

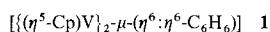
- [22] Formal verwandt hiermit sind die kürzlich synthetisierten Tris(thiophosphinoyl)phosphane $\text{P}[\text{P}(\text{S})\text{R}_2]_3$; M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 177.
- [23] **12b**: Einkristalle durch Umkristallisation aus *n*-Pentan; $\text{C}_{27}\text{H}_{72}\text{AsP}_3\text{Si}_6$; Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4; MoK_α -Strahlung, Programme SHELXR PLUS Rel 4.1, SHELXL-93 und DIFABS; Strukturlösung durch Patterson-Methoden; triklin; $P\bar{1}$, $a = 11.776(1)$, $b = 13.405(1)$, $c = 14.369(1)$ Å, $\alpha = 78.07^\circ$, $\beta = 89.50(1)^\circ$, $\gamma = 80.90(1)^\circ$, $V = 2190.7(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.112$ g cm⁻³, $\mu = 1.065$ mm⁻¹; θ -Scan; Meßbereich $6 \leq 2\theta \leq 52^\circ$; 8529 unabhängige Reflexe; 7281 beobachtete Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ bzw. $R = 0.046$ und $wR^2 = 0.099$ (sämtliche Daten); max. Restelektronendichte 0.446 e Å⁻³ (siehe Lit. [10b]).
- [24] Die Elementtrihalogenide MCl_3 ($\text{M} = \text{P} - \text{Bi}$) reagieren z.B. mit dem am C-Atom nur H-substituierten Lithiumphosphinomethanid $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ zu den Tris(phosphinomethyl)derivaten $\text{M}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$; $\text{M} = \text{P}$: H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 762; $\text{M} = \text{As}$, Sb : H. H. Karsch, E. Witt, unveröffentlicht; $\text{M} = \text{Bi}$: Lit. [2].

[Bis{ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}$ }- μ -($\eta^4\text{:}\eta^4\text{-aren}$)}]: Synthese, Struktur und ungewöhnliche Reaktivität eines neuartigen Typs von Tripeldecker mit verbrückendem Arenliganden**

Jörg J. Schneider*, Uwe Denninger, Oliver Heinemann und Carl Krüger

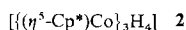
Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

In metallorganischen Tripeldeckerkomplexen mit verbrückend koordinierten carbacyclischen π -Perimetern sind die Brückenliganden entweder mit maximaler oder mit geringerer Haptizität an das jeweilige Übergangsmetall gebunden^[1]. Im gemischten Tripeldecker **1**^[2], dem ersten mit einem verbrückenden, η^6 -koordinierten Arenliganden, kann das aromatische Benzol-, Mitteldeck“ bei Temperaturen oberhalb von 100 °C gegen andere Arene wie Toluol oder Mesitylen unter Erhalt der ursprünglichen Tripeldeckerstruktur ausgetauscht werden. Dies ist unseres Wissens nach der bislang einzige Komplex mit einer antifacial koordinierten Arenbrücke, bei dem dies gelingt.

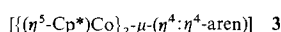


Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Co-Tripeldeckerkomplexen mit $\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4$ -gebundenem Arenliganden sowie über deren ungewöhnliche Reaktivität in bezug auf den Ligandenaustausch. Im Zuge von Untersuchungen zur Synthese unverbrückter $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]$ -Dimere ($\text{R} = \text{Alkyl}$) studierten wir die reduktive Ligandenablösung ausgehend von $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{acac-}O,O')\text{Co}]$ ^[3] mit Alkalimetall. Führt man diese Reaktion in Lösungsmitteln wie Diethylether oder

THF durch, so bildet sich unter anderem **2**^[4]. Die zusätzlichen Hydridoliganden stammen dabei vermutlich aus dem Lösungs-



mittel. Verwendet man Benzol oder methylsubstituierte Arene wie Toluol oder σ -, m -, p -Xylol als Solvens, so benötigt die vollständige Umsetzung des Alkalimetalls bei einer typischen Ansatzgröße von 10 mmol anstatt eines Tages in Ethern nun 10–14 Tage. Die Reaktionszeiten können jedoch durch vorherige Ultraschallaktivierung des Alkalimetalls deutlich verringert werden. Allerdings entstehen dann auch unerwünschte Nebenprodukte wie $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^6\text{-aren})\text{Co}]$ und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Co}]$ (Nachweis im Rohprodukt durch Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie). Verzichtet man auf die Ultraschallaktivierung, so lassen sich in ca. 40–60% Ausbeute Verbindungen der Zusammensetzung **3** durch Kristallisierung isolieren.



