

Es wurden präparativ einfach anzuwendende und ökonomische Promotoren für die Pauson-Khand-Reaktion entwickelt. Zur Zeit befassen wir uns mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus und dem detaillierten Studium der Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkin})]$ -Komplexen mit primären Aminen.

## Experimentelles

Reaktionsbedingungen A: **2a**: Eine Lösung von 456 mg (1.00 mmol) **1a** und 0.395 mL (3.49 mmol) Cyclohexylamin in 5 mL 1,2-Dichlorethan wurde in einer Argonatmosphäre 5 min bei 83°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde  $\text{Et}_2\text{O}$  zugefügt und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit 5proz. wässriger  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel ( $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ , 15/85) erhielt man 197 mg (99 %) **2a**: Schmp. 65°C ( $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ ); IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1693, 740, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta$  = 1.0 – 1.25 (m, 1H), 2.0 – 2.15 (m, 2H), 2.15 – 2.35 (m, 2H), 2.55 – 2.75 (m, 1H), 2.75 – 3.0 (m, 3H), 7.2 – 7.35 (m, 1H), 7.35 – 7.45 (m, 2H), 7.55 – 7.65 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 25.57, 26.98, 30.61, 42.61, 44.29, 127.50, 128.05, 131.66, 134.14, 185.50, 208.58; C,H-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (198.26): C 84.81, H 7.12; gef. C 84.53, H 7.12.

Reaktionsbedingungen B: **2h**: Eine Lösung von 440 mg (1.13 mmol) **1h** und 160 mg (1.70 mmol) Norbornen **4a** in 3.0 mL 1,4-Dioxan und 9 mL 2M wässriger  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung wurde unter Argon 10 min bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde  $\text{Et}_2\text{O}$  zugefügt und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 5proz. wässriger  $\text{HCl}$  und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ( $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ , 15/85) lieferte 253 mg (100 %) **2h**: Schmp. 95°C ( $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ ); IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1693  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS):  $\delta$  = 0.95 – 1.05 (m, 1H), 1.05 – 1.2 (m, 1H), 1.25 – 1.45 (m, 2H), 1.55 – 1.8 (m, 2H), 2.28 (br. d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 2.37 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 1H), 2.50 (br. d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 2.65 – 2.75 (m, 1H), 7.25 – 7.45 (m, 3H), 7.64 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 7.65 – 7.75 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 28.24, 28.99, 31.13, 38.22, 39.33, 39.52, 47.59, 54.83, 127.06, 128.40, 131.57, 146.07, 160.31, 209.12; C,H-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$  (198.26): C 86.45, H 6.35; gef. C 86.33, H 6.55.

Eingegangen am 7. Januar,  
veränderte Fassung am 22. August 1997 [Z9965/9966]

**Stichwörter:** Alkinkomplexe • Amine • Carbonylkomplexe • Cobalt • Cyclisierungen

- [1] a) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 36; b) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 977; c) P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. NY Acad. Sci.* **1977**, 295; d) P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855.
- [2] Übersichten: a) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 233; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081; c) N. E. Schore in *Organic Reactions*, Vol. 40 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1991**, S. 1; d) N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037; e) N. E. Schore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 703.
- [3] Wichtige Beiträge für die Anwendung in der Naturstoffsynthese: a) D. C. Billington, P. L. Pauson, *Organometallics* **1982**, 1, 5861; b) C. Exon, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2477; c) N. E. Schore, E. G. Rowley, *ibid.* **1988**, 110, 5224; d) S. Takano, K. Inomata, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 169; e) S. Takano, K. Inomata, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1992**, 443; f) S. Yoo, S.-H. Lee, N. Jeong, I. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3435; g) T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5505.
- [4] Siehe z.B.: C. M. Lukehart, *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Brooks/Cole, Monterey, **1985**.
- [5] Es gibt ein Beispiel, in dem THF ein „harter“ Ligand, als Promotor für die Ligandaustauschreaktion in der Synthese von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{aren})]$ -Komplexen eingesetzt wird: C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 155.
- [6] Weitere Promotoren für die Pauson-Khand-Reaktion: Aminoxide: a) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5289; b) N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *Synlett* **1991**, 204; c) W. J. Kerr, G. G. Kirk, D. Middlemiss, *ibid.* **1995**, 1085; Phosphinoxide: d) D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 233; Sulfoxide: e) Y. K. Chung, B. Y. Lee, N. Jeong, M. Hudecek, P. L. Pauson, *Organometallics*, **1993**, 12, 220.

