

Die Kristallstruktur von (η^3 -Allyl)dicarbonyl(triphenylphosphan)cobalt und sein dynamisches Verhalten in Lösung

Peter V. Rinze * und Ulrich Müller

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg

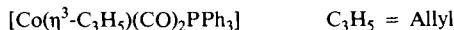
Eingegangen am 29. September 1978

$[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ (**1**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur wurde mit Röntgenbeugungsdaten ermittelt und verfeinert ($R = 0.031$, 2046 beobachtete Reflexe). Das Cobaltatom ist verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert, mit dem formal zweizähnigen η^3 -Allylliganden, dem Phosphan und einem Carbonylliganden in der Pyramidenbasis. Nach den NMR-Spektren bei Temperaturen hinab bis 135 K liegt in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht vor, bei dem die η^3 -Allylgruppe zwischen zwei enantiomeren Positionen fluktuiert.

The Crystal Structure and the Fluxional Behaviour in Solution of (η^3 -Allyl)dicarbonyl(triphenylphosphane)cobalt

$[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ (**1**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two molecules per unit cell. The crystal structure was solved and refined with X -ray diffraction data ($R = 0.031$, 2046 observed reflections). The cobalt atom has a distorted square pyramidal coordination with the formally bidentate η^3 -allyl ligand, the phosphane, and one carbonyl in the basal positions. According to the NMR spectra at temperatures down to 135 K, in solution there exists a fluxional equilibrium with the η^3 -allyl ligand oscillating between two enantiomeric positions.

Im Rahmen von Untersuchungen der Hydrido- η^4 -dien-cobalt-Komplexe¹⁾ wurden von uns auch eine Reihe von Komplexen $[\text{Co}(\eta^3\text{-R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-allyl})(\text{CO})_{3-x}(\text{PPh}_3)_x]$ ($x = 1, 2$) synthetisiert. Wir fanden²⁾, daß bei diesen Verbindungen mit einer alkylsubstituierten η^3 -Allylgruppe die Kopplungskonstanten $^3J(^3\text{P} - \text{Co} - \text{C} - ^1\text{H})$ eine Konformationsabhängigkeit vom *Karplus-Typ*³⁾ aufweisen, vergleichbar mit den Systemen $^1\text{H} - \text{C} - \text{C} - ^1\text{H}$ und $^3\text{P} - \text{C} - \text{C} - ^1\text{H}$ ^{4,5)}. Dagegen können die Kopplungskonstanten $^3J(^3\text{P} - \text{Co} - \text{C} - ^1\text{H})$ aus dem Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung mit unsubstituierter Allylgruppe, $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ (**1**)⁶⁾, nicht auf dieser Basis interpretiert werden, es sei denn, das Molekül fluktuiert. Ein entsprechendes fluktuierendes Verhalten wurde kürzlich bei den Komplexen $[(\text{Mo}, \text{W})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{L} - \text{L})]\text{PF}_6$ gefunden⁷⁾. Um Genaueres über die Struktur und den fluktuierenden Charakter von **1** zu erfahren, haben wir seine Kristallstruktur aufgeklärt und temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen.



