

BASISCHE METALLE

LII *. SYNTHESE VON CARBENOID- UND YLIDCOBALT(III)-KOMPLEXEN AUS SUBSTITUTIONSLABILEN COBALT(I)-VORSTUFEN

L. HOFMANN und H. WERNER *

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

(Eingegangen den 12. Dezember 1984)

Summary

The cyclopentadienylcobalt(I) compounds $C_5H_5Co(PMe_3)P(OR)_3$ ($R = Me, Et, Pr^i$) and $C_5H_5Co(C_2H_4)L$ ($L = PMe_3, P(OMe)_3, CO$) are prepared by ligand substitution starting from $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ and $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$. Whereas the reaction of $C_5H_5Co(PMe_3)P(OMe)_3$ with CH_2Br_2 mainly gives $[C_5H_5CoBr(PMe_3)P(OMe)_3]Br$, the dihalogenocobalt(III) complexes $C_5H_5CoX_2(PMe_3)$ ($X = Br, I$) are obtained from $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ and CH_2X_2 . Treatment of $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ or $C_5H_5Co(C_2H_4)PMe_3$ with CH_2ClI at low temperatures produces a mixture of $C_5H_5CoCH_2Cl(PMe_3)I$ and $C_5H_5CoCl(PMe_3)I$, which can be separated due to their different solubilities. The same reaction in the presence of ligand L gives the carbenoidcobalt(III) compounds $[C_5H_5CoCH_2Cl(PMe_3)L]PF_6$ in nearly quantitative yields. If NEt_3 is used as the Lewis base, the ylide complexes $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)X]PF_6$ ($X = Br, I$) are obtained. The PF_6 salts of the dications $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)L]^{2+}$ ($L = PMe_3, P(OMe)_3, CNMe$) and $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(P(OMe)_3)_2]^{2+}$ are prepared either from $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)X]^+$ and L , or more directly from $C_5H_5Co(CO)PMe_3$, CH_2X_2 and PMe_3 or $P(OMe)_3$, respectively. The synthesis of $C_5H_5CoCH_2OMe(PMe_3)I$ is also described.

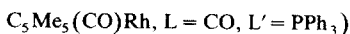
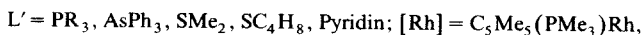
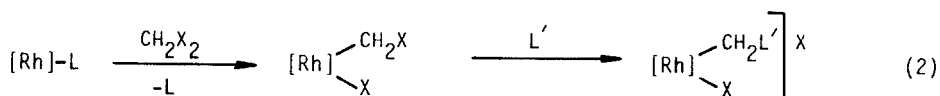
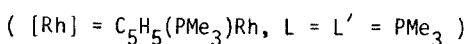
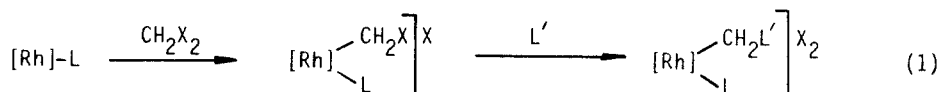
Zusammenfassung

Die Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindungen $C_5H_5Co(PMe_3)P(OR)_3$ ($R = Me, Et, Pr^i$) und $C_5H_5Co(C_2H_4)L$ ($L = PMe_3, P(OMe)_3, CO$) werden durch Ligandenverdrängung ausgehend von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ hergestellt. Während die Umsetzung von $C_5H_5Co(PMe_3)P(OMe)_3$ mit CH_2Br_2 hauptsächlich

* Für LI. Mitteilung siehe Ref. 1.

zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoBr}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Br}$ führt, entstehen aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ und CH_2X_2 die Dihalogenocobalt(III)-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoX}_2(\text{PMe}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Die Einwirkung von CH_2ClI auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$ bei tiefer Temperatur ergibt ein Produktgemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{I}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCl}(\text{PMe}_3)\text{I}$, das aufgrund unterschiedlicher Löslichkeitseigenschaften getrennt werden kann. In Gegenwart eines Liganden L liefert die gleiche Reaktion praktisch quantitativ die Carbenoidcobalt(III)-Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$. Bei Verwendung von NEt_3 als Lewis-Base bilden sich aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ und CH_2X_2 die Ylid-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{X}]\text{PF}_6$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Durch Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{PF}_6$ und L oder direkt durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$, CH_2X_2 und PMe_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ in Gegenwart von NH_4PF_6 werden die PF_6 -Salze der Dikationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{L}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{CNMe}$) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^{2+}$ erhalten. Die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{OMe}(\text{PMe}_3)\text{I}$ wird ebenfalls beschrieben.

Die vorliegende Arbeit schliesst an ausführliche Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis an, die sich mit oxidativen Additions- und oxidativen Substitutionsreaktionen von Dihalogenmethanen mit Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylrhodium(I)-Verbindungen beschäftigten [2–7]. Dabei wurden zunächst nach Gl. 1 und 2 Carbenoid-Komplexe synthetisiert, die mit verschiedenartigen Nucleophilen unter Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Halogenids reagieren. Auf diese Weise können in zwei Schritten, die experimentell leicht vollziehbar sind, Ylidrhodium(III)-Verbindungen dargestellt werden, und zwar auch mit in freier Form unbekannten Yliden wie z.B. $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ und $\text{CH}_2\text{SC}_4\text{H}_8$.



Über Carbenoid- und Ylid-Cobaltkomplexe war zu Beginn unserer Arbeiten nur sehr wenig bekannt. Klein und Hammer [8] hatten $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$ mit Dihalogenalkanen CR_2Cl_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{D}, \text{Me}$) umgesetzt und dabei überraschenderweise die Ylidcobalt(II)-Verbindungen $\text{CoCl}_2(\text{CR}_2\text{PMe}_3)_2$ erhalten. Hinweise auf die Bildung von Zwischenstufen mit einer $\text{Co}-\text{CR}_2\text{Cl}$ -Bindung liessen sich dabei nicht

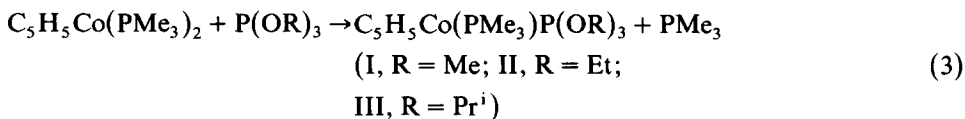
finden. Stabile Halogenmethylcobalt(III)-Komplexe des Typs $(\text{TPP})\text{CoCH}_2\text{X}$ (TPP = Tetraphenylporphyrin) wurden bei der Einwirkung von Diazomethan auf $(\text{TPP})\text{CoX}$ isoliert, wobei im Primärschritt der Reaktion die CH_2 -Einheit in eine Co–N-Bindung insertiert und erst durch nachfolgenden nucleophilen Angriff des Halogenids die CH_2X -Gruppierung entsteht [9].

