

Preliminary communication

PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL-ÜBERGANGSMETALL- π -KOMPLEXE

VIII*. DARSTELLUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON η^5 -C₅Me₅CoCl(PYRIDIN), EINES STABILEN HALBSANDWICHKOMPLEXES DES COBALTS(II)

E. RAABE und U. KOELLE*

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. August 1984)

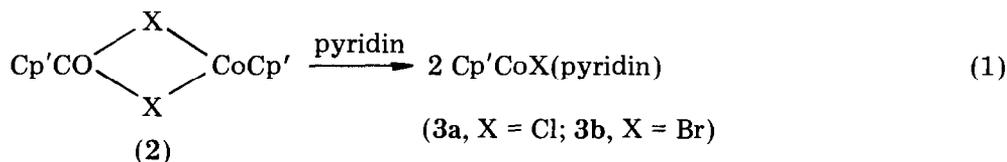
Summary

The complex $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-Cl})]_2$, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), **2a**, is cleaved by pyridine to yield the mononuclear, paramagnetic cobalt(II) half sandwich compound $\text{Cp}'\text{CoCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, **3a**. Single crystal structure determination of **3a** confirms its monomeric structure in the solid state and reveals Co—C bond lengths (206—209 pm) comparable to those found in decamethylcobaltocene and Co—N (192 pm) and Co—Cl (222 pm) bond lengths shorter than in classical pyridinehalogenocobalt(II) complexes.

Neben einer umfangreichen Chemie von Cyclopentadienyl(Cp)- oder Pentamethylcyclopentadienyl-(Cp')-cobalt-Halbsandwichkomplexen des Co^I und Co^{III} sind nur wenige mit Cobalt in der Oxidationsstufe II bekannt geworden. Es sind dies neben den Phosphanderivaten $[\text{CpCo}(\text{PR}_3)_2]^+$ bzw. CpCoPR_3X [2,3], **1**, die zweikernigen Halogenokomplexe $[\text{Cp}'\text{CoX}]_2$, X = Cl, Br [4,5], **2**, deren Brückenspaltung mit Phosphanen erwartungsgemäss die Pentamethylcyclopentadienyl-derivate des Komplextyps **1** liefert [6].

Wir fanden nun, dass **2** auch mit Pyridin eine Brückenspaltung eingeht, wobei der Komplex **3a**, nicht jedoch **3b**, in Abwesenheit überschüssigen Pyridins isoliert werden kann.

*VII. Mittel s. Ref. 1.



Darstellung und Eigenschaften

Wird unter sorgfältigem Luftausschluss bei Raumtemperatur zu einer gesättigten Lösung von 1a tropfenweise Pyridin zugegeben, so fällt das Pyridinaddukt 3a als feinkristalliner, brauner Niederschlag aus, der unter Schutzgas abfiltriert und mit Pentan gewaschen wird. Die Verbindung ist unlöslich in Pentan, löslich in Toluol und Ether. Aus einer mit Pentan verdünnten Toluollösung von 3a schieden sich bei -30°C schwarzbraune Kristalle ab, von denen einer (unter Ar) für die Strukturbestimmung ausgesucht wurde.

Die Verbindung ist in Lösung nahezu ebenso empfindlich wie das Ausgangsprodukt 2a und verfärbt sich bei Luftzutritt violett, der Farbe des Co^{III} -Komplexes $[\text{Cp}'\text{Co}(\text{pyridin})_2\text{Cl}]^+$ [5]. Das Massenspektrum ist mit dem der dimeren Ausgangsverbindung identisch, das EPR-Spektrum [6] (Toluolglas, 77 K) zeigt erwartungsgemäss einen aus drei Oktetts bestehenden rhombischen g -Tensor.

