

# Reaktionen des Tripod-Co-Templats $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co(II)}$ mit funktionalisierten Hydrazinen<sup>☆</sup>

Volkmar Körner, Sabine Vogel, Gottfried Huttner\*, Laszlo Zsolnai und Olaf Walter

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

Received March 28, 1996

**Key Words:** Tripod ligands / Hydrazines, substituted / Diazenes / Cobalt(III), fivefold coordination of / Cobalt(II), fivefold coordination of

## Reactions of the Tripod-Co-Template $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co(II)}$ with Functionalized Hydrazines

The coordination behaviour of ligands having the same basic constitution  $\text{RN}=\text{NC}(\text{X})\text{R}'$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NR}^{\text{H}}, \text{S}$ ) in their tripod cobalt derivatives has been analyzed. The ligands themselves may be considered as neutral heterodiene compounds and are in this respect vinylogues to diazenes  $\text{RN}=\text{NR}'$ . Two-electron reduction of these neutral species results in dianionic heterosubstituted heteroolefins  $\text{RN}^{\text{-}}-\text{N}=\text{C}(\text{X}^{\text{-}})\text{R}'$ . Due to their redox ambiguity the oxidation state of the metal M in chelate complexes  $\text{M}=\text{N}(\text{H})=\text{N}=\text{C}(\text{X})-\text{R}'$  is not a priori evident. Compounds tripodCo=N(H)=N=C(X)-R'<sup>2+</sup> [5: X, R' = O, Ph; 6: (X, R') = (py); 7: X, R' = S, NH<sub>2</sub>] are best described as containing low-spin Co(III) and dianionic ligands. Co(II) species are obtained with diethyl azodicarboxylate

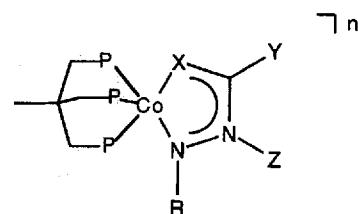
EtOOC=NCOOEt as the ligand. In the mononuclear compound, with only one nitrogen and one carbonyl oxygen of the ligand acting as donor groups, the neutral ligand is coordinated to give the high-spin cobalt(II) species tripod CoO-(EtO)CN=N-COOEt<sup>2+</sup> (8). In the dinuclear compound 9 with both of the nitrogen atoms and carbonyl groups involved in coordination the dianionic ligand bridges two high-spin cobalt(II) centers to give tripod CoO(EtO)CN(COEt)-OCotriopod<sup>2+</sup> (9) as a derivative with two fused five-membered chelate rings. In addition to the conventional analytical techniques X-ray structure analyses, cyclovoltametric measurements, magnetic susceptibility and ESR data are used to characterize the compounds.

Für den Tripod-Liganden  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  ist eine breite Koordinationschemie bekannt<sup>[1]</sup>, aus der sich ableiten läßt, daß Tripod-Metall-Template sowohl für verschiedene Oxidationsstufen der Metalle M als auch für eine breite Palette verschiedener Coliganden L in  $[\text{tripodML}_n]^{n+}$  stabile Komplexe bilden. So vermag das Templat tripodCo(II) einerseits den weichen Allyl-Liganden in  $[\text{tripodCo}(\text{allyl})]^+$  aufzunehmen<sup>[2]</sup>; andererseits bildet es mit dem eher harten Liganden Hydrazin stabile Komplexe  $[\text{tripodCo}(\eta^2\text{-N}_2\text{H}_4)]^{2+}$ <sup>[3]</sup>. Da alle Versuche, die koordinierten  $\text{N}_2\text{H}_x$ -Liganden ( $x = 3, 4$ ) entweder durch Deprotonierung oder durch Oxidation in koordinierte  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Einheiten überzuführen, nicht zu eindeutigen Ergebnissen führten, wurde begonnen, die Reaktivität zunächst an substituierten Hydazinderivaten zu untersuchen. Als stickstoffständige Substituenten wurden dabei koordinationsfähige Einheiten vom Typ -(C=O)R, -(C=S)R und 2-pyridyl ausgewählt. Die so substituierten Hydrazine bzw. Hydrazide ergeben unter Bildung von Fünfring-Chelaten Metall-Ligand-Einheiten (Schema 1), die in Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen aktiv sind. Da die Liganden selbst Vinyloge von Hydrazinen bzw. Hydraziden sind, sollten sich aus der Untersuchung ihrer Komplexe wichtige Hinweise auf die Reaktivität der Stammverbindungen gewinnen lassen.

Ein Nebenaspekt der Untersuchungen, die wir hier vorstellen, ist der, daß die verwendeten Ligand-Einheiten selbst redoxaktive Systeme darstellen, so daß sich ihre Komplexe

chemie zur Komplexchemie von Catecholat-Liganden und deren Analoga in Beziehung setzen läßt<sup>[4]</sup>.

Schema 1

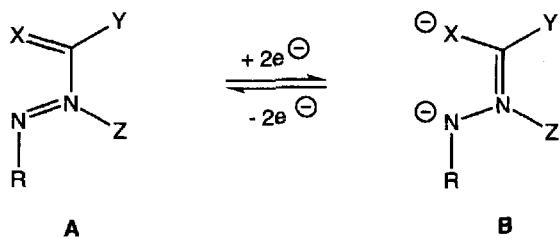


	R	X	Y	Z	n
5	H	O	Ph	-	+1
6	H	N	C <sub>Py</sub>	BPh <sub>3</sub>	+1
7	H	S	NH <sub>2</sub>	BPh <sub>3</sub>	+1
8	COOEt	O	OEt	-	+2
9	COOEt	O	OEt	Co(P <sub>3</sub> )O	+2

Carbonsäurehydrazide werden ebenso wie ihre Substitutions- und Heteroanaloga in der Koordinationschemie seit langem als Liganden eingesetzt. Die Koordination über den terminalen Stickstoff und das Heteroatom X führt zu stabilen Fünfring-Chelat-Komplexen. Dabei können sowohl die Säurehydrazide selbst<sup>[5]</sup> als auch ihre einfach<sup>[6]</sup> oder zweifach deprotonierten<sup>[7]</sup> Formen als Liganden auftreten.

Die zweifach deprotonierten Formen bieten eine weitere Besonderheit: durch zweifache Oxidation entstehen neutrale Ligandsysteme gleicher Konstitution (Schema 2).