Uns interessierte die Frage, welche Parallelen (und welche Unterschiede) es im Verhalten von Cyclopentadienylcobalt(I)- und Cyclopentadienylrhodium(I)-Verbindungen gegenüber Dihalogenmethanen gibt und ob die in Gl. 1 und 2 gezeigten Synthesewege für Carbenoid- und Ylidorhodium(III)-Komplexe auf Cobalt übertragbar sind. Eine möglichst breite Variation der Liganden L und L' war dabei das Ziel.

Wahl und Darstellung von Ausgangsverbindungen

Die Synthese der Carbenoid- und Ylidorhodium(III)-Komplexe war ausgehend von Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhL}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OEt})_3, \text{CNR}$) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhLL}'$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$; $\text{L}' = \text{PR}'_3, \text{P}(\text{OR}')_3, \text{CNR}, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) erfolgt [2–6]. Entsprechende Cobaltkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoLL}'$ hatten wir bereits zum Teil ebenfalls dargestellt [10,11], ihre Reaktivität gegenüber Dihalogenmethanen aber noch nicht untersucht. Ein günstiger Weg zu den (mit Ausnahme von $\text{R} = \text{Ph}$ [12]) noch unbekannten Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ etc.) schien uns die Umsetzung des Heterometall-Zweikernkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ zu sein, der mit zahlreichen Donorliganden L unter Spaltung der CO-Brücken zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{L}$ und $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ reagiert [10–13]. Bei Einwirkung von $\text{P}(\text{OMe})_3$ entsteht jedoch ein Gemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, das sich weder durch Kristallisation noch mit Hilfe chromatographischer Methoden trennen lässt.

Erfolg brachte dagegen ein Ligandenaustausch bei Wahl von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ [14] als Ausgangsverbindung. Die gewünschten Phosphan(phosphit)-Komplexe I–III können gemäss Gl. 3 praktisch quantitativ erhalten werden. Es sind rotbraune, luftempfindliche Feststoffe, die in Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich sind. Ihre ^1H -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben. Bezüglich des Bildungsmechanismus der Komplexe I–III nehmen wir an, dass im Primärschritt die Dissoziation einer Co– PMe_3 -Bindung erfolgt und das entstehende 16-Elektronen-Fragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)]$ sehr rasch mit dem Phosphit reagiert. Einen entsprechenden Reaktionsverlauf haben Bergman et al. [15] für den Phosphanaustausch an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$ bewiesen.



Die zu den Rhodium-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ homologen Cobaltverbindungen IV–VI sind durch Verdrängung eines Ethylenliganden aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [16,17] zugänglich. Für $\text{L} = \text{PMe}_3$ und $\text{P}(\text{OMe})_3$ ist es wichtig, äquimolare Mengen der Reaktanden einzusetzen, da bei Verwendung eines Phosphan- oder Phosphitüberschusses durch nochmaligen Ligandenaustausch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ [18] entsteht. Die Komplexe IV–VI bilden rote, luftempfind-

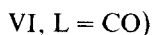
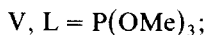
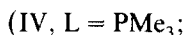
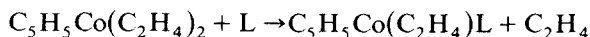
TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–VI UND XIII, IN C₆D₆ (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(P'H)	δ(PR ₃)	J(PH)	δ(P(OR) ₃)	J(P'H)	δ(C ₂ H ₄)
I	4.82(dd)	1.3	1.3	1.22(d)	8.5	3.53(d)	12.0	
II	4.78(dd)	1.2	1.2	1.38(d)	9.0	1.17(t) ^a		
						4.08(dq) ^a	7.0	
III	4.87(dd)	1.1	1.1	1.36(d)	8.4	1.35(d) ^d		
						4.95(m)		
IV	4.62(d)	0.8		0.70(d)	8.6			1.20 ^b
								2.40 ^b
V	4.72(br)					3.42(d)	11.0	1.70 ^b
								2.50 ^b
VI	4.48(s)							2.05 ^b
								2.45 ^b
XIII	4.82(d)	1.5		1.12(dd) ^c	12.6			
				1.84(m)				

^a J(HH) 7.0 Hz. ^b AA'BB'-Aufspaltungsmuster; eine genaue Ermittlung der Kopplungskonstanten ist nicht möglich. ^c J(HH) 7.4 Hz. ^d J(HH) 6.2 Hz.

liche Kristalle, deren Zusammensetzung durch die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1) gesichert ist. Bergman und Mitarbeiter hatten VI bereits früher durch Umsetzung von [C₅H₅Co(CO)]₂(μ-CH₂) mit Ethylen erhalten, allerdings nur NMR-spektroskopisch charakterisiert [19].



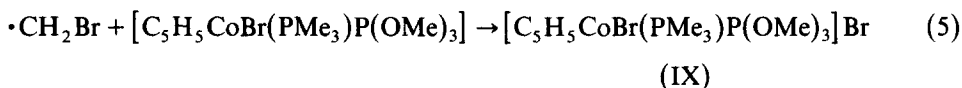
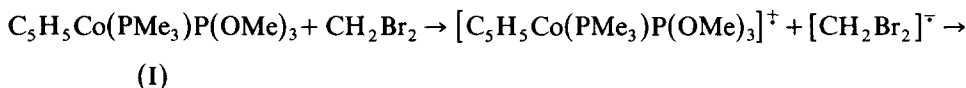
(4)

Für die Reaktionen mit Dihalogenmethanen, bei denen analog zu den in Gl. 1 und 2 angeführten Umsetzungen Carbenoidcobalt-Komplexe entstehen sollten, wurden ausser den erstmals hergestellten Verbindungen I–VI auch die bereits bekannten Metall-Basen C₅H₅Co(PMe₃)₂ [14], C₅H₅Co[P(OMe)₃]₂ [18] und C₅H₅Co(CO)PMe₃ [20] eingesetzt. Die Verwendung von PMe₃ und P(OMe)₃ als Liganden sollte der rascheren spektroskopischen Identifizierung der Reaktionsprodukte dienen.

