

# Darstellung und Struktur von Allyl(tripod)cobalt(I) und der Vergleich zum analogen Cobalt(II)-Komplex

Volker Sernau, Gottfried Huttner\*, Johannes Scherer, Laszlo Zsolnai und Thomas Seitz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen am 6. Juli 1994

**Key Words:** Tripod ligands / Cobalt complexes / Allyl complexes

## Preparation and Structure of Allyl(tripod)cobalt(I) and the Comparison with the Analogous Cobalt(I) Complex

The synthesis of the 18-electron diamagnetic allyl(tripod)cobalt(I) complex  $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**1**) is presented. Its structure is established by the usual analytical

techniques as well as by X-ray analysis, and it is proved to be significantly different from that of the cationic 17-electron species  $1^+$ .

In der Cobalt-Chemie sind einige Beispiele bekannt, in denen Allyl-Komplexen eine zentrale Rolle bei Katalysen zukommt<sup>[1a-c]</sup>. So ist nach Muetterties et al.  $[\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  ein effektiver Katalysator für die Hydrierung von Aromaten<sup>[1b]</sup>. Die Struktur dieses durch drei Phosphit-Donatoren stabilisierten Allyl-Komplexes konnte zwar nicht durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden, jedoch sind einige Analoga  $\text{L}_3\text{Co}(\text{Allyl})$  ( $\text{L} = \text{P-Donatorligand}$ , Allyl = substituiertes  $\eta^3$ -Allyl-Ligand) auch strukturanalytisch gesichert<sup>[2]</sup>. Wesentlich mehr Informationen gibt es für Komplexe  $\text{L}_3\text{Co}(\text{Allyl})$ , in denen der Ligandensatz  $\text{L}_3$  neben Phosphor-Donatoren noch andere Liganden wie z.B. CO enthält<sup>[3]</sup>.

Kürzlich konnten wir über die Struktur des kationischen Allyl-Komplexes  $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ( $1^+$ ) von  $\text{Co}^{\text{II}}$  mit dem tripodalen Stützliganden tripod  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$  berichten<sup>[1c]</sup>. Hier stellen wir die Synthese des neutralen Komplexes Allyl(tripod)cobalt(I)  $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  (**1**) vor und vergleichen dessen Struktur mit der des oxidierten Analogons. Das Verbindungspaar  $1/1^+$  ist unseres Wissens das erste Beispiel für die vollständige Charakterisierung von Allylcobalt-Komplexen in zwei Oxidationsstufen.

## Darstellung und Struktur von Allyl(tripod)cobalt(I)

Die Darstellung von **1** gelang aus wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$ , das nach Komplexierung mit dem facial koordinierenden tripod-Liganden und Reduktion zum von Sacconi et al. dargestellten Chloro(tripod)cobalt(I)<sup>[4]</sup> mit Allyl-Grignard-Reagenz in einer Metathese-reaktion zum Komplex **1** umgesetzt wurde (Schema 1). Alternativ sollte **1** durch Reduktion des entsprechenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplekkations<sup>[1c]</sup>  $1^+$  zugänglich sein. Die Cyclovoltammogramme (s.u.) zeigen, daß seine Reduktion zu **1** elektrochemisch reversibel verläuft. Entsprechend gelingt, dem Farbumschlag nach zu urteilen (Rot  $\rightarrow$  Dunkelrot), die Reduktion von  $1^+ \cdot \text{BPh}_4$  in THF mit Na/Hg. Dieser Syntheseweg wurde allerdings nicht weiterverfolgt, da **1** auf dem oben beschriebenen Weg darstellbar ist.

Die Verbindung **1** kristallisierte in Form dunkelroter Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren<sup>[5]</sup>. Die Geometrie von **1** läßt sich als verzerrt tetraedrisch auffassen, wobei die Allyl-Gruppe eine Ecke des Tetraeders einnimmt (Abb. 1).

