist naturgemäß größer als bei ähnlichen Verbindungen, die *fünfgliedrige* Chelatringe besitzen. Hinzuweisen ist in diesem Zusammenhang auch auf den Abstand der beiden Phosphoratome, der mit $2.569(2)$ Å noch kürzer als in $\{C_5H_5Co[(Ph_2P)_2CH_2]I\}^+$ (2.690 Å) ist^[19]. Beide kationische Cobalt(III)-Komplexe enthalten offensichtlich einen sehr gespannten Chelat-Vierring, so daß der (nicht-bindende) P—P-Abstand im Bereich schwacher Phosphor-Phosphor-Wechselwirkungen liegt^[20].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie an Frau Dr. M. Treiber und Herrn Dr. W. Buchner für einige NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[CoCl(PMe_3)_3]$ ^[21], $Li-C_5Me_4H$ ^[6a] und $[(Ph_2P)_2NMe]$ ^[22] wurden nach Literaturangaben hergestellt. 1,2- $C_6H_4(PPh_2)_2$ (dppb) war ein Handelsprodukt der Firma Strem. — Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA; Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. — NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200. — IR: Perkin-Elmer 457 und 1420.

1. *Synthese von $[(C_5Me_4H)Co(PMe_3)_2]$ (**1**):* Eine Lösung von 448 mg (1.38 mmol) $[CoCl(PMe_3)_3]$ in 30 ml THF wird zu einer Suspension von 231 mg (1.80 mmol) LiC_5Me_4H in 10 ml Hexan gegeben und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 30 ml Hexan extrahiert und der Extrakt nochmals filtriert. Nach Entfernen des Solvens verbleibt ein dunkelbraunes, oxidationsempfindliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte; Ausb. 343 mg (75%). — 1H -NMR (C_6H_6 , 60 MHz): $\delta = 3.60$ [t, $J(PH) = 3.1$

Hz, C₅H], 2.30 und 1.90 (jeweils m, C₅Me₄), 1.27 (vt, N = 7.0 Hz, PMe₃). — ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ = 8.50 (s).

2. *Synthese von [(C₅Me₄H)CoH(PMe₃)₂]PF₆ (2):* Eine Lösung von 470 mg (1.41 mmol) **1** in 3 ml Methanol wird mit 245 mg (1.50 mmol) NH₄PF₆ versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. läßt man den orangefarbenen Niederschlag absitzen und pipettiert die überstehende Lösung ab. Der Niederschlag wird zweimal mit wenig Methanol, anschließend mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 467 mg (69%), Λ = 80 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — IR (KBr): ν̄ = 1905 cm⁻¹ (CoH). — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ = 4.80 [t, J(PH) = 2.0 Hz, C₅H], 2.00 (m) und 1.87 [t, J(PH) = 2.2 Hz, C₅Me₄], 1.63 (vt, N = 10.0 Hz, PMe₃), -16.10 [t, J(PH) = 80.0 Hz, CoH]. — ³¹P-NMR ([D₆]-Aceton, -60°C, 36.2 MHz): δ = 16.96 (s).

C₁₅H₃₂CoF₆P₃ (478.3) Ber. C 37.67 H 6.74 Co 12.32
Gef. C 36.96 H 6.85 Co 12.54

3. *Synthese von [(C₅Me₄H)CoI(PMe₃)₂]PF₆ (3):* Eine Lösung von 200 mg (0.60 mmol) **1** in 10 ml Hexan wird mit einem Überschuß (ca. 0.1 ml) Methyljodid versetzt. Dabei fällt rasch ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand in wenig Methanol gelöst. Nach Zugabe von 100 mg (0.61 mmol) NH₄PF₆ bilden sich dunkelbraune, luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und getrocknet werden; Ausb. 286 mg (79%), Zers.-P. 200°C, Λ = 80 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ = 5.10 (m, C₅H), 1.90 (m, C₅Me₄), 1.80 (vt, N = 10.6 Hz, PMe₃). — ³¹P-NMR (CD₃NO₂, -25°C, 36.2 MHz): δ = 7.34 (s).