Ein rechtwinkliges N—Co—Cl-Dreieck ist in kurzem Abstand an einen ebenen C_5 -Ring gebunden. Die Ebene des Pyridin-Ringes ist gegen die N—Co—Cl-Ebene um 63° , diese gegen die Cp-Ebene um 85° geneigt. Die Konformation am Co ist dergestalt, dass Chlor und Pyridin je zwischen zwei Methylgruppen des Cp'-Ringes zu liegen kommen. Die Methylgruppen am Cp'-Ring sind schwach, teils vom Co-Atom weg (0.8° , 1.1° und 3.5°), teils zum Co-Atom hin (2.5° , 0.5°) gebogen. Eine auffällige Unsymmetrie zeigt der Cp'-Ring bei dem eine Bindung, etwa *trans*-ständig zu Cl, um 5% auf 146 pm aufgeweitet ist. Das Mittel der Co—C_{Ring}-Abstände liegt mit 207.5(3) pm zwischen dem für Decamethylcobaltocen (210.5(2) pm) und den für Decamethylcobaltocenium-Kation (205.0(2) pm) [7] sowie vergleichbaren Co^{III} -Halbsandwichkomplexen ($(\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtCo})_2(\mu\text{-Cl})_3\text{FeCl}_4$: 205 pm [8]) bestimmten Werten. Nach der von Haaland [7] beobachteten Abhängigkeit des C—M-Abstandes von der Elektronenbilanz in Metallocenen und der damit parallel gehenden thermodynamischen Stabilität der Komplexe, sollte in 3a eine relativ feste Co—Ring-Bindung bestehen, die der in diamagnetischen Cp'Co-Komplexen (z.B. $\text{Cp}'\text{Co}(\text{CO})_2$, $\text{Co—C}_{\text{Ring}} \approx 209$ pm [9]) gleichkommt. Ähnliches gilt für den X- und L-Liganden: der Co—N-Abstand ist deutlich kleiner als in klassischen Co^{II} -Pyridinkomplexen ($\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 214 pm [10], $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{R}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$, 204–210 pm [11,12]). Dasselbe gilt für den Co—Cl-Abstand, der sogar kürzer als in den Co^{III} -Verbindungen $\text{Cp}'\text{CoX}_2\text{L}$ [8] gefunden wird.

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.13; H, 6.35; Co, 18.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClCoN}$ ($M = 308.7$) ber.: C, 58.36; H, 6.53; Co, 19.09%.

Strukturbestimmung

Monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); a 1090.1(5), b 1585.0(3), c 893.5(5) pm; V 150.71×10^6 pm³; $Z = 4$, $d_{\text{röntg}}$ 1.361 g/cm³; Absorptionskoeffizient für Mo- K_{α} : μ 12.98 cm⁻¹.

Von einem Kristall der Abmessungen $0.3 \times 0.6 \times 0.2$ mm wurden bei

Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4) mit Mo- K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.073 pm) im Bereich $0 < \theta < 24^{\circ}$ insgesamt 2826 unabhängige Reflexe erhalten, von denen 2278 mit $I > 3\sigma(I)$ bei der Strukturbestimmung berücksichtigt wurden. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden.

Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe der Schweratommethode. Je ein H-Atom an jeder Methylgruppe konnte durch Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden; die Lagen der übrigen H-Atome wurden berechnet. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte zu $R_{\text{gew}} = 0.037$ und $R_{\text{ungew.}} = 0.054$ mit $w = 1/\sigma(F_o)^2 = 4F_o^2/\sigma(F_o^2)^2$. Alle Rechnungen wurden auf einer PDF 11/45 mit dem SDP-Programmsystem [14] durchgeführt.

TABELLE 1

INTERATOMARE ABSTÄNDE UND STANDARDABWEICHUNGEN (pm)

Co—N	191.7(2)	N—C(1)	132.9(3)
Co—Cl	222.3(1)	C(1)—C(2)	135.9(3)
		C(2)—C(3)	137.2(3)
Co—C(6)	206.8(2)	C(3)—C(4)	135.6(3)
Co—C(7)	209.0(2)	C(4)—C(5)	135.2(3)
Co—C(8)	205.8(2)	C(5)—N	134.1(3)
Co—C(9)	210.1(2)		
Co—C(10)	206.4(2)		
C(6)—C(7)	138.7(3)	C(6)—C(61)	150.4(3)
C(7)—C(8)	145.9(3)	C(7)—C(71)	150.1(3)
C(8)—C(9)	139.6(3)	C(8)—C(81)	152.5(3)
C(9)—C(10)	139.1(3)	C(9)—C(91)	148.0(3)
C(10)—C(6)	138.6(3)	C(10)—C(101)	149.1(3)

TABELLE 2

WINKEL (IN GRAD)