3a: Aren = Benzol

3b: Aren = Toluol

3c–e: Aren = σ -, m - bzw. p -Xylol

3f: Aren = Cumol

Die Verbindungen **3a–f** sind braune Feststoffe, bei 0 °C über Monate stabil und unzersetzt in aliphatischen Lösungsmitteln sowie in Diethylether löslich. In aromatischen Lösungsmitteln reagieren die Komplexe jedoch.

Die Zusammensetzung der Verbindungen vom Typ **3** wurde durch C,H,Co-Elementaranalysen sowie durch die Massenspektren, in denen die entsprechenden Molekülionen, allerdings nur mit geringer Intensität, registriert wurden, bestätigt. Die intensivsten Signale in den Massenspektren können den Abbauprodukten der Komplexe **3a–f**, beispielsweise der Sandwichverbindung $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Co}]$ und dem betreffenden Aren, zugeordnet werden. Auch in den IR-Spektren sind die typischen Bandenlagen für π -komplexierte Arene zu finden. Die ¹H-NMR-Spektren weisen die Verbindungen vom Typ **3** aufgrund der Lage der Resonanzsignale ihrer π -komplexierten Arene im Bereich $\delta = 3.19\text{--}2.70$ als diamagnetische Komplexe aus. Mit der Ausnahme der Signale von **3b** sind in den ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **3c–f** alle Signalgruppen verbreitert. Exemplarisch wurde für **3b** die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren untersucht: Bis 193 K wird sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum das typische Aufspaltungs- und Kopplungsmuster, das man in Lösung für einen Komplex mit einem im zeitlichen Mittel symmetrisch $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -koordinierten Toluolliganden erwartet, beobachtet. Weder die Signale der Aren- und Cp*-Protonen noch die der Kohlenstoffatome koaleszieren, was auf eine sehr niedrige Aktivierungsbarriere möglicher dynamischer Prozesse für **3b** hindeutet. Auf das außergewöhnliche Reaktionsverhalten der Stammverbindung **3a** wurden wir erstmals bei der Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren bei 27 °C aufmerksam. Nach einigen Stunden Akkumulationszeit der Spektren frisch bereiteter Proben von **3a** treten Signale von freiem Benzol auf und die entsprechenden Signale des vormals komplexierten Benzolliganden fehlen. Dies deutet auf einen leichten Austausch des komplexierten Benzolliganden gegen das deuterierte $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, das als Lösungsmittel diente, hin. Tatsächlich kann man, wenn man die NMR-Probe nach zwei Tagen präparativ aufarbeitet, den entsprechenden Komplex $[\text{D}_6]\text{-3a}$ quantitativ isolieren und NMR- und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisieren. Bei den Derivaten **3b–f** sind die Signale von freiem Aren in den NMR-Spektren bereits kurze Zeit nach der Probenpräparation vorhanden, d. h. das jeweilige

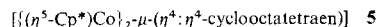
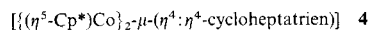
[*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider^[+], Dr. U. Denninger^[+ +], Dipl.-Chem. O. Heinemann^[+ +], Prof. Dr. C. Krüger^[+ +], Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[+] Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität/Gesamthochschule, Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Telefax: Int. + 201/183-2402

[+ +] Kristallstrukturanalysen

[**] Wir danken Dr. A. Ruffinska für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Festkörperspektren und Prof. Dr. P. Binger und Dr. F. Sandmeyer für eine Probe des Adamant-1-yl-methylidenphosphins, J.J.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Heisenberg-Stipendiums und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Verwendete Abkürzungen: Cp = Cyclopentadienyl, Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, acac = Acetylacetonat.

aromatische Mitteldeck tauscht ebenfalls so leicht aus wie das von **3a**. Der Arenligand in Verbindungen des Typs **3** ist somit offensichtlich labil an die beiden $\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}\}$ -Einheiten gebunden. **3b** reagiert schon bei 20 °C innerhalb kurzer Zeit mit äquimolaren Mengen von 1,3,5-Cycloheptatrien oder 1,3,5,7-Cyclooctatetraen zu den Zweikernkomplexen **4**^[5] bzw. **5**^[6]. Be-