C₁₅H₃₁CoF₆IP₃ (604.2) Ber. C 29.82 H 5.17 Co 9.75
Gef. C 30.16 H 5.21 Co 9.41

4. *Synthese von [(C₅Me₄H)CoCH₃(PMe₃)₂]PF₆ (4):* Eine Lösung von 112 mg (0.34 mmol) **1** in 15 ml Benzol/Ether (1:1) wird tropfenweise mit 39 µl (0.34 mmol) CF₃SO₃CH₃ versetzt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird der ölige Rückstand zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen, danach in 2 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 56 mg (0.34 mmol) NH₄PF₆ versetzt. Die Fällung des Produktes wird durch Zugabe von 10 ml Ether vervollständigt. Der orangefarbene Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 114 mg (69%), Zers.-P. 115°C, Λ = 83 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ = 4.75 [t, J(PH) = 3.0 Hz, C₅H], 1.80 (m) und 1.63 [t, J(PH) = 1.8 Hz, C₅Me₄], 1.46 (vt, N = 10.0 Hz, PMe₃), 0.10 [t, J(PH) = 6.0 Hz, CoCH₃]. — ³¹P-NMR (CD₃NO₂, -25°C, 36.2 MHz): δ = 16.86 (s).

C₁₆H₃₄CoF₆P₃ (492.3) Ber. C 39.04 H 6.96 Co 11.97
Gef. C 39.81 H 7.18 Co 11.96

5. *Synthese von [(C₅Me₄H)Co(CH₃)₂(PMe₃)] (5):* Eine Lösung von 604 mg (1.00 mmol) **3** in 10 ml Ether wird mit einer Lösung von 2.40 mmol Methylolithium in Ether versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch zur Zerstörung von überschüssigem LiCH₃ mit ca. 5 ml Wasser (anfangs tropfenweise) versetzt. Die Etherphase wird abgetrennt, zweimal mit je 2 ml Wasser gewaschen und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt aus THF/Methanol umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Nadeln, Ausb. 246 mg (86%), Schmp. 86°C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 3.86 [d, J(PH) = 3.7 Hz, C₅H], 1.51 (s) und 1.41 [d, J(PH) = 1.7 Hz, C₅Me₄], 0.86 [d, J(PH) = 9.0 Hz, PMe₃], -0.23 [d, J(PH) = 5.9 Hz, CoCH₃]. — ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 95.42 [d,

J(PC) = 7.0 Hz] und 89.06 (s, CCH₃ von C₅Me₄H), 84.96 (s, CH von C₅Me₄H), 16.07 [d, J(PC) = 25.5 Hz, PCH₃], 11.19 (s) und 8.47 (s, CCH₃ von C₅Me₄H), -7.20 [d, J(PC) = 30.1 Hz, CoCH₃]. — ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ = 26.47 (s).

C₁₄H₂₈CoP (286.3) Ber. C 58.74 H 9.86 Co 20.59
Gef. C 59.72 H 10.02 Co 20.41

6. *Synthese von [(C₅Me₄H)Co(PMe₃)(OCOCF₃)₂] (6):* Eine Lösung von 287 mg (1.00 mmol) **5** in 5 ml Toluol wird bei -78°C mit 308 µl (4.0 mmol) CF₃CO₂H versetzt. Unter anfangs heftiger, später nachlassender Gasentwicklung ändert sich die Farbe der Lösung von Orangerot nach Dunkelbraun und schließlich nach Violett. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel und überschüssige CF₃CO₂H i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. Man erhält dunkelviolette, glänzende Kristalle, Ausb. 395 mg (85%), Schmp. 101°C (Zers.). — IR (KBr): ν̄ = 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 200 MHz): δ = 5.26 [d, J(PH) = 5.6 Hz, C₅H], 1.65 [d, J(PH) = 12.6 Hz, PMe₃], 1.56 [d, J(PH) = 3.4 Hz] und 1.01 (s, C₅Me₄). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 50.3 MHz): δ = 163.53 [dq, J(FC) = 35.3, J(PC) = 3.2 Hz, COCF₃], 115.81 [q, J(FC) = 293.2 Hz, CF₃], 108.54 [d, J(PC) = 6.4 Hz] und 86.00 (s, CCH₃ von C₅Me₄H), 81.27 (s, CH von C₅Me₄H), 14.79 [d, J(PC) = 28.2 Hz, PCH₃], 10.97 (s) und 10.03 (s, CCH₃ von C₅Me₄H). — ³¹P-NMR ([D₆]Aceton, -60°C, 36.2 MHz): δ = 18.10 (s).