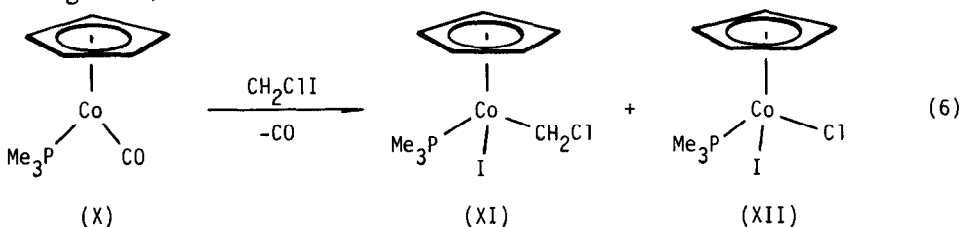
Reaktionen der Cobaltkomplexe C₅H₅CoL₂ und C₅H₅CoLL' mit Dihalogenmethanen

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von C₅H₅Co(PMe₃)₂ (VII) und C₅H₅Co[P(OMe)₃]₂ (VIII) mit Methyljodid, die erwartungsgemäss entsprechend einer oxidativen Addition zu Salzen der Kationen [C₅H₅CoCH₃(L)₂]⁺ führen [14,21], bilden sich bei Einwirkung von CH₂I₂ auf VII bzw. VIII selbst bei –78°C in Pentan, Toluol oder Aceton sehr rasch dunkelbraune bis schwarze Niederschläge, die laut NMR-Spektren vorwiegend paramagnetische Anteile enthalten. Der Nachweis der Verbindung [C₅H₅CoI(PMe₃)₂]⁺ [22] im Produkt der Reaktion von VII mit CH₂I₂ deutet darauf hin, dass intermediär Radikale auftreten, wie es z.B. auch bei Umsetzungen von C₅H₅Rh(PMe₃)₂ mit sekundären und tertiären Alkylhalogeniden nachgewiesen worden ist [23].

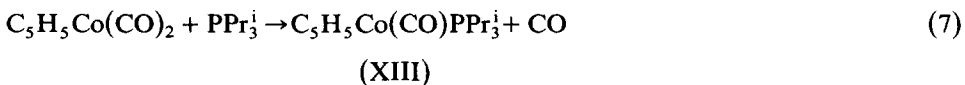
Mit dieser Aussage stimmt überein, dass bei der Reaktion der Phosphan(phosphit)Verbindung I mit CH_2Br_2 als Hauptprodukt der Komplex IX entsteht. Er wurde elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Seine Bildung könnte über einen Radikalpaar-Mechanismus [24] erfolgen, wobei als einleitender Schritt ein Einelektronen-Transfer von der elektronenreichen Metall-Base auf das Elektrophil anzunehmen ist. Beweise für die Existenz paramagnetischer Cobalt(II)-Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)_2]\text{X}$ haben kürzlich publizierte Arbeiten von McKinney et al. geliefert [25,26].



Als besser geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese von Carbenoidcobalt(III)-Verbindungen erwiesen sich die Komplexe IV und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ (X). Sie reagieren bei tiefen Temperaturen ebenfalls sehr rasch mit Dihalogomethanen, wobei bei Verwendung von CH_2I_2 und CH_2Br_2 hauptsächlich die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}_2(\text{PMe}_3)$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoBr}_2(\text{PMe}_3)$ [28] entstehen. Bei der Reaktion von X mit CH_2ClI bildet sich ein Zweikomponentengemisch, aus dem nach Extraktion mit Pentan/Ether der stabile Chloromethylcobalt-Komplex XI isoliert wird. Seine Eigenschaften und ^1H -NMR-Daten sind denen der homologen Rhodiumverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{I}$ sehr ähnlich [5]. Die Bildung von XI ist im Sinne einer oxidativen Substitutionsreaktion zu verstehen [3,5]. Der Extraktionsrückstand enthält den mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoX}_2(\text{PMe}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) vergleichbaren Komplex XII, dessen Zusammensetzung (ebenso wie die von XI) durch Elementaranalyse gesichert ist. Das mengenmässige Verhältnis von XI und XII beträgt ca. 1/2.

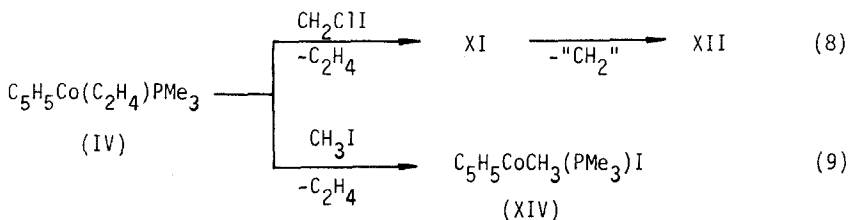


Eine analoge Reaktion der nach Gl. 7 dargestellten Triisopropylphosphancobalt-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PPr}_3^i$ (XIII) mit CH_2ClI liess sich nicht nachweisen.



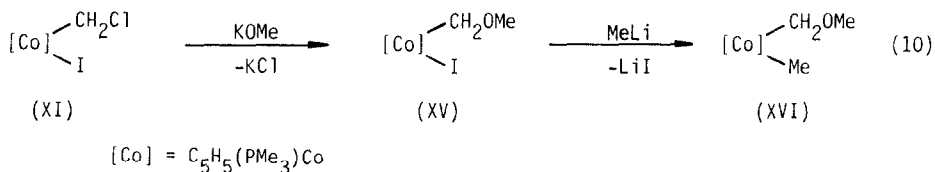
Bei der Umsetzung des Ethylen-Komplexes IV mit CH_2ClI bei -65°C entsteht als Hauptprodukt die Verbindung XI, die sich in Lösung ab -30°C unter CH_2 -Abspaltung in XII umwandelt. Die Ligandenverdrängung aus X und IV bei Einwirkung von CH_2ClI erfolgt etwa gleich schnell, was in Anbetracht früherer Erfahrungen bezüglich der Reaktivität von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$ [3,27] nicht überraschend ist. Mit Methylidiod reagiert IV – wiederum unter oxidativer

Substitution – zu dem Methylcobalt(III)-Komplex XIV, der ursprünglich aus $C_5H_5(PMe_3)Co(\mu-CO)_2Mn(CO)C_5H_4Me$ und MeI dargestellt wurde [28].



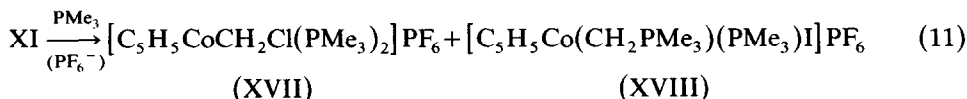
Reaktionen der Carbenoid-Komplexe mit Nucleophilen und Darstellung kationischer Ylidcobalt(III)-Verbindungen

Die aufgrund des Vergleiches mit der Rhodiumverbindung $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ [3,5] zu erwartende Reaktivität des Komplexes XI gegenüber Nucleophilen findet sich vollauf bestätigt. Mit KOMe erhält man die Methoxymethylcobalt(III)-Verbindung XV, die auch ausgehend von $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ (X), CH_2ClI und Methanolat in einem Schritt erhältlich ist. Dabei hat sich ein Lösungsmittelgemisch aus THF, Ether und einer geringen Menge Methanol bewährt. Mit Methyllithium reagiert XV unter Substitution des metall-gebundenen Iodids zu der Verbindung XVI, die selbst in gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet löslich ist und vor allem wegen ihrer extremen Luftempfindlichkeit nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (Tab. 2).