merkenswert ist in beiden Fällen der glatte Austausch des aromatischen Mitteldecks in **3b** unter den sehr milden Reaktionsbedingungen. Daß Verbindung **4** tatsächlich mit der erstmals von Wadepohl hergestellten und charakterisierten Verbindung gleicher Zusammensetzung übereinstimmt, wurde durch die spektroskopischen Daten sowie durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert^[7]. Die bereits bei Raumtemperatur beobachtete glatte Bildung von **4** und **5** ausgehend von **3b** unter Erhalt der dinuclearen Struktur spricht gegen einen dissoziativen Mechanismus beim Ligandenaustausch in **3b**, d. h. gegen die Abspaltung einer $\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}\}$ -Einheit im primären Reaktionsschritt. Reaktionskinetische Studien, die die Untersuchung des Austauschprozesses zum Ziel haben, sollen Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer der beiden denkbaren Strukturvarianten **A** und **B** für **3** (Abb. 1) aufgrund der vorliegenden präparativen Ergebnisse und der spektroskopischen Daten war nicht möglich. So ermöglichen auch CP/MAS-¹³C-NMR-Festkörperspektren der Arenderivate **3b–f** keine eindeutige Strukturrentscheidung zugunsten einer syn- oder antifacialen Anordnung der $\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}\}$ -

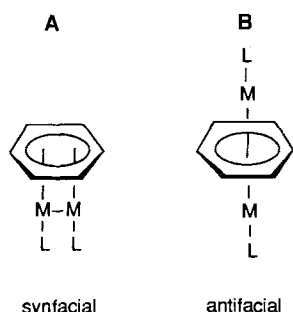


Abb. 1. Syn- (**A**) und antifaciale (**B**) Koordination zweier Komplexfragmente an einen verbrückenden π -Pe-riometer.

Einheiten am Arenliganden. Bei 83 K sind z. B. für **3b** die Signale im Arenbereich breit, entsprechen jedoch in Anzahl und Lage dem ¹³C-NMR-Spektrum von **3b** in Lösung. Dies deutet möglicherweise auf eine ausgeprägte Strukturfluktuation, auch im Festkörper, hin. Solch dynamisches Verhalten im Festkörper ist nicht ungewöhnlich und konnte bereits für $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ^[8], $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5-\mu-(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ^[8], $[\text{Ru}_3(\text{CO})_4-\mu-(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ^[9, 10] und $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-CH}_2\text{CH}_2)-\mu-(\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ^[11] mit CP/MAS-¹³C-NMR-Experimenten nachgewiesen werden.

Die Molekülstruktur **3f** im Kristall wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[12] (Abb. 2); für die Derivate **3a–e** nehmen wir eine entsprechende Struktur an. In **3f** verbrückt der Arenligand die zwei $\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}\}$ -Komplexfragmente so, daß eine antifaciale Anordnung der beiden Komplexfragmente in der Art eines „slipped“-Tripeldeckers resultiert. Analoge Strukturen finden sich bei den Zweikernkomplexen von Cyclooctatetraen (cot). So liegt eine zu **3f** vergleichbare *anti*- μ - η^5 : η^5 -Struktur in $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}\}_2-\mu(\text{cot})]^{2+}$ ^[14], $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}\}_2-\mu(\text{cot})]$ ^[13] und $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}\}_2-\mu(\text{cot})]$ ^[15] vor. Die beiden Co-Atome in **3f** sind jeweils η^4 an den verbrückenden Arenring gebunden. Die Planarität des C₆-Arensystems in **3f** ist aufgehoben, und es resultiert eine sesselförmige Konformation für den Isopropylbenzol-Liganden. Die Bindungswinkel C1-C6-C5 und C2-C3-C4 betragen 117.9(6) bzw. 120.1(7)°. Die Atome C2 und C3 des Isopropylbenzol-Liganden verbrücken beide

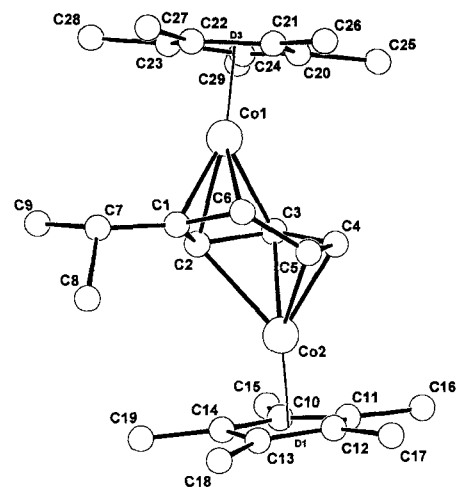
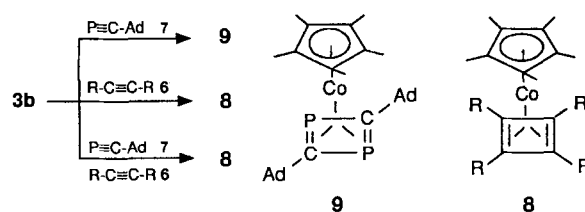