- [7] Die Geschwindigkeit der Pauson-Khand-Reaktion wurde nur dann erhöht, wenn die Substrate tertiäre Amino- oder Sulfidgruppen enthielten: M. E. Kraft, I. L. Scott, R. H. Romero, S. Feibelmann, C. E. Van Pelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7199.
- [8] Amine können das koordinativ ungesättigte Co-Intermediat stabilisieren: Lit. [6b, c].
- [9] Übersichten über Reaktionen in Zweiphasensystemen: a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524; b) A. Lubineau, J. Augé, Y. Queneau, *Synthesis* **1994**, 741.
- [10] In einigen Fällen konnten spektroskopisch reine Proben der Cyclopentenone durch die Pauson-Khand-Reaktion unter einfachen thermischen Bedingungen nicht erhalten werden [1,2], sie wurden durch Filtration durch Kieselgel gereinigt.
- [11] Siehe auch: E. Negishi in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1163.
- [12] Es gibt einige Berichte über Co-vermittelte organische Reaktionen in wässrigen Medien. Dabei handelt es sich jedoch hauptsächlich um Hydroformylierungen und Carbonylierungen, die durch aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HO}^-$  entstandene  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Ionen vermittelt werden: a) F. Franclanci, M. Foá, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 59; b) P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1131; c) M. Miura, F. Akase, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2623; d) C. Zucchi, G. Pálvi, V. Galamb, E. Sámpár-Szerencsés, L. Markó, P. Li, H. Alper, *Organometallics* **1996**, 15, 3222.

## Sukzessive Reaktion von Bis(iodzinkio)methan mit zwei unterschiedlichen Elektrophilen\*\*

Kiitiro Utimoto,\* Narihiro Toda, Takeshi Mizuno, Masami Kobata und Seijiro Matsubara

Geminale Dimetallreagentien sind für die Organische Synthese von Interesse,<sup>[1]</sup> und ihre Herstellung wurde ausführlich untersucht.<sup>[2]</sup> Die Anwendungen dieser Reagentien konzentrieren sich auf die regioselektive Olefinierung von Carbonylverbindungen<sup>[3]</sup> und die Kupplung mit zwei unterschiedlichen elektrophilen Bausteinen.<sup>[4]</sup> Wir entwickelten eine Methode zur Darstellung von *gem*-Bis(halogenzinkio)alkanen aus den entsprechenden Dihalogeniden und verwendeten die zinkorganischen Verbindungen zur Olefinierung von Aldehyden und Ketonen.<sup>[5]</sup> Wir beobachteten zudem, daß bei der Reaktion mit Wasser oder Iod die Reaktivität einer der beiden C-Zn-Bindungen des Bis(iodzinkio)methans viel höher ist als die der anderen.<sup>[5b]</sup> Diese Ergebnisse regten dazu an, die beiden C-Zn-Bindungen unterschiedlich zu nutzen. Hier beschreiben wir eine stufenweise Reaktion von *gem*-Dizinkverbindungen mit zwei verschiedenen Elektrophilen unter Palladium-Katalyse.

Zunächst wendeten wir uns der Pd-katalysierten Kupplung von Bis(iodzinkio)methan **1** mit Allylchloriden zu. Wie in Gleichung (1) gezeigt, wurde ein Allylchlorid **2** (1.0 mmol) mit **1** (1.0 mmol) in Gegenwart von  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$  (0.025 mmol) und einem Phosphan **3** (0.1 mmol) als Ligand in THF umgesetzt (dba = Dibenzylidenaceton).

