

JOM 23656PC

Preliminary Communication

Paramagnetische 17-Elektronen-[Tripod-Cobalt-Allyl]⁺-Komplexe; Synthese, Struktur und katalytische Anwendung[†]

Volker Sernau, Gottfried Huttner, Martin Fritz, Laszlo Zsolnai und Olaf Walter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. März 1993)

Abstract

The paramagnetic 17-electron η^3 -allylic complexes [(Tripod)Co(η^3 -Allyl)]⁺ (Tripod = CH₃C(CH₂PPh₂)₃); Allyl = C₃H₅, **2a**; CH₂=C(CH₃)=CH₂, **2b**; (CH₃)CH=CH=CH₂, **2c**) have been obtained from (Tripod)Co(η^2 -O₂CCH₃)⁺, **1**, as crystalline BPh₄-salts. The compounds have been characterized by X-ray analyses as well as by usual techniques including ESR. Compounds **2** have been found to act as effective catalysts for allylic alkylations. As an example the catalytic formation of 4-phenylbutene-1 is given.

1. Einführung

Die Tripod-Co-Einheit (Tripod = CH₃C(CH₂-PPh₂)₃) wurde vielfach erfolgreich als Templat zur Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden L in Tripod-Co-L-Komplexen eingesetzt [1]. Über die katalytische Wirkung von Tripod-Co-Komplexen ist dagegen wenig bekannt. Frühe Versuche zur Hydrierung mit Tripod-Co-Komplexen waren nicht erfolgreich [2]. Da andererseits z.B. Tripod-Rh-Templates erfolgreich zum Aufbau von Katalysatoren verwendet wurden [2,3], kann das Fehlen von Beispielen für die effektive Katalyse durch Tripod-Co-Einheiten nicht grundsätzlich an der mangelnden Eignung von Tripodliganden zur Konstruktion von katalytisch aktiven Templaten liegen.

Die vielen und z.T. bereits sehr frühen und technisch bedeutsamen Beispiele für die Co-katalysierte Aktivierung organischer Substrate [4] zeigen, daß das 3d-Element Cobalt grundsätzlich katalytisch sehr aktiv sein kann. Die meisten dieser Reaktionen werden mit Kohlenmonoxid als Stützligand durchgeführt [4]; im-

merhin gibt es aber auch Beispiele für die Katalyse mit ausschließlich durch P-Donoren gestützte Co-Komplexe [5].

Um katalytische Reaktionen an Tripod-Co-Templaten zu entwickeln, wurden Tripod-Co-Allyl-Komplexe erstmals dargestellt und es wurde versucht, solche Tripod-Co-Komplexe in Reaktionen einzubeziehen, wie sie sonst für Allyl-Pd-Komplexe üblich sind [4b,c,6].

Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung von Komplexen des Typs [(Tripod)Co(η^3 -Allyl)]B(C₆H₅)₄, **2a** · B(C₆H₅)₄–**2c** · B(C₆H₅)₄, sowie über deren Eignung für die Katalyse der allylischen Alkylierung.

2. Synthese und Charakterisierung der kationischen Allyl-Komplexe **2a–2c**

Die vorherrschend angewendete Methode für die Synthese von Tripod-Co-Komplexen geht jeweils von wasserhaltigen Co-Salzen aus [1,7]. Für die Synthese von η^3 -Allylkomplexen aus Ausgangsstoffen des Allylanion-Typs eignen sich solche Verfahren nicht. [(Tripod)Co(η^2 -O₂CCH₃)]B(C₆H₅)₄, **1** · B(C₆H₅)₄, das bereits von L. Sacconi *et al.* beschrieben worden war [8], schien sich als wasserfreie Ausgangssubstanz anzubieten, zumal **1** · B(C₆H₅)₄ in Ausbeuten von 85% zugänglich ist.

Die violetten THF-Lösungen von **1** · B(C₆H₅)₄ reagieren mit der jeweiligen Allylgrignard-Verbindung zu tiefroten Lösungen der Kationen **2a–2c**, die als B(C₆H₅)₄-Salze durch Kristallisation in Ausbeuten zwischen 40 und 65% rein erhalten werden.