Abb. 2. Molekülstruktur von **3f** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: Co1-C1 1.935(8), Co1-C3 2.166(8), Co1-C2 2.062(7), Co1-C6 2.051(8), Co2-C2 2.255(8), Co2-C4 1.899(8), Co2-C3 2.053(8), Co2-C5 2.084(7), C1-C2 1.43(1), C3-C4 1.44(1), C5-C6 1.44(1), C1-C6 1.43(1), C2-C3 1.47(1), C4-C5 1.45(1), C7-C8 1.53(1), C7-C9 1.53(1), C6-C5-C4 116.3(7), C5-C4-C3 109.8(7), C6-C1-C2 110.0(7), C9-C7-C8 110.2(7).

Metallatome gleichzeitig. Damit entspricht die Koordination des Arenliganden in **3f** der des Cycloheptatrienliganden in **4**^[5, 7] und auch der des cot-Liganden in $[\{(\eta\text{-cot})\text{Ti}\}_2-\mu(\text{cot})]$ ^[16, 18]. Wie auch in **4** sind C2 und C3 jeweils über eine längere und eine kürzere Bindung an beide Co-Atome gebunden. Im Gegensatz zu der entsprechenden Bindung in **4** (1.516(6)^[5] und 1.492(9) Å^[7]) ist jedoch die zweifach Co-koordinierte Bindung C₂-C₃ in **3f** mit 1.47(1) Å nicht signifikant verlängert. Die anti-faciale μ - η^4 : η^4 -Koordination, die in **3f** erstmals für Arene nachgewiesen wurde, ist eine neuartige Koordinationsvariante für diesen wichtigen Ligandentyp. Interessanterweise findet sich für das schwerere Elementhomologe Rh, im Gegensatz zum Co-Komplex **3f**, in der eng verwandten Verbindung $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}\}_2-\mu-(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ^[14] eine syn-faciale Arenverbrückung der beiden $\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}\}$ -Einheiten mit Rh-Rh-Bindung.

Wir untersuchen das Reaktionsverhalten von **3b** auch gegenüber dem Alkin **6** und dem λ^3 -Phosphaalkin **7**^[15] in Hinblick auf eine mögliche Di- oder Trimerisierung (Schema 1). Versetzt



Schema 1. Ad = Adamantyl, R = Phenyl.

man Lösungen von **3b** in Diethylether bei 20 °C mit **6**, **7** (Stöchiometrie **3b**/**6** bzw. **7** 1:3) oder 1:1-Mischungen der beiden Alkine (Stöchiometrie **3b**/**6**, **7** 1:1), so dimerisiert die Homo- und Heteroalkinkomponente **6** bzw. **7** unter Bildung des entsprechenden Cyclobutadien- bzw. Diphosphacyclobutadien-Komplexes **9**. Die Struktur von **9** mit λ^3 -1,3-Diphosphet-Strukturelement belegt die Kristallstrukturanalyse^[16] (Abb. 3). Im Falle der Umsetzung von Mischungen von **6** und **7** mit **3b** wird ausschließlich **8** isoliert. Das Produkt einer Codimerisierung unter Bildung

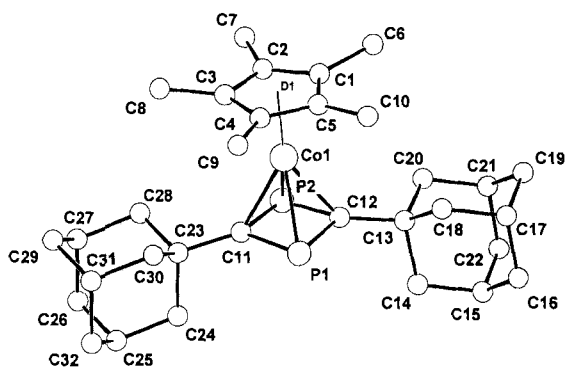


Abb. 3. Molekülstruktur von **9** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich jedoch nicht signifikant in ihren Bindungsparametern unterscheiden. Daher ist nur Molekül **1** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°]: Co1–C11 2.082(3), Co1–C12 2.082(3), Co1–P1 2.236(1), Co1–P2 2.253(1), C11–P1 1.795(3), C11–P2 1.792(3), C12–P1 1.787(3), C12–P2 1.789(3), C11–C23 1.505(4), C12–C13 1.509(4), P1–C11–C23 128.8(2), P1–C12–C13 128.9(2), P2–C12–C13 128.2(2), P2–C11–C23 128.8(2), P2–C12–P1 99.4(1), P2–C11–P1 99.0(1).