[\*] Prof. K. Utimoto, N. Toda, T. Mizuno, M. Kobata, Dr. S. Matsubara  
Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering  
Kyoto University  
Yoshida, Sakyo, Kyoto, 606-01 (Japan)  
Telefax: Int. +75/753-4863  
E-mail: utimoto@orgrx2.kuic.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt (Grant in Aid Nr. 06403025, 09231223, 09238221).

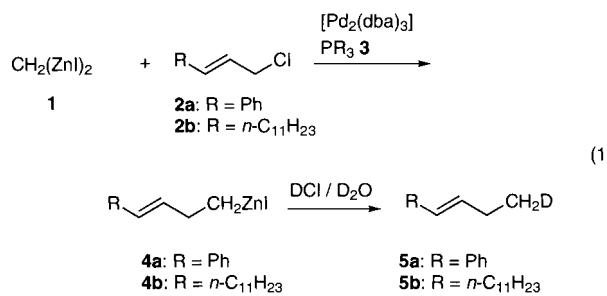


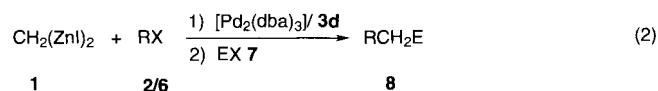
Tabelle 1. Ausbeuten [%] der in der Pd-katalysierten Kupplung von **1** mit Allylchloriden **2** erhaltenen Produkte **5** in Abhängigkeit vom Phosphan **3**.

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>
<b>2a</b> [a]	< 1	16	88	97	14
<b>2b</b> [a]	< 1	< 1	82	91	< 1

[a] Das Reaktionsgemisch wurde mit DCI-D<sub>2</sub>O umgesetzt. Der Deuteriumgehalt der Produkte wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (> 95%).

Nach 30 min wurde das resultierende Gemisch mit DCI-D<sub>2</sub>O gequenched, und es entstand das deuterierte Produkt **5**. Die Kombinationen von Allylchloriden und Liganden sowie die Ausbeuten der Kupplungsprodukte **5** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Durch Ligandentuning konnten exzellente Ergebnisse erhalten werden; Phosphanliganden mit elektronenziehenden Gruppen wie Tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphan **3c** und Tris(2-furanyl)phosphan **3d** ergaben die Kupplungsprodukte in guten bis hervorragenden Ausbeuten. Die quantitative Bildung der iodzinkiomethylierten Produkte **4a** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in [D<sub>8</sub>]THF nachgewiesen; die Spektren zeigten bei Verwendung des Liganden **3d** ausschließlich die Bildung von (*E*)-4-Phenyl-3-butenylzinkiodid.

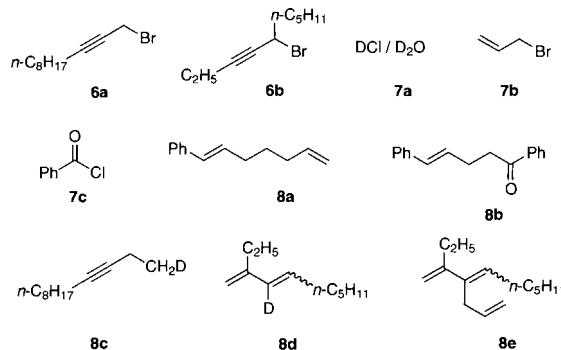
Die intermediären Organozinkverbindungen **4a** und **4b** reagieren mit anderen Elektrophilen wie Allyl- oder Acylhalogeniden unter der gleichen Palladium-Katalyse wie in Gleichung (1) gezeigt.<sup>[6,7]</sup> Diese Reaktion ermöglicht die sequentielle Kupplung von Bis(iodzinkio)methan mit zwei unterschiedlichen Elektrophilen [Gl. (2)],



wobei die Drei-Komponenten-Kupplungsprodukte in hervorragenden Ausbeuten erhalten werden. Die Ergebnisse der sequentiellen Reaktionen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Bildung von **8d** und **8e** kann durch Gleichung (3) erklärt werden.