C(1)—N—C(5)	115.70(21)	C(7)—C(6)—C(61)	124.05(25)
N—C(1)—C(2)	123.85(24)	C(10)—C(6)—C(61)	126.68(23)
C(1)—C(2)—C(3)	119.16(26)	C(6)—C(7)—C(71)	128.79(25)
C(2)—C(3)—C(4)	117.83(26)	C(8)—C(7)—C(71)	126.20(25)
C(3)—C(4)—C(5)	119.80(26)	C(7)—C(8)—C(81)	123.99(25)
C(4)—C(5)—N	123.65(24)	C(9)—C(8)—C(81)	126.32(27)
N—Co—Cl	94.36(05)	C(8)—C(9)—C(91)	126.45(25)
C(10)—C(6)—C(7)	109.25(22)	C(10)—C(9)—C(91)	127.86(24)
C(6)—C(7)—C(8)	104.84(21)	C(9)—C(10)—C(101)	125.81(24)
C(7)—C(8)—C(9)	109.62(21)	C(6)—C(10)—C(101)	123.55(25)
C(8)—C(9)—C(10)	105.63(22)		
C(9)—C(10)—C(6)	110.64(21)		

Struktur

Interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Figur 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Das wichtigste Ergebnis der Strukturbestimmung von **3a** ist die Bestätigung der Konstitution eines Monomeren, womit der Komplex eine 17-Elektronen-Valenzschale erhält. Offenbar bevorzugt Co^{II} wie in seinen klassischen $(\text{Co}(\text{CN})_5)^{3-}$ auch in den metallorga-

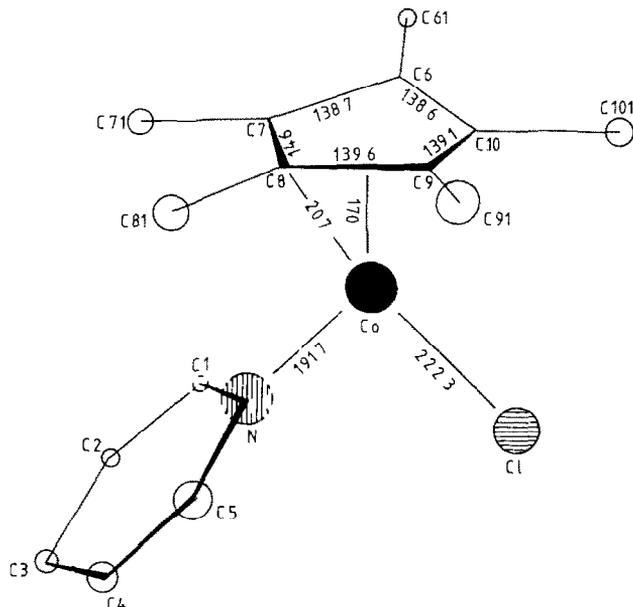


Fig. 1. Ansicht des Moleküls von 3a.

nischen Halbsandwichkomplexen die 17- gegenüber der 19-Elektronen-Konfiguration. Ein kürzlich dargestellter analoger Mn-Komplex, CpMnXL_2 , liegt hingegen nach der Röntgenstrukturanalyse dimer vor [13].

Dank. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 Teil VII s. U. Koelle, B. Fuss, B.L. Ramakrishna, M.V. Rajasekharan, J. Ammeter und M.C. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4152.
- 2 (a) E. Pfeiffer, M.W. Kokkes und K. Vrieze, *Transition Metal Chem.*, 4 (1979) 393.
- 2 (b) R.J. Mc. Kinny, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2051.
- 3 K. Broadley, N.G. Connelly und W.E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 121.
- 4 U. Koelle, B. Fuss und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 230.
- 5 U. Koelle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 743; *ibid.*, 117 (1984) 753.
- 6 U. Koelle und B. Fuss, Manuskript in Vorbereitung.
- 7 s. A. Haaland, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 415.
- 8 C. Couldwell und J. Husain, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 2444.
- 9 L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 277.
- 10 J. Dunitz, *Acta Cryst.*, 10 (1957) 307.
- 11 L.G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6754.
- 12 P.G. Leukert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1967) 980.
- 13 F.H. Köhler, K. Ackermann, R. Cao, N. Hebdanz und U. Thewalt, Vortragsreferate, Chemiedozententagung, Konstanz, 1984, B28.
- 14 B.A. Frenz in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningveld, G.C. Bassi (Herausgeber), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 64, 1978.