eines Monophosphacyclobutadiencobalt(i)-Komplexes wird hierbei nicht beobachtet. Ebenso wird keine Cyclotrimerisierung des λ^3 -Phosphaalkins unter Aufbau von Triphosphinen beobachtet.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß **3** eine bemerkenswerte Reaktivität in bezug auf den Ligandenaustausch aufweist und das erste Beispiel für den Austausch des aromatischen Mitteldecks bei Raumtemperatur in einem Tripeldeck ist. Komplex **3** erscheint somit als Quelle und Übertragungsreagens für $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]$ -Komplexfragmente in zukünftigen Studien wertvoll.

Experimentelles

3a–f: 10 mmol $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{acac-}O,O')\text{Co}]$ werden in 100 mL des betreffenden Arens gelöst und mit der äquimolaren Menge an Kaliumstücken versetzt. Durch kurzzeitige Ultraschallbehandlung kann das Kaliummetall noch oberflächlich aktiviert werden. Dann läßt man zur vollständigen Auflösung des Metalls rühren (max. 2 Wochen). Während dieser Zeit wechselt die Farbe der Reaktionslösung von rot nach tiefbraun; zusätzlich bildet sich ein schmutzig-grauer Niederschlag. Man entfernt überschüssiges Aren am Hochvakuum und extrahiert den Rückstand erschöpfend mit Pentan. Filtration des Extraktes, Einengen und Kühlung auf -78°C ergibt die Tripeldeckerkomplexe **3a–f** in 40–60% Ausbeute in kristalliner Form.

3a: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 466 (5) [M^+], 386 (7), 329 (42), 192 (17), 78 (100), 51 (28); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 2.05 (s, 30H), 3.00 (s, 6H). – **3b**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 480 (30) [M^+], 386 (73), 329 (64), 92 (78), 91 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 730 (s, schw), 755 (schw), 775 (schw), 850 (schw), 990 (schw), 1020 (s), 1370 (ss), 1430–1470 (ss), 3020 cm^{-1} (schw); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 27°C [-80°C], $[\text{D}_6]\text{THF}$): δ = 1.79 {1.77} (s, 30H), 1.57 {1.65} (s, 3H), 2.70 {2.21} (d, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz, 2H), 2.82 {2.36} (t, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz, 2H), 3.00 {3.32} (t, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, 32°C [-80°C], $[\text{D}_6]\text{THF}$): δ = 10.9 {11.2} (q, $^1J(\text{C,H})$ = 126 Hz, 30H, Cp*), 20.6 {19.8} (q, $^1J(\text{C,H})$ = 126 Hz, 3H, CH₃), 53.1 {50.5} (d, $^1J(\text{C,H})$ = 167 Hz, m-C), 55.2 {51.3} (d, $^1J(\text{C,H})$ = 166 Hz, o-C), 56.2 {60.8} (d, $^1J(\text{C,H})$ = 172 Hz, p-C), 69.3 {74.3} (s, quart, C), 85.7 {86.3} (s, C_{ring} an Cp*). – **3c**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 494 (34) [M^+], 386 (100), 329 (38), 300 (25), 192 (14), 133 (19), 106 (19), 91 (32); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 770 (s), 795 (m), 860 cm^{-1} (schw); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 1.91 (s, 30H), 1.55 (s, 6H), 2.81 (s, 2H), 2.96 (s, 2H). – **3d**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 494 (33) [M^+], 386 (100), 329 (38), 300 (25), 192 (15), 133 (20), 106 (19), 91 (31); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 840 (schw), 960 (schw), 1025 (s), 1375 (s), 1480 (s, br), 3020 cm^{-1} (schw); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 1.96 (s, 30H), 1.51 (s, 6H), 2.72 (s, 2H), 2.82 (s, 1H), 3.19 (s, 1H). – **3e**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 494 (4) [M^+], 386 (15), 329 (20), 106 (63), 91 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 680 (s), 850 (schw), 905 (schw), 1195 (schw), 3020 cm^{-1} (schw); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 1.97 (s, 30H), 1.63 (s, 6H), 2.71 (s, 4H). – **3f**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 508 (27) [M^+], 386 (88), 314 (100), 192 (41), 120 (25), 133 (28), 105 (93); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 995 (s), 860 (m), 782 (m), 725 cm^{-1} (schw); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 1.02 (s, 1H), 1.32 (s, 6H), 1.98 (s, 30H), 3.0 (s, 2H), 3.05 (s, 1H), 3.20 (s, 2H). – Geeignete Einkristalle von **3f** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung von **3f** in Diethylether bei -78°C erhalten. Für alle Verbindungen **3a–f** liegen korrekte C,H,Co-Elementaranalysen vor.

