

# Tripodliganden mit Neopentangrundgerüst und zwei verschiedenen Donorfunktionen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{SR})$ : Synthese, Struktur, Redoxchemie und Spektroskopie von Komplexen des Typs $\text{tripodM}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4\}^{\star}$

Volkmar Körner, Gottfried Huttner\*, Laszlo Zsolnai, Michael Büchner, Albrecht Jacobi und Diethelm Günauer

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

Received May 2, 1996

**Key Words:** Tripod ligands / Donor groups, mixed (P, S) / Cobalt sulfur compounds / Iron sulfur compounds / Five-coordination of cobalt and iron / Redox chemistry

## Tripod Ligands with Neopentane Frame and two Different Donor Groups $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{SR})$ : Synthesis, Structure, Redox Chemistry, and Spectroscopy of the Complexes $\text{tripodM}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4\}^{\star}$

Neopentane-based tripod ligands  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{Z})$  ( $\text{Z} = \text{SBn}, \text{SH}, \text{S}^-$ ) form pentacoordinate compounds  $[\text{tripodM}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4\}]^m$  1–4 with *ortho*-phenylene-bridged coligands  $(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}^-, \text{S}^-, \text{NH}^-$ ) and Co(II), Co(III), Fe(II), or Fe(III) as the metal centers. The structures of these complexes are very similar to those observed for  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  as the tripod ligand. The redox potentials, however, for the corresponding one-electron oxidation and reduction processes are highly affected by the change in the tripod donor groups. Both potentials are shifted by a maximum of 700 mV upon replacement of a  $\text{PPh}_2$  donor group by a sulfur-centered donor with the difference between the potential of the oxidation step and the potential of the reduction step staying almost constant for the whole series of compounds. This difference of around 1.7 eV nicely

corresponds to the energy of the HOMO-LUMO charge-transfer bands observed around 2 eV for all of the compounds. It may be inferred therefore that both observations (electron spectroscopy and cyclic voltammetry) refer in a similar way to the HOMO-LUMO gap of the compounds. It is shown that the formation of  $[\text{tripodCo(III)}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]^+(\text{BF}_4^-)$  from *ortho*-phenylenediamine as the source of the coligand involves precoordination of the amine ligand followed by deprotonation of the coordinated ligand. The capability of the tripodCo(II) template to form five-coordinate compounds with diamines is further corroborated by the characterization of  $[\text{tripodCo(en)}]^{2+}$  ( $5^2+$ ). In addition to the standard analytical data, EPR, UV/Vis, cyclovoltammetric data and X-ray structure analyses are presented where appropriate.

Tripodliganden  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  führen für Metalltem-plate  $\text{tripodM}$  auch dann zu fünffach koordinierten Kom-plexen  $\text{tripodML}_2$ , wenn die übliche Koordinationschemie der Metalle eigentlich Sechsfachkoordination erwarten ließe. Eines der vielen Beispiele für diese Tatsache ist die Reihe der Komplexe  $\text{tripodM}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4\}$  mit *ortho*-phenylenverbrückten Chelatliganden, für die mit  $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Co(III)}$  sowie  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$  ausschließlich Fünffachkoordination beobachtet wird<sup>[1,2]</sup>. Für die tripodCo-Derivate dieser Chelatliganden sind die Verbindungen  $[\text{tripodCo}\{\textit{ortho}\text{-}(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4\}]^+$  am leichtesten zugänglich. Nach allen experimentellen Befunden entsprechen die Eigenschaften dieser diamagnetischen Verbindungen am besten der Beschreibung, bei der sie als Komplexe von Co(III) mit dianionischen Chelatliganden *ortho*- $(\text{X})(\text{Y})\text{C}_6\text{H}_4$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}^-, \text{S}^-, \text{NH}^-$ ) aufgefaßt werden<sup>[1,7,8]</sup>. Die wohl nicht zuletzt auf die Abschirmung durch den Tripodliganden zurückzuführende vergleichsweise hohe Stabi-lität der Komplexe und die intrinsische Redoxaktivität der Liganden selbst<sup>[3]</sup> führt dazu, daß diese Komplexe in Ein-elektronenschritten oxidiert und reduziert werden können. Die Reduktionspotentiale überstreichen je nach Donor-

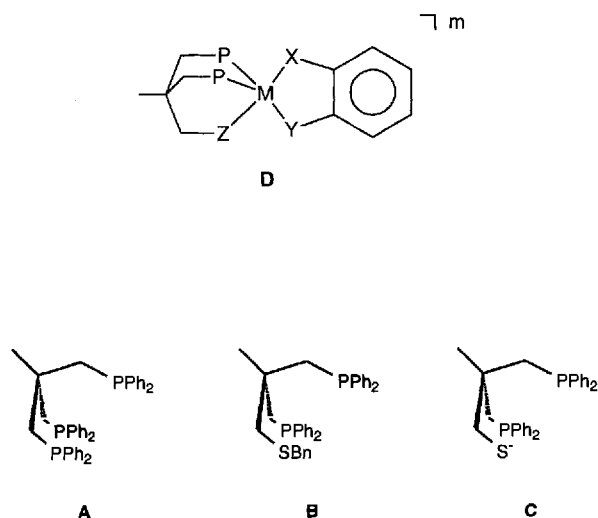
gruppen X, Y den Bereich von –371 bis –1153 mV; die meist irreversiblen Oxidationen findet man im Potentialbe-reich zwischen +860 und +1457 mV. Die Potentiale, bei denen die Elektronenübertragung jeweils eintritt, lassen sich durch die Wahl der Donorgruppen X, Y in diesen breiten Bereichen durchstimmen<sup>[1]</sup>. Bisher konnte allerdings nicht untersucht werden, welchen Einfluß die Variation der Do-norgruppen am Tripodliganden auf das Redoxverhalten der Komplexe hat, da tripodale Liganden dieses Typs mit un-terschiedlichen Donorfunktionen nicht zugänglich waren.

Nachdem nun Methoden publiziert sind<sup>[4,5]</sup>, welche die gezielte Variation der Donorgruppen erlauben, ist diese Be-schränkung aufgehoben. Wir berichten hier über Synthese, Struktur, Spektroskopie und Redoxchemie von Komplexen des Typs **D** (Schema 1), die im Tripodliganden zwei  $\text{PPh}_2$ -Donorfunktionen neben einer SBn- bzw.  $\text{S}^-$ - oder SH-Funktion enthalten.

### Tripod-Metall-Komplexe des 1,2-Benzoldithiolato-Liganden

Für diese Untersuchungen wurden, wie im weiteren, die Liganden  $\text{A}-\text{C}^{[4,6]}$  eingesetzt.

Schema 1



Die entsprechenden Komplexe **1a**<sup>+</sup>–**1c** sind nach den gleichen Methoden zugänglich, die für die Darstellung von **1a**<sup>+</sup> bereits beschrieben sind<sup>[1]</sup>. Die Verbindung **1a**<sup>+</sup> war bereits früher charakterisiert worden<sup>[1]</sup>; sie wird hier jeweils zum Zweck des Vergleichs mitbesprochen.

Die Verbindung **1b**<sup>+</sup> entsteht bei der Umsetzung von [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit dem Liganden **B** und 1,2-Benzoldithiol in EtOH/THF als purpurfarbenes Salz, das durch Chromatographie an Kieselgel rein erhalten wird. **1c** wird entsprechend beim Einsatz des dem Liganden **C** zugrundeliegenden Thiols erhalten. Seine Reinigung gelingt durch Kristallisation. Der tripodale Thiolligand reagiert dabei zunächst mit dem Cobalt-Salz zu einer löslichen braunen Verbindung unbekannter Zusammensetzung. Vermutlich werden hier, ähnlich wie bei der Umsetzung dieses Liganden mit Nickelsalzen<sup>[4]</sup> zunächst mehrkernige thiolatverbrückte Systeme gebildet (FAB-Massenspektrum: *m/z* 1060 und 1531). Das braune Assoziat wird bei Zugabe von 1,2-Benzoldithiol unmittelbar in **1c** übergeführt. Die Identität der

Komplexe **1b**<sup>+</sup> und **1c** ist außer durch die üblichen spektroskopischen (MS, NMR) (Tab. 1, 2) und analytischen Methoden (Exp. Teil) durch Einkristallstrukturanalysen gesichert (Abb. 1).

In beiden Komplexen ist Cobalt wie erwartet fünffach koordiniert. Die Koordinationspolyeder können, wie bei fünffach koordinierten Komplexen üblich, als quadratische Pyramiden (P2 axial, Abb. 1) oder als trigonale Bipyramiden (P1, S2 bzw. S3, S axial) idealisiert werden. In beiden Komplexen stehen ein Schwefel-Donor des Benzoldithiolato-Liganden und die Sulfidfunktion des tripodalen Liganden einander in idealisierter *trans*-Stellung gegenüber. Tab. 3, in der die Strukturparameter der Komplexe einander gegenübergestellt sind, zeigt, daß die Substitution einer PPh<sub>2</sub>-Gruppe durch die SBn-(**1b**<sup>+</sup>) bzw. S<sup>-</sup>-Funktion (**1c**) das grundlegende Strukturmuster marginal beeinflusst. Charakteristisch ist für alle Verbindungen der nahezu ebene Bau der CoS<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit<sup>[2]</sup>. Ein Vergleich der Torsionswinkel, welche die Rotationsstellung der Arylreste beschreiben (Tab. 3), zeigt, daß deren Stellung durch den Austausch einer PPh<sub>2</sub>-Gruppe in **1a**<sup>+</sup><sup>[1]</sup> durch die Schwefel-Funktionen in **1b**<sup>+</sup> und **1c** nur unwesentlich gestört werden. Die in den Chelatkäfigen beobachteten Torsionswinkel von **1b**<sup>+</sup> und **1c** sind ebenfalls nahezu gleich den für **1a**<sup>+</sup> bestimmten Werten (Tab. 3).

Die präparative Reduktion von **1a**<sup>+</sup> zu **1a** ist beschrieben<sup>[2]</sup>. Im ESR-Spektrum des Komplexes **1a** findet man bei 293 K in Lösung Signalsätze für zwei Isomere (Tab. 4)<sup>[2]</sup>, die den beiden extremen Koordinationsformen (trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal) zugeschrieben werden<sup>[2,7]</sup>. Entsprechend läßt sich **1b**<sup>+</sup> mit Natriumamalgam oder bequemer mit PhLi<sup>[8]</sup> zum Neutralkomplex **1b** reduzieren. Die ESR-Spektren von **1b** sind in THF-Lösung bei 293 K und auch im Glas (100 K) vergleichsweise breit (Tab. 4), so daß sie keine sichere Aussage darüber zulassen, ob auch **1b** in Lösung in Form zweier Isomeren vorliegt. **1c** kann mit PhLi zum Radikalanion **1c**<sup>•-</sup> reduziert werden. Im ESR-Spektrum (THF) beobachtet man für die Lösungsphase (293 K) ebenso wie für die Glasphase (100 K) nur

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **1**–**4**. δ-Werte

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> S	SCH <sub>2</sub> Ph	aromat. H	<sup>31</sup> P
<b>1b</b> <sup>+</sup>	1.19, s, 3 H	2.69, s, 4 H	2.48, s, 2 H	3.63, s, 2 H	7.11-8.17, m, 29 H	37.8, s
<b>1c</b>	1.38, t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 3 Hz	2.18, m, 6 H			6.97-7.82, m, 24 H	39.1, s
<b>2b</b> <sup>+</sup>	1.69, t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 3 Hz	2.66, t, 4 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 5 Hz	2.49, s, 2 H	3.98, s, 2 H	7.14-7.88, m, 29 H	42.5, s
<b>2c</b>	1.42, t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 3 Hz	2.12 - 2.33, m, 6 H			6.69-7.83, m, 24 H	42.8, s
<b>3b</b> <sup>+</sup>	1.63, t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 3 Hz	2.56, t, 4 H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 6 Hz	2.0, s, 2 H	3.85, s, 2 H	7.09-7.66, m, 29 H	38.0, s
<b>4b</b> <sup>+</sup>	1.53, s, 3 H	2.6, s, 4 H	2.34, s, 2 H	3.19, s, 2 H	6.9-7.25, m, 29 H	40.4, s
<b>4c</b>	1.31, s, 3 H	2.18, s, 4 H	2.05, s, 2 H		6.81-7.61, m, 24 H	51.6, s

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1**–**4**.  $\delta$ -Werte

	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{PPh}_2$	$\text{CH}_2\text{S}$	$\text{SCH}_2\text{Ph}$	$\text{C}_q$	aromat. C
<b>1b</b> <sup>+</sup>	34.2, t, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz	33.1, pt, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz	38.1, s	47.7, s	38.9, s	124.6-160.5, m
<b>1c</b>	34.8, t, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz	33.8, pt, $^3J_{\text{CP}} = 5$ Hz	37.0, t, $^3J_{\text{CP}} = 15$ Hz		41.5, s	122.1-137.8, m
<b>2b</b> <sup>+</sup>	33.9, t, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz	32.4, pt, $^3J_{\text{CP}} = 14$ Hz	38.8, s	42.4, s	39.8, s	124.6-144.7, m
<b>2c</b>		35.3 - 36.6, m			43.4, s	117.8-135.3, m
<b>3b</b> <sup>+</sup>	33.9, t, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz	31.2, pt, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz	38.4, s	42.4, s	39.7, s	121.1-133.2, m
<b>4b</b> <sup>+</sup>	34.2, t, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz	32.7, pt, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz	45.6, s	37.6, s	37.8, s	118.8-156.5, m
<b>4c</b>	32.6, s		35.3 - 36.2, m		39.9, s	116.3-154.2, m

einen gut aufgelösten Signalsatz (Tab. 4). Die Vielfalt der für **1c**<sup>+</sup> im Prinzip möglichen Isomeren ist durch das Hin-zukommen der Stellungsisomerie gegenüber der bei **1a**<sup>+</sup> möglichen Vielfalt erhöht. Dennoch wird nur ein Isomer beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die Geometrie von **1c**<sup>+</sup> derjenigen von **1c** mit einer axialen  $\text{PPh}_2$ -Gruppe (Abb. 1) entspricht.