1

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter^{a)} von 1

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co	0.21216(5)	0.17419(4)	0.35271(5)	47.3(4)	38.3(3)	43.1(3)	6.7(2)	6.5(2)	0.1(2)
P	0.14584(9)	0.29065(7)	0.20656(8)	29.8(6)	38.4(5)	35.0(5)	1.4(4)	6.1(4)	1.2(4)
O(1)	0.2007(3)	0.3866(3)	0.5687(3)	102(2)	79(2)	46(2)	-9(2)	20(2)	6(2)
O(2)	0.5146(4)	0.1016(4)	0.3395(3)	63(3)	125(3)	106(3)	10(2)	12(2)	39(2)
C(1)	0.2036(4)	0.3029(4)	0.4835(3)	49(3)	62(2)	44(2)	14(2)	10(2)	1(2)
C(2)	0.3951(6)	0.1270(4)	0.3398(4)	66(4)	61(3)	56(3)	-4(2)	6(2)	14(2)
C(3)	0.0902(6)	0.0207(4)	0.2325(5)	92(4)	52(3)	89(4)	3(3)	5(3)	-27(2)
C(4)	0.0568(6)	0.0570(4)	0.3576(5)	86(4)	60(3)	97(4)	21(3)	18(3)	-28(2)
C(5)	0.1662(7)	0.0509(5)	0.4652(5)	118(5)	72(3)	89(3)	36(3)	10(3)	-17(3)
H(1)	0.1554(45)	-0.0432(40)	0.2209(41)						
H(2)	0.0206(42)	0.0307(35)	0.1507(41)						
H(3)	0.2471(45)	-0.0104(39)	0.4493(41)	96(4)					
H(4)	0.1428(41)	0.0868(36)	0.5594(40)						
H(5)	-0.0380(45)	0.1041(37)	0.3642(38)						
<u>Ringatome</u> ^{b)}									
C(6)	0.1990(2)	0.4553(2)	0.2669(2)	35(2)	39(2)	37(2)	5(1)	8(1)	-2(1)
C(7)	0.0996(2)	0.5569(2)	0.2773(2)	52(3)	42(2)	65(2)	5(2)	8(2)	5(2)
C(8)	0.1477(2)	0.6790(2)	0.3330(2)	78(4)	43(2)	100(3)	-1(2)	16(3)	7(2)
C(9)	0.2954(2)	0.6996(2)	0.3783(2)	101(4)	48(2)	91(3)	-2(2)	-3(3)	-18(2)
C(10)	0.3948(2)	0.5980(2)	0.3679(2)	61(3)	66(3)	103(4)	13(2)	-14(2)	-23(2)
C(11)	0.3466(2)	0.4759(2)	0.3122(2)	41(3)	52(2)	84(3)	10(2)	2(2)	-6(2)
C(12)	-0.0503(3)	0.3005(3)	0.1558(2)	29(2)	43(2)	49(2)	2(1)	3(2)	-1(1)
C(13)	-0.1177(3)	0.2827(3)	0.0253(2)	38(3)	78(3)	54(2)	-1(2)	-2(2)	-3(2)
C(14)	-0.2667(3)	0.2869(3)	-0.0069(2)	44(3)	117(4)	71(3)	1(3)	-11(2)	-8(2)
C(15)	-0.3524(3)	0.3090(3)	0.0915(2)	34(3)	108(4)	96(4)	1(3)	2(3)	-4(2)
C(16)	-0.2850(3)	0.3268(3)	0.2220(2)	39(3)	103(3)	83(3)	6(3)	19(2)	1(2)
C(17)	-0.1339(3)	0.3226(3)	0.2541(2)	31(3)	78(3)	58(2)	6(2)	10(2)	0(2)
C(18)	0.2184(3)	0.2495(2)	0.0540(2)	29(2)	58(2)	36(2)	-2(2)	3(1)	2(2)
C(19)	0.2656(3)	0.1254(2)	0.0111(2)	56(3)	62(2)	55(2)	-8(2)	17(2)	2(2)
C(20)	0.3215(3)	0.0929(2)	-0.1045(2)	70(3)	92(3)	59(3)	-21(2)	23(2)	8(2)
C(21)	0.3302(3)	0.1845(2)	-0.1770(2)	58(3)	132(4)	41(2)	-4(3)	15(2)	6(3)
C(22)	0.2830(3)	0.3086(2)	-0.1340(2)	58(3)	120(4)	43(2)	23(2)	9(2)	6(2)
C(23)	0.2271(3)	0.3411(2)	-0.0185(2)	50(3)	76(3)	41(2)	13(2)	10(2)	11(2)
H(7)	-0.0147(2)	0.5410(2)	0.2422(2)						
H(8)	0.0707(2)	0.7577(2)	0.3410(2)						
H(9)	0.3326(2)	0.7941(2)	0.4214(2)						
H(10)	0.5091(2)	0.6139(2)	0.4030(2)						
H(11)	0.4236(2)	0.3972(2)	0.3042(2)						
H(13)	-0.0529(3)	0.2656(3)	-0.0508(2)						
H(14)	-0.3209(3)	0.2731(3)	-0.1079(2)						
H(15)	-0.4693(3)	0.3122(3)	0.0666(2)						
H(16)	-0.3498(3)	0.3439(3)	0.3981(2)						
H(17)	-0.0818(3)	0.3364(3)	0.3552(2)						
H(19)	0.2588(3)	0.0545(2)	0.0672(2)						
H(20)	0.3580(3)	-0.0031(2)	-0.1377(2)						
H(21)	0.3735(3)	0.1593(2)	-0.2664(2)						
H(22)	0.2897(3)	0.3795(2)	-0.1902(2)						
H(23)	0.1905(3)	0.4371(2)	0.0148(2)						