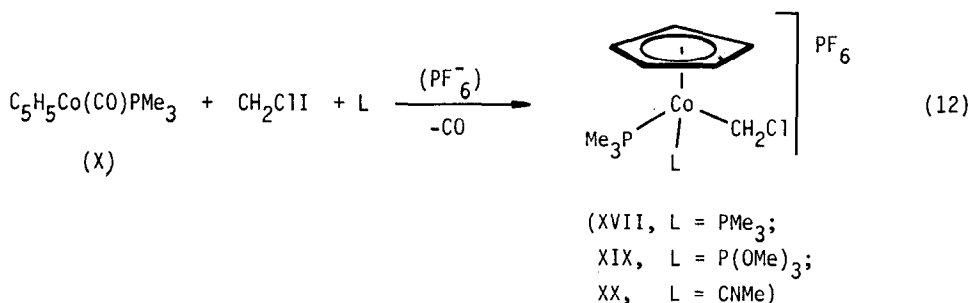


Die Säurespaltung der C–OMe-Bindung in XVI mit HBF_4 führt entgegen der Erwartung nicht zu dem Ethylen(hydrido)-Komplex $[C_5H_5CoH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$. Stattdessen bildet sich die Verbindung $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]BF_4$ [14]. Möglicherweise entsteht dabei intermediär das Kation $[C_5H_5CoH(C_2H_4)PMe_3]^+$, das dann mit PMe_3 (hervorgegangen durch Zersetzung von XVI) unter Ligandenaustausch reagiert. Im Gegensatz dazu erhält man bei Einwirkung von HBF_4 /Ether auf die Rhodiumverbindung $C_5H_5RhCH_2OMe(PMe_3)Me$ den Komplex $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$, der vermutlich über die Zwischenstufe $[C_5H_5Rh(=CH_2)(PMe_3)Me]^+$, nachfolgende CH_2 -Insertion in die Rh– CH_3 -Bindung und β -H-Eliminierung entsteht [29].

Mit Trimethylphosphan reagiert die Verbindung XI (nach Zugabe von NH_4PF_6) zu einem Gemisch der Komplexsalze XVII und XVIII. Das 1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Produktverhältnis (in CD_3NO_2 als Lösungsmittel) beträgt ca. 9/1. Die Verdrängung des am Metall gebundenen Iodids ist gegenüber dem Angriff des Phosphans am Kohlenstoffatom der CH_2Cl -Gruppe energetisch offensichtlich sehr begünstigt.

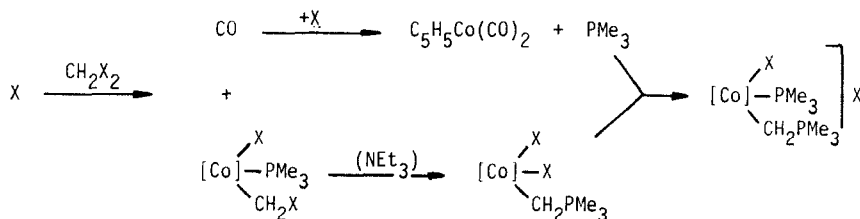
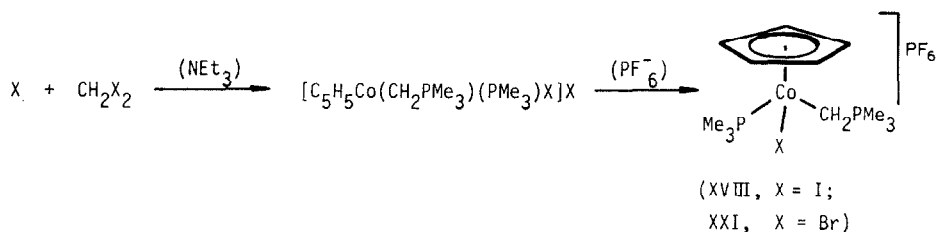


Auf Versuche zur Trennung des nach Gl. 11 erhaltenen Produktgemisches wurde verzichtet, da beide Verbindungen auf unabhängigem Wege in reiner Form darstellbar sind. XVII entsteht ebenso wie die analogen Komplexe XIX und XX durch direkte Umsetzung von X mit Chloriodmethan bei Anwesenheit einer äquimolaren Menge des einzubauenden Liganden (siehe Gl. 12). Auf ähnliche Weise hatten Royo und Sancho [30] ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)PPh}_3$ und CH_2ClCN die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{CN(PPh}_3)(\text{NCCH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ synthetisiert, wobei in diesem Fall das Halogenmethan-Derivat sowohl als Reagenz für die oxidative Substitution als auch als Ligand fungiert.



Der Verlauf der Reaktion von X mit CH_2ClI und L lässt sich an Hand der Farbaufhellung der Lösung sehr gut verfolgen. Bei Verwendung von Aceton als Solvens und eines PMe_3 -Überschusses bildet sich bei längerer Reaktionszeit auch das Dikation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)_2]^{2+}$, dessen PF_6 -Salz durch Umsetzung von XVIII mit PMe_3 (siehe Gl. 14) erhältlich ist.

Die Synthese des Komplexes XVIII (siehe Gl. 11) und der entsprechenden Bromoverbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{Br}]\text{PF}_6$ (XXI) lässt sich auf etwas überraschende Weise realisieren. Setzt man dem Reaktionsgemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)PMe}_3$ (X) und CH_2I_2 bzw. CH_2Br_2 Triethylamin zu, so beobachtet man nicht – wie aufgrund der Erfahrungen am Rhodium zu erwarten [5] – die Bildung einer Verbindung des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{PMe}_3)\text{X}_2]$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{-NEt}_3)(\text{PMe}_3)\text{X}]\text{X}$, sondern es entsteht ein Gemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ (Nachweis durch IR und $^1\text{H-NMR}$) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{X}]\text{X}$. Ein Vorschlag zur Erklärung dieses Befundes ist in Schema 1 angegeben. Dabei ist impliziert, dass (1) der Primärschritt analog der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh(CO)PMe}_3$ mit CH_2X_2 [3] verläuft, (2) die postulierte Zwischenstufe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{X(PMe}_3)\text{X}]$ ähnlich wie vergleichbare Halogenmethylrhodium-Komplexe [2–6] mit dem Amin unter Isomerisierung reagiert, und (3) das bei der nucleophilen Substitution frei werdende CO sich mit X relativ rasch zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CO)}_2$ und PMe_3 umsetzt. Da nach diesem Vorschlag nur die Hälfte der eingesetzten Ausgangsverbindung X in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co(CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{X}]\text{X}$ übergeht, ist eine maximale Ausbeute an Ylid-Komplex von 50% (bezogen auf X) zu erwarten. Nach Umfällen mit NH_4PF_6 beträgt die reale Ausbeute an XVIII bzw. XXI 42 bzw. 38%.