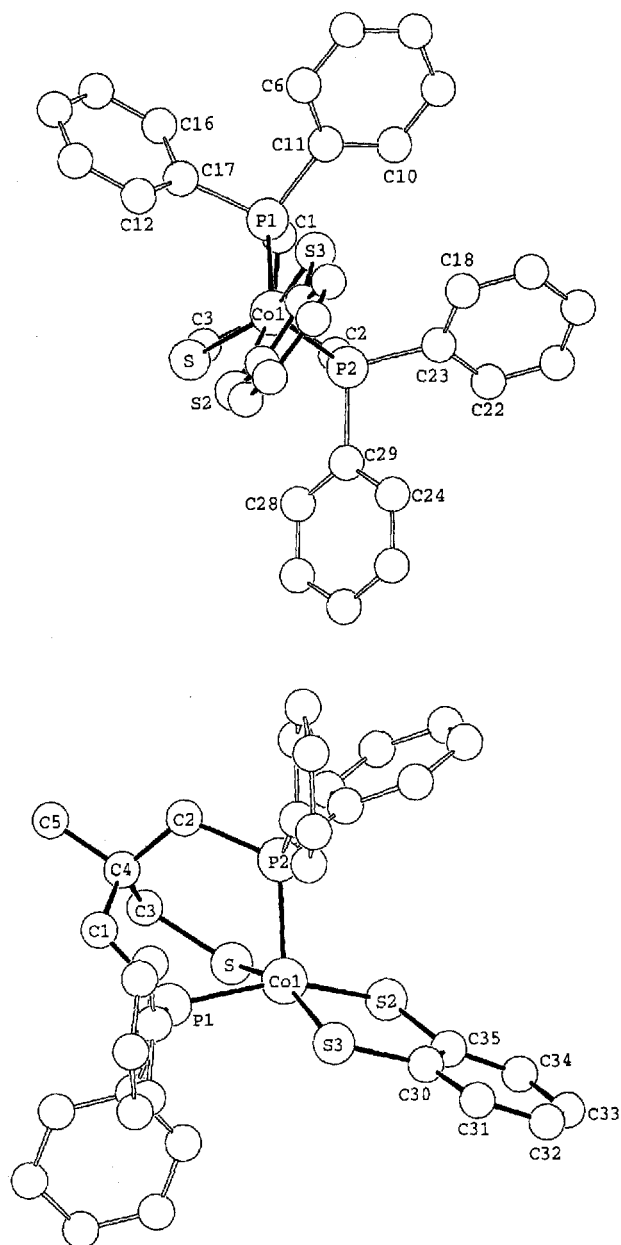
Alle Verbindungen **1** sind in Einelektronenschritten sowohl einmal reduzierbar als auch einmal oxidierbar (Tab. 5). Die Substitution einer  $\text{PPh}_2$ -Gruppe in **1a**<sup>+</sup> durch die Schwefel-Funktion in **1b**<sup>+</sup> führt zu einer negativen Verschiebung aller Potentiale (Tab. 5) um 680–970 mV. Der Abstand  $\Delta$  zwischen dem Potential der Reduktion und dem der Oxidation bleibt – trotz der starken Verschiebung der einzelnen Potentiale – annähernd konstant (Tab. 5). Interpretiert man in starker Vereinfachung das Reduktionspotential als Indikator für die energetische Lage des LUMOs und das Oxidationspotential als Hinweis auf die Lage des HOMOs der Komplexe, dann läßt sich aus den gemessenen Potentialen ablesen, daß der Ersatz der  $\text{PPh}_2$ -Gruppe durch die Schwefel-Donatoren beide Orbitale in etwa gleichem Maße energetisch anhebt, so daß der HOMO-LUMO-Abstand in etwa gleich bleibt.

Diese stark vereinfachende Interpretation erfährt ihre Stütze durch eine ebenso vereinfachende Interpretation der Elektronenspektren der Komplexe. Alle Verbindungen vom Typ **D** zeigen im sichtbaren Bereich des Spektrums prominente Absorptionsbanden, die als HOMO-LUMO-Übergänge mit starkem Charge-Transfer-Charakter interpretiert werden können<sup>[1]</sup>. Für die Komplexe **1** findet man diese Übergänge jeweils in einem engen Bereich, der für die beiden Banden in den drei verschiedenen Komplexen weniger als 0.2 eV überstreicht (Tab. 5). Die Energie dieser Übergänge liegt damit bei 1.7 bzw. 2.3 eV (Tab. 5). Aus den potentiometrischen Daten ergibt sich zwischen HOMO und LUMO ein Energieunterschied  $\Delta$  von etwa 1.5–1.8 eV (Tab. 5). Die Übereinstimmung der Größenordnung dieser Energiedifferenzen macht das angewendete Interpretationsmodell (s. o.) zusätzlich plausibel. Da man analoge Beobachtungen bei allen Komplexen vom Typ **D** macht

(s. u.)<sup>[1]</sup>, gewinnt die vorgeschlagene Deutung zusätzlich an Plausibilität. Man kann daraus natürlich nicht schließen, daß Korrelationseffekte und nichtadiabatische Effekte<sup>[9,10]</sup> bei den Komplexen **D** keine Rolle spielen. Innerhalb des Modells bedeutet dieses Ergebnis aber, daß diese Effekte beide Meßgrößen  $\Delta$  und  $E_{\text{hv}}$  in gleicher Weise beeinflussen.

Es war gezeigt worden, daß Tripodliganden mit *ortho*-Benzoldithiolato-Liganden und Eisen als Zentralmetall ebenso wie mit dem Zentralmetall Cobalt fünffach koordinierte Komplexe bilden<sup>[2,8]</sup>. Die Verbindungen, welche Eisen(II) im Zentrum enthalten, sind isoelektronisch zu den entsprechenden Co(III)-Komplexen. Dem Einelektronen-Oxidationsprodukt (Tab. 5) der Co(III)-Komplexe entsprechen elektronisch die Fe(III)-Verbindungen<sup>[2,8]</sup>. Bei dem von uns angewendeten Syntheseverfahren werden die Eisen(III)-Komplexe mit dem Tripodliganden **A** als stabile Primärprodukte erhalten<sup>[2]</sup>, die sich in einem Einelektronen-Reduktionsschritt in die Fe(II)-Verbindungen umwandeln lassen. Setzt man, der Darstellung von  $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\textit{ortho}\text{-SSC}_6\text{H}_4)]^{+2}$  folgend, den Liganden **B** mit  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4^-)_2$  und *ortho*-(HS) $_2\text{C}_6\text{H}_4$  um, so beobachtet man die Bildung eines braunen, in THF löslichen Produktes, das beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als brauner Feststoff anfällt und dem nach dem FAB-Massenspektrum die Zusammensetzung des Neutralkomplexes  $\text{BFe(II)}(\textit{ortho}\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  zukommt. Dieser Fe(II)-Komplex läßt sich in THF-Lösung mit Sauerstoff in ein violetteres Produkt umwandeln, dessen Tetrafluoroborat-Salz ein dem Molekül-Ion  $[\text{BFe(III)}(\textit{ortho}\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  entsprechendes FAB-Massenspektrum ergibt. Dieser violette Feststoff löst sich in THF wieder mit violetter Farbe auf. Das ESR-Spektrum dieser Lösung (293 K) weist mit einem breiten Signal bei  $g = 2.09$  das Vorliegen einer paramagnetischen Fe(III)-Spezies nach. Werden diese Lösungen mit sauerstofffreiem Wasser umgesetzt, so vertieft sich die Farbe der Reaktionsmischung, in der nach Entfernen des Lösungsmittels durch FAB-Massenspektrometrie eine Verbindung der Zusammensetzung **1d** nachgewiesen wird. Kristalle von **1d** zeigen den in Abb. 2 dargestellten Bau (Tab.

Abb. 1. Struktur von **1c**, deren Konformation im wesentlichen der von **1b<sup>+</sup>** entspricht. Oben: Ansicht der Struktur von **1c** in einer Projektion auf die Ebene P1, P2, S längs der idealisierten dreizähligen Achse; unten: Seitenansicht des Koordinationspolyeders von **1c**



3). Das schwefelständige Wasserstoff-Atom konnte röntgenographisch lokalisiert und isotrop verfeinert werden<sup>[13]</sup>.

In einer annähernd quadratisch-pyramidalen Anordnung nimmt die SH-Funktion die apicale Position ein (Abb. 2). Da **1d** nur sehr schlecht aufgelöste <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergibt, läßt sich auf die Anwesenheit des schwefelständigen Wasserstoffs spektroskopisch nur indirekt schließen. Daß **1d** ein neutraler Fe(II)-Komplex ist, geht andererseits aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum hervor, das bei  $\delta = 70$  ein scharfes Signal aufweist. Die für die Darstellung von **1d** angewendete Methode ist präparativ nicht besonders ergiebig (Exp. Teil). Von Interesse ist aber die Beobachtung, daß un-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] der Komplexe **1**. Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. C4 bezeichnet das quartäre Kohlenstoffatom im Neopentylgerüst des Tripodliganden; HZi bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an Pi angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet (Abb. 3, 6), der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphor-Atome steht

	<b>1a<sup>+</sup></b> [a]	<b>1b<sup>+</sup></b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
M-P1	218.3(2)	223.2(3)	219.1(2)	226.6(1)
M-P2	221.9(2)	217.2(4)	214.5(2)	-
M-P3	224.5(2)	-	-	226.8(1)
M-S	-	222.7(3)	224.6(2)	217.9(1)
M-X	217.4(2)	214.5(3)	216.9(2)	221.2(1)
M-Y	216.4(2)	216.8(2)	218.1(2)	221.9(1)
X-Car1	172.9(5)	175.3(8)	174.1(6)	176.2(2)
Y-Car2	173.2(5)	174.1(9)	174.1(7)	176.7(2)
P1-M-P2	90.4(1)	93.5(1)	95.96(7)	-
P1-M-P3	92.9(1)	-	-	86.51(3)
P2-M-P3	90.0(1)	-	-	-
P1-M-S	-	87.1(1)	87.09(7)	91.65(3)
P2-M-S	-	93.9(1)	87.49(7)	-
P3-M-S	-	-	-	91.72(3)
P1-M-X	107.8(1)	87.2(1)	90.88(7)	86.83(4)
P2-M-X	85.5(1)	118.5(2)	115.26(7)	-
P3-M-X	158.8(1)	-	-	156.79(3)
P1-M-Y	118.0(1)	167.5(2)	156.47(8)	162.28(3)
P2-M-Y	151.4(1)	89.5(1)	104.86(7)	-
P3-M-Y	85.4(1)	-	-	90.84(3)
S-M-X	-	147.3(2)	157.24(8)	110.68(4)
S-M-Y	-	89.5(1)	83.06(7)	105.96(4)
XCoY/YC1C6X	1.5	5.3	3.9	8.7
M-P1-C1-C4	8.2	11.8	14.4	19.2
M-P2-C2-C4	13.4	8.1	-4.4	7.4 (P2=S)
M-P3-C3-C4	15.2	-	-	-
M-S-C3-C4	-	3.1	7.4	15.7 (S=P3)
HZ1-P1-C11-C6	37.4	-52.3	-57.0	-88.1
HZ1-P1-C17-C12	22.1	-29.1	-31.6	-13.8
HZ2-P2-C23-C18	45.2	-12.9	-50.1	-9.9
HZ2-P2-C29-C24	28.3	-24.8	-50.8	-91.4

[a] Abweichend von den hinterlegten Bezeichnungen<sup>[13]</sup> sind die geometrischen Daten so angeordnet, daß die jeweiligen Parameter in bezug auf die standardisierten Ansichten (Abb. 3, 6) übereinstimmen; bezüglich der Gerüstchiralität wurden die Daten jeweils für dasjenige Enantiomer berechnet (Torsionswinkel), das in der Helizität des Gerüsts mit denen in dieser Arbeit dargestellten Ansichten übereinstimmt.

ter nicht reduzierenden Bedingungen eine schwefelständige Benzylgruppe aus **B** alleine durch die Zugabe von Wasser in das dem Liganden **C** zugrundeliegende Thiol umgewandelt wird.