Schema 2

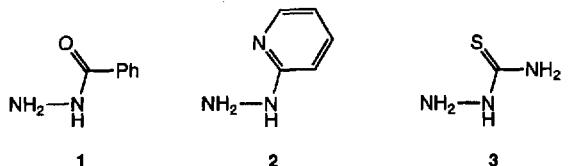


Wie immer kann bei in dieser Weise redoxaktiven Liganden (Diazadiene, Catecholate) die Frage nach der Oxidationsstufe des Metalls im Komplex eines solchen Liganden zur Verwirrung führen<sup>[8,4c-d]</sup>. Hinweise auf plausible Annahmen zur Ladungsverteilung in solchen Komplexen lassen sich oft aus den Strukturdaten ableiten. Die Vielfalt der möglichen Beschreibungsformen wird zusätzlich dadurch erhöht, daß die Liganden bei gleichem Koordinationsgerüst auch als Radikal-Anionen gebunden sein können<sup>[9]</sup>.

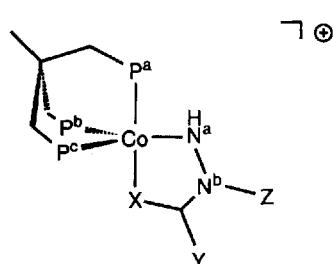
### Synthese der Komplexe

Bei der Umsetzung der Ligandvorstufen 1–3 mit  $[Co(H_2O)_6](BF_4)_2$  in EtOH/THF oder EtOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstehen in Gegenwart des Tripod-Liganden  $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$  nach Fällung mit Natriumtetraphenylborat die Komplexe 5–7 (Schema 3) in guten Ausbeuten. Die in 5–7 gebundenen Liganden haben jeweils zwei Wasserstoff-Substituenten weniger als die Ligandvorstufen 1–3. Die Komplexe sind durchweg diamagnetisch; wenn man sie als Co(III)-Komplexe auffaßt, so enthalten sie als Liganden die durch Deprotonierung entstandenen Dianionen vom Typ B. Die Stöchiometrie erfordert insgesamt eine begleitende Redoxreaktion. Die Verhältnisse sind damit denen analog, die man bei der Umsetzung von Catecholen und Catecholderivaten in einem sonst analogen Reaktionssystem macht<sup>[4a]</sup>. Die Natur der begleitenden Redoxvorgänge ist nicht endgültig geklärt.

Schema 3

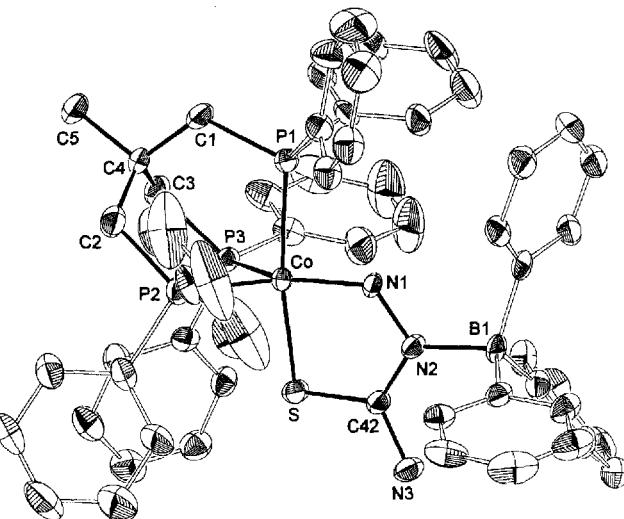


	X	Y	Z
5	O	Ph	-
6	N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	BPh <sub>3</sub>
7	S	NH <sub>2</sub>	BPh <sub>3</sub>



In den Verbindungen 6 und 7 ist das nicht terminale Stickstoffzentrum jeweils an eine  $BPh_3$ -Gruppe koordiniert, die aus dem als Fällungsreagenz eingesetzten  $BPh_4^-$  stammt<sup>[10]</sup>. Auf die Verteilung der  $\pi$ -Elektronen im Chelat-Ring sollte diese über ein „freies Elektronenpaar“ aufgebaute Bindung keinen wesentlichen Einfluß haben. Die koordinierte NH-Funktion läßt sich in allen drei Fällen an der entsprechenden IR-Bande ( $\nu_{NH}$ , cm<sup>-1</sup>: 5: 3295; 6: 3250; 7: 3255) erkennen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren findet man entsprechende Signale für die stickstoffständigen Wasserstoffe (Exp. Teil), ebenso beobachtet man die übrigen erwarteten Signale im richtigen Intensitätsverhältnis (Exp. Teil).

Abb. 1. Struktur von 5–7 am Beispiel von 7



Der Bau der Komplex-Kationen 5–7 wurde durch Ein-Kristallstrukturanalyse ihrer  $BPh_4^-$  (5) bzw.  $BF_4^-$ -Salze (6, 7) bestimmt. Das beobachtete Koordinationsmuster ist exemplarisch am Beispiel von 7 dargestellt (Abb. 1). Die wesentlichen Abstände und Winkel zeigt Tab. 1.

Alle Verbindungen 5–7 enthalten das Metall in einer fünffach koordinierten Umgebung. Die Koordinationspolyeder sind am ehesten als verzerrte trigonale Bipyramiden zu beschreiben (Schema 3 und Abb. 1). In allen drei Verbindungen ist die NH-Funktion der Chelatliganden jeweils äquatorial gebunden. Die idealisierte axiale Position wird von der jeweils anderen terminalen Heterofunktion der Chelatliganden besetzt (Tab. 1, Abb. 1). Die Winkel, die diese Heterofunktionen mit dem axialen Phosphoratom am Cobalt aufspannen ( $P^a$ –Co–X, Tab. 1), sind deutlich kleiner als die für eine idealisierte trigonale Bipyramide erwarteten Werte von  $180^\circ$ . Die stärkste Abweichung von der idealisierten Lage beobachtet man für 5. Komplex 5 läßt sich auch im Sinne einer quadratischen Pyramide idealisieren, wie die sehr ähnlichen Werte von  $P^a$ –Co–X [ $159.6(2)^\circ$ ] und  $P^b$ –Co–N<sup>a</sup> [ $155.7(2)^\circ$ ] zeigen. Der Co–P-Abstand zu dem als axial definierten Phosphor ist in der Tendenz (Tab. 1) kleiner als die äquatorialen Co–P-Bindungslängen. Die Tatsache, daß die von 5–7 erhaltenen kristallinen Salze jeweils Solvatmoleküle in verschiedenen fehlgeordneten Positionen enthalten (Exp. Teil, Tab. 3), erschwert die genaue