SCHEMA 1. [Co] = C₅H₅Co.

Während die Carbenoid-Verbindungen XVII, XIX und XX leuchtend gelbe Kristalle bilden, sind die Ylid-Komplexe XVIII und XXI schwarze, luftstabile Feststoffe. Ihre ¹H-NMR-Daten sind in Tab. 2 aufgeführt. Man findet für die CH₂X-Protonen von XVII ein Triplett, für diejenigen von XIX und XX aufgrund der Chiralität der Kationen jedoch zwei Signale (entsprechend einem AX-Spektrum), die gut getrennt sind. Im Fall von XVIII und XXI werden für die Methylenprotonen der CH₂PMe₃-Liganden, bedingt durch zahlreiche Kopplungen, jeweils 2 Multipletts beobachtet.

Wie die bereits bei Raumtemperatur rasch verlaufenden Umsetzungen von XVIII mit PMe₃ und P(OMe)₃ zeigen, ist eine Verdrängung des am Metall gebundenen Iodids sehr leicht möglich. Im Fall von P(OMe)₃ als substituierendem Liganden bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Dikations [C₅H₅Co(CH₂PMe₃)(PMe₃)P(OMe)₃]²⁺ stehen (Gl. 13), sondern es spaltet sich unter der Einwirkung von Iodid MeI ab und man erhält den Dimethylphosphonat-Komplex XXII. Bei Durchführung der gleichen Umsetzung in Gegenwart von AgPF₆ wird das im Primärschritt freigesetzte Iodid als AgI entfernt und demzufolge die zu XXIII analoge Verbindung XXIV isoliert.

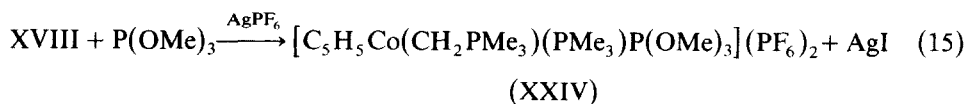
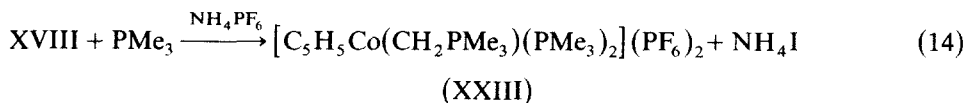
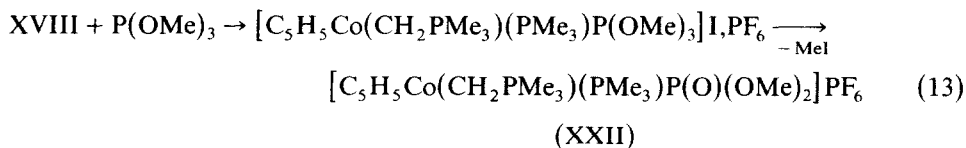


TABELLE 2

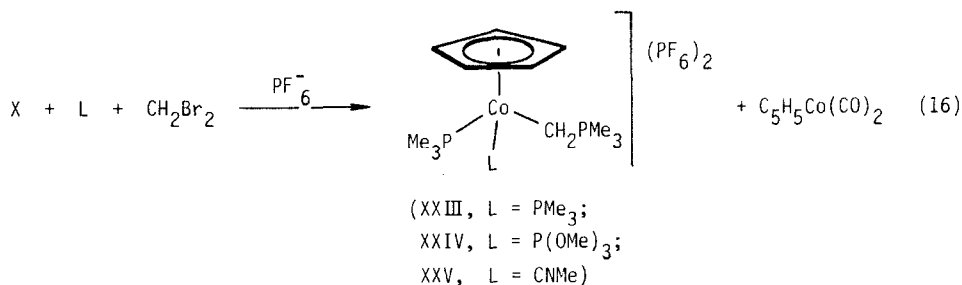
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IX, XI, XII, XV–XXVI (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Kom- plex	Sol- vens ^a	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{POMe})$	$J(\text{P'H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	$\delta(\text{CPMe}_3)$	$J(\text{PH})$
IX	N	5.60(br)		1.78(d)	12.2	4.05(d)	11.6					
XI	A	5.09(br)		1.79(d)	9.3			3.70(dd)	10.0	5.5		
								4.80(dd)	2.1	5.5		
XII	A	5.43(d)	0.4	1.82(d)	12.0			4.41(dd)	11.0	2.6		
XV ^b	B	4.89(br)		1.63(d)	10.7			6.30(dd)	1.7	2.6		
								4.32(dd)	7.0	3.4		
XVI ^c	B	4.83(br)		1.02(d)	10.2			5.60(dd)	1.3	3.4		
								3.91(t)	5.9			
XVII	A	5.11(t)	0.6	1.89(vt) ^d				1.20(m)			2.01(d)	14.0
XVIII	D	5.24(d)	0.5	1.82(d)	10.6			2.25(m) ^e				
								3.62(ddd) ^g	7.8	5.8		
XIX	N	5.08(dd) ^f	0.5	1.41(d)	11.2	3.66(d)	11.0	4.47(ddd) ^h	5.6	5.8		
								3.82(dd)	6.6	5.8		
XX ⁱ	N	5.26(d)	1.0	1.52(d)	11.6			4.52(dd)	3.4	5.8		
								1.41(m)			1.99(d)	13.6
XXI	N	5.19(d)	0.5	1.78(d)	11.4			2.43(m)				
								1.20(m)			2.02(d)	13.6
XXII	A	5.32(dd) ^j	0.8	1.63(d)	11.0	3.46(d) ^k	10.3	1.84(m)				
						3.48(d) ^k	10.2	0.55(dt) ^m	16.0		1.97(d)	13.6
XXIII	D	5.57(t)	1.2	1.70(vt) ^l				1.17(m)			1.89(d)	13.8
XXIV	N	5.57(br)		1.63(d)	11.1	4.02(d)	11.0	1.90(m)				
								1.10(m)			1.82(d)	13.0
XXV ⁿ	N	5.49(d)	1.0	1.66(d)	11.8			1.85(m)				
								1.15(dt) ^p	14.0		1.87(d)	14.0
XXVI	D	5.70(t)	0.8			3.85(vt) ^o						