a) Die U-Werte beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{23}hk^2 + 2U_{13}hl^2 + 2U_{12}hk^2)]$ bzw. bei den H-Atomen auf $\exp(-8\pi^2U_{11}\sin^2\theta/\lambda^2)$ und sind in 10^{-4}pm^2 angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzten(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

b) Die H-Atome haben die gleichen Nummern wie die an sie gebundenen C-Atome.

Kristallstruktur

Meßmethodik

Geeignete Einkristalle von **1** wurden durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten. Einer davon wurde unter Argon in einer dünnwandigen Quarzkapillare versiegelt und für alle Messungen benutzt. Mögliche Raumgruppen und die Elementarzelle wurden mit Hilfe von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelt. Die Interferenzintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurden im Meßbereich $\Theta < 23^\circ$ mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung nach der ω -scan-Methode 2437 kristallographisch unabhängige Reflexe registriert, von denen 391 als unbeobachtet eingestuft wurden ($F_o < \sigma(F_o)$). Außer bei den schwächeren Reflexen wurde die Meßgeschwindigkeit jeweils so gewählt, daß der statistische Meßfehler bei 1% lag.

Die Meßdaten wurden der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur unterworfen⁸⁾. Wegen einer günstigen Kristallgestalt und des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 8.6 \text{ cm}^{-1}$ verzichteten wir auf eine Absorptionskorrektur.

Kristalldaten

1 kristallisiert triklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 938 \pm 1, b = 1082 \pm 1, c = 1066 \pm 1 \text{ pm}$$

$$\alpha = 102.28 \pm 0.05, \beta = 100.70 \pm 0.08, \gamma = 86.32 \pm 0.08^\circ$$

(berechnet aus den am Diffraktometer gemessenen Beugungswinkeln von 18 ausgewählten Reflexen). Aus einer Abschätzung der molekularen Volumenbeanspruchung ergibt sich, daß zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind ($V = 1038.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, ber. Dichte $d = 1.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Es werden keine systematischen Reflexauslösungen beobachtet. Die Raumgruppe $P\bar{1}$ erwies sich im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Für die Berechnungen diente das Programm SHELX⁹⁾. Die Ortskoordinaten der Co- und P-Atome wurden mit Hilfe einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ermittelt. Die Lage aller übrigen Atome einschließlich der H-Atome ergab sich danach aus Differenz-Fourier-Synthesen.

Zur Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate wurde $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert, mit Gewichten w aus der Zählstatistik der Meßwerte.

Tab. 2. Interatomare Abstände und Winkel in **1**

Co-P	218.5(1) pm	C(4)-C(5)	139.9(7) pm	C(1)-Co-C(2)	111.3(2) Grad	P-Co-C(5)	151.6(2) Grad
Co-C(1)	175.8(3)	P-C(6)	182.9(2)	C(1)-Co-P	93.0(1)	Co-P-C(6)	112.7(1)
Co-C(2)	178.0(5)	P-C(12)	182.2(2)	C(2)-Co-P	104.7(1)	Co-P-C(12)	113.0(1)
Co-C(3)	211.9(5)	P-C(18)	183.5(3)	C(2)-Co-C(3)	103.8(2)	Co-P-C(18)	118.6(1)
Co-C(4)	200.7(5)	C(3)-H(1)	90(4)	C(2)-Co-C(4)	124.8(2)	C(18)-P-C(12)	105.0(1)
Co-C(5)	208.6(6)	C(3)-H(2)	102(4)	C(2)-Co-C(5)	100.2(2)	C(18)-P-C(6)	101.8(1)
C(1)-O(1)	114.1(4)	C(4)-H(5)	100(4)	C(1)-Co-C(3)	142.1(2)	C(6)-P-C(12)	104.3(1)
C(2)-O(2)	113.9(6)	C(5)-H(3)	99(4)	C(1)-Co-C(4)	105.8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.8(5)
C(3)-C(4)	138.5(8)	C(5)-H(4)	105(4)	C(1)-Co-C(5)	90.2(2)	Co-C(2)-O(2)	175.5(3)
				C(3)-Co-C(5)	69.5(2)	Co-C(1)-O(1)	178.8(3)
				P-Co-C(3)	91.4(2)		

