

pentabapto- UND *tribapto-* CYCLOHEPTADIENYLKOBALT(I)-KOMPLEXE

P. V. RINZE

Fachbereich Chemie der Universität, D-355 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1974)

Summary

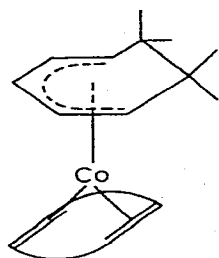
Treatment of $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ with cycloheptatriene in diethyl ether affords $[\text{Co}(1-5-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ (I). An ethereal solution of (I) reacts with CO at room temperature and under normal pressure to yield the carbonyl complex $[\text{Co}(1-3-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (II). These compounds are characterized by their PMR and IR spectra.

Zusammenfassung

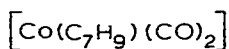
Die Umsetzung von $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ mit Cycloheptadien in Diäthyläther führt zu $[\text{Co}(1-5-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ (I). (I) reagiert mit CO in Diäthyläther bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Bildung des Carbonyl-Komplexes $[\text{Co}(1-3-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (II). Die Verbindungen (I) und (II) werden anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren charakterisiert.

Einleitung

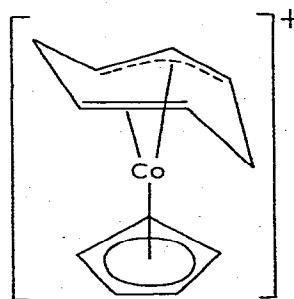
Bisher sind Cycloheptadienylkobalt-Komplex der Typen A, B und C dargestellt worden. Während für Verbindungen des Typs A aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spek-



(A)



(B)



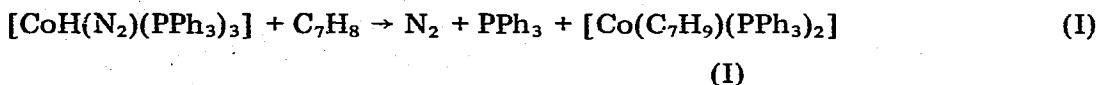
(C)

tren eine *pentahapto*-Struktur mit symmetrischer Elektronendichteverteilung abgeleitet wurde [1, 2, 3], lieferten die komplexen, schlecht aufgelösten ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen B [2] und C [4] keine eindeutigen Hinweise auf die Bindungsart und Struktur des C_7H_9 -Liganden.

Als mögliche Methode zur Darstellung von Cycloheptadienylkobalt-Komplexen bietet sich die Umsetzung einer Hydridokobalt-Verbindung mit Cycloheptatrien an. $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ reagiert mit 1,3-Dienen unter Bildung von (1-3- η -Allyl)kobalt(I)-Komplexen [5] bzw. Hydrido(1-4- η -dien)kobalt(I)-Komplexen [6]; eine analoge Reaktion sollte auch mit Cycloheptatrien ablaufen.

Ergebnisse

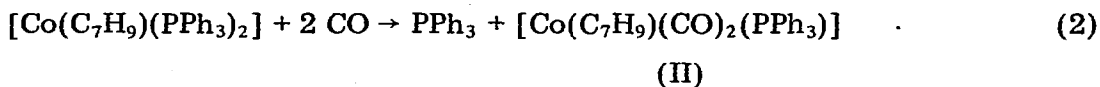
Führt man die Umsetzung von $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ mit Cycloheptatrien in Diäthyläther bei ca. 20°C durch, so erhält man gemäss Gl. (1) eine rotbraune kristalline Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ (I). Als erster



Reaktionsschritt ist dabei eine Ligandensubstitutionsreaktion durch Cycloheptatrien anzusehen, die zu einem Hydrido-olefin-Komplex oder Hydrido-dien-Komplex führt [6]. Dieser reagiert intramolekular weiter zum Dienyl-Komplex.

Die in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut lösliche Verbindung (I) ist extrem luftempfindlich und unter Argon bis 123°C thermisch stabil.