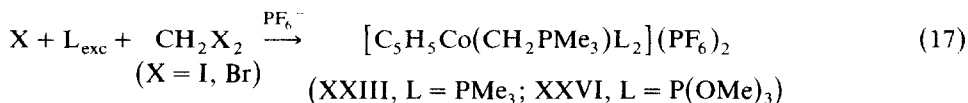
^a A = Aceton- d_6 , B = Benzol- d_6 , D = Dimethylsulfoxid- d_6 , N = Nitromethan- d_3 , ^b $\delta(\text{OMe})$ 3.31(s), ^c $\delta(\text{OMe})$ 3.36(s); $\delta(\text{CoMe})$ 0.19(d), $J(\text{PH})$ 6.0 Hz. ^d N 10.8 Hz. ^e Signal ist teilweise vom Signal der CPMe_3 -Protonen überlagert. ^f $J(\text{P'H})$ 0.5 Hz. ^g $J(\text{P'H})$ 6.3 Hz. ^h $J(\text{P'H})$ 5.6 Hz. ⁱ $J(\text{P'H})$ 0.8 Hz. ^k Diastereotope OMe-Gruppen. ^l N 11.2 Hz. ^m $J(\text{P'H})$ 6.8 Hz. ⁿ $\delta(\text{CNMe})$ 3.57(s). ^o N 11.0 Hz. ^p $J(\text{P'H})$ 6.0 Hz.

Die Ylid-Komplexe XXII–XXIV sind gelbe, luftstabile Feststoffe, die in polaren organischen Solvenzien wie DMSO und CH_3NO_2 gut löslich sind und die für 1 : 1- bzw. 1 : 2-Elektrolyte zu erwartende Leitfähigkeit zeigen. Ihre ^1H -NMR-Daten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Aufgrund der bei der Darstellung von XVIII und XXI (siehe Schema 1) gemachten Erfahrungen überrascht es nicht, dass die Verbindungen XXIII und XXIV sowie der damit vergleichbare Isonitril-Komplex XXV auch ausgehend von X, CH_2Br_2 und dem Liganden L darstellbar sind. Daneben wird ebenfalls $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ gebildet. Wir nehmen an, dass als Zwischenstufen bei dieser Eintopfsynthese, wie in Schema 1 gezeigt, die Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{Br}(\text{PMe}_3)\text{Br}]$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{Br}_2]$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{Br}]^+$ entstehen und die letztere dann mit L unter Substitution des Halogenids reagiert. Für $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ findet man, vor allem in polaren Lösungsmitteln, neben XXIV geringe Mengen des Dimethylphosphonat-Komplexes XXII, der jedoch problemlos von XXIV abgetrennt werden kann. Entsprechende Reaktionen metallorganischer Verbindungen vom Michaelis-Arbuzov-Typ sind schon mehrfach beobachtet und auch mechanistisch eingehend untersucht worden [21,31–33].



Ein nahezu quantitativer Umsatz von X zu XXIII bzw. dem Bis(phosphit)ylid-Komplex XXVI lässt sich erreichen, wenn die Umsetzung von X mit CH_2I_2 (oder CH_2Br_2) in Gegenwart eines Überschusses an PMe_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ durchgeführt wird. Hierbei unterbleibt die Sekundärreaktion zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$. Die Verbindungen XXV und XXVI sind ebenso wie ihre Analoga XXII–XXIV äusserst stabil und können problemlos an Luft gehandhabt werden.



Als Fazit dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass durch Umsetzungen nucleophiler Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindungen mit Dihalogensmethanen Carbenoid-Komplexe mit der Gruppierung $\text{Co}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{PMe}_3$ fassbar sind. Im Gegensatz zu der Situation beim Rhodium lagern sich Zwischenstufen mit der Ligandenkombination $\text{Co}(\text{CH}_2\text{Br})\text{PMe}_3$ und $\text{Co}(\text{CH}_2\text{I})\text{PMe}_3$ spontan zu entsprechenden Ylidcobalt(III)-Verbindungen $\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{X}$ um. Die Zugabe einer Base ist dabei im allgemeinen nicht erforderlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der

Ausgangsverbindungen $C_5H_5Co(CO)_2$ [34], $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ [16,17], $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (VII) [14], $C_5H_5Co[P(OMe)_3]_2$ (VIII) [18] und $C_5H_5Co(CO)PMe_3$ (X) [20] erfolgte nach Literaturangaben. 1H -NMR: Varian EM 360. IR: Perkin-Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Co(PMe_3)P(OR)_3$ (I–III)

Eine Lösung von 276 mg (1.0 mMol) VII in 10 ml Benzol wird mit 1.10 mMol des entsprechenden Phosphits $P(OR)_3$ ($R = Me, Et, Pr^i$) versetzt und 2 h bei 40°C unter reduziertem Druck (ca. 50 Torr) gerührt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der verbleibende Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Aus der filtrierten und eingedampften Lösung kristallisieren bei –78°C rotbraune, luftempfindliche Kristalle.

I: Ausbeute 95%. Smp. 64°C. (Gef.: C, 40.49; H, 6.92; Co, 18.33. $C_{11}H_{23}CoO_3P_2$ ber.: C, 40.76; H, 7.15; Co, 18.18%). MS: m/e (I_r) 324 (5; M^+), 200 (17; $M^+ - P(OMe)_3$), 124 (100; $C_5H_5Co^+$).

II: Ausbeute 89%. Smp. 62°C (Zers.). (Gef.: C, 46.02; H, 8.25; Co, 16.20. $C_{14}H_{29}CoO_3P_2$ ber.: C, 45.91; H, 7.98; Co, 16.09%).

III: Ausbeute 82%. Smp. 65°C (Zers.). (Gef.: C, 49.32; H, 7.88; Co, 14.00. $C_{17}H_{35}CoO_3P_2$ ber.: C, 50.05; H, 8.64; Co, 14.43%).

Darstellung von $C_5H_5Co(C_2H_4)PMe_3$ (IV)

Eine Lösung von 108 mg (0.60 mMol) $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ in 10 ml Pentan wird mit 61 μ l (46 mg, 0.60 mMol) PMe_3 versetzt und 30 Min bei 0°C gerührt. Nach Filtrieren der Lösung, Einengen und Abkühlen auf –78°C erhält man orangerote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 130 mg (95%). Smp. 26°C. (Gef.: C, 52.44; H, 7.73; Co, 25.56. $C_{10}H_{18}CoP$ ber.: C, 52.64; H, 7.95; Co, 25.83%). MS: m/e (I_r) 228 (1; M^+), 200 (58; $M^+ - C_2H_4$), 124 (100; $C_5H_5Co^+$).

