

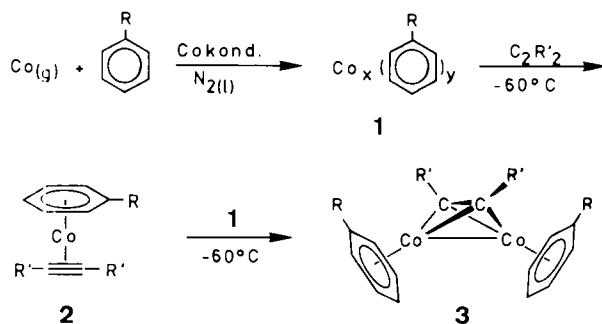
Alkin(aren)cobalt, μ -Alkinbis(arenecobalt) und μ -Benzylidintris(arenecobalt) aus Aren/Cobalt-Cokondensaten**

Von Luis Vasquez, Hans Pritzlow und Ulrich Zenneck*

Aren/Cobalt-Cokondensate sind bereits erfolgreich zur Herstellung von Bis(2,2'-bipyridyl)cobalt^[2a], reaktiven metallorganischen Schlämmen^[2b] und katalytisch aktiven Lösungen^[3] eingesetzt worden, jedoch gelang es unseres Wissens noch nicht, die mit den Cobaltatomen zur Reaktion gebrachten Arene als π -Liganden in Komplexen zu fixieren.

Wir berichten hier über die Synthese von ein-, zwei- und dreikernigen Alkin(aren)cobaltkomplexen aus dem Produkt der Cokondensation von Cobaltatomen und Arenen.

Setzt man die Cokondensate **1** ($R = H, CH_3$) bei -100 bis $-20^\circ C$ mit Alkinen [2-Butin, Bis(trimethylsilyl)acetylen] um, erhält man je nach Wahl und Konzentrationsverhältnis der Edukte die beiden Komplextypen **2** (grün) und **3** (rot) in unterschiedlichen Mengenverhältnissen.



a, $R = H, R' = CH_3$; b, $R = R' = CH_3$; c, $R = CH_3, R' = Si(CH_3)_3$

Schema 1. Synthese von Alkin(aren)cobaltkomplexen über die Aren/Cobalt-Cokondensation.

Aus **1**, $R = H$, entsteht mit Butin der Komplextyp **2** [**2a**: 5.6%, $F_p = 73^\circ C$ (Zers.)]. Im System Toluol/Butin ist der Typ **3** stark bevorzugt (**3b**: 15.2%, $F_p = 90^\circ C$), doch steigt der Anteil an **2b** (0.4–1.2%, $F_p = 55^\circ C$) bei Butin im Überschub, so daß der im Schema 1 dargestellte Reaktionsablauf angenommen wird. Mit $R' = Si(CH_3)_3$ statt CH_3 wird wiederum der Typ **2** bevorzugt gebildet (**2c**: 22%, $F_p = 45^\circ C$; **3c**: 0.4%, $F_p > 300^\circ C$). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch fraktionierende Vakuumsublimation auftretende Verluste mußten bislang in Kauf genommen werden.

Während sich aus den analytischen Daten und den NMR-Spektren der Komplexe **3** (Tabelle 1) eine den $[Co_2(CO)_8(\mu\text{-alkin})]$ -Clustern analoge^[4] Dimetallatetrahedranstruktur ableiten läßt, ist der Komplextyp **2** ohne Beispiel. Die Kristallstrukturanalyse von **2a**^[5] brachte hier den eindeutigen Nachweis für die Molekülstruktur (Abb. 1).

Die Butin-Methylgruppen sind um 35 bzw. 32° vom Metallzentrum weggebogen. Die Ebenen durch C7 bis C10 und durch das planare Benzol stehen fast senkrecht auf

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **2a** c, **3b**, c und **4**.

a) X-Band-ESR-Daten in Toluol.

g_1 [a]	g_2, g_3 [a, b]	$\langle g \rangle$ [c]	^{59}Co -Hyperfeinstruktur [mT]			
			α_1 [a]	α_2, α_3 [a, b]	$\langle \alpha \rangle$ [c]	
2a	2.187	2.00	2.089	12.00	3.5	6.12
2b	2.188	2.00	2.086	12.25	3.5	6.23
2c	2.250	2.00	2.106	11.50	4.5	6.31

b) ^1H -NMR Daten in C_6D_6 [d].

3b: $\delta = 2.04$ (s, 6 H), 2.27 (s, 6 H), 5.19 (m, 4 H), 5.34 (m, 4 H), 5.38 (m, 2 H)
3c: $\delta = 0.3$ (s, 18 H), 2.02 (s, 6 H), 5.07 (m, 4 H), 5.20 (m, 4 H), 5.33 (m, 2 H)
4: $\delta = 1.97$ (s, 9 H), 5.07 (m, 6 H), 5.15 (m, 6 H), 5.56 (m, 3 H), 7.29 (m, 1 H), 7.43 (m, 2 H), 7.95 (m, 2 H)

[a] Meßtemperatur $T = -160^\circ C$. [b] Nicht genau auswertbar, $\Delta g_{2,3} \approx \pm 0.05$, $\Delta \alpha_{2,3} \approx \pm 0.5$ mT. [c] Meßtemperatur $T = -60^\circ C$. [d] 200 MHz, relativ zu TMS.