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm]<sup>[a]</sup> und -winkel [ $^{\circ}$ ]<sup>[a]</sup> der Komplex-Kationen 5–7<sup>[b]</sup>

	5	6	7
Co-Pa	216.5(2)	220.7(4)	222.5(3)
Co-Pb	224.4(2)	224.1(3)	220.8(3)
Co-Pc	218.6(2)	224.0(4)	223.0(3)
Co-Na	181.9(6)	182.1(9)	183.0(6)
Co-X	189.7(5)	193.9(9)	219.2(3)
Na-Nb	134.1(9)	134.7(12)	138.6(9)
Nb-C	130.3(9)	132.8(15)	133.4(11)
C-X	130.0(8)	140.3(14)	169.8(9)
Pa-Co-Pb	89.65(8)	89.7(1)	89.2(1)
Pb-Co-Pc	87.34(8)	94.4(1)	90.6(1)
Pa-Co-Pc	94.17(8)	88.0(1)	93.6(1)
Pa-Co-Na	90.9(2)	89.7(3)	88.8(2)
Pa-Co-X	159.6(2)	169.9(3)	168.4(1)
Pb-Co-Na	155.7(2)	133.0(3)	137.1(2)
Pb-Co-X	91.0(2)	99.0(3)	89.3(1)
Pc-Co-Na	116.8(2)	132.5(3)	132.3(2)
Pc-Co-X	106.3(2)	96.3(3)	97.9(1)
Co-Na-Nb	119.2(5)	119.4(8)	124.8(5)
Na-Nb-C	108.1(6)	113.5(9)	112.8(7)
Nb-C-X	121.0(6)	113.8(9)	119.4(6)
C-X-Co	111.2(4)	112.6(8)	98.4(3)
X-Co-Na	80.2(2)	80.6(4)	84.4(2)
Co-Na-Nb-C-X <sup>[c]</sup>	Co: 1.8 Na: -2.9 Nb: 2.8 C: -0.8 X: -0.8	Co: -0.7 Na: 0.3 Nb: 0.5 C: 1.2 X: -1.4	Co: 1.3 Na: -0.3 Nb: -1.7 C: -2.9 X: -2.1

<sup>[a]</sup> Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. – <sup>[b]</sup> Abweichend von den hinterlegten Bezeichnungen<sup>[19]</sup> sind die geometrischen Daten so angeordnet, daß die jeweiligen Parameter in bezug auf die schematisierten Darstellungen in Schema 3 übereinstimmen (zur Bezeichnung siehe Schema 1). – <sup>[c]</sup> Abweichungen der einzelnen Atome in pm von der durch sie gebildeten idealen Ringebene.

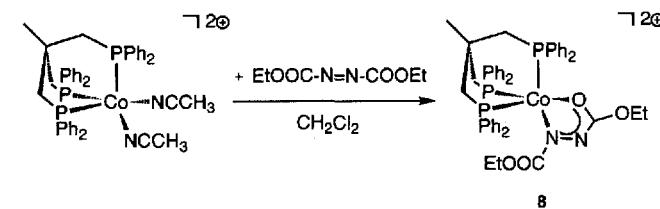
Bestimmung einzelner Abstände in unterschiedlichem Maß (Tab. 1). Ein Vergleich einzelner Bindungslängen ist daher nur bedingt aufschlußreich. Innerhalb der durch die jeweiligen Standardabweichungen gegebenen Grenzen ( $3\sigma$ ) sind die Co–Na-Abstände in 5–7 etwa gleich lang (Tab. 1). Der N–N-Abstand ist bei 5 [134.1(9) pm] und 6 [134.7(12) pm] deutlich kürzer als bei 7 [138.6(9) pm]. Die N–C-Abstände im Chelatring (Nb–C) sind in allen drei Verbindungen bei einem Mittelwert von 132 pm ähnlich. Die C–X-Abstände vom trigonal-planar koordinierten Kohlenstoff des Chelatliganden zum terminal koordinierenden Heteroatom sind durchweg wesentlich kürzer als für C–X-Einfachbindungen zu erwarten wäre; ihre Werte liegen zwischen Einfach- und Doppelbindung und jeweils näher bei den für C–X-Doppelbindungen akzeptierten Werten. Da die Chelatringe in 5–7 jeweils eben sind (Tab. 1) und die unterschiedlichen C–X-Bindungslängen zu unterschiedlichen Bißwinkel (X–Co–Na) und unterschiedlichen Co–X-Abständen führen, passen sich die Valenzwinkel im Ring der jeweiligen Situation an (Tab. 1). Die Abstände innerhalb des Liganden-Systems der Chelatringe liegen jeweils zwischen Einfach- und Doppelbindungen und damit in Bereichen, wie sie für

Komplexe vergleichbarer Liganden charakteristisch sind<sup>[5–7]</sup>. Die Liganden werden folglich am besten als zweifach negativ geladene Liganden vom Typ B (Schema 2) beschrieben<sup>[7]</sup>. Die Komplexe selbst sind dann als Co(III)-Komplexe aufzufassen. Die Redoxeigenschaften wurden nur für 6 cyclovoltammetrisch überprüft: 6 lässt sich bei  $-930$  mV (gegen ges. Kalomelelektrode) einfach reversibel reduzieren. Das Reduktionspotential ist dem sehr ähnlich, das für  $[\text{tripodCo}(\text{ortho}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{BF}_4)$ <sup>[4a]</sup> beobachtet wird, in dem, wie in 6, die tripodCo-Einheit an Stickstoffdonorzentren eines konjugationsfähigen Systems gebunden ist. Es liegt damit nahe, das Einelektronenreduktionsprodukt von 6 als Co(II)-Komplex mit einem weiterhin dianionischen Liganden zu beschreiben: für Komplexe vom Typ  $[\text{tripodCo}(\text{ortho}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4)]$  ist durch ESR-Spektren nachgewiesen, daß das ungepaarte Elektron wesentlich am Cobalt-Atom lokalisiert ist<sup>[4b]</sup>.