#### Tripod-Cobalt-Komplexe des 2-Mercaptophenolato-Liganden

Die Darstellung der Komplexe **2a<sup>+</sup>**–**2c** folgt im wesentlichen der für die Synthese von **2a<sup>+</sup>**<sup>[1]</sup> angegebenen Vorschrift (Exp. Teil). Die orangefarbene Lösung, die aus [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in EtOH/THF bei Zugabe des Liganden **B** entsteht, verfärbt sich bei Zusatz von 2-Mercaptophenol langsam nach tiefblau. Die Bildung des Co(III)-Komplexes **2b<sup>+</sup>** aus dem Co(II)-Salz entspricht einem Oxidationsvorgang, der durch Zugabe von Luft wesentlich beschleunigt wird. Um **2b<sup>+</sup>** rasch und in guten Ausbeuten zu erhalten, genügt der Austausch des Schutzgases gegen Luft. Die Reaktion erfolgt hierbei unter sofortiger Farbänderung spontan. Beim Einsatz des dem Liganden **C** zugrundeliegenden Thiols erfolgt die Bildung von **2c** auch ohne Zugabe von

Tab. 4. ESR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1–6 (Hyperfeinkopplungskonstanten  $A^{[a]}$  in Gauss)

	1a	1b	1c <sup>-</sup>	2a	2b	2c <sup>-</sup>	3a	4a	4c <sup>-</sup>	5 <sup>2+</sup>	6a <sup>2+</sup>	6b <sup>2+</sup>
LM	CH <sub>3</sub> CN	THF	THF	CH <sub>3</sub> CN	THF	THF	CH <sub>3</sub> CN	THF	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$g_{1\text{iso}}$	2.14	2.10	2.10	2.14	2.10	2.11	2.11	2.11	2.10	2.18	2.18	2.21
$g_{2\text{iso}}$	2.02			2.02		2.03	2.04	2.01		2.12	2.11	
$A_{1\text{iso}}^{[a]}$	27		25	28		30	28	35	25			20
$A_{2\text{iso}}^{[a]}$	32			30		30	46 <sup>[b]</sup>	35				
$g_x$	2.19	2.14	2.17	2.19 <sup>[c]</sup>	2.10	2.10	2.19	2.14	[d]	2.16	2.17	2.37
$g_y$				2.07 <sup>[c]</sup>	( $g_x/y/z$ )	( $g_x/y/z$ )			[d]			2.23
$g_z$	1.96	2.01	1.97	1.98 <sup>[c]</sup>			1.97	1.98	[d]	1.97	1.97	2.01
$A_x^{[a]}$	69	45		70 <sup>[c]</sup>			67	75	[d]			
$A_y^{[a]}$				65 <sup>[c]</sup>					[d]			
$A_z^{[a]}$	50	50	45	53 <sup>[c]</sup>			48	55	[d]	69	70	85

[a] Hyperfeinkopplung zu <sup>59</sup>Co. – [b] Großer Ablesefehler aufgrund großer Linienbreiten und Interferenzen. – [c] Daten aus der Simulation des Spektrums. – [d] Keine Messung durchgeführt.

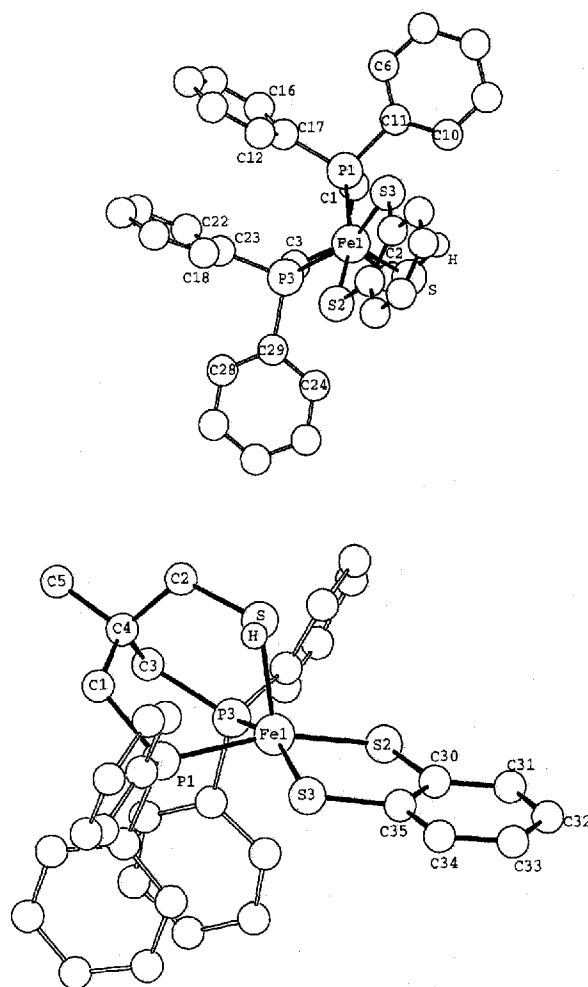
Tab. 5. UV/Vis- und elektrochemische Daten der Verbindungen 1–4

	Red.[a]	Ox.[a]	$\Delta$ [b]	$E_{hv1}^{[c]}$ ( $\epsilon$ )	$E_{hv2}^{[c]}$ ( $\epsilon$ )
1a <sup>+</sup>	-371	1457	1.8	1.74 (2400)	2.28 (8900)
1b <sup>+</sup>	-1050	490	1.5	1.61 (1760)	2.25 (4690)
1c	-1005	520	1.5	1.75 (1720)	2.43 (5130)
2a <sup>+</sup>	-390	1455 ( $E_p^a$ )	1.8	1.74 (5600)	2.16 (7300)
2b <sup>+</sup>	-295	1385 ( $E_p^a$ )	1.7	1.61 (3420)	2.14 (5020)
2c	-1065 (q) ( $E_p^c$ )	430	1.5	1.85 (1760)	2.21 (2820)
3a <sup>+</sup>	-420	887	1.3	1.61 (7700)	2.06 (3300)
3b <sup>+</sup>	-600 (i) ( $E_p^c$ )	625 ( $E_p^a$ )	1.2	1.53 (6400)	2.00 (3500)
4a <sup>+</sup>	-1153	845 ( $E_p^a$ )	2.0	1.92 (3500)	2.48 (9600)
4b <sup>+</sup>	-1090 ( $E_p^c$ )	720	1.8	1.82 (3790)	2.53 (8290)
4c	-2100 ( $E_p^c$ )	-75	2.2	1.88 (440)	2.38 (5130)

[a] Substanz  $1 \cdot 10^{-3}$  M in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung, Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, Potentiale der reversiblen Redoxvorgänge in mV gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy-Carbon-Elektrode, 25°C;  $E_p$ : Peak-Potential der irreversiblen oder quasireversiblen Oxidation ( $E_p^a$ ) bzw. Reduktion ( $E_p^c$ ) in mV; zur Überprüfung der experimentellen Daten wurde jeweils am Ende einer Messung das CV-Spektrum von Cp<sub>2</sub>Fe/Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> aufgenommen. – [b] Differenz  $\Delta$  von Oxidations- und Reduktionspotential in V. – [c] CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 23°C; Energie des elektronischen Übergangs in eV, darunter jeweils in Klammern: Extinktion  $\epsilon$  in  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

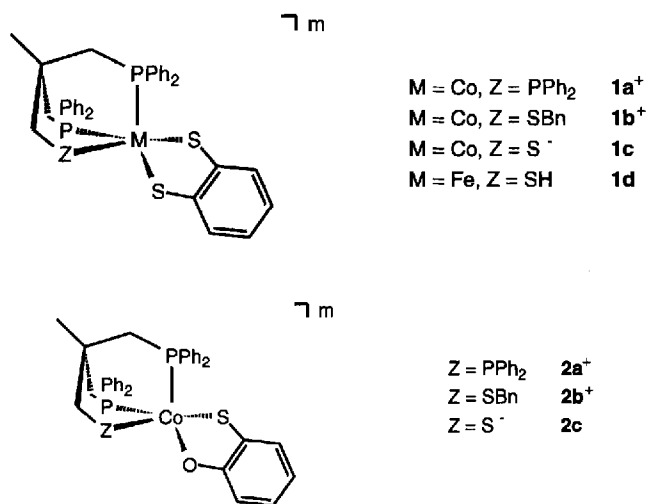
Sauerstoff innerhalb von 30 min spontan. Auch die Verbindungen **2** sind außer durch Spektren [MS, NMR (Tab. 1, 2)] und Elementaranalysen (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salze von **2a**<sup>+</sup>[1] und **2b**<sup>+</sup>) auch durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert. Der Bau der Komplexe ist in Abb. 3 exemplarisch für **2b**<sup>+</sup> wiedergegeben. Für die Beschreibung des Koordinationspolyeders gilt das bei den Verbindungen **1** Gesagte entsprechend.

Die in Abb. 3 gewählte Ansicht suggeriert eine quadratische Pyramide als idealisierte Beschreibungsform. Bei beiden Komplexen **2b**<sup>+</sup> und **2c** liegen die Schwefel-Funktionen (SBn-Gruppe des Tripodliganden, Thiolatfunktion des Coliganden) in idealisierter *trans*-Stellung zueinander. Die

Abb. 2. Struktur von **1d** im Kristall

Co–P-Bindungen zu den apicalen Phosphor-Atomen stellen in den Co(III)-Verbindungen **2b**<sup>+</sup> und **2c** – wie schon für **2a**<sup>+</sup> beobachtet<sup>[1]</sup> – die kürzesten Co–P-Abstände dar.

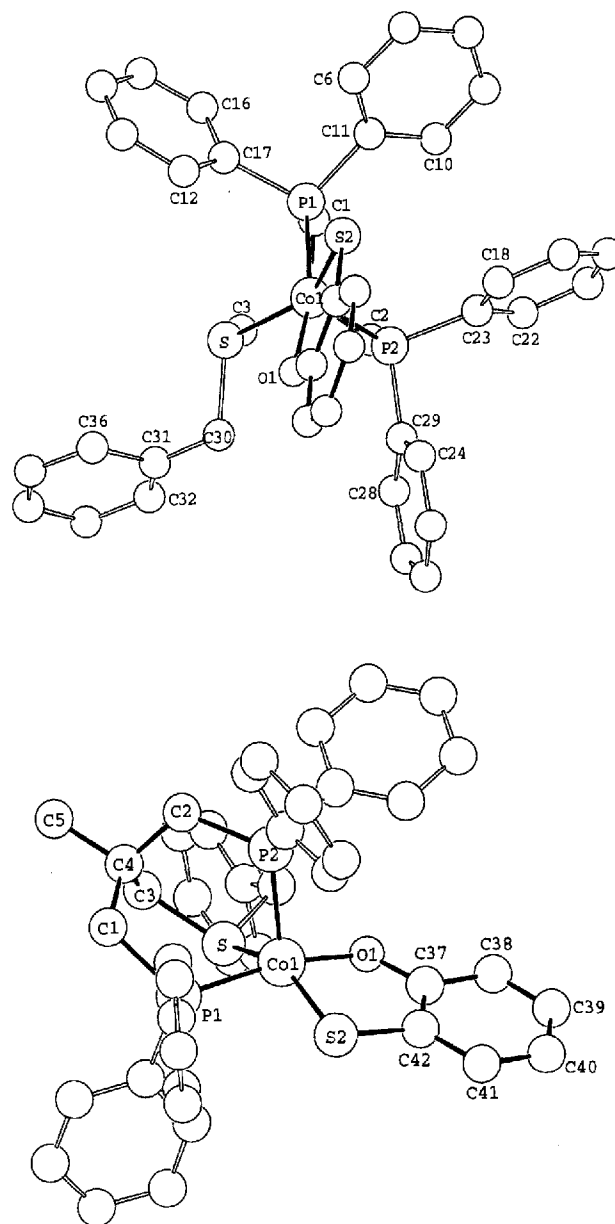
Ähnlich wie die Komplexe **1** lassen sich auch die Verbindungen **2** reduzieren. Für das Reduktionsprodukt **2a** ist neben den ESR-Spektren (zwei Isomere bei 293 K, Tab. 4) auch die Struktur im Festkörper bekannt<sup>[2]</sup>. Blaue Lösungen von **2b**<sup>+</sup> ergeben mit Natriumamalgam oder PhLi als