te. Zur Berechnung der Strukturfaktoren F_c wurden die Atomformfaktoren und Parameter für die anomale Dispersion nach *Cromer et al.*¹⁰⁾ benutzt. Die Phenylgruppen wurden als starre Einheiten mit C – C-Abständen von 139.5 und C – H-Abständen von 108.0 pm und C – C – C- bzw. C – C – H-Winkel von 120.0° behandelt. Außer für Wasserstoff wurden anisotrope Temperaturfaktoren berechnet. Nach Abschluß der Verfeinerung wurde ein Übereinstimmungsindex von $R = (\sum ||F_o| - |F_c||)/\sum |F_o| = 0.031$ erreicht. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt, die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2. aufgeführt.

Diskussion der Struktur

Die Molekularstruktur von **1** im Kristall ist in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigt. Das Molekül ist chiral, in der Elementarzelle befindet sich ein Paar von Enantiomeren. Faßt man die η^3 -Allylgruppe als zweizähnigen Liganden auf, so kann die Koordination des Cobalts als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben werden. Der Carbonylligand C(2) – O(2) steht an der Spitze der Pyramide, die übrigen Liganden bilden die Pyramidenbasis. Diese Ligandenverteilung auf die Pyramidenpositionen entspricht den theoretischen Erwartungen für ein Modell mit der η^3 -Allylgruppe als einfach negativ geladenem Vier-Elektronen-Donor und einer low-spin-d⁸-Konfiguration an Co¹¹¹. Die apicale Position wird vom stärksten π -Akzeptor-Liganden, einem CO-Molekül, besetzt. Aus rein sterischen Erwägungen über den Platzbedarf der Phenylgruppen wäre hingegen eine apicale Position des Phosphanliganden zu erwarten. Daß die basale Lage sterisch ungünstiger ist, zeigen in der vorliegenden Struktur die Verzerrungen der Bindungswinkel Co – P – C am Phosphor, von denen einer mit 118.6° deutlich größer ist als die anderen beiden mit 113.0 und 112.7°.

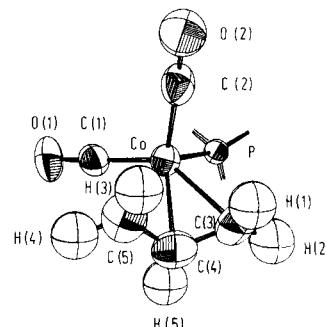


Abb. 1. Perspektivisches Bild von **1** ohne die Phenylringe. Die Ellipsoide umschreiben den Ort mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atommittelpunkte¹²⁾

Bei Substitution der H-Atome an C(5) vergrößert sich die sterische Behinderung nicht übermäßig, wie die mit Röntgenbeugungsdaten ermittelte gleichartige Struktur der an C(5) mit tBu- und Me-substituierten Verbindung zeigt¹³⁾. Dagegen befindet sich nach NMR-Untersuchungen der Phosphanligand in der dazu isomeren Verbindung [Co(η^3 -1-anti-Me-2-tBu-allyl)(CO)₂PPh₃] in apicaler Position²⁾.

Alle Bindungsabstände von **1** entsprechen den vergleichbaren Werten in anderen Verbindungen^{14, 15)}.