Bei  $1^+$  ist eine solche Idealisierung auch möglich (Abb. 2); der vergleichsweise lange Abstand  $\text{Co}-\text{P}_3$  legt hier jedoch zugleich die Idealisierung durch eine quadratische Pyramide nahe ( $\text{P}_3$  im Apex, Abb. 2).

Schema 1. Darstellung von Allyl(tripod)cobalt(I) (**1**);  $\text{P} = \text{PPh}_2$

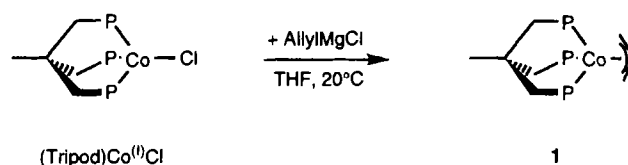
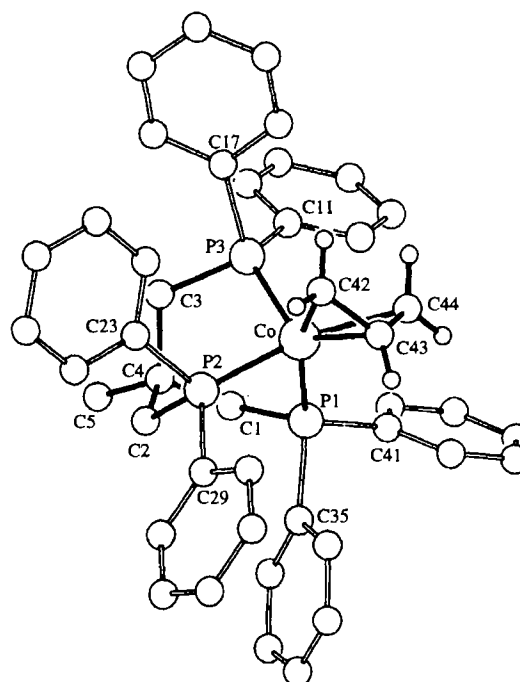


Abb. 1. Ansicht der idealisierten Tetraedergeometrie von **1**



In Tab. 1 sind die einander entsprechenden Bindungslängen und -winkel für die Komplexe **1** und  $1^{+1c}$  aufgeführt. Das Allyl-Fragment, dessen Ebene um  $\chi = 22.3^\circ$  gegenüber der  $\text{P}_1-\text{P}_2-\text{P}_3$ -Ebene gekippt ist, nimmt in **1** im Gegensatz zur entsprechenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Verbindung ( $\chi = 15^\circ$ ) eine Orientierung ein, in der die Kohlenstoff-Atome auf Lücke in Bezug auf die Phosphor-Atome angeordnet sind (Abb. 2). für das  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplekkation  $1^+$  sowie für