Reduktionsmittel cognacfarbene Lösungen von **2b**. Die ESR-Spektren sind, unabhängig von der Temperatur, breit (Tab. 4) und erlauben daher keine Aussage über die Anzahl der in Lösung vorliegenden Isomeren. Violette Lösungen von **2c** reagieren mit PhLi zu rotbraunen Lösungen von **2c<sup>•-</sup>**, deren ESR-Spektren (THF, 293 K) die Anwesenheit von zwei Isomeren belegen (Tab. 4). Im Glas (THF, 100 K) beobachtet man nur den einem einzigen Isomer entsprechenden Signalsatz (Tab. 4). Die an **2c<sup>•-</sup>** gemachten Beobachtungen sind damit denen sehr ähnlich, die für **2a<sup>+</sup>** beschrieben sind<sup>[2]</sup>. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß die beobachteten Isomeren zwei verschiedenen Idealen der Koordinationspolyeder fünffach koordinierter Komplexe entsprechen und nicht im Sinne einer *cis-trans*-Isomerie bezüglich der Schwefel-Donorgruppen zu deuten sind.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Verbindungen **2** zeigt im Einklang mit den präparativen Ergebnissen, daß sie jeweils reversibel bzw. quasireversibel reduziert werden können (Tab. 5). Die Oxidation erfolgt bei **2a<sup>+</sup>** und **2b<sup>+</sup>** irreversibel; die gemessenen Potentiale (anodischer Peak) haben damit keine gesicherte thermodynamische Relevanz, geben aber doch einen Hinweis auf die relative Oxidationsbeständigkeit der Verbindungen. Bei **2c** ist die Oxidation reversibel. Die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspotential  $\Delta$  liegt mit der für **2a<sup>+</sup>** und **2b<sup>+</sup>** gemachten Einschränkung zwischen 1.7 und 1.5 eV. Die Charge-Transfer-Übergänge der Komplexe **2** befinden sich zwischen 1.6 und 2.2 eV. Die Interpretation der elektrochemischen Daten und der UV/Vis-Spektren in dem für **1** beschriebenen sehr vereinfachten Modell ist entsprechend daher auch für **2** plausibel. Ein Vergleich der für **1** und **2** tabellierten cyclovoltammetrischen Daten (Tab. 5) zeigt, daß – immer auf das vereinfachte Modell bezogen – die energetische Lage von HOMO und LUMO durch ein komplexes Zusammenwirken der Donorgruppen im Tripodliganden und den Chelatliganden bestimmt wird: für die Verbindungen **1** beobachtet man einen Sprung um etwa 0.7 eV zu negativeren Potentialen bereits im Übergang von **1a<sup>+</sup>** zu **1b<sup>+</sup>**; für **2** tritt ein solcher Sprung (Tab. 5) erst beim Übergang von **2b<sup>+</sup>** zu **2c** auf. In jedem Fall aber werden die Potentiale beim Ersatz

Abb. 3. Struktur von **2b<sup>+</sup>**, deren Konformation im wesentlichen der von **2c** entspricht. Oben: Ansicht der Struktur von **2b<sup>+</sup>** in einer Projektion auf die Ebene P1, P2, S längs der idealisierten dreizähligen Achse; unten: Seitenansicht des Koordinationspolyeders von **2b<sup>+</sup>**



einer PPh<sub>2</sub>-Funktion durch eine Schwefel-Donorfunktion negativ verschoben.

### Tripod-Cobalt-Komplexe des Catecholato-Liganden

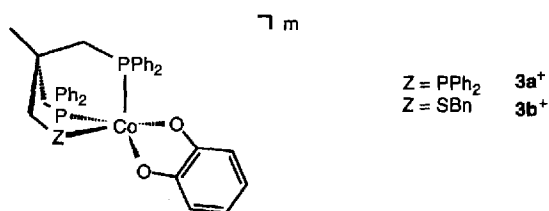
Während der Komplex **3a<sup>+</sup>** sich unter den bei der Synthese von **1** und **2** angewendeten Bedingungen spontan bildet<sup>[1]</sup>, zeigt sich mit dem Liganden **B** unter diesen Bedingungen zunächst keine deutliche Reaktion. Um **3b<sup>+</sup>** in der Reaktionsmischung entstehen zu lassen, muß 5 h unter Rückfluß erhitzt werden. Das tiefblaue Tetrafluoroborat-Salz von **3b<sup>+</sup>** wird durch Kristallisation analysenrein erhalten. Durch Spektren (MS, NMR), Elementaranalyse und

Tab. 6. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] der Komplexe **2** und **3b**<sup>+</sup>. Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. C4 bezeichnet das quartäre Kohlenstoff-Atom im Neopentylgerüst des Tripodliganden; HZi bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an Pi angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet (Abb. 3, 6), der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphor-Atome steht

	2a <sup>+</sup> [a]	2b <sup>+</sup>	2c	3a <sup>+</sup> [a]	3b <sup>+</sup>
M-P1	218.5(1)	219.6(1)	216.6(2)	217.6(6)	217.0(2)
M-P2	217.1(1)	217.7(1)	213.7(2)	220.7(6)	216.0(2)
M-P3	224.6(1)	-	-	222.5(5)	-
M-S	-	223.5(1)	221.5(2)	-	220.8(2)
M-X	216.6(1)	214.2(1)	215.9(2)	187.9(10)	184.6(6)
M-Y	185.2(3)	187.5(3)	188.9(4)	186.9(12)	187.1(6)
X-Car1	172.7(4)	173.7(5)	175.4(6)	131.7(22)	133.1(9)
Y-Car2	131.6(4)	132.7(6)	131.3(7)	136.6(18)	132.2(10)
P1-M-P2	91.4(1)	93.86(6)	96.53(6)	91.4(2)	91.71(10)
P1-M-P3	91.5(1)	-	-	90.4(2)	-
P2-M-P3	91.3(1)	-	-	91.2(2)	-
P1-M-S	-	87.48(5)	89.57(7)	-	89.89(9)
P2-M-S	-	93.82(5)	83.03(7)	-	94.57(9)
P3-M-S	-	-	-	-	-
P1-M-X	93.3(1)	89.80(5)	92.89(6)	102.7(5)	86.75(18)
P2-M-X	103.4(1)	117.15(6)	120.33(7)	92.4(4)	106.01(19)
P3-M-X	164.3(1)	-	-	166.3(4)	-
P1-M-Y	150.4(1)	166.13(11)	168.81(12)	109.8(5)	153.09(19)
P2-M-Y	117.5(1)	99.35(11)	92.52(13)	158.8(5)	115.20(18)
P3-M-Y	82.1(1)	-	-	88.5(3)	-
S-M-X	-	149.03(6)	155.97(6)	-	159.22(19)
S-M-Y	-	87.43(11)	85.00(12)	-	87.54(18)
XCoY/YC1C6X	3.6	5.4	10.7	11.7	5.3
M-P1-C1-C4	12.2	11.4	30.4	12.4	9.0
M-P2-C2-C4	19.1	6.5	10.1	13.7	4.3
M-P3-C3-C4	15.5	-	-	10.7	-
M-S-C3-C4	-	0.7	28.9	-	8.7
HZ1-P1-C11-C6	63.1	-53.3	-54.6	33.4	29.8
HZ1-P1-C17-C12	17.2	-29.0	-18.7	23.1	30.4
HZ2-P2-C23-C18	19.9	-17.2	-38.4	25.2	23.1
HZ2-P2-C29-C24	41.5	-15.8	-51.7	18.1	5.3

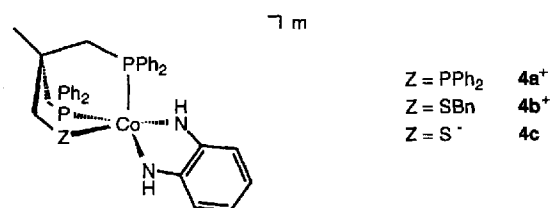
[a] Abweichend von den hinterlegten Bezeichnungen<sup>[13]</sup> sind die geometrischen Daten so angeordnet, daß die jeweiligen Parameter in bezug auf die standardisierten Ansichten (Abb. 3, 6) übereinstimmen; bezüglich der Gerüstchiralität wurden die Daten jeweils für dasjenige Enantiomer berechnet (Torsionswinkel), das in der Helizität des Gerüsts mit denen in dieser Arbeit dargestellten Ansichten übereinstimmt.

Einkristallstrukturanalyse (Tab. 6) ist es zweifelsfrei charakterisiert. Sowohl der Reduktion ( $E_p^c = -600$  mV) als auch die Oxidation ( $E_p^a = 625$  mV) von **3b**<sup>+</sup> sind cyclovoltammetrisch irreversibel (Tab. 5). Die ESR-spektroskopische Analyse der Isomerieverhältnisse von **3b**, wie sie für die Verbindungen **1** und **2** aufschlußreich war, ist daher nicht möglich. Im Elektronenspektrum von **3b**<sup>+</sup> beobachtet man die HOMO-LUMO-Übergänge bei 1.5 und 2.0 eV (Tab. 5). Ein im thermodynamischen Sinn zuverlässiger Vergleich des Abstandes der Redoxpotentiale und der elektronischen Anregungsenergie ist wegen der Irreversibilität der Redoxreaktion nicht möglich. Die Größenordnung der Potentialdifferenz (1.2 eV) und der Anregungsenergie (1.5 bzw. 2.0 eV) ist dennoch auch hier ähnlich.

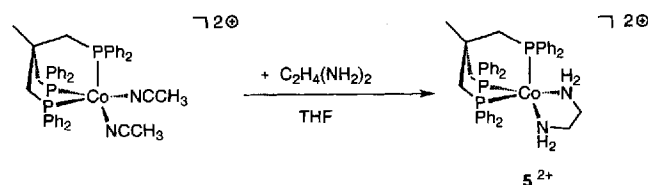


### Tripod-Cobalt-Komplexe von 1,2-Diamin- und 1,2-Diamido-Liganden

*ortho*-Phenylendiamin reagiert mit Co(II)-Salzen in Gegenwart des Tripodliganden **A** zum Diamido-Komplex **4a**<sup>+</sup>[1]. Die Bildung von **4a**<sup>+</sup> ist notwendig von einer zweifachen Deprotonierung des eingesetzten Diamins und zusätzlich von einer Redoxreaktion begleitet. Es ist zu vermuten, daß die Deprotonierung der Aminfunktion erst nach deren primärer Metallkoordination erfolgt. Um dies nachzuweisen, wurde geprüft, ob das Tripod-Cobalt(II)-Templat überhaupt an Diamin-Chelatliganden bindet. Für diese Untersuchung wurde zunächst Ethylendiamin als Chelatligand eingesetzt. Während bei der üblichen Synthesevariante, bei der [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Tripodligand und Coligand zusammen zur Reaktion gebracht werden<sup>[20]</sup> (s. o.), mit Ethylendiamin als Coligand zu unübersichtlichen Produktgemischen führt, entsteht aus Tripod-Co(II)-bis-acetonitril und Ethylendiamin in Tetrahydrofuran das Ethylendiamin-Addukt **5**<sup>2+</sup> in brauchbaren Ausbeuten (Schema 2).



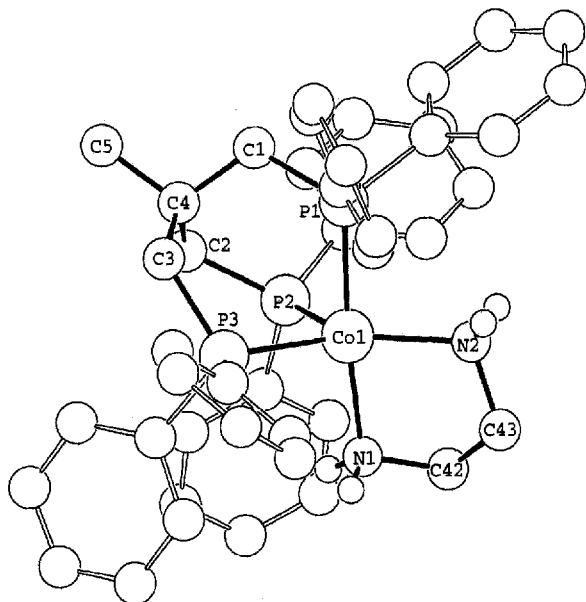
Schema 2



Als Co(II)-Komplex ist **5**<sup>2+</sup> ESR-aktiv: in Lösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K) beobachtet man zwei breite, klar getrennte ESR-Signale (Tab. 4), die auf das für Fünffachkoordination charakteristische Vorliegen von zwei Koordinationsformen (s. o.) hinweisen. In keinem der Signale ist die <sup>59</sup>Co-Hyperfeinstruktur aufgelöst. Der beim Abkühlen der Lösung erhaltene mikrokristalline Feststoff zeigt nur ein ESR-Signal (Tab. 4); da das Signal sehr breit ist, kann nicht mit Sicherheit darauf geschlossen werden, daß **5**<sup>2+</sup> bei tiefer Temperatur nur in einer Koordinationsform vorliegt. **5**<sup>2+</sup> läßt sich weder reversibel reduzieren noch oxidieren. Seine Struktur wurde röntgenographisch an einem Einkristall von **5**<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> · 3 EtOH (Abb. 4, Tab. 7) bestimmt. Die von den Ligandatomen am Cobalt aufgespannten Winkel (Tab. 7) belegen den annähernd trigonal-bipyramidalen Bau der Verbindung. Die Bindung zum axialen Phosphor Co-P1 (221.8 pm) ist deutlich kürzer als die Bindungen zu den äquatorialen Phosphorzentren (Co-P 227.6 pm). Entsprechend ist die axiale Co-N-Bindung (Co-N1 199.5 pm) signifikant kürzer als die äquatoriale (Co-N2 204.0 pm). Die

Konformation des Ethylendiamin-Chelatringes (Tab. 6) entspricht einer verzerrten  $\lambda$ -Konformation (Abb. 4)<sup>[11]</sup>.