Die Verbindungen 5–7 enthalten mit der Gruppierung HNNR jeweils eine Einheit, die konstitutionell einer Diazengruppierung entspricht. Diese Gruppierung ist jeweils durch Redoxreaktion aus dem eingesetzten Hydazinderivat entstanden. Es liegt daher nahe, entsprechend substituierte Diazene unmittelbar als Komplexliganden einzusetzen. Unter diesem Aspekt wurde die Reaktion von Azodicarbonäure-diethylester ( $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ ) mit tripodCo-Templaten untersucht.

$[\text{tripodCo}(\text{NCCH}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>[11]</sup> reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Azodicarbonäure-diethylester zum tiefblauen Komplex 8, der unmittelbar aus der Reaktionslösung ausfällt (Schema 4).

Schema 4

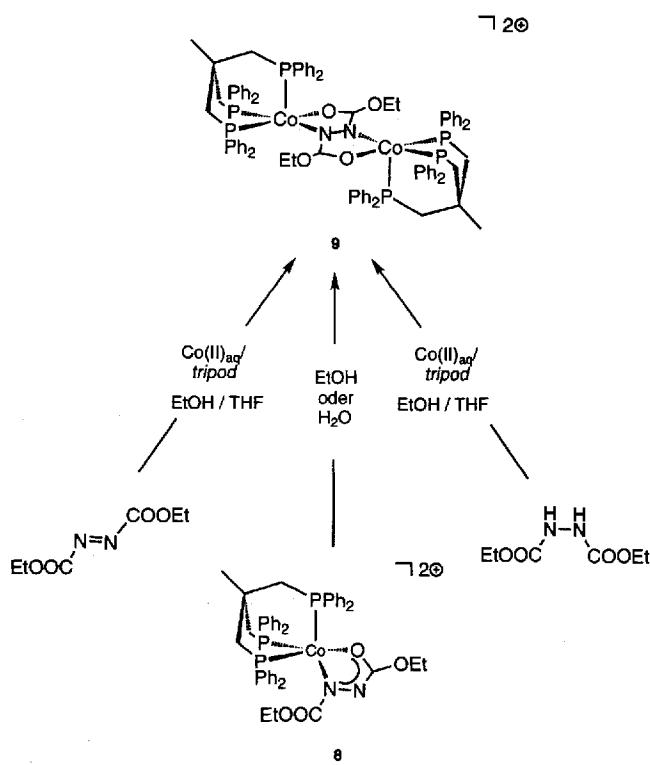


8 ist paramagnetisch. Die Auswertung der Messung der magnetischen Suszeptibilität des Feststoffes 8 ergibt einen Wert von 4.05 B.M. entsprechend drei ungepaarten Elektronen [Spin-only-Wert für 3 ungepaarte Elektronen: 3.87 B.M.; für Co(II) mit S = 3/2 beobachtete Werte 4.1–5.2 B.M.<sup>[12]</sup>. 8 liegt damit in der High-spin-Konfiguration vor. Bei tripodCoL<sub>2</sub>-Komplexen mit schwachen Liganden (N,O-Donorfunktionen) wird gelegentlich die High-spin-d<sup>7</sup>-Konfiguration beobachtet<sup>[3,13]</sup>. Während in den Verbindungen 5–7 jeweils Dianionen entsprechender Konstitution gebunden sind, bindet in 8 der neutrale Ligand, der offensichtlich ein schwächeres Ligandenfeld bedingt. Die Konstitution des Liganden in 8 wird durch die IR-Spektren ebenso wie durch die Folgereaktionen von 8 nahegelegt. Man beobachtet zwei  $\nu_{\text{CO}}$ -Valenzschwingungen. Die eine, bei  $1780\text{ cm}^{-1}$ , entspricht in ihrer Lage nahezu der des freien Liganden ( $1787\text{ cm}^{-1}$ ). Sie ist der nicht koordinierenden Esterfunktion zuzuordnen. Die andere, bei  $1740\text{ cm}^{-1}$ , zeigt eine

deutliche Koordinationsverschiebung. Der relativ geringe Betrag dieser Verschiebung lässt auf eine vergleichsweise schwache Wechselwirkung zwischen dem Metall und der Carbonylgruppe schließen. Obwohl der Ligand in **8** konstitutionell dem Liganden in **5** entspricht, sind direkt vergleichbare Eigenschaften für die Verbindungen **5** und **8** nicht zu erwarten: in **5** ist der Ligand als Dianion an Co(III) gebunden, in **8** bildet der neutrale Ligand einen Chelatring mit Co(II). Während **5** damit die für solche Liganden  $[\text{RNNC}(\text{R}')\text{C}(\text{O})]$  meist angetroffene Bindungsform belegt<sup>[14]</sup>, ist **8** ein Beispiel für die mitunter angenommene Grenzform, in der der Ligand  $[\text{RNNC}(\text{R}')\text{C}(\text{O})]$  als Neutralligand wirkt<sup>[15]</sup>.

Beim Versuch, **8** aus ethanolhaltigen Lösungen umzukristallisieren, erhält man stets das Reduktionsprodukt **9** (Schema 5).

Schema 5



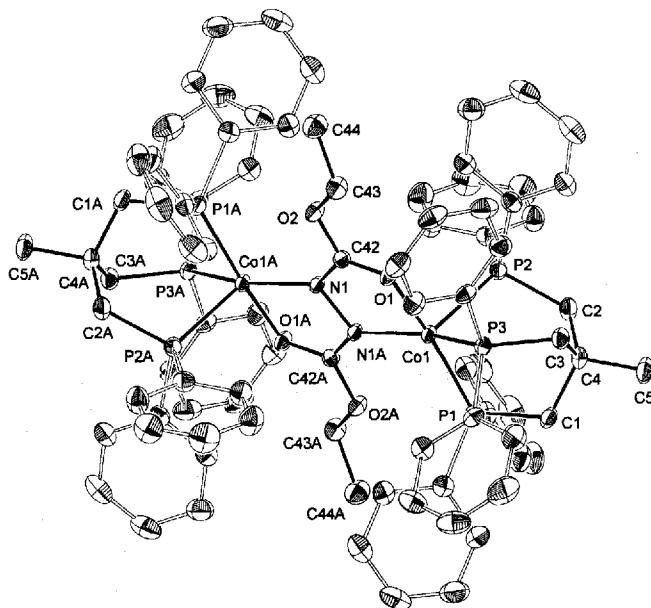
Die Umwandlung von **8** in **9** läßt sich am Verschwinden der für **8** charakteristischen Carbonylbande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  sehr gut verfolgen. Bereits nach Zusatz weniger Tropfen Ethanol ist diese Carbonylbande vollständig verschwunden. Entsprechend erhält man **9** als einziges isolierbares Produkt in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2/\text{EtOOCNNCOOEt/tripod}$  in EtOH/THF. Bei beiden Reaktionen muß eine begleitende Redoxreaktion stattfinden, wobei, wie die Umsetzung von **8** zu **9** nahelegt, vermutlich EtOH als Reduktionsmittel wirkt. Da allerdings spezifische Oxidationsprodukte nicht isoliert werden konnten und da **8** auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  in **9** umgewandelt wird, ist die Natur des begleitenden Redoxprozesses nicht endgültig geklärt. Der in **9** gebundene Ligand ist als dianionisches System aufzufassen. **9** kann mit  $\text{BF}_4^-$ -Gegenionen als kri-