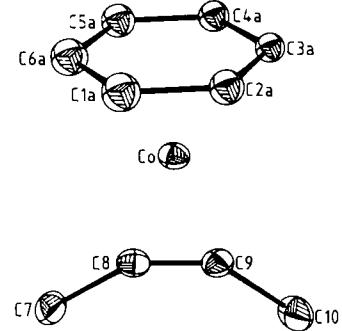


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Einige ausgewählte Abstände [Å]: C8-C9 1.254(7), Co-C(Benzol) 2.08(1)-2.16(1), Co-C8 1.885(4), Co-C9 1.901(5).

einander (87°). Der Benzolligand ist fehlgeordnet, mit der Achse C3a-C6a des einen Rotamers (Besetzungsdichte 0.7) parallel zu C8-C9 und der des zweiten Rotamers um ca. 30° dazu verdreht. Insbesondere die Abstände Co-C8 und Co-C9 sprechen dafür, daß alle vier π -Elektronen von Butin an der Bindung zum Metallzentrum beteiligt sind^[6].

Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Interpretation der ESR-Spektren (Abb. 2). Die ESR-Daten der Kom-

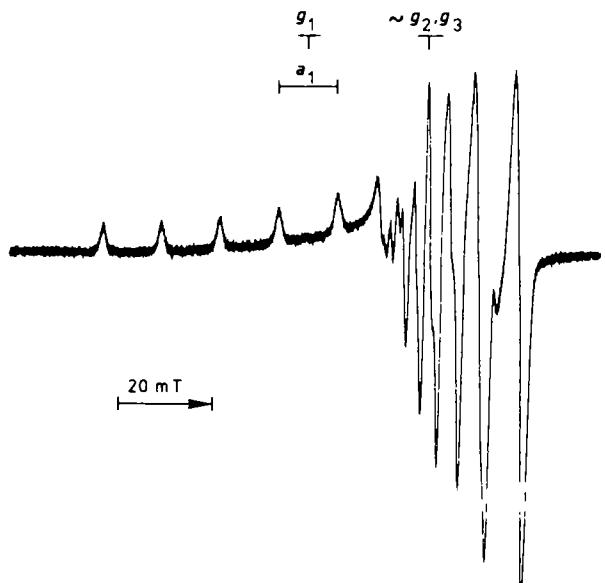


Abb. 2. ESR-Spektrum (aufgenommen im X-Band des Mikrowellenbereichs) von **2a** in glasartig erstarrtem Toluol bei $T = -160^\circ C$.

[*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. L. Vasquez, Dr. H. Pritzlow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert.
4. Mitteilung: [1].

plex 2 (Tabelle 1) stimmen gut mit denen anionischer 19-Valenzelektronen(VE)-Cobaltkomplexe des Typs [Cyclopentadienyl(π^4 -ligand)cobalt]^{17,8} überein. Die Daten des neutralen 17-VE-Komplexes Bis(pentafluorphenyl)(η^6 -toluol)cobalt⁹ oder anderer 17-VE-Komplexe von Cobalt weichen davon deutlich ab. Wir nehmen deshalb für 2 ein zu den 19-VE-Komplexanionen analoges HOMO an (b_2), das überwiegend am Metallzentrum lokalisiert ist^[7a].

Versuche, 2a und 2c zu 2a⁺ bzw. 2c⁺ chemisch oder elektrochemisch zu oxidieren, blieben bislang erfolglos. Die Lebensdauer der vermuteten 18-VE-Komplexkationen 2⁺ ist auch bei -60°C so kurz, daß rein irreversible Oxidationen beobachtet werden.

Bei der thermischen Zersetzung der Komplexe 2a und 2b entsteht Hexamethylbenzol neben wenig 3a bzw. 3b. Diese liefern bei höheren Temperaturen ebenfalls das Cyclotrimer von 2-Butin.

Ersetzt man das Alkin in der Reaktion mit dem Cokondensat 1 durch Acetonitril, so bilden sich aus dem Toluolkomplex 1, R=CH₃, 0.9% des dunkelroten Trimetalate-trahedrans μ_3 -Benzylidin-tris(toluolcobalt) 4 neben viel metallischem Cobalt. Komplex 4 konnte beim thermischen Zersetzen von 1, R=CH₃, nicht beobachtet werden.

Die Kristallstrukturanalyse^[10] beweist die auch aus den Spektren ableitbare Molekülstruktur. 4 ist eng mit 3 verwandt und entsteht formal durch den Ersatz eines RC-Fragments durch eine isolobale Arencobalteinheit (Abb. 3).