C₁₆H₂₂CoF₆O₄P (482.25) Ber. C 39.85 H 4.60 Co 12.22
Gef. C 39.98 H 4.97 Co 12.02

7. *Synthese von [(C₅Me₄H)Co(PMe₃)₃](PF₆)₂ (7):* Eine Lösung von 97 mg (0.20 mmol) **6** und 65 mg (0.40 mmol) NH₄PF₆ in 2 ml Methanol wird mit 40 µl (0.40 mmol) PMe₃ versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, dessen Fällung durch Zugabe von 10 ml Ether vervollständigt wird. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Trocknen i. Vak. wird der Niederschlag aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle, Ausb. 113 mg (81%), Λ = 168 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 200 MHz): δ = 5.38 (m, C₅H), 1.91 [q, J(PH) = 1.0 Hz] und 1.85 (m, C₅Me₄), 1.83 (vq, N = 10.3 Hz, PMe₃). — ³¹P-NMR (CD₃NO₂, -25°C, 36.2 MHz): δ = 1.09 (s).

C₁₈H₄₀CoF₁₂P₅ (698.3) Ber. C 30.97 H 6.17 Co 8.42
Gef. C 30.95 H 5.77 Co 8.44

8. *Synthese von [(C₅Me₄H)Co(PMe₃)[P(OMe)₃]₂](PF₆)₂ (8):* Analog wie für **7** beschrieben, ausgehend von 97 mg (0.20 mmol) **6**, 65 mg (0.40 mmol) NH₄PF₆ und 53 µl (0.45 mmol) P(OMe)₃. Man erhält hellgelbe Kristalle, Ausb. 110 mg (69%), Λ = 176 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ = 5.39 (m, C₅H), 4.13 [vt, N = 11.0 Hz, P(OMe)₃], 1.88 [d, J(PH) = 2.0 Hz] und 1.84 [d, J(PH) = 1.2 Hz, C₅Me₄], 1.76 [d, J(PH) = 11.5 Hz, PMe₃]. — ³¹P-NMR (CD₃NO₂, -25°C, 36.2 MHz): δ = 133.53 [d, J(PP) = 91.0 Hz, P(OMe)₃], 18.38 [t, J(PP) = 91.0 Hz, PMe₃].

C₁₈H₄₀CoF₁₂O₆P₅ (794.3) Ber. C 27.49 H 4.85 Co 7.22
Gef. C 27.22 H 5.08 Co 7.42

9. *Synthese von [(C₅Me₄H)Co(PMe₃)(OCOCF₃)₂](μ-dppb)](PF₆)₂ (9):* Eine Lösung von 145 mg (0.30 mmol) **6** und 49 mg (0.30 mmol) NH₄PF₆ in 3 ml Methanol wird mit 67 mg (0.15 mmol) dppb versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 3 d wird die Niederschlagsbildung durch Zugabe von 15 ml Ether vervollständigt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der rotbraune Feststoff mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält rotbraune Kristalle, Ausb. 106 mg (48%), Λ = 183 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹. — IR (KBr): ν̄ = 1690 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ = 7.65 (m, C₆H₄ und C₆H₅), 5.32 (m, C₅H), 1.74 [d, J(PH) = 10.7 Hz, PMe₃], 1.73, 1.71, 1.45, 1.27 und 0.85 (jeweils

s, C_5Me_4). — ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , $-25^\circ C$, 36.2 MHz): $\delta = 73.44$ und 7.75 (jeweils m, AA'XX'-Spinsystem, aufgrund des Quadrupolmoments von ^{57}Co nicht aufgelöst).

$C_{58}H_{68}Co_2F_{18}O_4P_6$ (1474.9) Ber. C 46.80 H 5.16
Gef. C 47.23 H 4.65

10. Synthese von $\{(C_5Me_4H)Co[(Ph_2P)_2NMe]\}$ (10) und $\{(C_5Me_4H)CoH[(Ph_2P)_2NMe]\}PF_6$ (11): Eine Lösung von 210 mg (0.63 mmol) 1 in 10 ml Benzol wird mit 248 mg (0.62 mmol) $(Ph_2P)_2NMe$ versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein dunkelbraunes, luftempfindliches Öl, das spektroskopisch (s. u.) als 10 charakterisiert wird. — Zur Synthese von 11 wird das Öl in 4 ml Methanol suspendiert und mit 101 mg (0.62 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein

Tab. 1. Atomkoordinaten $[\cdot 10^4]$ und thermische Parameter $[\text{\AA}^2 \cdot 10^3]$ von 11. $U(eq) = 1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Co	2097(1)	5990(1)	5884(1)	44(1)
P(1)	3102(1)	6046(1)	6515(1)	44(1)
P(2)	1949(1)	6358(1)	7244(1)	44(1)
N(1)	2813(2)	6386(1)	7476(2)	46(1)
C(1)	3772(2)	6434(2)	5942(3)	49(1)
C(2)	4142(2)	6207(2)	5212(3)	62(2)
C(3)	4584(3)	6512(2)	4664(4)	78(2)
C(4)	4670(3)	7042(2)	4851(4)	81(2)
C(5)	4328(3)	7272(2)	5581(4)	74(2)
C(6)	3870(2)	6977(2)	6142(3)	59(2)
C(7)	3551(2)	5450(2)	6927(3)	46(1)
C(8)	3196(2)	4965(2)	6991(3)	51(2)
C(9)	3524(3)	4520(2)	7356(3)	59(2)
C(10)	4201(3)	4544(2)	7654(3)	59(2)
C(11)	4557(2)	5013(2)	7587(3)	62(2)
C(12)	4241(2)	5465(2)	7232(3)	57(2)
C(13)	1548(2)	6012(2)	8225(3)	47(1)
C(14)	1518(3)	6240(2)	9127(3)	63(2)
C(15)	1255(3)	5959(2)	9879(3)	73(2)
C(16)	999(3)	5460(2)	9761(4)	72(2)
C(17)	1017(3)	5220(2)	8879(4)	67(2)
C(18)	1293(2)	5495(2)	8117(3)	56(2)
C(19)	1600(2)	7032(2)	7325(3)	47(1)
C(20)	919(2)	7119(2)	7593(3)	59(2)
C(21)	626(3)	7625(2)	7514(4)	68(2)
C(22)	1021(3)	8037(2)	7189(4)	70(2)
C(23)	1696(3)	7961(2)	6934(4)	71(2)
C(24)	1993(2)	7455(2)	6993(3)	57(2)
C(25)	3178(2)	6513(2)	8366(3)	65(2)
C(26)	2356(3)	5905(2)	4489(3)	65(2)
C(27)	1850(3)	5529(2)	4727(3)	55(2)
C(28)	1252(2)	5815(2)	5041(3)	57(2)
C(29)	1408(3)	6371(2)	4953(3)	56(2)
C(30)	2101(3)	6428(2)	4623(3)	57(2)
C(31)	1926(3)	4936(2)	4617(4)	83(2)
C(32)	573(3)	5580(2)	5305(4)	88(2)
C(33)	904(3)	6820(2)	5095(4)	92(2)
C(34)	2463(3)	6944(2)	4380(4)	95(3)
P(3)	1250(1)	1207(1)	1781(1)	71(1)
F(31)	1993(7)	1020(6)	1427(12)	122(6)
F(32)	539(8)	1429(10)	2022(16)	133(7)
F(33)	1454(12)	1091(7)	2778(10)	167(9)
F(34)	947(10)	655(7)	1395(14)	121(6)
F(35)	1520(7)	1805(5)	1885(15)	123(7)
F(36)	1083(9)	1315(6)	686(10)	122(5)
F(37)	1942(8)	1002(9)	2122(22)	221(13)
F(38)	505(11)	1381(10)	1522(20)	174(12)
F(39)	908(11)	1027(7)	2758(11)	165(8)
F(40)	1064(12)	623(5)	1672(16)	144(8)
F(41)	1384(12)	1730(7)	2227(17)	210(11)
F(42)	1543(12)	1392(8)	896(12)	184(9)

gelber Niederschlag. Nach 10min Rühren wird die Niederschlagsbildung durch Zugabe von 20 ml Ether vervollständigt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der hellgelbe Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man hellgelbe Kristalle, Ausb. 319 mg (71%, bez. auf 1), $\Lambda = 82 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. — 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 7.70$ (m, C_6H_5), 4.97 (m, C_5H), 2.53 [t, $J(PH) = 10.0 \text{ Hz}$, NCH_3], 1.67 [t, $J(PH) = 2.0 \text{ Hz}$] und 1.57 [t, $J(PH) = 2.2 \text{ Hz}$, C_5Me_4], -11.27 [t, $J(PH) = 64.0 \text{ Hz}$, CoH]. — ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , $-25^\circ C$, 36.2 MHz): $\delta = 92.98$ (s).