Darstellung von $C_5H_5Co(C_2H_4)P(OMe)_3$ (V)

Eine Lösung von 180 mg (1.0 mMol) $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ in 10 ml Pentan wird mit 118 μ l (124 mg, 1.0 mMol) $P(OMe)_3$ versetzt und 1 h bei 25°C gerührt. Aus der filtrierten und eingedampften Lösung erhält man nach Abkühlen auf –78°C rote Kristalle, die beim Auftauen schmelzen. Ausbeute: 235 mg (85%). Smp. ~5°C. (Gef.: C, 43.16; H, 6.40; Co, 21.11. $C_{10}H_{18}CoO_3P$ ber.: C, 43.49; H, 6.57; Co, 21.34%).

Darstellung von $C_5H_5Co(C_2H_4)CO$ (VI)

In eine Lösung von 90 mg (0.50 mMol) $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ in 1 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Kapillare 1 h CO eingeleitet. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Nach dem Filtrieren der Lösung scheidet sich beim Abkühlen auf –78°C ein dunkelrotes Öl ab, das durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 59 mg (65%). (Gef.: C, 52.60; H, 5.14; Co, 32.52. C_8H_9CoO ber.: C, 53.35; H, 5.01; Co, 32.72%). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 1978 cm^{-1} .

Darstellung von $[C_5H_5CoBr(PMe_3)P(OMe)_3]Br$ (IX)

Eine Lösung von 162 mg (0.50 mMol) I in 10 ml Ether wird auf –30°C gekühlt und tropfenweise mit 49 μ l (122 mg, 0.70 mMol) CH_2Br_2 versetzt. Es bildet sich sehr

rasch ein dunkelbrauner Niederschlag, der durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit, mit 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_3NO_2 /Ether erhält man schwarze, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 152 mg (63%). Smp. 84°C (Zers.). (Gef.: C, 27.47; H, 4.84; Co, 11.92. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{CoO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 27.30; H, 4.79; Co, 12.18%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (XI) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCl}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (XII)

Eine Lösung von 228 mg (1.0 mMol) X in 10 ml Ether wird bei -50°C unter Rühren tropfenweise mit 109 μl (265 mg, 1.50 mMol) CH_2ClI versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird noch 20 Min gerührt, die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird mit 50 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Bei Abkühlen auf -78°C kristallisieren feine schwarze Nadeln von XI. Der in Pentan unlösliche Anteil wird mit 50 ml Benzol extrahiert, die Benzollösung filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält XII als dunkles, mikrokristallines Pulver.

XI: Ausbeute 105 mg (28%). Smp. 53°C (Zers.). (Gef.: C, 28.77; H, 4.42; Co, 15.39. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClCoIP}$ ber.: C, 28.71; H, 4.28; Co, 15.65%). MS: m/e (I_r) 376 (6; M^+), 327 (56; $M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 251 (49; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 124 (81; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

XII: Ausbeute 192 mg (53%). Smp. 87°C (Zers.). (Gef.: C, 26.27; H, 4.58; Co, 16.41. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClCoIP}$ ber.: C, 26.51; H, 3.89; Co, 16.28%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PPr}_3^i$ (XIII)

Eine Lösung von 360 mg (2.0 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ in 20 ml Hexan wird mit 566 μl (481 mg, 3.0 mMol) PPr_3^i versetzt und 2 h auf 40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Man erhält leuchtendrote, luftempfindliche Nadeln. Ausbeute: 537 mg (86%). Smp. 59°C . (Gef.: C, 57.53; H, 8.35; Co, 19.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CoOP}$ ber.: C, 57.69; H, 8.39; Co, 18.87%). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1925 cm^{-1} . MS: m/e (I_r) 312 (38; M^+), 284 (95; $M^+ - \text{CO}$), 124 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_2\text{OMe}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (XV)

(a) Zu einer Lösung von 188 mg (0.50 mMol) XI in 10 ml Methanol gibt man 100 mg (1.79 mMol) KOH und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und im Vakuum auf wenige ml eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man schwarze Nadeln. Ausbeute: 115 mg (62%).

(b) Eine Lösung von 342 mg (1.50 mMol) X in 10 ml THF wird nacheinander mit 10 ml Ether, 2 ml Methanol und 250 mg (4.47 mMol) KOH versetzt. Danach tropft man 182 μl (441 mg, 2.50 mMol) CH_2ClI zu. Nach 3 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute: 218 mg (39%). Smp. 38°C (Zers.). (Gef.: C, 32.65; H, 4.98; Co, 16.07. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CoIOP}$ ber.: C, 32.28; H, 5.15; Co, 15.84%). MS: m/e (I_r) 372 (4; M^+), 327 (12; $M^+ - \text{CH}_2\text{OMe}$), 251 (5; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 200 (64; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 124 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

Darstellung von $C_5H_5CoCH_2OMe(PMe_3)Me$ (XVI)

Eine Lösung von 186 mg (0.50 mMol) XV in 10 ml Ether wird mit 1.2 ml einer 0.5 N Lösung von MeLi in Ether versetzt und 15 Min bei 0°C gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von Dunkelbraun nach Orangerot. Das überschüssige Methyllithium wird mit einem Tropfen Wasser zerstört, die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein orangebrauner Rückstand, der mit 10 ml Pentan extrahiert wird. Die Lösung wird filtriert und an Al_2O_3 (Akt. stufe V) mit Hexan chromatographiert. Nach dem Einengen des Eluats und Abkühlen resultiert ein öliges, sehr luftempfindliches Niederschlag, der auch nach wiederholter Säulenchromatographie nicht analysenrein ist. Die Verbindung wurde daher NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab.2).

Darstellung der Komplexe $[C_5H_5CoCH_2Cl(PMe_3)_2]PF_6$ (XVII, XIX, XX)

Eine Lösung von 228 mg (1.0 mMol) X und 1.10 mMol L ($L = PMe_3, P(OMe)_3, CNMe$) in 10 ml Benzol wird mit 109 μ l (265 mg, 1.50 mMol) CH_2ClI tropfenweise versetzt. Nach 30 min Rühren wird der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wird mit einem Überschuss NH_4PF_6 (ca. 0.5 g) versetzt, das Gemisch in 5 ml Methanol gelöst und die Lösung 10 Min gerührt. Dabei fällt bereits ein Feststoff aus, dessen Fällung durch Zugabe von 20 ml Ether vervollständigt wird. Dieser wird abfiltriert und aus Aceton/Ether zweimal umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle.