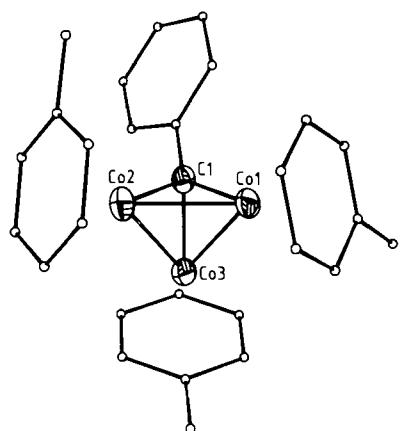


Abb. 3. Struktur von 4 im Kristall.

In der Elementarzelle des Kristalls befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Die drei Cobaltatome bilden ein fast gleichseitiges Dreieck mit Abständen von 2.405(2) bis 2.431(2) Å und werden symmetrisch von der Benzylidengruppe verbrückt [C1-Co-Abstände zwischen 1.84(1) und 1.87(1) Å]. Die Abstände der Cobaltatome von den Ringkohlenstoffatomen der Toluolliganden betragen 2.07(2) bis 2.18(2) Å. Alle Strukturdaten liegen damit im Bereich der Erwartungswerte^[11].

Eingegangen am 10. Dezember 1987 [Z 2533]

- [1] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C 35.
- [2] a) T. G. Groshens, B. Henne, D. E. Bartok, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3629; b) K. J. Klabunde, D. Ralston, R. Zoellner, H. Hattori, Y. Tanaka, *J. Catal.* 55 (1978) 213.
- [3] G. Vitulli, S. Bertozi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) C 33.
- [4] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 5. Pergamon, Oxford 1982, S. 195.

[5] a) Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a=5.975(5)$, $b=8.67(1)$, $c=17.32(2)$ Å, $V=897$ Å³, $Z=4$. 789 beobachtete Reflexe ($I \geq \sigma_I$). Zweikreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, schneller Zerfall der Kristalle während der Messung. Co und Butin-C-Atome anisotrop, der fehlgeordnete Benzolligand wurde mit zwei starren C₆H₅-Ringen (C-C 1.395, C-H 0.95 Å) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome verfeinert, $R=0.046$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52910, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] B. Capelle, M. Dartigueneuve, Y. Dartigueneuve, A. L. Beauchamps, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4662.

[7] a) T. A. Albright, W. E. Geiger, Jr., J. Moraczewski, B. Tulyathan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4787; b) H. von Willigen, W. E. Geiger, Jr., M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 581.

[8] W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 458.

[9] J. H. Ammeter, C. Elschenbroich, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, R. O. Kühne, R. Möckel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3307.

[10] Raumgruppe $P2_1/c$, $a=17.504(8)$, $b=16.581(6)$, $c=18.130(7)$ Å, $\beta=115.70(3)^\circ$, $V=4741$ Å³, $Z=8$. 3315 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$). Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan. Co- und C-Atome anisotrop, die Toluolringe als starre Ringe (C-C 1.425, C-H 0.95 Å). H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für jeden Ring, $R=0.058$ [5b].

[11] W. L. Olson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7675.

Elementarreaktionen an Metall-Schwefel-Zentren: Baseninduzierte Substitution von PPh₃ in [Ru(PPh₃)₂(bmae)]**

Von Dieter Sellmann* und Olaf Käppler

Die Übergangsmetallatome in den aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen von Sulfat-Oxidase bis Nitrogenase sind überwiegend von Schwefelliganden und in Einzelfällen zusätzlich von Oxo- oder Aminliganden umgeben^[11]. Ungeklärt für praktisch alle diese Enzyme ist der molekulare Ablauf der Elementarreaktionen, also auch z. B. der Mechanismus der Anlagerung oder Abspaltung eines Substrats Y nach



Vielfach wird dabei angenommen, daß die Metallzentren im Ruhezustand Schutzliganden L tragen, die in Vorläuferreaktionen abgespalten werden müssen, um freie Koordinationsstellen für die Anlagerung von Y zu erzeugen. Eine chemische Kernfrage dabei ist, welche Bedeutung die Schwefelliganden und ihr Ersatz durch z. B. Aminliganden für solche Reaktionen besitzen. Wir haben nun gefunden, daß in koordinativ gesättigten Thioether-dithiolato-Komplexen wie 1 (dttd²⁺=2,2'-Ethylendithiobis(thiophenolat)) die π -Donoreigenschaften der S-Atome für die Erzeugung freier Koordinationsstellen (bzw. die Abspaltung von L) ausreichen, in Amino-dithiolato-Komplexen wie 2 (bmae²⁺=2,2'-Ethylendiiminobis(thiophenolat)) die Abspaltung von L aber erst durch einen indirekten (rückwärtigen) Basenangriff an der NH-Gruppe des Gerüstliganden bmae²⁺ ermöglicht wird.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. O. Käppler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. bmae²⁺=2,2'-Ethylendiiminobis(thiophenolat). - 34. Mitteilung: D. Sellmann, P. Frank, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 1298.