stallines, analysenreines Salz in guten Ausbeuten erhalten werden. Die magnetische Suszeptibilität des kristallinen Festkörpers  $9 \cdot (\text{BF}_4^-)_2$  entspricht zwischen 106 und 207 K dem Vorliegen von drei ungepaarten Elektronen an jedem Cobalt-Atom; die aus der Messung abgeleiteten magnetischen Momente je Cobalt liegen in diesem Temperaturbereich zwischen 4.35 und 4.47 B.M. Im untersuchten Temperaturbereich lässt sich das magnetische Verhalten durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben (Curie-Konstante:  $4.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Theta = 9 \text{ K}$ ). Trotz der damit nachgewiesenen High-spin-Konfiguration an den Cobalt-Zentren beobachtet man für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von  $9$  im ESR-Spektrum bei 293 K ein Signalmuster, aus dem sich ein isotroper  $g$ -Wert von 2.11 und eine Hyperfeinkopplungskonstante  $A_{\text{Co}}$  von 25 G ableSEN lassen. Beim AbkühLEN dieser Lösung auf 100 K beobachtet man im festen Zustand ebenfalls ein charakteristisches Muster ( $g_x \approx 2.22$ ;  $A_x \approx 50 \text{ G}$ ;  $g_z \approx 1.96$ ;  $A_z \approx 55 \text{ G}$ )<sup>[4b, 16]</sup>. Für  $g_y$ , das aus den Tieftemperurspektren nicht direkt entnommen werden kann, erwartet man bei  $g_{\text{iso}} = 2.11$  einen Wert von 2.13. Die hier beobachteten  $g$ -Werte und Hyperfeinkopplungskonstanten liegen in einem Bereich, wie er für Low-spin-Co(II)-Komplexe typisch ist<sup>[4b, 16]</sup>. Da diese Signale reproduzierbar und an verschiedenen Proben von  $9 \cdot (\text{BF}_4^-)_2$  beobachtet wurden, ist es wenig wahrscheinlich, daß sie von einer Verunreinigung durch eine unbekannte Low-spin-Cobalt(II)-Spezies stammen. Für eine schlüssige Deutung dieser zunächst widersprüchlich erscheinenden Beobachtungen reichen die experimentellen Daten nicht aus<sup>[22]</sup>.

Da der Ligand in **9** aus dem eingesetzten Diazen durch Aufnahme von zwei Elektronen entstanden ist, sollte sich **9** auch direkt aus dem formalen Zwei-Elektronen-Reduktionsprodukt des Diazens, dem entsprechenden substituierten Hydrazin, erhalten lassen. 1,2-Bis(ethoxycarbonyl)hydrazin setzt sich mit  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ /EtOH/THF/tripod dieser Erwartung entsprechend in guten Ausbeuten zu **9** um (Schema 5). Die Struktur von **9** (Abb. 2) wurde kristallographisch bestimmt (Tab. 2).

Sie entspricht der für **9** angegebenen Konstitutionsformel. Die Verbindung ist inversionssymmetrisch gebaut, die Koordination um die Cobalt-Zentren ist angenähert quadratisch pyramidal (Abb. 2) mit der charakteristischen Verlängerung der axialen Co–P-Bindung mit 232 pm gegenüber den äquatorialen Co–P-Abständen (Mittelwert: 222.6 pm). Die Co–P-Abstände sind für das Co(II)-Derivat **9** erwartungsgemäß länger als für die Co(III)-Komplexe **5–7**<sup>[4b]</sup>. Auch die Co–O– (vgl. **5**) und vor allem die Co–N–Abstände [196.7(2) pm] im Chelatsystem des Co(II)-Komplexes **9** sind deutlich länger als in den Verbindungen **5–7** [181.9(6), 182.1(9), 183.0(6) pm]. Die Bis-Chelat-Anordnung in **9** ist in sehr guter Näherung eben (Tab. 2, Abb. 2). Anders als in den Komplexen **5–7**, in denen alle ringständigen Bindungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen, findet man für den N–N-Abstand in **9** einen Wert von 145.3(4) pm, der von der Länge her einer N–N-Einfachbindung entspricht [vgl. **5–7**:  $d_{N-N}$ : 134.1(9), 134.7(12), 138.6(9); Tab. 2]. Das in **9** beobachtete Abstands- muster ist für den dianionischen Liganden charakteristisch

Abb. 2. Kristallstruktur des Komplex-Kations 9



und wird ganz ähnlich im zweikernigen Mo(II)-Komplex  $(\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-EtOOCNNCOOEt})$  gefunden<sup>[17]</sup>. Daß der Ligand im Prinzip auch als Monoanion gebunden sein könnte, wird durch die Beobachtung an  $[(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2)_2\text{Cu}(\text{I})_2(\mu\text{-}i\text{BuOOCNNCOO}i\text{Bu})]^+$  dokumentiert<sup>[9]</sup>. Die Struktur des als Bis-Chelat wirkenden radikalischen Ligand-Anions ist deutlich von der Struktur verschieden, die der dianionische Ligand in Bis-Chelat-Komplexen einnimmt (s.o.). Im Radikal-Liganden des Kupferkomplexes beträgt der N–N-Abstand nur 124.6(3) pm. Das Ligandsystem in **9** ist damit auch durch die Strukturdaten in Einklang mit den magnetischen Messungen und ESR-Spektren als Dianion charakterisiert.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm]<sup>[a]</sup> und -winkel [°]<sup>[a]</sup> des Komplex-Kations **9**<sup>[b]</sup>