Als Co^{II}-Komplexe sind die Allylkationen **2a–2c** paramagnetisch. Der Magnetismus der Substanzen wurde exemplarisch für **2b** · B(C₆H₅)₄ bestimmt. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen wurde nach der

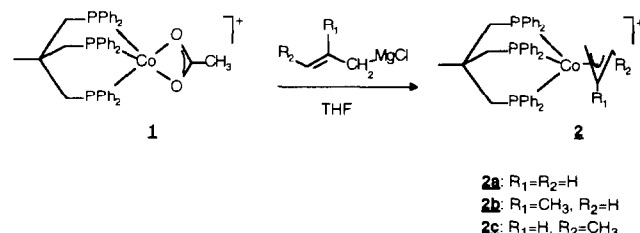


Abb. 1. Darstellung der Allylkomplexe **2a–2c**.

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

[†] Im memoriam L. Sacconi.

TABELLE 1. Charakteristische Daten für die Komplexe **1** und **2**

	1 · B(C ₆ H ₅) ₄	2a · B(C ₆ H ₅) ₄ ^a	2b · B(C ₆ H ₅) ₄ ^a	2c · B(C ₆ H ₅) ₄ ^a
CV ^b				
Ox (V)	0.89 (irr)	0.92 (irr)	0.89 (irr)	0.64/0.87 (irr)
Red (V)	-0.55 (rev)	-0.90 (rev)	-0.91 (rev)	-0.94 (rev)
UV/VIS				
λ (ε) (nm)		347 (7100) 664 (130) 991 (160)	320 (3600) 696 (120) 1065 (190)	312 (7100) 690 (150) 1001 (220)
Fp. (°C)	185 (Zers.)	175 (Zers.)	215 (Zers.)	190 (Zers.)
MS (FD)				
m/z(I) (M ⁺)		724 (100)	738 (100)	738 (100)

^a Jeweils mit 2 THF als Solvat. ^b CV: Cyclovoltametrie; Ox: Oxidationsstufe; Red: Reduktionsstufe; rev: reversibel; irr: irreversibel.

Methode von Evans [9] ermittelt. Der Wert von $\mu = 2.0\mu_B$ zeigt, daß es sich bei **2b** um einen Low-Spin-Komplex mit einem ungepaarten Elektron handelt. THF-Lösungen von **2b** · B(C₆H₅)₄ zeigen im ESR-Spektrum bei $T = 293$ K ein breites Signal bei $g = 2.044$. Durch Abkühlung auf 100 K findet man für das Glas einen Wert $g_{\parallel} = 1.978$ mit einer Kopplung a_{Co} von 54 G. Die Signale für g_{\perp} überlagern einander, so daß keine zuverlässige Aussage über die Feinstruktur gemacht werden kann. Die g -Werte sowie die beobachtete Kopplungskonstante a_{Co} sind in Übereinstimmung mit einem Low-Spin-Komplex.

Alle Salze **2** · B(C₆H₅)₄ lassen im Massenspektrum unter FD-Bedingungen das Signal für das jeweilige Komplex-Kation klar erkennen (Tab. 1). Die UV/VIS-Spektren der B(C₆H₅)₄-Salze von **2** unterscheiden

sich nur wenig (Tab. 1). Bei Potentialen um -0.9 V (Cyclovoltammogramm, Referenz ges. Kalomelektrode) werden die Kationen reversibel zu den 18-Valenzelektronen-Neutralkomplexen reduziert.

Die Struktur der Komplexe wurde an den Beispielen der Kationen **2a** und **2b** bestimmt. Bei **2a** · B(C₆H₅)₄ konnten sowohl Solvens-freie Kristalle als auch Kristalle von **2a** · B(C₆H₅)₄ · 2THF strukturanalytisch untersucht werden [10].

Die Strukturen der drei Tripod-Cobalt-Allyl-Komplexe stimmen in den Charakteristika jeweils so gut überein, daß nur der Bau von **2b** abgebildet wird (Abbn. 2 und 3); die einander entsprechenden Daten werden dagegen für alle drei Strukturen in Tabelle 2 und 3 aufgeführt. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen das Kation **2b** in verschiedenen Ansichten. Die Koordinationsgeometrie von **2b** läßt sich am ehesten als quadratische Pyramide beschreiben (Abb. 2), wobei dieser Beschreibung entsprechend die Allylgruppe als Ganzes zwei Positionen der Basisfläche der idealisierten quadratischen Pyramide besetzt. Die Koordi-

