

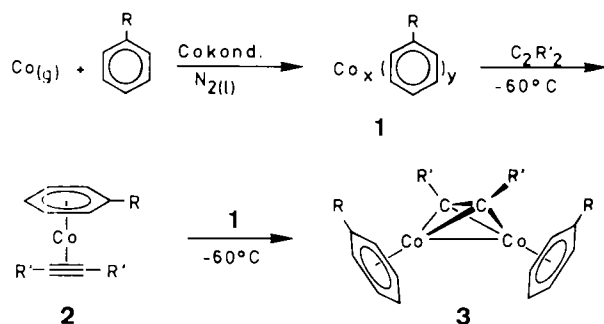
Alkin(aren)cobalt, μ -Alkinbis(arencobalt) und μ -Benzylidintris(arencobalt) aus Aren/Cobalt-Cokondensaten**

Von Luis Vasequez, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck*

Aren/Cobalt-Cokondensate sind bereits erfolgreich zur Herstellung von Bis(2,2'-bipyridyl)cobalt^[2a], reaktiven metallorganischen Schlammern^[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 Komplexentypen **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 Komplex **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 Überschuß, 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 $[Co_2(CO)_6(\mu\text{-alkin})]$ -Clustern analoge^[4] Dimetalltetraedranstruktur ableiten läßt, ist der Komplex **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**, **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]		
				a_1 [a]	a_2, a_3 [a, b]	$\langle a \rangle$ [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, $\Delta g_{2,3} \approx \pm 0.05$, $\Delta a_{2,3} \approx \pm 0.5$ mT. [c] Meßtemperatur $T=-60^\circ C$. [d] 200 MHz, relativ zu TMS.

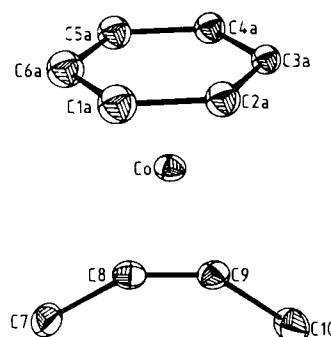


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Einige ausgewählte Abstände [Å]: C8-C9 1.254(7), Co-C(Benzol) 2.08(1) 2.16(1), Co-C8 1.885(4), Co-C9 1.901(5).

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 I:SR-Spektren (Abb. 2). Die ESR-Daten der Kom-

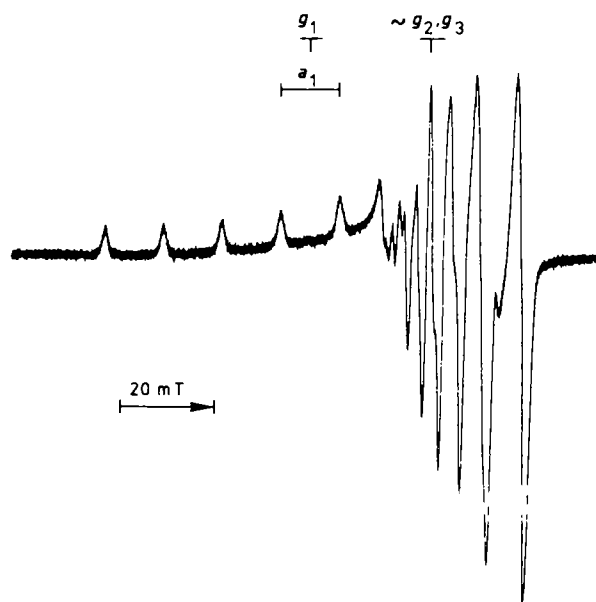


Abb. 2. ESR-Spektrum (aufgenommen im X-Band des Mikrowellenbereichs) von **2a** in glasartig erstarrtem Toluol bei $T=-160^\circ C$.

[*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. L. Vasequez, Dr. H. Pritzkow
 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].

plexe **2** (Tabelle 1) stimmen gut mit denen anionischer 19-Valenzelektronen(VE)-Cobaltkomplexe des Typs [Cyclopentadienyl(π^4 -ligand)cobalt]^{0[7,8]} überein. Die Daten des neutralen 17-VE-Komplexes Bis(pentafluorphenyl)(η^6 -toluol)cobalt^[9] 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-Komplekxkationen **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**, $\text{R}=\text{CH}_3$, 0,9% des dunkelroten Trimetallatetrahedrans μ_3 -Benzylidin-tris(toluolcobalt) **4** neben viel metallischem Cobalt. Komplex **4** konnte beim thermischen Zerfall von **1**, $\text{R}=\text{CH}_3$, 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).

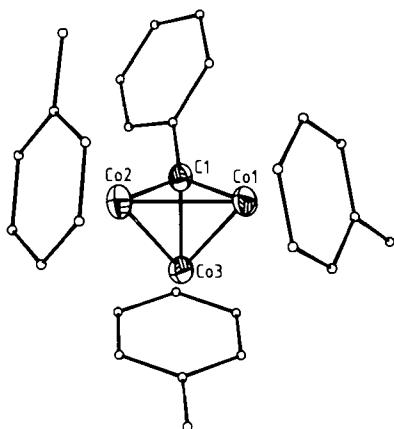


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall.

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]

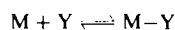
- [1] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) C35.
- [2] a) T. G. Groshens, B. Henne, D. E. Bartok, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3629; b) K. J. Klabunde, D. Ralston, R. Zoellner, H. Hattori, Y. Tanaka, *J. Catal.* **55** (1978) 213.
- [3] G. Vitulli, S. Bertozzi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C33.
- [4] R. D. W. Kemmit, 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, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, schneller Zerfall der Kristalle während der Messung. Co und Butin-C-Atome anisotrop, der fehlgeordnete Benzolligand wurde mit zwei starren C_6H_6 -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. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, 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 Willingen, 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, $\text{MoK}\alpha$ -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 PPh_3 in $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]^+*$

Von Dieter Sellmann* und Olaf Käßler

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^[1]. 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** ($\text{dttd}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldithiobis(thiophenolat)) die π -Donoreigenschaften der S-Atome für die Erzeugung freier Koordinationsstellen (bzw. die Abspaltung von L) ausreichen, in Amino-dithiolato-Komplexen wie **2** ($\text{bmae}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldiiminobis(thiophenolat)) die Abspaltung von L aber erst durch einen indirekten (rückwärtigen) Basenangriff an der NH-Gruppe des Gerüstliganden bmae^{2-} ermöglicht wird.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. O. Käßler
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. $\text{bmae}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldiiminobis(thiophenolat). – 34. Mitteilung: D. Sellmann, P. Frank, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **339** (1988) 1298.