Co1-P1	221.8(2)	P1-Co1-P2	90.97(5)
Co1-P2	232.4(1)	P2-Co1-P3	90.31(4)
Co1-P3	223.4(1)	P3-Co1-P1	88.97(5)
Co1-N1A	196.7(2)	N2-Co1-O	79.2(4)
Co1-O1	191.1(2)	P1-Co1-N1A	102.66(8)
C42-O1	126.2(3)	P2-Co1-N1A	113.21(7)
C42-N1	131.6(3)	P3-Co1-N1A	153.20(7)
N1-N1A	145.3(4)	P1-Co1-O1	171.35(6)
C42-O2	133.1(3)	P2-Co1-O1	95.85(7)
C43-O2	146.0(3)	P3-Co1-O1	85.68(7)
		Co1-N1A-N1	113.4(2)
<u>Ebene Co1-N1-N1A-C42-O1</u> <sup>[b]</sup>		N1A-N1-C42	107.6(2)
Co1	-5.5	NI-C42-O1	123.8(2)
N1	-3.1	NI-C42-O2	116.7(2)
N1A	5.8	O2-C42-O1	119.5(2)
O1	6.5	C43-O2-C42	116.8(2)
C42	-3.7	C42-O1-Co1	114.6(2)

<sup>[a]</sup> Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. – <sup>[b]</sup> Abweichungen der einzelnen Atome in pm von der durch sie gebildeten idealen Ringebene.

Auf einen einzelnen Chelatring von **9** bezogen leitet sich **9** von einem valenzisomeren Analogon der Komplexe **5–7** ab (zur Valenzisomerie in Komplexen mit catecholartigen Liganden siehe Lit.<sup>[18]</sup>). Bei **5–7** sind mit einem tripod-Co(III)-Templat zwei Elektronen auf den Liganden verschoben, bei **9** ist ein Elektron am tripodCo(II)-Templat lokalisiert, das andere ist auf den Liganden übertragen. Im zweikernigen Komplex **9** paaren diese Elektronen unter Bildung des diamagnetischen Dianions ab. Am Beispiel des Kupferkomplexes  $[(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PPh}_2)_2\text{Cu}(\text{I})_2(\mu\text{-}i\text{BuOOCNNCOO}i\text{Bu})]^+$ <sup>[9]</sup> war gezeigt worden, daß sich die in ihrer Bindungsform zum Liganden von **9** analoge Ligandeneinheit zum radikalischen Monoanion oxidieren läßt. Die cyclovoltammetrisch reversible Einelektronenoxidation von **9** erfolgt bei 715 mV (gegenüber gesättigter Kalomelektrode). Ob das entstehende dreifach positiv geladene Ion **9**<sup>+</sup> eher als gemischt-valente Co(II)/Co(III)-Spezies aufzufassen ist oder ob die Oxidation wesentlich den Liganden betrifft, der dann als radikalisches Monoanion gebunden wäre<sup>[9]</sup>, kann derzeit noch nicht entschieden werden. Eine irreversible zweite Oxidation von **9** wird bei 1130 mV beobachtet. Es liegt nahe, sie als eine Umkehrung der Bildungsreaktion von **9** aufzufassen.

### Schlußfolgerung

Die Untersuchungen waren durch die Frage ausgelöst worden, auf welche Weise  $\eta^2$ -koordiniertes  $\text{N}_2\text{H}_4$  bzw.  $\text{N}_2\text{H}_3^-$  am besten in eine  $\eta^2\text{-N}_2\text{H}_2$ -Einheit umgewandelt werden kann. Sie zeigen, daß sowohl Redoxreaktionen als auch einfache Säure-Base-Reaktionen substituierte Hydrazine in komplexgebundene Diazenderivate überführen können und weisen damit den Versuchen zur Bildung von Komplexen mit  $\eta^2$ -gebundenem  $\text{N}_2\text{H}_2$  mehrere Wege.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil der Untersuchungen wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Herrn D. Günauer sind wir für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme und Herrn P. Schober für die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten dankbar. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>[23]</sup> unter Inertgas getrocknet und jeweils frisch destilliert. Alle Reaktionen wurden in konventionellen, mehrmals im Ölumpenvakuum evakuierten, mit einem Hcißluftfön ausgeheizten Glasapparaturen und unter trockenem und Sauerstoff-freiem Argon ( $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck,  $\text{O}_2$ -Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Fa. BASF) durchgeführt. – NMR: Bruker AC 200,  $^1\text{H}$ : 200.123 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta$  = 5.32, relativ zu Tetramethylsilan extern.  $^{13}\text{C}$ : 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta$  = 53.5, relativ zu Tetramethylsilan extern.  $^{31}\text{P}$ : 81.015 MHz, Standard  $\text{P}(\text{OMe})_3$  extern mit  $\delta[\text{P}(\text{OMe})_3]$  = 139, relativ 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die NMR-Spektren wurden bei 296 K aufgenommen. – MS: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectrosystem 300 (Direkteinlaßsystem, Beschleuni-