$C_{34}H_{37}CoF_6NP_3$ (725.5) Ber. C 56.29 H 5.14 Co 8.12 N 1.93
Gef. C 56.06 H 5.21 Co 7.89 N 1.84

Spektroskopische Daten von 10: 1H -NMR (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 7.77$ (m, o-H von C_6H_5), 7.20 (m, p- und m-H von C_6H_5), 4.80 (m, C_5H), 2.07 [t, $J(PH) = 9.8 \text{ Hz}$, NCH_3], 1.90 (s, br) und 1.80 (s, br, C_5Me_4). — ^{31}P -NMR ($[D_8]Toluol$, $-60^\circ C$, 36.2 MHz): $\delta = 86.70$ (s).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 11: Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan, Kristallgröße $0.3 \times 0.45 \times 0.25 \text{ mm}$, Kristallfarbe orange; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 19.254(5)$, $b = 25.049(6)$, $c = 14.128(2) \text{ \AA}$, $V = 4820(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1.999 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, μ für $Mo-K_\alpha = 0.70 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Nicolet R3m/V-Diffraktometer, Meßbereich $\Theta = 1.75 - 25.0^\circ$, gemessene Reflexe 6673, unabhängige Reflexe 6075, Strukturaktoren 4230 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lösung der Struktur durch Direkte Methoden, anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Positionen der Wasserstoffatome außer CoH berechnet und isotrop verfeinert, benutztes Programm Nicolet SHELXTL PLUS, Reflex-Parameter-Verhältnis 9.82, $R = 0.059$, $R_w = 0.048$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]. Im Kristall ist das Anion PF_6^- fehlgeordnet. Die für die Strukturbestimmung angegebenen R-Werte wurden durch ein Splitmodell erreicht, in dem jede Fluorposition halb besetzt ist. — Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55739, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 137696-00-5 / 2: 137696-02-7 / 3: 137696-04-9 / 4: 137696-06-1 / 5: 137718-36-6 / 6: 137696-07-2 / 7: 137696-09-4 / 8: 137696-11-8 / 9: 137696-13-0 / 10: 137696-14-1 / 11: 137696-16-3 / $CoCl(PMe_3)_3$: 55516-89-7 / LiC_5Me_4H : 82061-21-0 / $(Ph_2P)_2NMe$: 2960-43-2

[1] [1a] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1988. — [1b] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1986.

[2] [2a] Über die Korrektur einiger Ergebnisse zur Synthese von Rhodiumkomplexen mit $[CH_2(C_5Me_4)_2]^{2-}$ als Liganden [2b] werden wir demnächst ausführlich berichten; siehe dazu: F. Lippert, Dissertation, Universität Würzburg, 1989. — [2b] H. J. Scholz, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 1986, 303, C8—C12.

[3] [3a] H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* 1985, 118, 4531—4542. — [3b] Th. Bohley, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1989.

[4] Über Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von $(C_5Me_4H)Co(CO)_2$: F. Lippert, H. Werner, Publikation in Vorbereitung.

[5] [5a] H. Fuchs, Dissertation, Universität Würzburg, 1988. — [5b] M. Treiber, Dissertation, Universität Würzburg, 1989.

[6] A. Nessel, Dissertation, Universität Würzburg, 1991.

[7] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* 1977, 110, 3481—3493.

[8] H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Döfler, *J. Organomet. Chem.* 1982, 240, 179—190.

- [9] H. Werner, J. Mahr, G. Hörlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 283–292.
- [10] [10a] R. Feser, Dissertation, Universität Würzburg, **1981**. – [10b] H. Werner, R. Feser, J. Wolf, Publikation in Vorbereitung.
- [11] [11a] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 82–87. – [11b] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 431–443.
- [12] W. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 119–138.
- [13] H. Werner, F. Lippert, Th. Bohley, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C27–C32.
- [14] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, C39–C42.
- [15] D. Schmitz, J. Fleischhauer, U. Meier, W. Schleker, G. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 381–394.
- [16] R. Keat, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2192–2198.
- [17] J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 45–66.
- [18] P. Steil, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 313–331.
- [19] Q.-B. Bao, S. J. Landon, A. L. Rheingold, T. M. Haller, T. B. Brill, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 900–908.
- [20] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 3103–3117.
- [21] H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 944–955.
- [22] G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1543–1547.

[354/91]