$[\text{D}_6]\text{-3a}$: 80 mg (0.17 mmol) **3a** werden in 5 mL $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur oder 1 Woche bei 0°C im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen belassen. Danach engt man zur Trockne ein und analysiert den Rückstand. Ausbeute annähernd quantitativ. – MS (EI, 70 eV): m/z (%): 472 (3) [M^+], 329 (6), 84 (100); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): δ = 2.01 (s, 30H); IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 2240 cm^{-1} (CD-Ring).

4: 120 mg (0.25 mmol) **3b** werden in 30 mL Ether gelöst, und unter Rühren werden 0.026 mL (0.25 mmol) Cycloheptatrien zugegeben. Man läßt 1 h rühren und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in Pentan auf, filtriert und kristallisiert bei -30°C ; 84 mg (0.18 mmol, 72%) **4** als braune metallisch schimmernde Kristalle. Korrekte C,H,Co-Elementaranalyse. Spektroskopische Daten von **4** identisch mit denen in Lit. [5].

5: 120 mg (0.25 mmol) **3b** werden in 30 mL Ether gelöst und unter Rühren mit 0.016 mL (0.25 mmol) cot versetzt. Man rührt 2 Stunden, worauf sich eine rote Lösung bildet. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum, Lösen des semikristallinen Rückstandes in Pentan, Filtrieren und Kristallisieren bei -30°C ergibt 82 mg (0.16 mmol, 64%) **5** [6] in Form roter Kristalle. Korrekte C,H,Co-Elementaranalyse. – MS (EI, 70 eV): m/z (%): 492 (100) [M^+], 386 (27), 329 (15), 297 (60), 243 (48), 133 (18); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{THF}$): δ = 3.0 (s, 8H), 1.42 (s, 30H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, 27°C , $[\text{D}_6]\text{THF}$): δ = 91.45, 81.89, 9.13.

8, **9**: 345 mg (0.718 mmol) **3b** werden in 50 mL Ether gelöst und entweder mit a) 384 mg (2.15 mmol) **6** oder b) 382 mg (2.14 mmol) **7** oder c) gleichzeitig mit 122 mg (0.68 mmol) **6** und 120 mg (0.67 mmol) **7** versetzt. Man rührt jeweils 12 h, wobei im Falle a) und c) **8** bereits während der Reaktion als gelbes Pulver, 230 mg (0.42 mmol, 29%), ausfällt und durch Filtration und Waschen mit Pentan analysenrein isoliert wird. b) Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein brauner viskoser Rückstand der in wenig Ether aufgenommen wird. Zugabe von CH_3CN und Kühlung auf -30°C ergibt 189 mg (0.34 mmol, 24%) **9** in Form beigebrauner Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

8: MS (EI, 70 eV) m/z (%): 550 (100) [M^+], 372 (26), 178 (54), 133 (39); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 27°C , CD_2Cl_2): δ = 7.15–7.28 (m, 20H), 1.42 (s, 15H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, 27°C , CD_2Cl_2): δ = 8.86 (q), 73.6 (s), 89.8 (s), 125.6 (d), 127.9 (d), 128.6 (d), 136.6 (s). – **9**: MS (EI, 70 eV): m/z (%): 550 (51) [M^+], 488 (18), 256 (100); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 27°C , CD_2Cl_2): δ = 1.27 (s, 13H), 1.53 (m, 15H), 1.91 (s, 8H), 2.03 (s, 15H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, 27°C , CD_2Cl_2): δ = 11.87 (s), 28.18 (s), 35.84 (s), 35.97 (t), 41.99 (t), 91.91 (s), 109.13 (t); $^{31}\text{P-NMR}$ (81.02 MHz, 27°C , CD_2Cl_2): δ = 24.86. Korrekte C,H,Co- bzw. C,H,P,Co-Elementaranalysen für **8** und **9**.