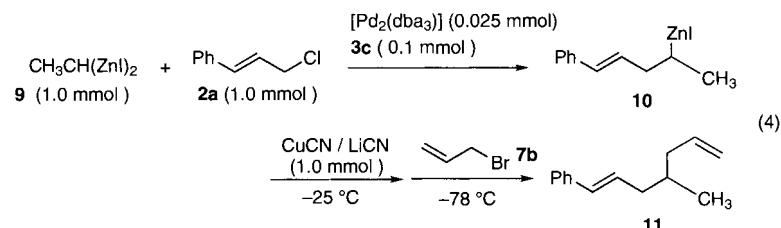
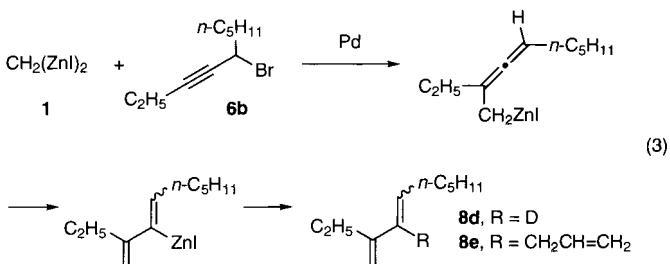
1,1-Bis(iodzinkio)ethan **9** reagiert mit Cinnamylchlorid **2a** zu der Organozinkverbindung **10**, die das deuterierte, kein Zink enthaltende Produkt (**10**, D anstelle von ZnI) mit 65% Ausbeute lieferte. Die direkte Kupplung von **10** mit Allylbromid **7b** gelang nicht. In diesem Fall ergab die Kupfer-vermittelte Reaktion<sup>[8]</sup> das zweifach gekuppelte Produkt **11** mit 66% Ausbeute [Gl. (4)].

Tabelle 2. Stufenweise Reaktion von Bis(iodzinkio)methan mit zwei Elektrophilen



Nr.	RX	EX	Produkt	Ausb. [%] [a]
1	<b>2a</b>	<b>7b</b>	<b>8a</b>	87
2	<b>2a</b>	<b>7c</b>	<b>8b</b>	78
3	<b>6a</b>	<b>7a</b>	<b>8c</b>	55 [b]
4	<b>6b</b>	<b>7a</b>	<b>8d</b>	80 [b, c]
5	<b>6b</b>	<b>7b</b>	<b>8e</b>	70 [c]

[a] Isolierte Produkte. [b] > 95% D. [c] Als Diastereomerengemisch isoliert.



### Experimentelles

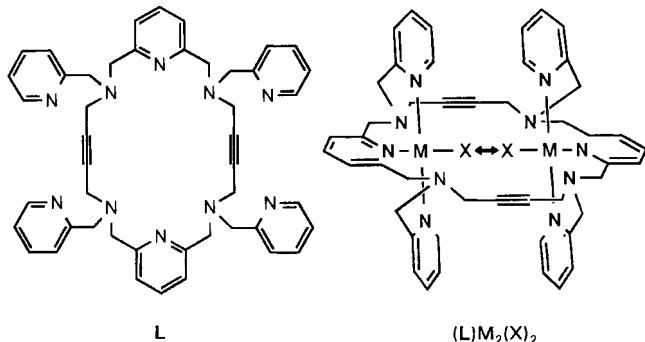
THF (2 mL) wurde zu einem Gemisch von  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$  (0.025 g, 0.025 mmol) und Tris(2-furanyl)phosphan **3d** (0.023 g, 0.1 mmol) gegeben. Es wurde 5 min bei 20°C gerührt, dann bei 20°C eine Lösung von Cinnamylchlorid **2a** (0.15 g, 1.0 mmol) in THF (1 mL) zugegeben. Anschließend wurde bei 20°C eine Lösung von Bis(iodzinkio)methan **1a** (0.5 M, 2 mL, 1.0 mmol) in THF zu dem Gemisch gegeben und 30 min bei 20°C gerührt. Eine Lösung von Allylbromid **7b** (0.15 g, 1.2 mmol) in THF (1 mL) wurde bei 20°C zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde 2 h gerührt und anschließend in 1 M HCl (20 mL) gegossen und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel) ergab 1-Phenyl-1,6-heptadien **8a** mit 87% Ausbeute.