664 nm ( $\epsilon = 130$ ), sowie eine starke Absorptionsbande bei  $\lambda = 347$  nm ( $\epsilon = 7100$ ) zu beobachten<sup>[1c]</sup>.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen danken wir Herrn D. Günauer; der *Belegschaft des Mikroanalytischen Labors des Org.-Chem. Instituts der Universität Heidelberg* danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Gefäßen unter Ar durchgeführt. – Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF über Na; Ethanol über NaOEt;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Petrolether über  $\text{CaH}_2$ ). Käuflisches  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde ohne vorhergehende Reinigung eingesetzt. Der Chelatligand tripod [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ] wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert<sup>[7]</sup>. Die Bereitung des Grignard-Reagenzes erfolgte in THF bei  $-10^\circ\text{C}$  in ausgeheizten Gefäßen unter Ar, die erhaltene Lösung wurde filtriert. Die Konzentration wurde durch Titration mit 0.1 N HCl(aq) gegen Phenolphthalein bestimmt. – Cyclovoltammetrie:  $E = -680$  mV bezeichnet das cyclovoltammetrisch bestimmte Potential für den Vorgang  $1 \rightleftharpoons 1^+ + e^-$ . Bei den Meßbedingungen war die Peakseparation ( $\Delta E$ ) des reversiblen Vorgangs mit 130 mV kleiner als die für das unter gleichen Bedingungen am Ende der Meßreihe gemessene reversible Redoxpaar Ferrocen  $\rightleftharpoons$  Ferrocen $^+ + e^-$  ( $\Delta E = 205$  mV). Die Peakströme waren stets proportional  $\sqrt{v_s}$ . Meßbedingungen:  $10^{-3}$  M Lösung von **1** in 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ -Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV/sec, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomel-Elektrode an Glassy-Carbon-Elektrode bei  $25^\circ\text{C}$ , Potentiostat EG & G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Modell 273. – NMR: Bruker AC 200 (Standard extern gegen TMS, mittels Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $[\text{D}_8]\text{THF}$  intern). – MS: Finnigan MAT (8230, Datensystem SS 300) (FD), Ionenquellentemperatur  $150^\circ\text{C}$  (die  $m/z$ -Werte beziehen sich auf das häufigste Isotop). – UV/Vis/NIR-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9; Küvetten 0.2 cm Schichtdicke, Typ Hellma 110 suprasil, Lösungsmittel THF.

**Darstellung von Chloro(tripod)cobalt(I)**<sup>[4]</sup>: In einem Schlenk-Rohr (500 ml) werden im Ölpumpenvakuum durch Erhitzen mit einem Heißluftfön 960 mg (4 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vom Kristallwasser befreit. Das trockene, hellblaue Pulver wird in 40 ml EtOH gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g (4 mmol) tripod [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ] in 120 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die sich dabei tiefbraun färbende Lösung wird nun tropfenweise mit einer Lösung von 160 mg  $\text{NaBH}_4$  in 50 ml EtOH versetzt; dabei wird kräftig gerührt um lokale Hydrid-Überschüsse zu vermeiden. Die Zugabe wird beendet, wenn sich die Lösung trüb dunkel-orange färbt; bei weiterer Zugabe entsteht das Trihydrido-verbrückte Dimer  $[\{(\text{tripod})\text{Co}^{\text{II}}\}_2(\mu\text{-H})_3]^{2+}$ <sup>[8]</sup>. Die erhaltene Suspension wird durch eine G3-Umkehrfritte filtriert, dann soweit abkühlend im Ölpumpenvakuum eingengt, bis helle Kristallite entstehen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weiter eingengt, um eine vollständige Kristallisation zu erreichen. Die Kristalle werden dann auf einer Umkehrfritte gesammelt, mit wenig kaltem EtOH gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausb. 2.44 g (85%). –  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ClCoP}_3$  (719.1): ber. C 68.48, H 5.47; gef. C 67.78, H 5.56.

**Darstellung von Allyl(tripod)cobalt(I) (1)**: In einem gut ausgeheizten 250-ml-Schlenk-Rohr werden 670 mg (0.93 mmol) Chloro(tripod)cobalt(I) in 10 ml THF suspendiert und mit einem ca. 6fachen Überschuß von 10 ml 0.6 M  $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$  in THF versetzt. Die orange-braune Suspension färbt sich bei der Zugabe tiefrot. Nach