Der Versuch, die Phosphin-Liganden in (I) durch CO zu ersetzen, führt unter Normaldruck bei ca. 20°C in Lösung nicht zu der bekannten Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2]$ [2], sondern nach Gl. (2) zu dem Komplex $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (II). Somit wird in (I) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur



ein Phosphin-Ligand durch CO ersetzt. Es ist anzunehmen, dass das CO-Molekül in "trans"-Position zum verbleibenden Phosphin-Liganden in den Komplex eintritt und die daraus resultierende stabilisierende Wirkung auf die verbleibende Co-P-Bindung eine weitere Substitution von PPh_3 durch CO verhindert.

Die Aufnahme des zweiten CO-Liganden kann ebenfalls als eine Substitutionsreaktion angesehen werden, bei der der formal dreizählig *pentahapto*-gebundene Cycloheptadienyl-Ligand sich zu einem formal zweizählig *trihapto*-gebundenen Liganden umlagert. Diese Erklärung wird durch die spektroskopischen Untersuchungen bestätigt (siehe unten).

Die aus Diäthyläther in roten Kristallen ausfallende Verbindung (II) ist unter Argon bis 93°C thermisch stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur ohne zu schmelzen. (II) ist in kristallinem Zustand kurzzeitig an der Luft beständig, während Lösungen des Komplexes nur unter Inertgas ohne Zersetzung gehandhabt werden können.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von (I) und (II) liefern nur wenige Informationen, da eine genaue Zuordnung der CH_n -Valenz- und Deformationsschwingungen durch Überlagerungen mit den Schwingungsbanden der Phenylgruppen des gebundenen PPh_3 erschwert ist.

Im IR-Spektrum von (I) (in Nujol) ist eine scharfe Bande bei 2810 cm^{-1} bemerkenswert. Wegen der niedrigen Frequenz ist diese CH-Valenzschwingung einer Ring-Methylen-Gruppe zuzuschreiben, bei der eine CH-Bindung durch Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff und dem Kobalt-Zentralatom geschwächt ist. Entsprechende Effekte werden bei anderen π -gebundenen Ring-systemen an Übergangsmetallen gefunden [7].

Die CO-Valenzschwingungsbanden des Komplexes (II) (in Cyclohexan) liegen bei 1996 und 1947 cm^{-1} .

Aussagen über die Bindungsverhältnisse und Strukturen der C_7H_9 -Liganden lassen sich vor allem aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen ableiten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (I) zeigt, dass hier der C_7H_9 -Ring in einer symmetrisch gebundenen *pentahapto*-Struktur vorliegt (Fig. 1). Die dem Spektrum entnommenen Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle Signale des Spektrums sind relativ breit.

Die Protonen H_a und H_c koppeln mit den beiden im Molekül enthaltenen ^{31}P -Kernen. Dabei sind "trans"-Kopplungskonstanten von $J(\text{PH}_a)$ 6 und $J(\text{PH}_c)$ 6 Hz sowie eine "cis"-Kopplungskonstante $J(\text{P}'\text{H}_a)$ 2 Hz zu beobachten. H_b koppelt ebenfalls mit ^{31}P , wie das ^{31}P -rauschenkoppelte Spektrum zeigt. Jedoch können wegen der Komplexität des Resonanzsignals auch aus Doppelresonanzexperimenten keine genauen Werte für die entsprechenden Kopplungskonstanten entnommen werden. Das Vorliegen von "cis"- und "trans"- ^{31}P - ^1H -Kopplungen kann mit einer quasi trigonal-bipyramidalen Struktur von (I) erklärt werden. Dabei besetzt der formal dreizählige Ligand C_7H_9 eine Spitze und zwei der äquatorialen Koordinationsstellen, während die beiden Phosphin-

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN VON $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ (I) UND $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (II) IN BENZOL- d_6^a