Eingegangen am 22. Juli 1997 [Z10720]

**Stichwörter:** C-C-Verknüpfungen • Dimetallverbindungen • Kupfer • Palladium • Zink

- [1] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241–3267; F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990–1005; P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5727.
- [2] B. J. J. Van de Heisteeg, G. Schat, M. A. G. M. Tinga, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6123–6126; M. Hogenbirk, N. J. Van Eikema Hommes, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, *30*, 6195–6198.
- [3] a) Cr: K. Takai, K. Nitta, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7408; T. Okazoe, K. Takai, K. Utimoto, *ibid.* **1987**, *109*, 951; D. M. Hodgson, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 1; b) Cr-Sm: S. Matsubara, M. Horuchi, K. Takai, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1995**, 259–260; c) Zn-TiCl<sub>4</sub>: T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Soc.* **1987**, *52*, 4410; K. Takai, Y. Kataoka, T. Okazoe, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1065–1068; K. Takai, Y. Kataoka, K. Miyai, T. Okazoe, K. Oshima, K. Utimoto, *Org. Synth.* **1996**, *73*, 73–84; L. Lombardo, *ibid.* **1987**, *65*, 81–89.
- [4] P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4427–4430, 4431–4434; F. Chemla, I. Marek, J. F. Normant, *Synlett* **1993**, 665–668; E. Nakamura, K. Kubota, G. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5457–5458.
- [5] a) K. Takai, T. Kakiuchi, Y. Kataoka, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2668–2670; b) K. Utimoto, T. Mizuno, M. Kobata, S. Matsubara, K. Takai, unveröffentlicht.
- [6] Übersicht über die Reaktion von Organozinkverbindungen unter Pd-Katalyse: P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117–2188; P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [7] Der im ersten Schritt verwendete Palladium-Katalysator ist immer noch aktiv und katalysiert auch die zweite Teilreaktion.
- [8] Übersicht zu Kupfer-vermittelten Reaktionen von Organozinkverbindungen mit Elektrophilen: Lit. [6].

fünfzähnigen 2,6-Bis(*N*-picolyl-aminomethyl)pyridin-Untereinheit von **L** vergleichbar sind, bilden mit Übergangsmetallionen oktaedrische Komplexe, deren sechste Koordinationsstelle beispielsweise durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt ist.<sup>[5]</sup> Molekülmodelle zeigen, daß ein derartiges Koordinationsverhalten in  $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{X})_2]^{4+}$  unweigerlich zu starken sterischen Hinderungen zwischen den Solvensliganden  $\text{X}$  führt.



Am Dikupfer(II)-Komplex eines ähnlichen, doppelt vierzähnigen Liganden haben wir beobachtet, daß infolge dieser sterischen Hinderung freie Koordinationsstellen an den Metallen erzeugt werden.<sup>[6]</sup>  $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{X})_2]$  findet offenbar einen günstigeren Ausweg unter Erhaltung der KZ 6: Die Metallionen weichen auf eine trigonal-prismatische Koordination aus! Diese nimmt Cobalt(II) gewöhnlich nur mit relativ starren Chelatliganden ein, in denen eine trigonal-prismatische Donorgeometrie bereits weitgehend vorgegeben ist.<sup>[7]</sup> Abbildung 1 zeigt die Struktur<sup>[8]</sup> des violetten Komplexes