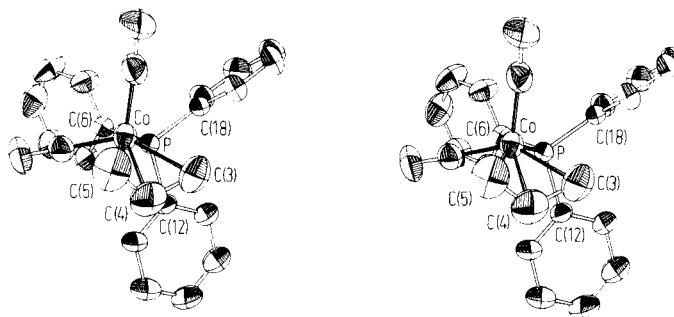
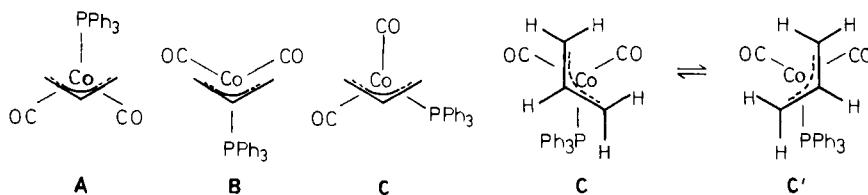


Abb. 2. Stereoskopisches Bildpaar von 1 ohne die H-Atome

Kernresonanz-Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **1** weist bei 298 K für den Allylliganden drei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2 auf (Tab. 3). Das ^{13}C -{ ^1H }-NMR-Spektrum zeigt für die Carbonyl- und Allyl-C-Atome drei Signale im Verhältnis 2:1:2. Dies lässt für das Molekül in Lösung zunächst eine symmetrische Struktur vermuten, bei der die terminalen Allyl- CH_2 -Gruppen bzw. die beiden Carbonylliganden eine jeweils äquivalente chemische Umgebung besitzen, entsprechend den Formeln **A** und **B**.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^3J(^{31}\text{P} - \text{Co} - \text{C} - ^1\text{H})$ im ^1H -NMR-Spektrum sind jedoch weder mit dem Strukturmodell **A** noch mit **B** vereinbar. Bei **B** müsste $\text{H}(5)$ durch den Anisotropieeffekt des Triphenylphosphans stärker abgeschirmt sein als beobachtet. Im Fall von **A** müsste $^3J(^{31}\text{P} - \text{Co} - \text{C} - ^1\text{H})$ für die *anti*- und nicht für die *syn*-Protonen den höheren Wert haben^{15,16}.



Der ermittelte Wert von $^3J(\text{P} \dots \text{H}(5)) \approx 0$ Hz spricht für einen Interplanarwinkel $\text{P} - \text{Co} - \text{C}(4) - \text{H}(5)$, der stark von 0 bzw. 180° abweicht und damit für Struktur **C**. Da außerdem im kristallinen Zustand eindeutig die Struktur **C** (als Racemat aus **C** und **C'**) vorliegt, sind die NMR-Spektren der gelösten Substanz auf der Basis eines dynamischen Gleichgewichts zu interpretieren, bei dem das Molekül zwischen den beiden enantiomeren Strukturen **C** und **C'** fluktuiert.

Um dies zu bestätigen, haben wir die NMR-Spektren auch bei tieferen Temperaturen vermessen, in der Hoffnung, das Gleichgewicht einzufrieren. Leider war es nicht möglich, Spektren unterhalb von 135 K zu registrieren, da uns kein dafür geeignetes Solvens zur Verfügung stand. Bis hinab auf 135 K tritt das ^1H -NMR-Erwartungsspektrum für ein statisches Molekül der Struktur **C** nicht auf. Man beobachtet jedoch mit abnehmender Temperatur eine gegenseitige Annäherung der Signale für die *syn*- und *anti*-H-

Tab. 3. Kernresonanzspektren von **1** bei verschiedenen Temperaturen
(ohne Werte für Phenylatome)^{a)}

¹ H-NMR						
T(K)	H(1), H(3) <i>anti</i>	H(2), H(4) <i>syn</i>	H(5)	³ J(H <i>anti</i> ..H(5))	³ J(H <i>syn</i> ..H(5))	³ J(P..H <i>syn</i>)
341 ^{b)}	1.98 d	2.49 dd	4.43 m	10.4	5.9	4.0
298 ^{b)}	2.02 d	2.48 dd	4.36 m	10.4	5.9	4.1
228 ^{b)}	2.08 d	2.45 dd	4.22 m	10.2	5.9	4.4
243 ^{c)}	2.07 d	2.40 dd	4.34 m	10.2	5.9	4.4
182 ^{c)}	2.18 d	2.37 dd	4.26 m	10.2	5.9	4.4
135 ^{c)}		2.3 ^{d)}	4.15 ^{e)}			