XVII: Ausbeute 433 mg (92%). Zers. Pkt. 89°C. (Gef.: C, 30.13; H, 5.39; Co, 12.63. $C_{12}H_{25}ClCoF_6P_3$ ber.: C, 30.63; H, 5.35; Co, 12.52%. Äquivalentleitfähigkeit Λ 102 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$).

XIX: Ausbeute 446 mg (86%). Zers. Pkt. 83°C. (Gef.: C, 27.97; H, 4.84; Co, 11.40. $C_{12}H_{25}ClCoF_6O_3P_3$ ber.: C, 27.79; H, 4.86; Co, 11.36%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 93 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$).

XX: Ausbeute 370 mg (85%). Zers. Pkt. 139°C. (Gef.: C, 29.98; H, 4.24; Co, 13.80; N, 2.96. $C_{11}H_{19}ClCoF_6NP_2$ ber.: C, 30.33; H, 4.41; Co, 13.56; N, 3.22%). IR (KBr): $\nu(CN)$ 2215 cm^{-1} . Äquivalentleitfähigkeit Λ 96 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$).

Darstellung der Komplexe $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)X]PF_6$ (XVIII, XXI)

Eine Lösung von 228 mg (1.0 mMol) X und 0.5 ml NEt_3 in 10 ml Toluol wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 1.50 mMol CH_2X_2 ($X = I, Br$) versetzt. Aus der roten Reaktionslösung fällt langsam ein dunkler Niederschlag aus. Die Fällung wird durch Zugabe von 20 ml Pentan vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Umfällen in das entsprechende PF_6 -Salz (mit NH_4PF_6) erfolgt analog wie für XVII, XIX und XX beschrieben. Man erhält schwarze, luftstabile Kristalle.

XVIII: Ausbeute 236 mg (42%). Zers. Pkt. 146°C. (Gef.: C, 25.67; H, 4.62; Co, 10.82. $C_{12}H_{25}CoF_6IP_3$ ber.: C, 25.64; H, 4.48; Co, 10.48%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 100 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$).

XXI: Ausbeute 196 mg (38%). Zers. Pkt. 94°C. (Gef.: C, 28.58; H, 4.74; Co, 11.78. $C_{12}H_{25}BrCoF_6P_3$ ber.: C, 27.98; H, 4.89; Co, 11.44%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 89 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$).

Darstellung von $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)P(O)(OMe)_2]PF_6$ (XXII)

Eine Lösung von 169 mg (0.30 mMol) XVIII in 3 ml Aceton wird mit 59 μ l (62

mg, 0.50 mMol) P(OMe)_3 versetzt und 3 h bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 144 mg (88%). Zers. Pkt. 109°C. (Gef.: C, 30.78; H, 5.83; Co, 10.48. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{CoF}_6\text{O}_3\text{P}_4$ ber.: C, 30.90; H, 5.74; Co, 10.83%).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{L}](\text{PF}_6)_2$ (XXIII–XXV)

Zu einer Lösung von 684 mg (3.0 mMol) X in 10 ml Toluol gibt man bei 0°C zuerst 3.0 mMol von L und danach tropfenweise 281 μl (695 mg, 4.0 mMol) CH_2Br_2 . Es entsteht ein orangegelber Niederschlag, dessen Fällung nach 1 h Rühren durch Zugabe von 30 ml Pentan vervollständigt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und wie für XVII, XIX und XX beschrieben in das PF_6 -Salz überführt. Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether erhält man gelbe Kristalle.

XXIII: Ausbeute 855 mg (43%). Zers. Pkt. 149°C. (Gef.: C, 27.80; H, 5.38; Co, 8.76. $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{CoF}_{12}\text{P}_5$ ber.: C, 27.45; H, 5.22; Co, 8.37%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 187 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

XXIV: Ausbeute 993 mg (47%). Zers. Pkt. 113°C. (Gef.: C, 25.78; H, 4.88; Co, 8.69. $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{CoF}_{12}\text{O}_3\text{P}_5$ ber.: C, 25.58; H, 4.87; Co, 8.37%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 195 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

XXV: Ausbeute 745 mg (40%). Zers. Pkt. 102°C. (Gef.: C, 27.07; H, 4.54; Co, 9.60; N, 2.17. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{CoF}_{12}\text{NP}_4$ ber.: C, 27.07; H, 4.54; Co, 9.49; N, 2.26%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 211 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ (XXIII, XXVI)

Eine Lösung von 456 mg (2.0 mMol) X und 5.0 mMol PMe_3 bzw. P(OMe)_3 in 20 ml Ether wird auf 0°C gekühlt und mit 201 μl (670 mg, 2.50 mMol) CH_2I_2 tropfenweise versetzt. Nach 30 Min Rühren wird der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Überführung in das entsprechende PF_6 -Salz mit NH_4PF_6 erfolgt analog wie für XVII, XIX und XX beschrieben. Gelbe Kristalle.

XXIII: Ausbeute 1.155 g (88%). (Analyt. Daten siehe oben).

XXVI: Ausbeute 1.219 g (81%). Zers. Pkt. 152°C. (Gef.: C, 24.27; H, 4.77; Co, 7.97. $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{CoF}_{12}\text{O}_6\text{P}_5$ ber.: C, 23.95; H, 4.56; Co, 7.83%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 180 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

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 die Massenspektren und Frau U. Neumann sowie Frl. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, J. Organomet. Chem., 287 (1985) 395.
- 2 R. Feser und H. Werner, Angew. Chem., 92 (1980) 960; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 940.
- 3 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organomet. Chem., 219 (1981) C29.

- 4 H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C65.
- 5 H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261.
- 6 H. Werner, L. Hofmann, R. Feser und W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 317.
- 7 W. Paul und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) im Druck.
- 8 H.F. Klein und R. Hammer, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 42.
- 9 H.J. Callot und E. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 91.
- 10 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 11 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 12 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649.
- 13 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 14 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 15 A.H. Janowicz, H.E. Bryndza und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1516.
- 16 W.S. Lee und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 401.
- 17 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 18 V. Harder, J. Müller und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1.
- 19 R.G. Bergman und K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2489.
- 20 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 21 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 326.
- 22 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 209.
- 23 R. Feser, Dissertation Univ. Würzburg 1981.
- 24 T.L. Hall, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980) 1448; siehe auch: J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- 25 R.J. McKinney, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2051.
- 26 R.L. Harlow, R.J. McKinney und J.F. Whitney, *Organometallics*, 2 (1983) 1839.
- 27 R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 28 B. Juthani, Dissertation Univ. Würzburg 1980.
- 29 W. Paul, Dissertation Univ. Würzburg 1984.
- 30 P. Royo und J. Sancho, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 221.
- 31 J. Clemens, H. Neukomm und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 2000.
- 32 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 127.
- 33 S.J. Landon und T.B. Brill, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1266.
- 34 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.