Eingegangen am 26. August,
veränderte Fassung am 26. Oktober 1994 [Z 7269]

Stichworte: Arenkomplexe · Cobaltverbindungen · Cyclobutadiene · Sandwichkomplexe · Tripeldeckerkomplexe

- Beispiele für C_6H_6 und Derivate: a) H. Wade, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247; für C_4H_6 : b) J. Edwin, W. E. Geiger, C. H. Bushweller, *Organometallics* **1988**, *7*, 1486; c) M. Moraczewski, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7429; d) J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *ibid.* **1984**, *106*, 3052; e) W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *ibid.* **1990**, *112*, 7113; f) H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 898; g) H. Dietrich, H. Dierks, *ibid.* **1966**, *78*, 943 bzw. **1966**, *5*, 899; h) *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *24*, 58.
- A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479.
- J. M. Manriquez, L. Valle, E. E. Bunel, *Organometallics* **1985**, *4*, 1680.
- a) K. H. Theopold, J. L. Kersten, A. L. Rheingold, C. P. Casey, R. A. Wiedenhofer, C. E. A. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341; b) J. J. Schneider, *ibid.* **1992**, *104*, 1422 bzw. **1992**, *31*, 1392.
- H. Wade, W. Galm, H. Pritzko, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 686.
- a) R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C25; b) S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 15.
- R. Krömer, C. Krüger, Kristallstrukturanalyse IO 1935, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht.
- A. J. Campbell, C. E. Cottrell, C. A. Fyfe, K. R. Jeffrey, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1326.
- C. E. Cottrell, C. A. Fyfe, C. V. Senoff, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 203.
- J. R. Lyster, C. A. Fyfe, C. S. Yannouli, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1351.
- M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Keeler, J. Lewis, S. J. Heyes, C. M. Dobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2510.
- Kristallstrukturanalyse von **3f**: Formel $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{Co}_2$, $M = 508.5 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.28 \times 0.35 \times 0.39 \text{ mm}$, $a = 8.703(6)$, $b = 11.663(6)$, $c = 14.597(3) \text{ Å}$, $\alpha = 102.93(2)$, $\beta = 101.72(3)$, $\gamma = 111.70(5)^\circ$, $V = 1273.2 \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 13.14 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 540$, e , $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, Meßmethode

- ω -2 θ , 6020 gemessene Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max}$ 0.65 Å⁻¹, 5792 unabhängige und 3653 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 271 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Fehlordnung der C-Atompositionen eines Cp*-Ringes, Verfeinerung mit einer Besetzung von 50:50 pro C-Atomposition, $R = 0.076$, $R_w = 0.074$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $R_{av} = 0.01$, max. Restelektronendichte 1.05 e Å⁻³. H-Atom-Positionen berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren miteingegenommen; siehe [16b].
- [13] C. Böhle, W. Siebert (Universität Heidelberg), Röntgenstrukturanalyse: C. Krüger, Mülheim an der Ruhr wie in Lit. [5] zitiert.
- [14] J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1697.
- [15] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [16] a) Kristallstrukturanalyse von **9**: Formel C₃₂H₁₄CoP₂, $M = 550.6$ g mol⁻¹, Kristallgröße 0.21 × 0.28 × 0.39 mm, $a = 12.629(2)$, $b = 15.071(3)$, $c = 17.795(3)$ Å, $\alpha = 111.21(1)$, $\beta = 97.45(1)$, $\gamma = 107.60(2)^\circ$, $V = 2899.0$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.26$ g cm⁻³, $\mu = 7.16$ cm⁻¹, $F(000) = 1176$ e, $Z = 4$, (2 unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 13 644 gemessene Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max}$ 0.65 Å⁻¹, 13 211 unabhängige und 9642 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 631 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren miteingegenommen. $R = 0.044$, $R_w = 0.046$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], $R_{av} = 0.01$, max. Restelektronendichte 0.36 e Å⁻³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58901 angefordert werden.

Transfer von elektronischer Energie in einer supramolekularen Verbindung mit [Ru(bpy)₃]²⁺, [Os(bpy)₃]²⁺ und Anthracen als chromophoren Einheiten**