¹³ C-{ ¹ H}-NMR						
T(K)	C(1), C(2) Carbonyl	C(3), C(5) terminal	C(4)	² J(P..C term.)	² J(P..C Carb.)	
302 ^{f)}	206.00 ^{e)}	47.26 d	80.24 s	2.9		
302 ^{g)} h)		47.66 d	81.15 s	2.9		
183 ^{g)}	206.23 d	47.45 ^{e)}	80.52 ^{e)}		9.6	

³¹ P-{ ¹ H}-NMR ⁱ⁾						
355 K	61.0 ^{k)}	303 K	62.6 ^{k)}	185 K	65.4 s	

a) Chemische Verschiebung δ (positives Vorzeichen für Hochfrequenzverschiebung), absolute Kopplungskonstanten in Hz.

b) $[D_6]Toluol$, int. Standard: Lösungsmittelsignal bei $\delta = 2.09$.

c) $[D_6]Dimethylether/[D_3]Diethylether$, int. Standard: TMS.

d) Überlappende, breite Signale.

e) Breit, nicht aufgelöst.

f) $[D_6]Toluol$, int. Standard: Lösungsmittelsignal bei $\delta = 20.4$.

g) $[D_6]Aceton$, int. Standard: Lösungsmittelsignal bei $\delta = 29.8$.

h) Signal verdeckt durch Lösungsmittelsignal bei $\delta = 206.01$.

i) $[D_6]Toluol$, ext. Standard Phosphorsäure.

k) Stark verbreitert durch den Einfluß des ^{59}Co -Kerns ($I = 7/2$; $Q = 0.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$)¹⁷⁾.

Atome. Bei 135 K tritt eine Überlappung der stark verbreiterten, nicht mehr aufgelösten Signale auf; das H(5)-Signal ist ebenfalls breit und nicht mehr aufgelöst. Im ¹³C-NMR-Spektrum (aus Löslichkeitsgründen nur bis 183 K vermessen) tritt bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine Verbreiterung der Signale des Allylliganden auf, eine Aufspaltung kann nicht mehr beobachtet werden. Dagegen erscheint das Signal der Carbonyl-C-Atome als scharfes Dublett. Das Resonanzsignal des P-Atoms, das im ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrum bei 185 K als scharfes Singulett beobachtet wird, weist eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung auf (0.026 ppm/K), die größer ist, als sie für vierbindigen Phosphor normalerweise beobachtet wird¹⁸⁾. Diese Befunde lassen uns auf ein dynamisches Gleichgewicht mit einer Koaleszenz-Temperatur unter 135 K schließen.

Die Umlagerung zwischen den enantiomeren Formen **C** und **C'** muß als *syn-syn-anti-anti*-Austausch¹⁹⁾ angesehen werden, ein *syn-anti*-Austausch ist aufgrund der beobachteten *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten für den Allylliganden im Spektrum des