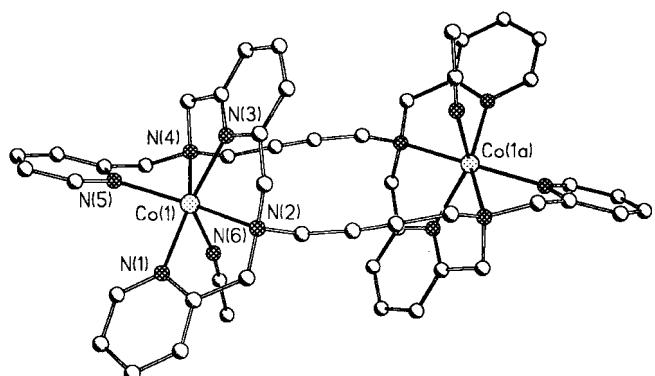


Abb. 1. Struktur des Kations  $[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$  von **1**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Co(1)-N(1) 2.184(5), Co(1)-N(2) 2.312(4), Co(1)-N(3) 2.082(5), Co(1)-N(4) 2.417(5), Co(1)-N(5) 2.138(4), Co(1)-N(6) 2.096(6), Co $\cdots$ Co 7.78; N(6)-Co(1)-N(1) 84.0(2), N(6)-Co(1)-N(2) 91.1(2), N(2)-Co(1)-N(1) 74.6(2), N(5)-Co(1)-N(3) 103.1(2), N(5)-Co(1)-N(4) 72.2(2), N(4)-Co(1)-N(3) 103.1(2), N(6)-Co(1)-N(4) 80.0(2), N(3)-Co(1)-N(2) 74.8(2), N(5)-Co(1)-N(1) 90.4(2), N(6)-Co(1)-N(5) 111.0(2), N(4)-Co(1)-N(2) 130.5(1), N(3)-Co(1)-N(1) 136.7(2).

$[(\mathbf{L})\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4$  **1**, der durch Umsetzung von **L** mit zwei Äquivalenten  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril zugänglich ist. **1** ist kristallographisch zentrosymmetrisch. Das Co<sup>II</sup>-Ion ist annähernd trigonal-prismatisch koordiniert. Der mittlere Winkel  $\theta$ , um den die Dreiecksflächen N(1)-N(2)-N(6) und N(3)-N(4)-N(5) (Abb. 3) entlang der durch die Drei-

## Schaltbare Koordinationsgeometrien: pH-gesteuerter Wechsel zwischen trigonal-prismatischer und oktaedrischer Metallkoordination eines zweikernigen Cobalt(II)-Komplexes\*\*

Carsten Wendelstorf und Roland Krämer\*

Die Koordinationsgeometrie von Metallkomplexen hat entscheidenden Einfluß auf deren physikalische und chemische Eigenschaften. Es besteht daher großes Interesse am Verständnis der die Koordinationsgeometrie bestimmenden Faktoren, und an der gezielten Beeinflussung der Komplexstruktur durch Ligandendesign.<sup>[1]</sup> Übergangsmetallionen mit der Koordinationszahl (KZ) 6 sind meistens oktaedrisch koordiniert. Seltener ist eine trigonal-prismatische Anordnung der Donoratome. Wichtige Parameter, die eine Oktaedergeometrie energetisch begünstigen, sind die intramolekulare Abstoßung der Donoratome und die Ligandenfeldstabilisierung.<sup>[2]</sup> Trigonal-prismatische Strukturen werden zwar als Zwischenstufen bei intramolekularen Umlagerungen oktaedrischer Komplexe formuliert, aber gewöhnlich lassen sich beide Formen nicht als Isomere (sogenannte Allogone) eines Metallkomplexes isolieren.<sup>[3]</sup> Noch nie wurde unseres Wissens darüber berichtet, daß man einen Metallkomplex gezielt und reversibel zwischen oktaedrischer und trigonal-prismatischer Geometrie hin- und herschalten kann. Dieses Phänomen haben wir erstmals am makrocyclischen Dicobalt(II)-Komplex  $[(\mathbf{L})\text{Co}_2]^{4+}$  beobachtet.

Der neue Decaaza-Makrocyclus **L** wurde durch *N*-Alkylierung eines zuvor beschriebenen Hexaaza-Makrocyclus<sup>[4]</sup> mit 2-(Chlormethyl)pyridin dargestellt. Liganden, die mit der

[\*] Dr. R. Krämer, Dipl.-Chem. C. Wendelstorf  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster  
Telefax: Int. +251/8338366  
E-mail: KRAMERR@NWZ.UNI-MUENSTER.DE

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dipl.-Chem. O. Conrad und Dipl.-Chem. I. Jolk danken wir für die kristallographische Datensammlung.