Peter Belser*, Roland Dux, Marcel Baak, Luisa De Cola* und Vincenzo Balzani*

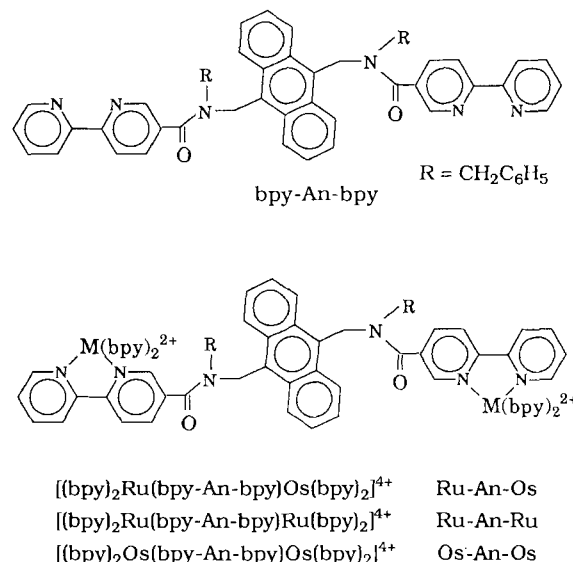
Der supramolekularen Chemie liegt das Konzept zugrunde, daß supramolekulare Systeme weitaus kompliziertere Aufgaben erledigen können als einfache Moleküle^[1-6]: Während Moleküle in einfache chemische Vorgänge einbezogen werden können, sind supramolekulare Systeme in der Lage, Funktionen auszuüben oder, anders ausgedrückt: Supramolekulare Systeme können sich wie molekulare Funktionseinheiten verhalten. Zu einer besonders interessanten Gruppe molekularer Funktionseinheiten gehören die, die Photonen als Energie- oder Informationsträger nutzen (photochemische molekulare Funktionseinheiten)^[4, 7]. Der Transfer elektronischer Energie ist eine wesentliche Funktion vieler photochemischer molekularer Funktionseinheiten^[4]. Ein wesentliches Ziel der gegenwärtigen chemischen Forschung ist das Design geordneter supramolekularer Systeme, in denen der Weg des Energietransfers durch die Synthese vorherbestimmbar und der Transfer durch ein externes Signal schaltbar ist^[8].

[*] Prof. Dr. P. Belser, Dr. R. Dux, M. Baak
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Perolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Telefax: Int. + 37/299 738
Dr. L. De Cola, Prof. Dr. V. Balzani
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università di Bologna
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259-456

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Strategico CNR Tecnologie Chimiche Innovative) (Italien) unterstützt.

Unsere Untersuchungen über den Energietransfer in supramolekularen Systemen mit Übergangsmetallkomplexen^[9, 10] haben nun zu einer aus drei Komponenten bestehenden Substanz geführt („Ru-An-Os“) in der erstens der Energietransfer in der vorhergesagten Richtung erfolgt und zweitens sein Wirkungsgrad und seine Geschwindigkeit durch eine selbstinduzierte photosensitive Reaktion mit Disauerstoff stark reduziert werden können.

Das Dreikomponentensystem Ru-An-Os (Schema 1) besteht aus [Ru(bpy)₃]²⁺- und [Os(bpy)₃]²⁺-Einheiten (als Ru bzw. Os bezeichnet; bpy ist 2,2'-Bipyridin), die über die 9,10-Positionen



Schema 1. Strukturformeln des Brückenliganden bpy-An-bpy und seiner Komplexe. Die Abkürzungen zur Bezeichnung der Komplexe sind ebenfalls angegeben.

an einen Anthracenring (An) gebunden sind. Diese Anordnung wurde so gewählt, daß ein Gradient für den Energietransfer entlang Ru-An-Os vorliegt (siehe unten)^[11]. Die analogen Verbindungen Ru-An-Ru und Os-An-Os wurden ebenfalls hergestellt; ihre Eigenschaften werden, sofern erforderlich, zu Vergleichszwecken aufgeführt. Die bereits untersuchten Ru- und Os-Komplexe mit zwei bpy-Liganden und einem weiteren bpy-Liganden, der in 5-Position einen Substituenten vom Amidotyp trägt^[12], sind ausgezeichnete Modellverbindungen für die isolierten Ru- und Os-Komponenten von Ru-An-Os. Die Modellverbindung für die An-Komponente ist der freie Ligand bpy-An-bpy (Schema 2), mit dem die zweikernigen Komplexe hergestellt wurden. Diese Verbindung zeigt wie erwartet oberhalb von 350 nm das gleiche Absorptionsspektrum und auch das gleiche Fluoreszenzspektrum mit der gleichen Lebensdauer wie Anthracen.

Das Absorptionsspektrum von Ru-An-Os (Abb. 1) entspricht exakt dem, das man für eine 1:1:1-Mischung der drei Modellsubstanzen erwartet. Dies deutet auf eine sehr schwache elektronische Wechselwirkung zwischen den drei Komponenten des supramolekularen Systems hin. Die strukturierte Absorptionsbande zwischen 350 und 400 nm stammt von der Anthraceneinheit. Die breite Bande mit dem Maximum bei 451 nm entsteht durch Beiträge von spinerlaubten Metall → Ligand-Charge-Transfer(CT)-Übergängen in den Ru- und Os-Komponenten. Das breite Tailing oberhalb von 500 nm stammt von einem spinverbotenen CT-Übergang in der Os-Komponente.