Zuordnung	Chemische Verschiebung (τ) (ppm)	Intensität	Kopplungskonstanten J (Hz)
(I)			
H_a	4.66	2	$J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 8, $J(\text{H}_a\text{H}_c)$ 6, $J(\text{PH}_a)$ 6, $J(\text{P}'\text{H}_a)$ 2
H_b	5.38	2	Multiplett
H_c	6.30	1	$J(\text{PH}_c)$ 6
H_d, H_d'	8.89	4	"Singulett", Halbwertsbreite 8.5 Hz
(II)			
H_e	3.97	1	$J(\text{H}_e\text{H}_f)$ 10.5, $J(\text{H}_e\text{H}_c')$ 5.5
H_f	4.67	1	$J(\text{H}_f\text{H}_a)$ 7.5 ^b
H_d	5.19	1	$J(\text{H}_d\text{H}_c) = J(\text{H}_d\text{H}_c')$ 7
H_c'	5.73	2	
H_c	5.78	2	
$\text{H}_a', \text{H}_b', \text{H}_b$	7.8 bis 7.9	3	
H_a	8.3	1	

^a Bei Raumtemperatur, Aufnahme-frequenz 100 MHz, Lösungsmittel als innerer Standard: $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = \tau 2.85$. ^b Aus Entkopplungsexperiment, eingestrahlt bei $\tau 7.9$.

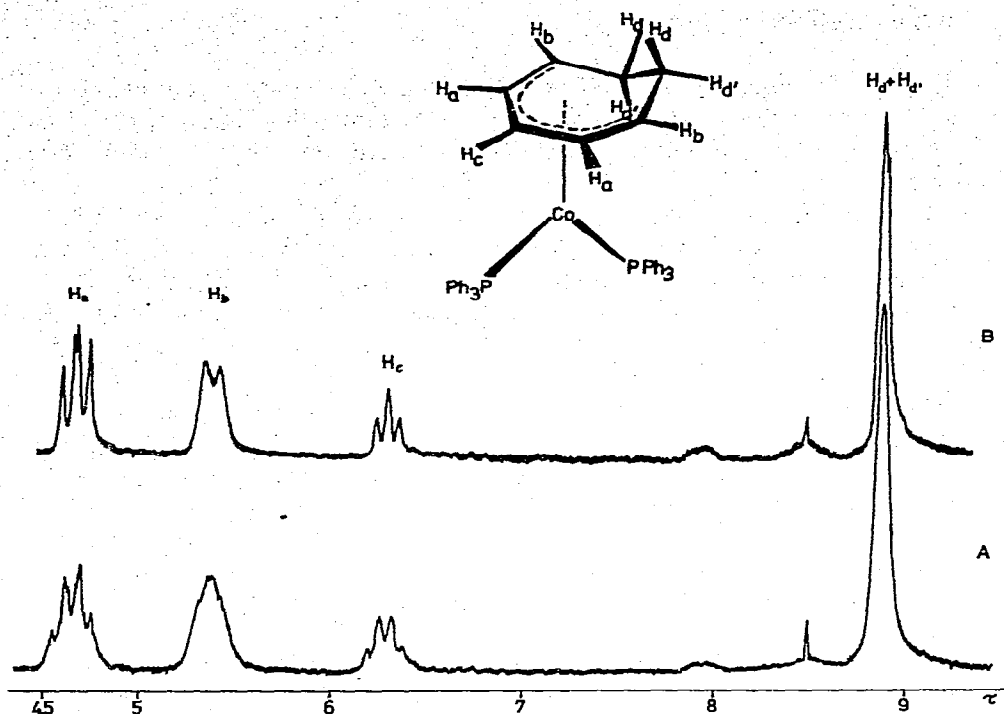


Fig. 1. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Co}(1-5-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ in $\text{Benzol-}d_6$ bei Raumtemperatur im Bereich zwischen τ 4 bis 10. A, Normalspektrum; B, ^{31}P -rauschenkoppeltes Spektrum.