Abb. 4. Struktur von  $5^{2+}$  in  $5^{2+} \cdot 2 \text{BF}_4^- \cdot 3 \text{EtOH}$



Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]<sup>[a]</sup> und -winkel [°]<sup>[a]</sup> des Komplex-Kations  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]^{2+}$  ( $5^{2+}$ )

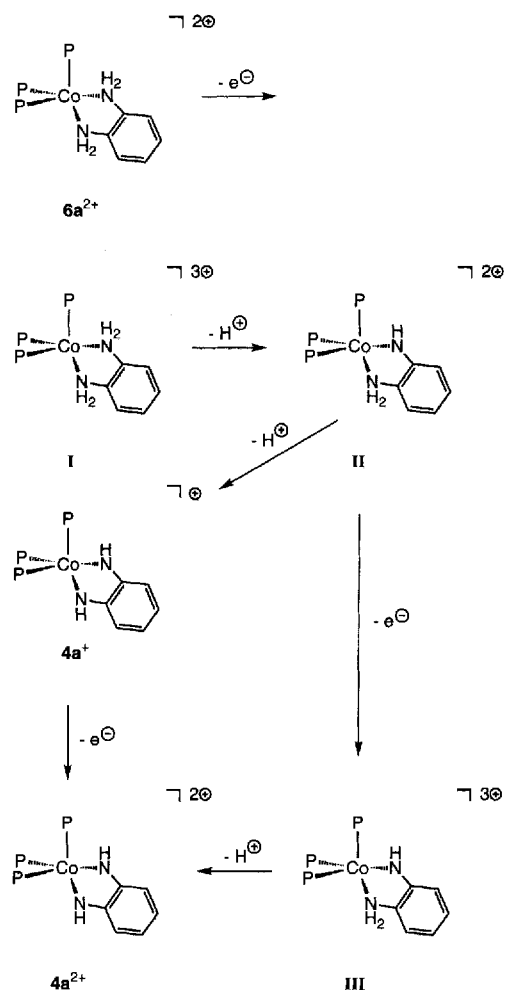
Co1–P1	221.8(3)	P1–Co1–P2	89.2(1)
Co1–P2	227.4(3)	P2–Co1–P3	91.6(2)
Co1–P3	227.8(3)	P3–Co1–P1	88.6(1)
Co1–N1	199.5(7)	N1–Co1–N2	82.7(3)
Co1–N2	204.0(8)	P1–Co1–N1	174.5(2)
N1–C42	146.9(11)	P2–Co1–N1	94.2(2)
N2–C43	148.9(12)	P3–Co1–N1	95.6(2)
C42–C43	149.2(14)	P1–Co1–N2	91.8(2)
Torsionswinkel im Chelatring		P2–Co1–N2	125.1(3)
Co1–N1–C42–C43	48.3	P3–Co1–N2	143.3(3)
Co1–N2–C43–C42	33.8	Co1–N1–C42	109.0(6)
N1–C42–C43–N2	-53.3	Co1–N2–C43	109.7(7)
N1–Co–N2–C43	-6.0	N1–C42–C43	106.1(8)
N2–Co–N1–C42	-23.5	N2–C43–C42	107.4(9)
Gerüsttorsion <sup>[b]</sup>		Phenyltorsionen <sup>[c]</sup>	
Co1–P1–C1–C4	29.5	HZ1–P1–C11–C10	-46.9
Co–P2–C2–C4	29.1	HZ1–P1–C17–C12	-23.8
Co–P3–C3–C4	31.1	HZ2–P2–C23–C22	-14.7
		HZ2–P2–C29–C24	-40.8
		HZ3–P3–C35–C30	0.4
		HZ3–P3–C41–C36	11.4

<sup>[a]</sup> Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle. – <sup>[b]</sup> C4 bezeichnet das quartäre Kohlenstoff-Atom im Neopentylgerüst des Tripodliganden. – <sup>[c]</sup> HZi bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an Pi ange-setzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet (Abb. 3, 6), der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphor-Atome steht.

Mit der Charakterisierung von  $5^{2+}$  ist nachgewiesen, daß das TripodCo(II)-Templat Aminfunktionen als Coliganden zu binden vermag. Es sollte daher möglich sein, die Reaktion dieses Templats mit *ortho*-Phenylendiamin auf der Stufe festzuhalten, auf der die Aminfunktionen im Chelatliganden protoniert vorliegen. Verwendet man bei der Reaktion, die sonst letztlich zu  $4a^+$  führt<sup>[1]</sup>, anstelle eines Gemis-

ches von THF und Ethanol als Lösungsmittel nur THF, so gelingt es tatsächlich, den Diamin-Komplex  $6a^{2+}$  zu isolieren. Der Komplex fällt dabei als grünes Tetrafluoroborat-Salz unmittelbar aus. Während man im Massenspektrum dieses Salzes nur die für  $4a^+$  charakteristischen Signale findet, zeigt die Farbe von  $6a^{2+}$  (grün), daß es sich bei diesem Salz keinesfalls um  $4a^+$  (violett) handeln kann. Das IR-Spektrum von  $6a^{2+}$  zeigt zwei  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden (3290, 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) und unterscheidet sich damit signifikant von dem von  $4a^+$  (3325  $\text{cm}^{-1}$ ). Während  $4a^+$  diamagnetisch ist<sup>[1]</sup>, gibt das paramagnetische  $6a^{2+}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zwei breite ESR-Signale, die in Lage (Tab. 4) und Erscheinungsform denen von  $5^{2+}$  entsprechen. Beim Abkühlen der Lösungen unter Ausfällen des mikrokristallinen Salzes von  $6a^{2+}$  findet man ein stark verbreitertes Signal. Auch hierin gleicht der Komplex  $6a^{2+}$  dem Diaminkomplex  $5^{2+}$ . Das Cyclovoltammogramm des Tetrafluoroborat-Salzes von  $6a^{2+}$  zeigt eine Reihe quasireversibler Oxidationsvorgänge (Exp. Teil), die auf Redoxvorgänge und gekoppelte Deprotonierungsreaktionen im Sinne von Schema 3 hinweisen.

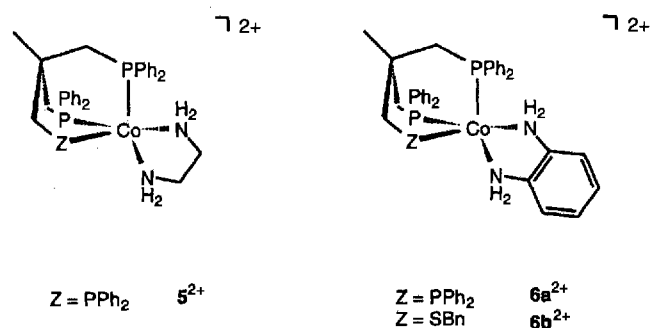
Schema 3



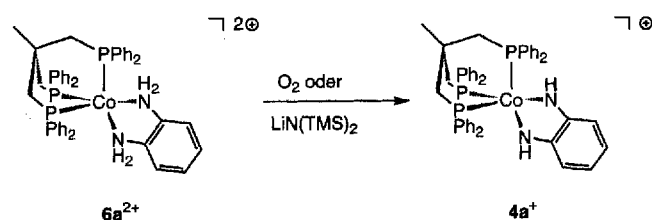
Wie der Schrittwechsel zwischen Deprotonierung und Oxidation im einzelnen erfolgt, kann aus den Daten nicht abgeleitet werden. Die Oxidation von  $4a^+$  zu  $4a^{2+}$ , die in



der Literatur als irreversibel beschrieben wird<sup>[1]</sup>, erweist sich beim Nacharbeiten als quasireversibel; sie erfolgt bei 845 mV. Da der erste für  $6a^{2+}$  beobachtete Oxidationsschritt bei 910 mV erfolgt, ist der Reaktionsweg von **II** (Schema 3) über  $4a^+$  zu  $4a^{2+}$  thermodynamisch möglich. Eine entsprechende Kombination von Oxidations- und Deprotonierungsschritten wurde unter anderen Gesichtspunkten für die Komplexchemie des *ortho*-Phenylendiamins bereits früher postuliert<sup>[12]</sup>. Beim Versuch,  $6a^{2+}$  mit  $\text{LiN(TMS)}_2$  zu deprotonieren, erhält man unmittelbar  $4a^+$  (Schema 4). Die Natur des begleitenden Redoxvorgangs ist nicht geklärt (Exp. Teil). Ebenso entsteht  $4a^+$  beim Zutritt von Sauerstoff zu  $6a^{2+}$  (Schema 4).



Schema 4



Der Tripodligand **B** reagiert mit *ortho*-Phenylendiamin/ $\text{Co(H}_2\text{O)}_6(\text{BF}_4)_2$  ebenso wie der Tripodligand **A**; Voraussetzung für die Bildung des Komplexes  $6b^{2+}$  bei dieser Reaktion ist wieder die Verwendung von THF als Lösungsmittel, aus der das Tetrafluoroborat von  $6b^{2+}$  unmittelbar als grüner Feststoff ausfällt. Das Salz  $6b^{2+} \cdot 2 \text{BF}_4^-$  zeigt das für die Anwesenheit von  $\text{NH}_2$ -Gruppen charakteristische IR-Spektrum mit zwei  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden ( $3305$ ,  $3220 \text{ cm}^{-1}$ ). Im FAB-Massenspektrum findet man dennoch nur das Signal von  $4b^+$  (vgl.  $6a^{2+}$ ). Das Salz  $6b^{2+} \cdot 2 \text{BF}_4^-$  ist sehr schwer löslich; in Nitromethan oder Acetonitril zersetzt es sich, unzersetzt kann es in Aceton gelöst werden. Im ESR-Spektrum dieser Aceton-Lösung beobachtet man bei 293 K ein vergleichsweise scharfes Signal mit Hyperfeinstruktur (Tab. 4). Läßt man diese Lösung durch rasches Abkühlen mikrokristallin erstarren, so beobachtet man an diesen Proben das für das Pulverspektrum eines Isomers charakteristische Signalmuster (Tab. 4). Im Gegensatz zu den Verbindungen  $5^{2+}$ ,  $6a^{2+}$ , **1a**, **2a**, **3a** und  $2c^{*+}$  liegt  $6b^{2+}$  daher auch in Lösung nur in Form eines Isomeren vor. Obwohl der Tripodligand **B** mit zwei verschiedenartigen Donorfunktionen über die Isomerie der Koordinationspolyeder hinaus auch noch zusätzliche Stellungsisomerie zuließe (vgl.  $1b^+$ ,  $2b^+$ ), wird – vermutlich gerade durch den Unterschied der Do-

noreigenschaften von  $\text{PPh}_2$ - und  $\text{SBn}$ -Gruppen – ein Konformer gegenüber allen anderen bevorzugt. Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen mehrere irreversible oder quasireversible Oxidations- und Reduktionsvorgänge an (Exp. Teil). Das komplexe Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms läßt auf begleitende Deprotonierungsschritte schließen (vgl.  $6a^{2+}$ , Schema 4).

Präparativ läßt sich  $6b^{2+}$  mit Sauerstoff in guten Ausbeuten zu  $4b^+$  oxidieren. Aus der violetten Lösung von  $4b^+$  kann das Tetrafluoroborat  $4b^+ \cdot \text{BF}_4^-$  als schwarzviolette, mikrokristalline Substanz erhalten werden. Die Zusammensetzung von  $4b^+$  wird außer durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse durch seine NMR-Spektren (Tab. 1, 2) belegt. Die beobachteten Signalmuster (ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal) lassen sich ebenso mit einer quadratisch-pyramidalen wie mit einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie wie auch mit einem raschen Wechsel zwischen beiden extremen Konformationen deuten. Für  $4b^+$  werden im IR-Spektrum zwei  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden ( $3320$ ,  $3303 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Hierin unterscheiden sich  $4b^+$ , dessen Tripodligand zwei Phosphor- und einen Schwefel-Donor trägt, von  $4a^+$ , dessen Tripodligand drei gleiche Phosphor-Donoren enthält. Aufgrund der Dynamik zwischen verschiedenen Koordinationsformen (Idealisierung trigonal-bipyramidal/quadratisch-pyramidal) könnten bereits bei  $4a^+$  die NH-Funktionen differenziert sein. Bei relativ breiten  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden kann dort aber diese Differenzierung nicht aufgelöst werden. Bei der Reduktion von  $4a^+$  mit  $\text{PhLi}$  in THF entsteht eine grüne Lösung von  $4a$ , in deren ESR-Spektren bei 293 K die Signale für zwei Konformationsisomere einschließlich der zugehörigen Hyperfeinstruktur ( $^{59}\text{Co}$ ) klar aufgelöst sind (Tab. 4). In dem durch Abkühlen solcher Lösungen erhaltenen Glas tritt das Signalmuster von nur mehr einem Isomer (Tab. 4) auf (vgl. **1a**, **2a**, **3a**<sup>[2]</sup>). Für das Finelektronen-Reduktionsprodukt von  $4a^+$  ist somit die Konformationsisomerie nachgewiesen, während sie im  $\nu_{\text{NH}}$ -Spektrum von  $4a^+$  nicht aufgelöst ist. Bei  $4b^+$  führt der Unterschied zwischen Schwefel- und Phosphor-Donoren zu einer stärkeren Differenzierung, wobei die geringe Halbwertsbreite der Banden ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) wahrscheinlich macht, daß hier tatsächlich nur jeweils das Signal einer in einer bestimmten spezifischen Form gebundenen NH-Gruppe auftritt. Eine trigonal-bipyramidale Anordnung mit  $\text{SBn}$ - und einer NH-Gruppe in axialer Position würde als statisches Modell das Erscheinungsbild des Spektrums erklären.