Tab. 3. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung<sup>[19]</sup>

	5 · BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> · 0.5 THF	6 · BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> · 1.9 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 1 EtOH	7 · BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> · 1.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9 · 2 BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel (ohne Solvat)	C <sub>72</sub> H <sub>65</sub> BCoN <sub>2</sub> OP <sub>3</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>59</sub> B <sub>2</sub> CoF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> CoF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> S	C <sub>88</sub> H <sub>88</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>6</sub>
Molmasse	1173.1	1120.0	1101.7	1715.0
Kristalldimension	0.30 · 0.30 · 0.30	0.40 · 0.35 · 0.30	0.30 · 0.20 · 0.30	0.30 · 0.30 · 0.30
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P 1
Gitterkonstanten [pm]	a = 1397.4 (8) b = 1547.6 (8) c = 2907 (1)	a = 1215.6 (4) b = 1420.3 (5) c = 4092 (1) α = 90° β = 78.02 (2)° γ = 90°	a = 1208.7 (6) b = 1492 (1) c = 3597 (2) α = 90° β = 97.13 (4)° γ = 90°	a = 1325.0 (5) b = 1395.9 (5) c = 1560.4 (6) α = 98.87 (3)° β = 112.77 (3)° γ = 108.77 (3)°
Zellvolumen [pm <sup>3</sup> ]	6285 · 10 <sup>6</sup>	6910 · 10 <sup>6</sup>	6437 · 10 <sup>6</sup>	2387 · 10 <sup>6</sup>
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 4	Z = 1
Dichte berechnet [g/cm <sup>3</sup> ]	1.239	1.265	1.262	1.423
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex), R3m/V-Diffraktometer			
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , Graphit-Monochromator			
Messtemperatur [K]	210	200	230	190
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	25	25	25	23
Meßbereich	3.2 < 2θ < 53.1°	4.1 < 2θ < 47.0 °	3.4 < 2θ < 50.0 °	3.0 < 2θ < 50.1 °
Meßverfahren (ω-Scan)	Δω = 0.75 °	Δω = 0.8°	Δω = 0.80 °	Δω = 0.65 °
Scan-Geschwindigkeit [°/min]	3.8 < ω < 29.3°	2.3 < ω < 29.3	2.1 < ω < 29.3	7.3 < ω < 29.3
Zahl der gemessenen Reflexe	7311	11183	11914	8814
Unabhängige Reflexe	6979 (alle)	10183 (alle)	11335 (alle)	8425 (alle)
Beobachtete Reflexe (I ≥ 2 σ)	5628	5309	6300	7012
Zahl der verfeinerten Parameter	615	634	662	586
Maximale Restelektronendichte [e/pm <sup>3</sup> ]	0.93 · 10 <sup>-6</sup>	1.38 · 10 <sup>-6</sup>	1.54 · 10 <sup>-6</sup>	0.81 · 10 <sup>-6</sup>
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur, Ψ-Scan, ΔΨ = 10°			
min./max. Transmission	74/86 %	83/92 %	73/89 %	keine Abs.korrektur
Strukturlösung	direkte Methoden			
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen			
verwendete Programme	SHELXL93 <sup>[20]</sup> , SHELXS-86 <sup>[21]</sup>			
Übereinstimmungsfaktoren	R <sub>1</sub> = 6.5 % R <sub>w</sub> = 21.3 % (F <sup>2</sup> !)	R <sub>1</sub> = 14.1 % R <sub>g</sub> = 37.2 % (F <sup>2</sup> !)	R <sub>1</sub> = 11.1 % R <sub>w</sub> = 31.4 % (F <sup>2</sup> !)	R <sub>1</sub> = 4.2 % R <sub>w</sub> = 11.5 % (F <sup>2</sup> !)

nungsspannung 3 kV; FAB: Fast Atom Bombardment in NIBEOL-Matrix durch Xenon; FD: Felddesorption von Wolfram-Rhenium-Emittern bei Feldstärken 2–6 kV). – Cyclovoltammetrie: Meßbedingungen: 10<sup>-3</sup> M Lösung in 0.1 M nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomel-Elektrode an Glassy-Carbon-Elektrode bei 25 °C, Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research. – IR: FT-IR Bruker IFS-66, CsI-Preßlinge bzw. Nujol-Verreibungen. Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach. – Magnetische Messungen: Das Magnetfeld wurde mit einem Elektromagneten B-E 15 C8 der Firma Bruker erzeugt und über den Field-Controller B-H 15 der Firma Bruker eingestellt. Die Kraft wurde mit einer Vakuum-Mikrowaage M 25 D-S der Firma Sartorius ermittelt. Die Messungen erfolgten bei einer Feldstärke von 10000 Gauss. – ESR: Bruker ESP 300E [X-Band, externer Standard DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl)]. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg (CHN-Analysator der Fa. Heraeus).

(Benzoyldiazenato) {1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]-ethan}cobalt(III)-tetraphenylborat (5 · BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>): Äquimolare Mengen 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan (624 mg, 1 mmol) in 15 ml THF und Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (340 mg, 1 mmol) in 15 ml Ethanol werden bei 20 °C gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 136 mg (1

mmol) Benzoesäure-hydrazid in 3 ml THF. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot-braun. Nach Zugabe von 342 mg (1 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 ml Ethanol läßt man das Reaktionsgemisch 2 h nachröhren. Die rotbraune Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat wird anschließend im Hochvakuum auf 30 ml eingeengt. Der kationische Komplex bildet sich nach 6 h als mikrokristallines rotbraunes BPh<sub>4</sub>-Salz. Die überstehende Lösung wird dekantiert, das Salz dreimal mit Ethanol und anschließend mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 650 mg (57%, bezogen auf eingesetztes Co<sup>2+</sup>). Durch Umkristallisation aus THF/Et<sub>2</sub>O erhält man 5 · BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> in Form rotbrauner Kristalle, die noch 0.5 Moläquivalente THF eingeschlossen haben.

– <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.49 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.50 (br. s, 6 H, CH<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>), 6.8–8.4 (m, 35 H, aromat. H), 10.9 (br. 1 H, NH). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 34.3 (s). – MS (FD), m/z (%): 817 (76) [M<sup>+</sup>]. – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3295 (m). – C<sub>72</sub>H<sub>65</sub>BCoN<sub>2</sub>OP<sub>3</sub> (1173.1) · 0.5 THF: ber. C 75.76, H 5.93, N 2.39, P 7.92; gef. C 74.86, H 6.33, N 2.22, P 7.52.

(2-Pyridyldiazenato) {1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]-ethan}cobalt(III)-tetrafluoroborat (6 · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>): Darstellungsmethode und Ansatz analog 5: tripod in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Ligandvorstufe: 109 mg (1 mmol) 2-Hydrazinopyridin in Substanz; Farbe der Reaktionslösung: orangefarben; Fällungszeit: 24 h; Waschen mit Petrolether; man erhält 6 · BF<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Ausb. 380 mg (34%, bezogen auf eingesetztes Co<sup>2+</sup>); orangefarbene Kristalle von 6 · BF<sub>4</sub><sup>-</sup> · 1.9

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die zur Strukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Auflösen des feinkristallinen Pulvers in Dichlormethan und Überschichten der Lösung mit Diethylether. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.02$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.86 [br. s, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ], 5.9–7.8 (m, 49H, aromat. H), 11.49 (br. s, 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 32.2$  (m,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 36.9 (m,  $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 37.5 (s,  $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 126–135 (m, aromat. C). –  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 36.0$  (s). – MS (FD),  $m/z$  (%): 790 (100) [ $\text{M}^+$ ], 761 (50) [ $\text{M}^+ - \text{NNH}$ ]. – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3250 (m), 1060 (s). –  $\text{C}_{64}\text{H}_{59}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_3\text{P}_3$  (1120.0) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 65.32, H 5.29, H 3.67, P 6.99; gef. C 64.81, H 5.10, N 3.49, P 7.72.