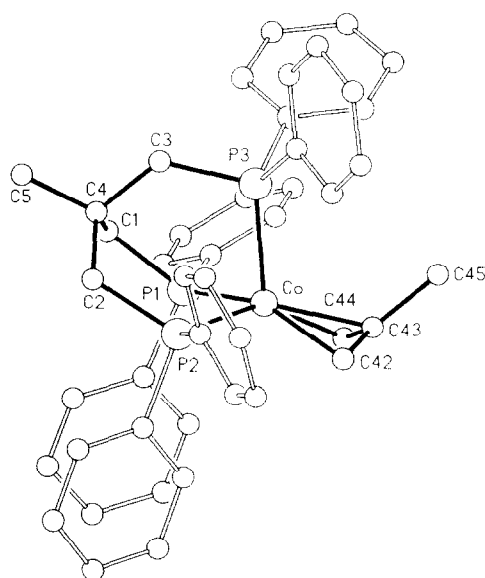


Abb. 2. Ansicht der idealisierten quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie der Struktur von **2b**.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°)

	2a · B(C ₆ H ₅) ₄	2a · B(C ₆ H ₅) ₄ · 2 THF	2b · B(C ₆ H ₅) ₄ · 2 THF
Co-P1	220.9(1)	221.7(3)	221.6(7)
Co-P2	221.3(1)	220.5(3)	220.2(6)
Co-P3	230.2(1)	227.4(3)	230.3(6)
Co-C42	207.5(4)	210.2(9)	206(2)
Co-C43	204.3(4)	205.5(7)	205(2)
Co-C44	208.6(4)	209.6(8)	206(3)
P1-Co-P2	90.10(6)	91.5(1)	91.8(2)
P1-Co-P3	92.00(7)	92.4(1)	91.8(2)
P2-Co-P3	93.60(5)	92.7(1)	92.7(2)
C42-C43-C44	119.0(4)	118.2(7)	119(2)
χ^a	15.6	14.3	23.2

^a χ = Winkel zwischen den Ebenen P1P2P3 und C42C43C44.

nationsgeometrie entspricht damit derjenigen, die für (CO)₃Co-η³-Allyl-Komplexe und deren Substitutionsderivate ((CO)_{3-n}L_nCo-η³-Allyl) bekannt ist [11].

Die Co-P-Winkel liegen alle nahe bei 90° (Tab. 2). Übereinstimmend findet man bei den drei Strukturen **2**, daß der apikale Co-P-Abstand (Co-P3, *ca.* 230 pm, Tab. 2) deutlich länger ist als die äquatorialen Co-P-Bindungen (*ca.* 220 pm, Tab. 2). Entsprechende Abstandsunterschiede zwischen apikalen und basalen Bindungslängen findet man auch in anderen L₃Co-η³-Allyl-Komplexen [11]. Die Abstände vom Cobalt zu den terminalen Kohlenstoffatomen C42 und C44 der Allylliganden sind jeweils länger als die Abstände zum zentralen Kohlenstoffatom C43 dieser Liganden (Tab. 2). Die Abstandsunterschiede sind z.T. hochsignifikant und entsprechen dem Abstandsmuster, das auch an anderen Cobalt-Allyl-Komplexen beobachtet wurde [11]. Die von den Cobalt-ständigen Kohlenstoffatomen des Allylliganden C42C43C44 aufgespannte Ebene steht schief zu den Hauptebenen der quadratischen Pyramide (Abb. 2). Mit der Ebene P1P2P3 bildet sie einen Winkel χ von 23° bei **2b**, dem etwas kleinere Winkelwerte bei den anderen Strukturen entsprechen (Tab. 2). Die Abwinkelung erfolgt in dem Sinn, daß der vom zentralen Kohlenstoffatom C43 nach außen weisende Bindungsvektor zusätzlich von Zentrum des Komplexes abrückt (Abb. 2).

In allen Strukturen der Allylkomplexe **2** haben die Allyleinheiten die Orientierung, die für **2b** in Abbildung 3 exemplarisch gezeigt wird: Der zentrale Kohlenstoff C43 der η³-Allyleinheit weist auf die Seite der apikalen Ligandgruppierung an P3. Diese Orientierung der Allylbausteine wird am Beispiel von **2b** durch die Abb. 3 besonders deutlich, die einer Projektion auf die von den drei Phosphoratomen aufgespannte Ebene entspricht. Die Atome an der Basis der