$4b^+$  läßt sich bei 720 mV reversibel oxidieren (Tab. 5). Die Redoxvorgänge bei niedrigerem und höherem Potential sind irreversibel. Da sich  $4a^+$  erst bei  $-1153 \text{ mV}$  reversibel reduzieren läßt, ist anzunehmen, daß der irreversible Reduktionspeak von  $4b^+$  bei  $-1090 \text{ mV}$  darauf zurückzuführen ist, daß der Ligand **B** den Ladungsüberschuß schlechter stabilisieren kann als der Ligand **A**.

Der zu  $4a^+$  und  $4b^+$  isoelektronische Komplex **4c** entsteht aus  $\text{CoCl}_2$  in Gegenwart des Liganden **C** und des aus *ortho*-Phenylendiamin mit  $n\text{BuLi}$  erhaltenen Diamids. Das Syntheseverfahren lehnt sich damit an eine von Ghilardi et al. angegebene Vorschrift an<sup>[8]</sup>. Hierbei bildet sich zunächst eine rotbraune Lösung von  $4c^{*+}$ , dessen ESR-Spektrum

(Tab. 4) mit scharfen Signalen und gut aufgelöster  $^{59}\text{Co}$ -Hyperfeinstruktur auf das Vorliegen von nur einem Isomer von  $4\text{c}^{\bullet-}$  hinweist. Die Oxidation dieser rotbraunen Lösung mit Sauerstoff führt zu violetten Lösungen von  $4\text{c}$ , das nach Abtrennen von  $\text{LiCl}$  analysenrein als tiefviolette mikrokristalline Substanz erhalten wird. In den NMR-Spektren von  $4\text{c}$  sind die Signale der Baugruppen klar zu erkennen. Ein den stickstoffständigen Protonen zuzuschreibendes Signal wird nicht beobachtet; das Signal ist vermutlich unter den Signalen der Arylgruppen zu finden. Die Anwesenheit von NH-Funktionen ist im IR-Spektrum klar ausgewiesen. Man beobachtet ähnlich wie bei  $4\text{b}^+$  ein vergleichsweise

scharfes Signal mit einer Schulter ( $3327, 3345\text{ cm}^{-1}$  sh). Die Schulter weist darauf hin, daß bei  $4\text{c}$  im Gegensatz zu  $4\text{c}^{\bullet-}$  mehrere Isomere vorliegen. Im Cyclovoltammogramm von  $4\text{c}$  tritt eine reversible Oxidation bereits bei  $-75\text{ mV}$  auf, die übrigen Oxidations- und Reduktionsvorgänge sind irreversibel (Tab. 5).

Alle Verbindungen  $4$  zeigen im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums starke Absorptionen (Tab. 5). Die Energie für die optische Anregung liegt zwischen  $1.8$  und  $2.5\text{ eV}$ . Aus den cyclovoltametrischen Daten der Verbindungen  $4$  (Tab. 5) lassen sich wegen der teilweise auftretenden Irreversibilität der Elektronenübertragung thermody-

Tab. 8. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung<sup>[13]</sup>

	$1\text{b}^+\cdot\text{BF}_4^-$	$1\text{c}$	$2\text{b}^+\cdot\text{BF}_4^-$ ·0.7 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ·0.5 EtOH ·1 $\text{Et}_2\text{O}$	$2\text{c}$ ·1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{P}_2\text{S}_3$	$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{CoP}_2\text{S}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{OP}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{CoOP}_2\text{S}_2$
(ohne Solvat)				
Molmasse	848.7	670.7	832.6	654.7
Kristalldimension	$0.30 \times 0.20 \times 0.25$	$0.30 \times 0.30 \times 0.30$	$0.30 \times 0.30 \times 0.30$	$0.30 \times 0.30 \times 0.30$
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2(1)/c$	$P2-1$	$P-1$
Gitterkonstanten $a$	1135.3(2) pm	1833.6(5) pm	1119.4(4) pm	961.2(3) pm
$b$	1464.9(2) pm	1943.1(7) pm	1465.3(3) pm	1039.1(7) pm
$c$	1558.0(2) pm	1902.7(6) pm	1563.0(4) pm	1773.5(5) pm
$\alpha$	$78.72(1)^\circ$	$90.00(0)^\circ$	$76.40(1)^\circ$	$103.01(4)^\circ$
$\beta$	$74.01(1)^\circ$	$113.74(1)^\circ$	$75.31(2)^\circ$	$101.19(1)^\circ$
$\gamma$	$71.29(1)^\circ$	$90.00(0)^\circ$	$71.19(2)^\circ$	$96.61(3)^\circ$
Zellvolumen	$2343 \cdot 10^6\text{ pm}^3$	$6205 \cdot 10^6\text{ pm}^3$	$2314 \cdot 10^6\text{ pm}^3$	$1670 \cdot 10^6\text{ pm}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 8$	$Z = 2$	$Z = 2$
Dichte berechnet	$1.410\text{ g/cm}^3$	$1.436\text{ g/cm}^3$	$1.400\text{ g/cm}^3$	$1.471\text{ g/cm}^3$
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex), R3m/V-Diffraktometer			
Strahlung	Mo- $K\alpha$ , Graphit-Monochromator			
Messtemperatur	200 K	180 K	180 K	200 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	25	31	25	25
Meßbereich	$3.8 < 2\theta < 60.0^\circ$	$4.2 < 2\theta < 47.0^\circ$	$3.7 < 2\theta < 60.0^\circ$	$4.2 < 2\theta < 56.0^\circ$
Meßverfahren	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.71^\circ$
Scan-Geschwindigkeit	$8.0 < \dot{\omega} < 60.0^\circ/\text{min}$	$8.0 < \dot{\omega} < 60.0^\circ/\text{min}$	$8.0 < \dot{\omega} < 60.0^\circ/\text{min}$	$12.0 < \dot{\omega} < 12.0^\circ/\text{min}$
Gemessene Reflexe	5847	9351	8414	8424
Unabhängige Reflexe	4717 (alle)	9028 (alle)	8025 (alle)	7960 (alle)
Beob. Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ )	3112	5977	5902	5639
Zahl der verfeinerten Parameter	328	745	577	403
Maximale Restelektronendichte	$1.16 \cdot 10^{-6}\text{ e/pm}^3$	$0.77 \cdot 10^{-6}\text{ e/pm}^3$	$1.09 \cdot 10^{-6}\text{ e/pm}^3$	$0.91 \cdot 10^{-6}\text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur			
Strukturaufklärung	$\Psi$ -Scan, $\Delta\Psi = 10^\circ$			
Verfeinerung	direkte Methoden			
verwendete Programme	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen			
Atomformfaktoren	SHELXL93 <sup>[14]</sup> , SHELXS-86 <sup>[15]</sup>			
Übereinstimmungsfaktoren	Internationale Tabellen für Röntgenstrukturanalyse <sup>[17]</sup>			
	$R_1 = 9.3\%$	$R_1 = 5.9\%$	$R_1 = 6.9\%$	$R_1 = 6.7\%$
	$R_w = 29.0\% (F^2!)$	$R_g = 15.9\% (F^2!)$	$R_w = 20.3\% (F^2!)$	$R_w = 29.6\% (F^2!)$

namisch relevante Werte nicht in allen Fällen erhalten. Die Abfolge der Oxidationspotentiale zeigt dennoch, daß der Ersatz einer  $\text{PPh}_2$ -Gruppe des Tripodliganden **A** durch eine Schwefel-Donorfunktion eine Potentialverschiebung von wenigstens 700 mV bewirkt. Am leichtesten erfolgt die Oxidation für den Komplex **4c**, der anstelle der  $\text{PPh}_2$ -Gruppe von **A** die Sulfid-Donorfunktion von **C** enthält. Zugleich ist dieser Komplex am schwersten von allen untersuchten Verbindungen **1–4** zu reduzieren. Seine Reduktion erfordert wenigstens 1000 mV mehr als die Reduktion des isoelektronischen Komplexes **4a<sup>+</sup>**, der den Stammliganden **A** enthält. Die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspotential beträgt dagegen in allen Fällen konstant etwa

2 eV (Tab. 5); sie stimmt auch hier sehr gut mit dem Energiebereich überein, in dem die HOMO-LUMO-Übergänge (s. o.) beobachtet werden (Tab. 5). Für die ganze Serie der Verbindungen **1–4** zeigt Tab. 5 vier bemerkenswerte Beobachtungen:

1) Während durch Variation der Coliganden für Tripod-Cobalt-Komplexe mit dem Tripodliganden **A** (**1a<sup>+</sup>**, **2a<sup>+</sup>**, **3a<sup>+</sup>**, **4a<sup>+</sup>**) das Reduktionspotential von  $-370$  bis  $-1150$  mV und das Oxidationspotential von 840 bis 1460 mV durchgestimmt werden kann<sup>[1]</sup>, erlaubt die zusätzliche Variation des Tripodliganden eine Ausweitung dieser Potentialbereiche: Reduktion:  $-300$  bis  $\leq -2100$  mV; Oxidation:  $-70$  bis 1460 mV. Die Skala für das Potential, bei dem die

Tab. 9. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung<sup>[13]</sup>

	<b>3b<sup>+</sup>·BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>1d</b>	<b>5<sup>2+</sup>·2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b> ·3 EtOH
Summenformel (ohne Solvat)	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{FeP}_2\text{S}_3$	$\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{P}_3$
Molmasse	816.5	668.6	917.3
Kristalldimension	$0.20 \times 0.30 \times 0.20$	$0.30 \times 0.35 \times 0.30$	$0.20 \times 0.30 \times 0.30$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2(1)2(1)2(1)$	$P2(1)/n$	$Pbca$
Gitterkonstanten <i>a</i>	1458.4 (3) pm	1247.4 (6)	2211.0 (1) pm
<i>b</i>	464.4 (6) pm	1338.9 (6)	1839.1 (8) pm
<i>c</i>	1812.6 (3) pm	1937.1 (9)	2432.0 (1) pm
$\alpha$	90.00 (0)°	90.00 (0)°	90.00 (0)°
$\beta$	90.00 (0)°	72.72 (2)°	90.00 (0)°
$\gamma$	90.00 (0)°	90.00 (0)°	90.00 (0)°
Zellvolumen	$3871 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$3089 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$9886 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 8$
Dichte berechnet	$1.397 \text{ g/cm}^3$	$1.438 \text{ g/cm}^3$	$1.340 \text{ g/cm}^3$
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex), R3m/V-Diffraktometer		
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator		
Messtemperatur	180 K	180 K	200 K
Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	17	25	25
Meßbereich	$4.5 < 2\theta < 56.0^\circ$	$3.8 < 2\theta < 50.0^\circ$	$3.3 < 2\theta < 46.0^\circ$
Meßverfahren	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.75^\circ$	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.65^\circ$	$\omega$ -Scan, $\Delta\omega = 0.60^\circ$
Scan-Geschwindigkeit	$8.0 < \dot{\omega} < 60.0$ °/min	$7.0 < \dot{\omega} < 60.0$ °/min	$6.5 < \dot{\omega} < 29.3$ °/min
Zahl der gemessenen Reflexe	5172	5477	6353
Unabhängige Reflexe	5172 (alle)	5016 (alle)	5714 (alle)
Beobachtete Reflexe	3032	4317	3103
( $I \geq 2\sigma$ )			
Zahl der verfeinerten Parameter	479	384	653
Maximale Restelextronendichte	$0.42 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$	$0.36 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$	$0.54 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
Korrekturen	Lorentz und Polarisationsfaktor Exp. Absorptionskorrektur Y-Scan, $DY = 10^\circ$		
Strukturaufklärung	direkte Methoden		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen		
verwendete Programme	SHELXL93 <sup>[14]</sup> , SHELXS-86 <sup>[15]</sup>		SHELXL93 <sup>[14]</sup> SHELXTL PLUS <sup>[16]</sup>
Atomformfaktoren	Internationale Tabellen für Röntgenstrukturanalyse <sup>[17]</sup>		
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 7.1\%$ $R_w = 17.2\% (F^2)$	$R_1 = 3.2\%$ $R_g = 9.0\% (F^2)$	$R_1 = 7.1\%$ $R_w = 18.9\% (F^2)$

Reduktion eintritt, wird durch die Substitution einer  $\text{PPh}_2$ -Funktion des Tripodliganden **A** durch die Schwefel-Donorfunktionen von **B** oder **C** um etwa 1000 mV in den negativen Bereich erweitert. Die entsprechende Skala für die Oxidation wird im gleichen Zug um etwa 800 mV ebenfalls negativ erweitert. Diese Beobachtungen zeigen, daß das Redoxverhalten der Komplexe durch ein Zusammenwirken der Eigenschaften von Tripodliganden und Coligand bestimmt wird.