etwa 30 min. Rühren wird die tiefrote Lösung mit 10 ml Ether versetzt, dann durch eine G3-Umkehrfritte in ein ausgeheiztes Schlenk-Rohr gesaugt und mit 25 ml Petrolether (Siedebereich  $40-60^\circ\text{C}$ ) überschichtet. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 2–5 d tiefrote Kristalle erhalten. Es wird von der Mutterlauge dekantiert, zweimal mit je 5 ml Ethanol und einmal mit 5 ml Petrolether (Siedebereich  $40-60^\circ\text{C}$ ) gewaschen; Ausb. 220 mg (33%), Schmp. ca.  $240^\circ\text{C}$  (Zers.). – MS (FD);  $m/z$  (%): 724 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.23$  [d,  $^4J(\text{P,H}) = 2.7$  Hz, 3H, ( $\text{CH}_3\text{C}$ )], 1.99 [dd,  $^3J(\text{P,H}) = 5.4$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 8.5$  Hz, 2H ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{-anti}$ )], 2.23 [d,  $^2J(\text{P,H}) = 6.7$  Hz, 6H ( $\text{CCH}_2\text{P}$ )], 2.58 [dd,  $^3J(\text{P,H}) = 3.5$  Hz,  $^3J(\text{H,H}) = 5.1$  Hz, 2H ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{-syn}$ )], 5.30 [dd,  $^3J(\text{H,H-anti}) = 8.5$  Hz,  $^3J(\text{H,H-syn}) = 5.1$  Hz, 1H ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ )], 6.81 [ddd,  $^3J(\text{H,H-para}) = 7.3$  Hz,  $^3J(\text{H,H-ortho}) = 6.8$  Hz,  $^4J(\text{P,H}) = 3.5$  Hz, 12H (Ph-meta)], 6.85 [d,  $^3J(\text{H,H-meta}) = 7.3$  Hz, 6H (Ph-para)], 7.06 [dd,  $^3J(\text{H,H-meta}) = 6.8$  Hz,  $^3J(\text{P,H}) = 7.4$  Hz, 12H (Ph-ortho)]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 30.8$  (s,  $\omega \approx 200$  Hz). –  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{CO}$  (724.7): ber. C 72.93, H 6.12, P 12.82; gef. C 72.64, H 6.19, P 13.08.

**Röntgenstrukturanalyse von 1**<sup>[5]</sup>: Messung mit Siemens-(Nicolet)-R3m/V-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator; Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme *SHELXTL Plus* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1976) und *SHELX93* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). – Orthorhombisch,  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{CoP}_3$ , Molmasse 724.63; Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61);  $a = 1789.8(5)$ ,  $b = 1936.5(7)$ ,  $c = 2099.3(9)$ ,  $V = 7276.10 \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$  g/cm $^3$ ,  $T = 200$  K, 21 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich  $3.7^\circ \leq 2\theta \leq 48.1^\circ$ , Meßverfahren:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.60^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit  $5.0 \leq \omega \leq 29.3^\circ/\text{min}$ , 5223 gemessene Reflexe, 4155 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 483 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.31 \times 10^{-6}$  e/pm $^3$ , Korrekturen: Lorentz- und Polarisationskorrektur, exp. Absorptionskorrektur,  $\Psi$ -Scan,  $\Delta\Psi = 10^\circ$ ;  $R_1 = 0.033$ ,  $R_w = 0.100$ .

- [1] [1a] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, Teubner, Stuttgart 1988; J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987; J. J. Lin, J. M. Larkin, J. F. Knifton, *New J. Chem.* 1988, 12, 669; M. Orchin, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 259. – [1b] J. R. Bleeke, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 556; M. C. Rakowski, F. J. Hirsekorn, L. S. Stuhl, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2379. – [1c] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* 1993, 453, C23.
- [2] J. R. Bleeke, R. R. Burch, C. L. Collman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 1316; M. R. Thompson, V. W. Day, K. D. Tau, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 1237.
- [3] C. Loubser, H. M. Roos, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.* 1991, 402, 393; P. V. Rinze, U. Müller, *Chem. Ber.* 1979, 112, 1973; K. Cann, P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1421.
- [4] L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1213.
- [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58373, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] DQF-COSY = Double-Quantum-Filtered-COSY; Phasensensitives Aufarbeiten; TOCSY = Total-Correlation-Spectroscopy; Phasensensitives Aufarbeiten (zur Unterscheidung von ROE-Störsignalen); J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [7] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* 1962, 1490; T. Klein, Dissertation, Univ. Heidelberg, 1990.
- [8] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 1643.

[256/94]