Liganden die restlichen Koordinationsstellen des Komplexes einnehmen. Die Resonanzlinien der 4 Methylenprotonen fallen bei Raumtemperatur in einem Signal mit "Singulett"-Struktur zusammen. Im bei -50°C aufgenommenen Spektrum von (I) in $\text{Toluol-}d_8$ zeigt dieses Signal eine komplizierte, schlecht aufgelöste Multiplett-Struktur. Das deutet darauf hin, dass bei tiefen Temperaturen eine *twist*-Konformation des C_7H_9 -Ringes mit planarer Anordnung von 5 C-Atomen eingefroren wird, die bei Raumtemperatur sehr leicht invertiert und so zur Äquilibrierung der Methylenprotonen führt. Damit zeigt der Ring bei Raumtemperatur eine fast planare Anordnung, bei der eine maximale Überlappung der p -Orbitale der fünf sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome möglich ist.

In der *twist*-Konformation rückt eines der axialen Methylenprotonen besonders nahe an das Co-Zentralatom heran, was zu der im IR-Spektrum der Festsubstanz beobachteten Absenkung der CH-Valenzschwingungsfrequenz führt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (II) zeigt, dass in dieser Verbindung der C_7H_9 -Ligand asymmetrisch als quasi zweizähliger Ligand *trihapto*-gebunden ist (Fig. 2). Dabei ist die in α -Stellung zur π -Allyl-Anordnung stehende olefinische Doppelbindung nicht an Co koordiniert. Dieses kann der nur geringfügigen Hochfeld-Verschiebung der Signale für H_e und H_f im Vergleich zum freien Cycloheptatrien entnommen werden.

Die gefundenen ^1H -NMR-Daten sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Die

Werte für die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen H_a , H_a' , H_b und H_b' , können nur annähernd angegeben werden, da hier Signale mit Kopplungsmechanismen höherer Ordnung einander überlappen. Die Zuordnung der Signale ist durch Protonen-Doppelresonanzexperimente gestützt.

Im Zusammenhang mit dem ^{31}P -rauschenkoppelten Spektrum ist erkennbar, dass nur kleine ^{31}P - ^1H -Kopplungen, vor allem bei den Signalen für H_c , H_c' , und H_d , auftreten. Die genauen Werte der entsprechenden Kopplungskonstanten konnten nicht ermittelt werden. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass der Phosphin-Ligand "trans" zu einem CO und damit "cis" zum C_7H_9 -Liganden steht. Die annähernde Gleichheit der chemischen Verschiebungen für die Ringprotonen H_c und H_c' ist zufällig. Die beiden sich überlagernden Signale liegen etwa 0.045 ppm auseinander. Dieser Wert wurde durch NMR-Spin-Simulationsversuche ermittelt.

Die Existenz der Komplexe (I) und (II) zeigt, dass der Cycloheptadienyl-Ligand sowohl als formal zweizähliger ($1-3-\eta$ -Allyl)-Ligand als auch als formal dreizähliger ($1-5-\eta$ -Dienyl)-Ligand wirken kann. Ein analoges Verhalten zeigt der Octadienyl-Ligand C_8H_{11} [8].

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt, Lösungsmittel wurden dementsprechend vorbehandelt, als Schutzgas diente Argon. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer

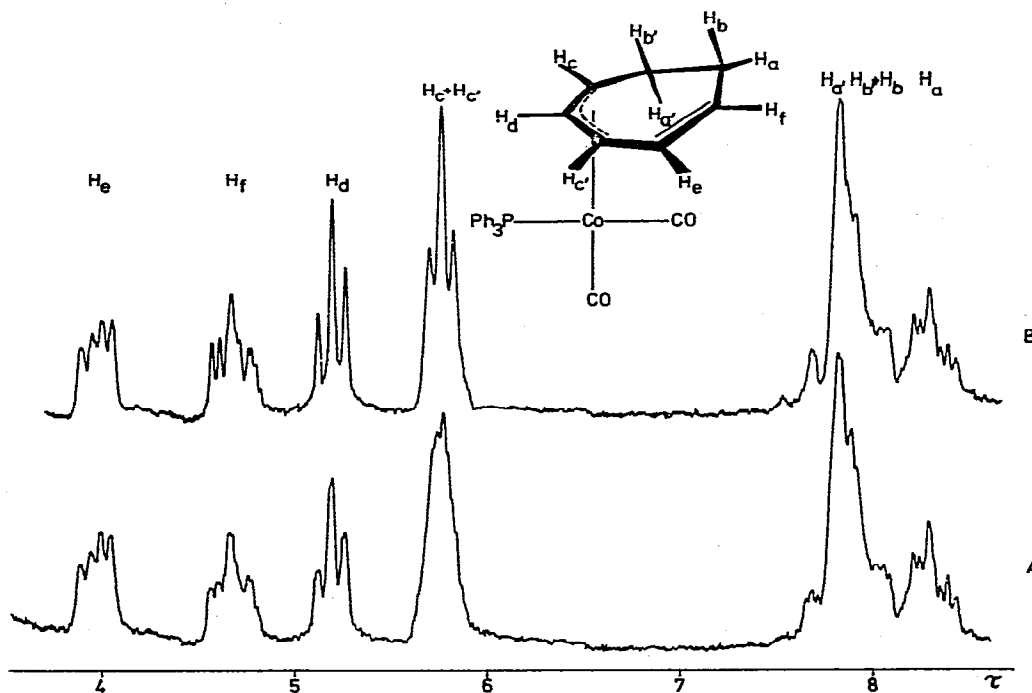


Fig. 2. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Co}(1-3-\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur im Bereich zwischen τ 3 bis 9. A, Normalspektrum; B, ^{31}P -rauschenkoppeltes Spektrum.

457 aufgezeichnet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Varian XL-100-Kernresonanzspektrometer aufgenommen, wobei die $^2\text{H-Kerne}$ des Lösungsmittels als "internal lock" dienten. Mit der 8K-Recheneinheit des XL-100 wurden auch die Spin-Simulations-Experimente durchgeführt.

(a) Darstellung von $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ (I)

7.8 g (8.9 mmol) frisch hergestelltes $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ wurden in 150 ml Diäthyläther unter Ar teilweise gelöst. Nach Zugabe von 2 ml (19.2 mmol) Cycloheptatrien (gaschromatographisch gereinigt) wurde bei ca. 20°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Nach Einengen der braunen Lösung im Vakuum und Zugabe von 50 ml Hexan kristallisierte unter Kühlen bei der Reaktion freigesetztes PPh_3 aus, das abgetrennt wurde. Die klare Lösung wurde erneut mit Hexan versetzt. Daraufhin erhielt man 4.7 g (78%) $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{PPh}_3)_2]$ als extrem luftempfindliche, braunrote Kristalle, die bei 10^{-2} mmHg getrocknet wurden. [Gef.: C, 76.37; H, 5.77; P, 8.77. $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{CoP}_2$ ber.: C, 76.33; H, 5.81; P, 9.15% P].

(b) Darstellung von $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (II)

1.20 g (1.77 mmol) (I) wurden in 50 ml Diäthyläther gelöst, dann wurde CO bei ca. 20°C unter Normaldruck in diese Lösung eingeleitet. Nach ca. 2 Stdn. wurde ein eventuell entstandener roter Niederschlag durch Zugabe einer weiteren Portion Diäthyläther gelöst und die Lösung filtriert. Nach dem Einengen der Lösung auf etwa die Hälfte und Kühlen wurden 0.7 g (83.9%) $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ als rote Kristalle erhalten, die bei 10^{-2} mmHg getrocknet wurden. [Gef.: C, 68.87; H, 5.19. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{CoO}_2\text{P}$ ber.: C, 68.94; H, 5.14%.]

Literatur

- 1 A. Efraty und P.M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3744.
- 2 S. Otsuka und T. Taketomi, J. Chem. Soc. A, (1971) 579.
- 3 J. Müller und B. Mertschenk, Chem. Ber., 105 (1972) 3346.
- 4 J. Lewis und A.W. Parkins, J. Chem. Soc. A, (1969) 953.
- 5 P.V. Rinze und H. Nöth, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 115.
- 6 P.V. Rinze, Angew. Chem., 86 (1974) 351
- 7 H.P. Fritz, Chem. Ber., 94 (1961) 1217.
- 8 G. Parker, A. Salzer und H. Werner, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 131.