2) Der Abstand zwischen Reduktions- und Oxidationspotential bleibt trotz der breiten Skala, die das Ensemble der Verbindungen insgesamt überdeckt, in dem vergleichsweise engen Bereich zwischen 1.3 und 2.2 eV. Der annähernd konstante Abstand zwischen Reduktions- und Oxidationspotential findet seine einfache Interpretation in der Vorstellung, daß HOMO und LUMO der Komplexe durch die Veränderung der Ligand- und Coligandsphäre in gleicher Weise und in etwa gleichem Maße beeinflusst werden.

3) In den Reihen der Verbindungen **1** bzw. **2**, **3** oder **4** treten Sprünge in der Lage jeweils der Reduktions- und Oxidationspotentiale an verschiedenen Stellen auf. Für **1** wird ein solcher Sprung (Tab. 5) beim Austausch des Tripodliganden **A** gegen den  $\text{SBn}$ -substituierten Tripodliganden **B** beobachtet. Bei **2** tritt ein solcher Sprung erst beim Wechsel vom Tripodliganden **B** zum thiolatsubstituierten Tripodliganden **C** auf (Tab. 5). Bei **3** konnte die vollständige Reihe der jeweils drei Vertreter nicht erhalten werden. Beim Übergang von Tripodligand **A** zu Tripodligand **B** wird kein Sprung beobachtet (Tab. 5). Bei **4** tritt der Sprung wieder beim Austausch des Tripodliganden **B** durch den Tripodliganden **C** auf. Die starken Potentialsprünge, die an unterschiedlicher Stelle des Substitutionsmusters auftreten, zeigen, daß Tripodligand und Coligand die Potentiale in einer Abstimmung aufeinander bestimmen. Die beobachteten Sprünge können nicht auf die unterschiedliche Ladung der isoelektronischen Verbindungen zurückgeführt werden (vgl.  $1\mathbf{b}^+/1\mathbf{c}$  und  $4\mathbf{b}^+/4\mathbf{c}$ ).

4) Der Energiebereich, in dem die HOMO-LUMO-Übergänge der Komplexe **1–4** beobachtet werden, liegt zwischen 1.5 und 2.5 eV. Die energetische Lage der entsprechenden Übergänge ändert sich also nur vergleichsweise wenig, während die Reduktions- und Oxidationspotentiale jeweils eine Spanne von 1.5 bis nahezu 2 V für die einzelnen Verbindungen überstreichen. Der enge Energiebereich, in dem die HOMO-LUMO-Übergänge beobachtet werden, läßt in allen Verbindungen **1–4** im stark vereinfachenden Modell auf einen annähernd konstanten HOMO-LUMO-Abstand schließen. Diese Energie ist von der gleichen Größenordnung wie der Energieunterschied zwischen den jeweiligen Oxidations- und Reduktionsvorgängen, der ebenfalls für alle Verbindungen in einem sehr engen Bereich (1.2–2.2 eV) liegt. Diese Beobachtung läßt sich konsistent in dem einfachen Bild deuten, welches das Oxidationspotential als relatives Maß für die Lage des HOMOs und das Reduktionspotential entsprechend als Maß für die Lage des LUMOs der Verbindungen ansieht.

Insgesamt zeigen die erhaltenen Daten, daß Tripodliganden mit unterschiedlichen Donorfunktionen im Neopentan-

gerüst trotz der sehr unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Donorfunktionen jeweils einander in ihrer Koordinationschemie weitgehend entsprechen. Zugleich wird beobachtet, daß die Art der Donorfunktionen die Redoxpotentiale in einander sonst entsprechenden Komplexen stark und vorhersagbar beeinflusst. Die Arbeiten zum Aufbau von Tripodliganden mit einer möglichst beliebigen Palette von Donorfunktionen<sup>[4,5]</sup> finden auch durch diese Beobachtungen ihre Begründung.

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. Der *Belegschaft des mikroanalytischen Labors* danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>[18]</sup> unter Inertgas getrocknet und jeweils frisch destilliert. Alle Reaktionen wurden in konventionellen, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuierten, mit einem Heißluftfön ausgeheizten Glasapparaturen und unter trockenem und sauerstofffreiem Argon ( $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck,  $\text{O}_2$ -Entfernung durch einen  $\text{CuO}$ -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, Beschleunigungsspannung 3 kV; FAB: Fast Atom Bombardment in NIBEOL-Matrix durch Xenon). – Cyclovoltammetrie: Meßbedingungen:  $10^{-3}$  M Lösung in 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung in einer Metrohm-Zelle, Spannungsvorschub 200 mV/s, Potential 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. – 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).

(1,2-Benzoldithiolato) {1-(benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}cobalt(III)-tetrafluorborat ( $1\mathbf{b}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ ): Eine Lösung von 562 mg (1 mmol) 1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan in 20 ml THF wird unter Rühren zu einer Lösung von 340 mg (1 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml EtOH getropft. Nach 2 min. Rühren bei Raumtemp. werden 142 mg (1 mmol) 1,2-Benzoldithiol in Substanz auf einmal zugegeben, wobei die orangerote Lösung zunächst eine rotbraune und dann allmählich eine violette Farbe annimmt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und engt die nun violette Lösung im Ölpumpenvakuum bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach 24 h erhält man einen violetten mikrokristallinen Niederschlag, von dem das Lösungsmittel dekantiert und der zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen wird. Anschließendes Trocknen bei  $10^{-2}$  mbar ergibt im Gegensatz zur analogen Reaktion mit 1,1,1-Tris[(diphenylphosphanyl)meth-

yl]ethan (Triphos) ein Gemisch von Reaktionsprodukten, welches an entgastem Kieselgel chromatographiert wird (2 cm Säulendurchmesser, 8 cm Kieselgelhöhe, Konditionierung mit reinem Diethylether). Nach Auswaschen schwächer adsorbierter Verunreinigungen (100 ml Diethylether,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bis zur Farblosigkeit des Eluats) kann das Komplexsalz  $\mathbf{1b}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (10:1) eluiert werden. Das violette Eluat wird im Ölpumpenvakuum vollständig eingengt. Anschließendes Waschen mit Diethylether und Trocknen bei  $10^{-2}$  mbar ergibt  $\mathbf{1b}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  als violettes Pulver. Ausb. 195 mg (23%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Auflösen des mikrokristallinen Pulvers in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit anschließender Gasphasendiffusion von Diethylether bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten. – MS (FAB),  $m/z$  (%): 761 (93) [ $\text{M}^+$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1060$  (m). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{P}_2\text{S}_3$  (848.7): ber. C 59.46, H 4.75, P 7.30; gef. C 60.09, H 5.04, P 7.46.

(1,2-Benzoldithiolato) {1-(benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}cobalt(II) (**1b**): Eine Lösung von 60 mg (0.07 mmol)  $\mathbf{1b}^+ \cdot \text{BF}_4^-$  in 20 ml THF wird unter Rühren mit 0.04 ml (0.08 mmol) einer 2 M Lösung von Phenyllithium in THF versetzt. Dabei ist sofort ein Farbumschlag von Tiefviolett nach Rotbraun zu beobachten. 0.2 ml der rotbraunen Lösung werden in einem Quarzglasröhrchen bei  $-196^\circ\text{C}$  eingefroren und ESR-spektroskopisch analysiert.

(1,2-Benzoldithiolato) {3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-propanthiolato}cobalt(III) (**1c**): Eine rosafarbene Lösung von 170 mg (0.5 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml EtOH wird mit 236 mg (0.5 mmol) 3-(Diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiol in 20 ml THF versetzt. Beim Vereinigen beider Lösungen tritt sofort eine intensive Braunfärbung ein. Dazu gibt man unter Rühren rasch eine Lösung von 71 mg (0.5 mmol) 1,2-Benzoldithiol in 10 ml THF. Die zunächst braune Lösung färbt sich dabei violett. Man rührt 2 h bei Raumtemp., engt bis zu beginnender Niederschlagsbildung ein und dekantiert nach 24 h das Lösungsmittel. Der violett-schwarze Rückstand wird anschließend mit  $2 \times 20$  ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 75 mg (22%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhält man wie folgt: Eine Lösung des mikrokristallinen Pulvers in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird zu gleichen Teilen auf 3 Reagenzgläser ( $\Phi = 0.5$  cm) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 ml) eingebracht sind. Dieses Schlenkrohr wird mit 20 ml Diethylether beschickt und bei  $23^\circ\text{C}$  3 d erschütterungsfrei gelagert. Während dieser Zeit diffundieren ca. 2 ml Diethylether über den Gasraum auf die einzelnen Lösungen. Die klaren Lösungen werden zunächst 3 d bei  $+4^\circ\text{C}$  und anschließend weitere 3 d bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert, wobei sich schließlich schwarz-violette, undurchsichtige Kristalle abscheiden. – MS (FAB),  $m/z$  (%): 670 (39) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{CoP}_2\text{S}_3$  (670.7): ber. C 62.67, H 4.96, P 9.24; gef. C 61.46, H 5.12, P 8.81.

Lithium-(1,2-benzoldithiolato) {3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiolato}cobalt(II) (**1c**<sup>+</sup>): Vorgehensweise und Reaktionsverlauf analog **1b** mit **1c** als Ausgangsverbindung.

(1,2-Benzoldithiolato) {3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiol}eisen(II) (**1d**): In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 250 mg (0.46 mmol) Tripodligand in 20 ml THF gelöst. In einem weiteren, ebenfalls ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr werden 214 mg (0.46 mmol) Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) in 20 ml Acetonitril gelöst. Beim Vereinigen von Komplex- und Ligand-Lösung tritt unter Bildung des entsprechenden Tripod-Fe(II)-Acetonitril-Komplexes sofort eine intensive Rotfärbung

auf<sup>[19]</sup>. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel vollständig entfernt und der rote Rückstand in 20 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man unter Rühren 65 mg (0.46 mmol) 1,2-Benzoldithiol in Substanz. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von rot nach braun um. Durch die resultierende braune Lösung wird nun 5 s Luft durch eine Kanüle ( $\Phi = 0.5$  mm, ca. 10 Blasen  $\text{s}^{-1}$ ) geleitet; alle weiteren Arbeiten erfolgen sofort nach Evakuieren der nun tiefvioletten Lösung und Druckausgleich mit Argon. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit  $2 \times 20$  ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemp. getrocknet. Versuche, das Produktgemisch chromatographisch aufzutrennen, endeten stets mit Zersetzung und neuen Produktgemischen. Gasphasendiffusion von Diethylether in eine THF-Lösung des violetten Pulvers liefert schließlich einige violette Kristalle von **1d**, die auch zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 70.7$  (s). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 669 (46) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 667 (18) [ $\text{M}^+ - 1$ ].

{1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}-(2-mercaptophenolato)cobalt(III)-tetrafluoroborat (**2b**<sup>+</sup> ·  $\text{BF}_4^-$ ): 562 mg (1 mmol) 1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan werden in 20 ml, 126 mg (1 mmol) 2-Mercaptophenol in 5 ml THF gelöst. Diese Lösungen werden nun nacheinander unter Rühren zu einer rosafarbenen Lösung von 340 mg (1 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml EtOH getropft, wobei die Reaktionslösung sofort eine rotbraune Farbe annimmt. Durch diese Lösung wird nun 10 s Luft durch eine Kanüle ( $\Phi = 0.5$  mm, ca. 10 Blasen  $\text{s}^{-1}$ ) geleitet; alle weiteren Arbeiten erfolgen sofort nach Evakuieren der nun tiefblauen Lösung und Druckausgleich mit Argon. Einengen der Lösung auf ca. die Hälfte ihres Volumens und Stehenlassen bei Raumtemp. liefert einen blauen feinpulvrigen Niederschlag. Nach Dekantieren der noch blauen Lösung, Waschen des Niederschlags mit  $2 \times 20$  ml Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleibt ein tiefblaues Pulver. Ausb. 525 mg (63%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 745 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1060$  (m). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{O}$  (832.6): ber. C 60.59, H 4.84; gef. C 59.38, H 5.65.

{1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}-(2-mercaptophenolato)cobalt(II) (**2b**): Vorgehensweise und Reaktionsverlauf analog **1b** mit **2b**<sup>+</sup> als Ausgangsverbindung.