(Thiosemicarbazido) {1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(III)-tetrafluoroborat ( $7 \cdot 2\text{BF}_4^-$ ): Darstellungsmethode und Ansatz analog 5: Ligandvorstufe: 91 mg (1 mmol) Thiosemicarbazid in Substanz; Farbe der Reaktionslösung: rotbraun; Fällungszeit: 24 h; Waschen mit Ethanol und Diethylether; Ausb. 396 mg (36%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ); orangebraune Kristalle von  $7 \cdot 2\text{BF}_4^- \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die zur Strukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Auflösen des feinkristallinen Pulvers in Dichlormethan und Überschichten der Lösung mit Diethylether. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.84$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.57 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 6.9–7.3 (m, 45H, aromat. H), 5.9 (br. 2H, NH<sub>2</sub>), 10.78 (br. 1H, NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 33.6$  (m,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 36.5 (m,  $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 37.8 (s,  $\text{CH}_3\text{C}_q$ ), 122–136 (m, aromat. C). –  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 31.9$  (s). – MS (FD),  $m/z$  (%): 772 (64) [ $\text{M}^+$ ]. – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415 (m), 3320 (m), 3255 (m), 1060 (m). –  $\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{B}_2\text{CoF}_4\text{N}_3\text{P}_3\text{S}$  (1101.7) · 1.5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 65.42, H 5.22, N 3.81; gef. C 64.73, H 5.26, N 3.79.

(Azodicarbonsäure-diethylester) {1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) ( $8 \cdot 2\text{BF}_4^-$ ): 325 mg (0.49 mmol) Bis(acetonitril){1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) werden in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu der grünen Lösung spritzt man unter Rühren tropfenweise 0.08 ml (0.49 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach Tiefblau zu beobachten. Innerhalb 1 h fällt ein blauer, mikrokristalliner Niederschlag von  $8 \cdot 2\text{BF}_4^-$  aus, der abfiltriert, mit 2 × 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausb. 400 mg (79%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 859 (13) [ $\text{M}^+ + 2$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1777 (s), 1743 (s), 1631 (m), 1060 (s). – Magnetismus:  $\mu_{\text{eff}} = 4.05$  B.M. –  $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3$  (1031.4) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 51.64, H 4.60, N 2.51; gef. C 49.17, H 4.88, N 2.63.

$\mu$ -(Diethyl-azodicarboxylato)bis{1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) ( $9 \cdot 2\text{BF}_4^-$ ):

a) Äquimolare Mengen Tripod-Ligand (624 mg, 1 mmol) in 25 ml THF und sorgfältig getrocknetes  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (340 mg, 1 mmol) in 25 ml Ethanol werden bei 20°C gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man unter Röhren 0.16 ml (1 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach Violett zu beobachten. Innerhalb 1 h fällt ein tiefvioletter, mikrokristalliner Niederschlag von  $9 \cdot 2\text{BF}_4^-$  aus, der abfiltriert, mit 2 × 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausb. 300 mg (35%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung von 9 als  $9 \cdot 2\text{BF}_4^- \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . – MS (FAB),  $m/z$  (%): 1540 (36) [ $\text{M}^+$ ], 857 (25) [ $\text{M}^+ - \text{tripodCo}$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1517 (s), 1060 (s). – ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 298 K:  $g = 2.11$ ,  $A \approx 25$  G; 100 K:  $g_x \approx 2.22$ ,  $g_z \approx 1.96$ ,  $A_x \approx 50$  G,  $A_z \approx 55$  G. – Magnetismus:  $\mu_{\text{eff}} = 4.40$  B.M. (zwischen 106 und 207 K). –  $\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_6$  (1715) · 2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 57.35, H 4.92, N 1.49; gef. C 59.02, H 5.15, N 1.47.

b) Einen analogen Reaktionsverlauf beobachtet man bei der Umsetzung von 1,2-Bis(ethoxycarbonyl)hydrazin mit  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (EtOH) und 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan (THF) im Molverhältnis 1:1:1. Der Komplex  $9 \cdot 2\text{BF}_4^-$  entsteht hierbei mit einer Ausb. von 33%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ .

c) Versetzt man eine Suspension von  $8 \cdot 2\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF mit einigen Tropfen Ethanol oder Wasser, so schlägt die Farbe der Reaktionslösung unter Bildung von  $9 \cdot 2\text{BF}_4^-$  sofort von Blau nach Violett um. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum und Waschen des Rückstandes mit 2 × 20 ml EtOH und 2 × 20 ml Diethylether erhält man  $9 \cdot 2\text{BF}_4^-$  mit einer Ausb. von 47%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ .

\* Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] [1a] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chemie* **1982**, *94*, 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330. – [1b] P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3181. – [1b] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193.
- [2] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C23.
- [3] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303.
- [4] [4a] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 641. – [4b] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 1183. – [4c] C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894. – [4d] C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1616. – [4e] U. T. Müller-Westerhoff, B. Vance in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2 (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard), Pergamon, Oxford **1987**, Kap. 16.5, S. 595.
- [5] R. Gronbaek, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1963**, *16*, 65.
- [6] L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1139.
- [7] S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1973**, *10*, 2290.
- [8] L. F. Lindsay, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 173.
- [9] M. Moscherosch, J. S. Field, W. Kaim, S. Kohlmann, M. Krejcičík, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 211.
- [10] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 305.
- [11] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1707.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**, 4. Aufl., S. 642.
- [13] L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 248.
- [14] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, M. B. Hursthouse, S. Amarasinghe, A. Jayaweera, A. Quick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 914.
- [15] [15a] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 549. – [15b] J. Chatt, J. R. Dilworth, T. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 77.
- [16] C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Lasci, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3683.
- [17] M. D. Curtis, J. J. D'Errico, W. M. Butler, *Organometallics* **1987**, *6*, 2151.
- [18] [18a] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894. – [18b] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1616.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CS-D-405051, -405052, -405053 und -405054, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELX93. Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86. Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [22] [22a] R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, **1977**, S. 491. – [22b] E. Pedersen, H. Töftlund, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1603. – [22c] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, **1986**, S. 29ff.
- [23] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1981**.