schnellen Austauschs auszuschließen. Die bei Raumtemperatur gefundene Kopplungskonstante $^3J(^3\text{P} \dots \text{H} \text{syn})$ ist als Mittelwert der Konstanten $^3J(^3\text{P} \dots \text{H}(2))$ (Interplanarwinkel im Kristall $\text{P} - \text{Co} - \text{C}(3) - \text{H}(2) = 9^\circ$) und $^3J(^3\text{P} \dots \text{H}(4))$ (Interplanarwinkel $\text{P} - \text{Co} - \text{C}(5) - \text{H}(4) = 93^\circ$) zu interpretieren. Im Vergleich mit beobachteten entsprechenden Kopplungskonstanten in nicht fluktuierenden Komplexen entspricht der Zahlenwert der Erwartung²⁾. Der Reaktionsweg von **C** nach **C'** lässt sich als Drehung der Allylgruppe um 120° gegen den Uhrzeigersinn oder um 240° im Uhrzeigersinn relativ zum Rest des Moleküls beschreiben; dabei würde die Konformation **B** bzw. **A** durchlaufen. Ein mit steigender Temperatur zunehmender Populationsanteil von Konformation **A** ließe eine zunehmende Abschirmung und somit eine Hochfeldverschiebung für die *anti*-Protonen und das Gegenteil für die *syn*-Protonen sowie $\text{H}(5)$ erwarten, bedingt durch den Anisotropieeffekt des Phosphans. Dies wird in einem gewissen Grad beobachtet (Tab. 3). Bei einem Durchlaufen von Konformation **B** wäre das Umgekehrte zu erwarten, und wir schließen daraus auf die 240° -Drehung über **A**, die wegen der sterischen Verhältnisse auch als wahrscheinlicher anzusehen ist.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter Argon und Ausschluß von Wasser durchgeführt. – NMR-Spektren: Varian-XL 100 FT-Spektrometer (^1H 100.1, ^{13}C 25.2, ^{31}P 40.5 MHz). Die Meßlösungen wurden i. Vak. in die Probenrörchen eingeschmolzen.

(η^3 -Allyl)dicarbonyl(triphenylphosphan)cobalt (1), $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CoO}_2\text{P}$, ($M = 418.3$) wurde nach einem modifizierten Literaturverfahren²⁰⁾ hergestellt: 7.6 g (22.2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden mit 40 g feinkörniger Na-Pb-Legierung (etwa 10% Na) in 400 ml Diethylether bei 273 K gerührt, dabei läßt man das Gemisch sich langsam auf Raumtemp. erwärmen und trennt nach 4 h die feste Phase ab. Die Flüssigkeit wird bei 273 K langsam mit 5.0 ml (7.0 g, 57.8 mmol) Allylbromid in 50 ml Diethylether versetzt und etwa 10 h gerührt. Danach wird ein blauweißer Niederschlag abgetrennt. Nach Zugabe von 15.0 g (57.2 mmol) Triphenylphosphan wird die Lösung bis zum Ende der CO-Entwicklung gerührt und dann filtriert. Der aus dem gelben Filtrat bei 273 K erhaltene Niederschlag wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert (7.2 g, 38.8%). Schmp. 423 K (Lit.²¹⁾ 423 – 425 K).

Literatur

- ¹⁾ P. V. Rinze, Angew. Chem. **86**, 351 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 336 (1974).
- ²⁾ P. V. Rinze, in Vorbereitung.
- Siehe z. B. M. Barfield und D. M. Grant, Adv. Magn. Reson. **1**, 149 (1965).
- A. A. Bothner-By und R. H. Cox, J. Phys. Chem. **73**, 1830 (1969).
- H. J. Callot und C. Benezra, Can. J. Chem. **48**, 3382 (1970).
- H. L. Clarke und N. J. Fitzpatrick, J. Organomet. Chem. **66**, 119 (1974).
- J. W. Faller und D. A. Haitko, J. Organomet. Chem. **149**, C19 (1978).
- U. Müller, CADLP, ein Algol-Program zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- G. Sheldrick, SHELLX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975).
- C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal-ellipsoid Plot Program, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, 1965.

- 13) *R. Böse und P. V. Rinze*, unveröffentlicht.
- 14) *H. L. Clarke*, *J. Organomet. Chem.* **80**, 155 (1974).
- 15) *L. Porri, G. Vitulli, M. Zocchi und G. Allegra*, *Chem. Commun.* **1969**, 276.
- 16) *P. V. Rinze und H. Nöth*, *J. Organomet. Chem.* **30**, 115 (1971).
- 17) *G. M. Whitesides und H. L. Mitchell*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2245 (1969).
- 18) *M. D. Gordon und L. D. Quin*, *J. Magn. Reson.* **22**, 149 (1976).
- 19) *K. Vrieze* in *L. M. Jackman und F. A. Cotton* (Herausg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 441, Academic Press, New York 1975.
- 20) *R. F. Heck und D. S. Breslow*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1097 (1961).
- 21) *D. Seyferth und R. J. Spohn*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3037 (1969).

[361/78]