{3-(Diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiolato}-(2-mercaptophenolato)cobalt(III) (**2c**): Darstellung analog **1c** mit anfangs gleichem Reaktionsverlauf. Beim Einengen der Reaktionslösung bildet sich jedoch kein feinpulvriger Niederschlag. Die Reaktionslösung wird deshalb vollständig vom Lösungsmittel befreit und an entgastem Kieselgel chromatographiert (2 cm Säulendurchmesser, 8 cm Kieselgelhöhe, Konditionierung mit reinem Diethylether). Nach Auswaschen schwächer adsorbierter Verunreinigungen (Diethylether bis zur Farblosigkeit des Eluats) kann der Komplex **2c** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert werden. Das violette Eluat wird im Ölpumpenvakuum vollständig eingengt. Anschließendes Waschen mit Diethylether und Trocknen bei  $10^{-2}$  mbar ergibt **2c** als violettes Pulver. Ausb. 60 mg (18%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). Zur Strukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **2c**: zunächst läßt man 7 d bei  $+4^\circ\text{C}$   $\text{Et}_2\text{O}$  auf die violette Lösung diffundieren, die sich auf 2 Reagenzgläser ( $\Phi = 0.5$  cm) verteilt in einem Schlenkrohr befindet. Anschließend lagert man dieses Schlenkrohr 14 d bei  $-20^\circ\text{C}$ , wobei sich am Rand der Reagenzgläser sehr kleine Kristalle abzuschneiden beginnen.

Violette Einkristalle geeigneter Größe erhält man schließlich nach weiteren 10 d bei  $-70^{\circ}\text{C}$ . – MS (FAB),  $m/z$  (%): 654 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{CoP}_2\text{S}_2\text{O}$  (654.7) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 58.46, H 4.77; gef. C 57.60, H 4.99.

*Lithium-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propathiolato}(2-mercaptophenolato)cobalt(II) (2c<sup>-</sup>)*: Vorgehensweise und Reaktionsverlauf analog **1b** mit **2c** als Ausgangsverbindung; Farbumschlag von Tiefviolett nach Braun.

*[1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}(2-hydroxyphenolato)cobalt(III)-tetrafluoroborat (3b<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*: Äquimolare Mengen Tripod (300 mg, 0.53 mmol) in 20 ml THF und  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (180 mg, 0.53 mmol) in 20 ml EtOH werden gemischt. Nach Zugabe von 58 mg (0.53 mmol) festem Brenzkatechin wird die fahlblaue Reaktionslösung 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und engt die nun tiefblaue Lösung bis zur beginnenden Niederschlagsbildung ein. Der nach ca. 12 h erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, nacheinander mit 20 ml Diethylether und 20 ml PE 40/60 gewaschen und mehrere Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 180 mg (42%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). Wenige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhielt man durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung von **3b<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. – MS (FAB),  $m/z$  (%): 729 (100) [ $\text{M}^+$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1060$  (m). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{BCoF}_4\text{P}_2\text{SO}_2$  (816.5) ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ber. C 58.63, H 4.70; gef. C 55.10, H 5.03.

*(1,2-Ethylendiamino){1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) (5<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*: Zu einer Suspension von 213 mg (0.23 mmol)  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)_2]$ <sup>[9]</sup> in 25 ml THF gibt man langsam 0.02 ml (0.3 mmol) Ethylendiamin. Die Farbe ändert sich innerhalb einiger min von Grün nach Braun, und  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)_2]$  geht dabei vollständig in Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein braungrüner Rückstand, der mit 20 ml EtOH im Ultraschall extrahiert wird. Die resultierende grüne Lösung wird filtriert, das Filtrat bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum auf ca. 5 ml eingengt und zu gleichen Teilen auf drei Reagenzgläser ( $\Phi = 0.5$  cm) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 ml) eingebracht sind. Dieses Schlenkrohr wird mit 20 ml Diethylether beschickt und bei  $+4^{\circ}\text{C}$  erschütterungsfrei stehengelassen. Durch Diffusion des Diethylethers in die ethanolische Lösung fällt **5<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** innerhalb einer Woche in Form grüner Einkristalle **5<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> · 3 EtOH** aus. Ausb. 70 mg (33%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 742 (16) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 741 (5) [ $\text{M}^+ - 2$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3317$  (m), 3267 (m), 1060 (s). –  $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{P}_3$  (917.3): ber. C 56.31, H 5.16, N 3.05; gef. C 55.03, H 5.68, N 3.29.

*(1,2-Phenylendiamino){(1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) (6a<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*: Zu der orangefarbenen Reaktionslösung aus 624 mg (1 mmol) des Tripod-Liganden und 340 mg (1 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml THF wird auf einmal 1 mmol (108 mg) 1,2-Phenylendiamin in Substanz gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt von rot über grünbraun nach violett um, und grünes **6a<sup>2+</sup>** beginnt auszufallen. Es wird weitere 20 h gerührt, dann die violette Lösung dekantiert und der Niederschlag bis zur Farblosigkeit des Eluats gewaschen. Anschließendes Waschen mit Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt **6a<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** als feines hellgrünes Pulver. Ausb. 220 mg (23%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 789 (100) [ $\text{M}^+ - 2$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3290$  (m), 3200 (m), 1060 (s). –  $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{P}_3$  (965.4): ber. C 58.48, H 4.91, N 2.90;

gef. C 55.22, H 5.17, N 2.58. – CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): quasirev. Red.:  $E_{1/2} = -360$  mV, quasirev. Ox.:  $E_{1/2} = 910$  mV, quasirev. Ox.:  $E_{1/2} = 1230$  mV, irrev. Ox.:  $E_p = 1530$  mV.

*Umsetzung von 6a<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> mit Sauerstoff oder Lithium-bis(trimethylsilylamid)*: Eine Suspension von 333 mg (0.5 mmol) **6a<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** in 20 ml THF wird mit 100 ml Luft bzw. 0.5 ml (1 mmol) einer 2 M  $\text{LiN}(\text{TMS})_2$ -Lösung in THF versetzt. Die Lösung nimmt dabei unter Bildung von **4a<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** jeweils eine violette Farbe an, und der grüne Feststoff geht vollständig in Lösung. Die Reinigung von **4a<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** erfolgt chromatographisch wie für **1b<sup>+</sup>** beschrieben. – IR (Nu,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3325$  (m), 1060 (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.75$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 6.9–7.4 (m, arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 36.7$  (s)<sup>[1]</sup>.

*[1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}(1,2-phenylendiamino)cobalt(II)-bis(tetrafluoroborat) (6b<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*: 650 mg (1.16 mmol) Tripod-Ligand und 395 mg (1.16 mmol)  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in 30 ml THF gelöst. Unter Rühren gibt man 125 mg (1.16 mmol) 1,2-Phenylendiamin zu, wobei sich die orangefarbene Lösung fahlbraun färbt und allmählich ein dunkelgrüner Feststoff auszufallen beginnt. Es wird 20 h bei Raumtemp. gerührt, dann die nun braune Lösung vollständig vom Lösungsmittel befreit und der so erhaltene braungrüne ölige Rückstand mit  $2 \times 10$  ml THF gewaschen. Anschließendes Waschen mit  $2 \times 10$  ml THF, mit  $2 \times 10$  ml Diethylether und mehrstündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum bei Raumtemp. ergibt **6b<sup>2+</sup> · 2 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** als dunkelgrünes Pulver. Ausb. 440 mg (49%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 727 (56) [ $\text{M}^+ - 2$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3305$  (m), 3220 (m), 1060 (s). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$  (903.4): ber. C 55.85, H 4.91, N 3.10; gef. C 54.14, H 5.59, N 2.96. – CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): irrev. Ox.:  $E_p = 680$ , 1190, 1440 mV, irrev. Red.:  $E_p = -560$  mV, quasirev. Red.:  $E_{1/2} = -1030$  mV, rev. Red.:  $E_{1/2} = -1640$  mV.

*(1,2-Phenylendiamido){1,1,1-tris[(diphenylphosphanyl)methyl]ethan}cobalt(II) (4a)*: Vorgehensweise analog **1b**: Ansatz: 350 mg (0.39 mmol) **4a<sup>+</sup>**, 0.2 ml (0.4 mmol) einer 2 M Lösung von Phenyllithium in THF; Farbumschlag von Tiefviolett nach Grün.

*[1-(Benzylthio)-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methylpropan}(1,2-phenylendiaminido)cobalt(III)-tetraphenylborat (4b<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*: Äquimolare Mengen Tripod (595 mg, 1.06 mmol) in 20 ml THF und  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (360 mg, 1.06 mmol) in 20 ml EtOH werden gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 115 mg (1.06 mmol) 1,2-Phenylendiamin in 5 ml THF. Durch die zuvor evakuierte Lösung werden über eine Kanüle 100 ml Luft geleitet. Dabei ist sofort ein Farbumschlag nach Tiefviolett zu beobachten. Es wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann der Druck mit Argon ausgeglichen und die tiefviolette Lösung im Ölpumpenvakuum bis zur beginnenden Niederschlagsbildung eingengt. Nach 24 h erhält man einen tieffarbenen Niederschlag des entsprechenden Komplexsalzes, der nach Dekantieren des Lösungsmittels mit 10 ml EtOH gewaschen wird. Um noch vorhandene Verunreinigungen durch Komplex **6b<sup>2+</sup>** zu entfernen, löst man das violette Pulver in THF und trennt den grünen Niederschlag durch Filtrieren über 10 cm Kieselgel ab. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels, Waschen mit 10 ml Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt **4b<sup>+</sup> · BF<sub>4</sub><sup>-</sup>** als violettes Pulver. Ausb. 340 mg (42%, bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ ). – MS (FAB),  $m/z$  (%): 727 (79) [ $\text{M}^+$ ]. – IR (CsI,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3320$  (m), 1060 (m). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$  (814.6): ber. C 61.90, H 5.20, N 3.44, P 7.61; gef. C 59.96, H 5.34, N 3.29, P 6.96.

*Lithium-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiolato}(1,2-phenylendiamido)-*

*cobaltat(II)* (**4c<sup>•-</sup>**): Lithium-3-(diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiolat und Lithium-1,2-phenylendiamid werden in situ erzeugt, indem zu 5 ml ihrer THF-Lösung bei 0°C 1 bzw. 2 Äquivalente *n*BuLi (0.19 bzw. 0.38 ml einer 2.2 M Lösung in *n*-Hexan) getropft und anschließend noch 5 min bei 0°C gerührt wird. Zu einer blauen Lösung von CoCl<sub>2</sub> in 20 ml THF gibt man anschließend zunächst die wie oben beschrieben hergestellte Thiolat-Lösung. Die Farbe ändert sich sofort von Blau nach Rotbraun. Man rührt noch ca. 5 min bei Raumtemp. und tropft dann die 1,2-Phenylendiamid-Lösung zu. Hierbei ist lediglich eine geringfügige Farbintensivierung zu beobachten. Nach weiteren 30min. Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung ESR-spektroskopisch analysiert und anschließend wie unten beschrieben weiter umgesetzt. – ESR (THF): 293 K: *g* ≈ 2.10, *A* ≈ 25 G.

{3-(Diphenylphosphanyl)-2-[(diphenylphosphanyl)methyl]-2-methyl-1-propanthiolato}-(1,2-phenylendiamido)cobalt(III) (**4c**): Durch die zur Charakterisierung von **4c<sup>•-</sup>** dargestellte rotbraune Reaktionslösung wird 10 s Luft durch eine Kanüle ( $\Phi = 0.5$  mm, ca. 10 Blasen s<sup>-1</sup>) geleitet; alle weiteren Arbeiten erfolgen sofort nach Evakuieren der jetzt tiefvioletten Lösung und Druckausgleich mit Argon. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die violette Lösung von **4c** durch Filtrieren über 1 cm Kieselgur von ausgefallenem LiCl befreit. Erneutes Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak., Waschen mit 2 × 10 ml Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert **4c** als violettes Pulver. Ausb. 160 mg (61%, bezogen auf eingesetztes Co<sup>2+</sup>). – IR (CsI, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3325$  (m), 3345 (m). – MS (FAB), *m/z* (%): 636 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>CoN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (636.1) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ber. C 59.97, H 5.17, N 3.89; gef. C 61.98, H 5.54, N 4.09.

\* Prof. Dr. Jörn Müller zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 641.

[2] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 1183.

- [3] 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. 595ff.
- [4] G. Reinhard, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 97.
- [5] [5a] A. Muth, G. Reinhard, G. Huttner, Th. Seitz, Th. Klein, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 889. – [5b] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1681. – [5c] S.-C. Tsai, H.-E. Wang, S.-T. Huang, L.-M. Yiin, S.-T. Liu, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 151.
- [6] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149.
- [7] C. Bianchini, D. Mashi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3683.
- [8] C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *4*, 531.
- [9] K. Heinze, S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, zur Publikation eingereicht.
- [10] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 210.
- [11] C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, **1971**, Kap. 3.
- [12] M. Zehnder, H. Löliger, *Helv. Chim. Acta.* **1980**, *79*, 754.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405676, -405677, -405678, -405679, -405680, -405681 und -405682, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELX93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS*, Universität Göttingen, **1988**.
- [17] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**.
- [18] L. F. Fietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organischen Praktikum*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [19] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48b*, 1707.
- [20] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2250.

[96089]