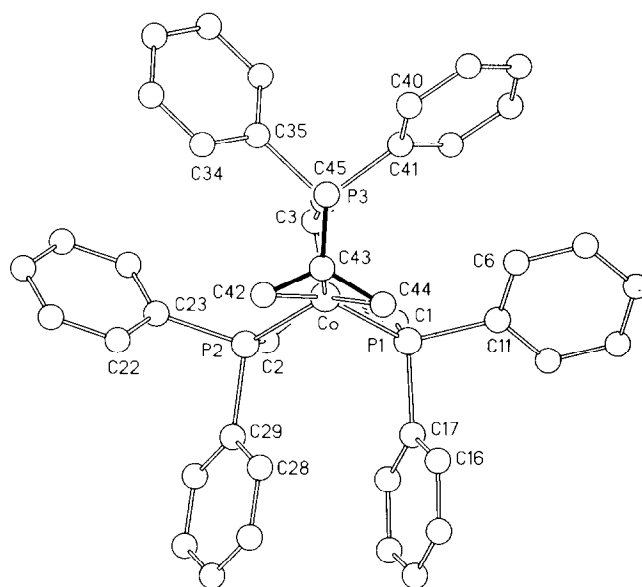


Abb. 3. Ansicht von **2b** in einer Projektion auf die Ebene der Phosphoratome.

idealisierten Koordinationspyramide sind die Atome P1 und P2 sowie C42 und C44 (Abb. 3, vgl. auch Abb. 2). Folge dieser quadratisch-pyramidalen Anordnung ist, daß die Substituenten von C43 (**2a**: H, **2b**: CH₃) jeweils mit der Bindung Co-P3 auf Deckung stehen (Abb. 3).

Die Torsionen an den C-P-Achsen des Tripodgerüsts sind in allen Strukturen für die drei entsprechenden Torsionswinkel jeweils gleichsinnig (Tab. 3): Die CH₃C(CH₂PPh₂)₃-Liganden sind wie eine Schraube auf das Metall aufgedreht (Abb. 3). Die Beträge der Torsionswinkel liegen zwischen 9,8° und 24° (Tab. 3). Die Beobachtung, daß in den Kristallen, in denen je Formeleinheit zwei THF als Solvat auftreten, die Tor-

TABELLE 3. Torsionswinkel τ und Differenzen von Torsionswinkeln Δ ^a

	2a · B(C ₆ H ₅) ₄		2a · B(C ₆ H ₅) ₄ · 2 THF		2b · B(C ₆ H ₅) ₄ · 2 THF	
	τ	Δ	τ	Δ	τ	Δ
C4-C1-P1-Co	-24.0		-15.2		-13.7	
C4-C2-P2-Co	-19.7		-9.8		-11.9	
C4-C3-P3-Co	-17.4		-14.1		-15.3	
C1-P1-C17-C16	-179.3	48	166.2	29	165.0	28
C2-P2-C29-C28	132.9		136.9		137.3	
C2-P2-C23-C22	157.5	19	146.3	25	149.8	32
C3-P3-C35-C34	138.0		120.8		118.2	
C3-P3-C41-C40	-179.6	102	171.2	62	163.1	56
C1-P1-C11-C6	78.4		108.9		107.5	

^a Die Daten für **2a** · B(C₆H₅)₄ und **2a** · B(C₆H₅)₄ · 2 THF beziehen sich auf die jeweils zu Abständen und Winkeln von **2b** · B(C₆H₅)₄ · 2 THF (Abbn. 2 und 3) geometrisch äquivalenten Parameter. Bei den hinterlegten Daten [10] weicht die Numerierung der Atome von **2a** · B(C₆H₅)₄ von dem hier (Abbn. 2 und 3 und Tabn. 2 und 3) gegebenen Schema ab.

sionswinkel untereinander paarweise gut übereinstimmen und daß diese Winkel aber deutlich verschieden sind von denen, die für Solvat-freies **2a** · B(C₆H₅)₄ beobachtet werden (Tab. 3), deutet darauf hin, daß die Schraubung der Liganden auch durch äußere Kräfte im Kristall beeinflußt wird.

Die Rotationsstellung der Phenylringe (Abb. 3) ist so, daß alle Phenylebenen gleichsinnig gegenüber der auf der Projektionsfläche von Abb. 3 senkrecht stehenden Achse propellerartig verdreht sind. Dabei stehen die Phenylgruppen an C17 und C29 sowie C23 und C35 annähernd jeweils parallel zueinander. Das dritte Paar der Phenylreste an C41 und C11 reiht sich in diese Regelmäßigkeit nicht ein. Die Bilder der beiden anderen Strukturen **2a** entsprechen auch hier im Grundsätzlichen dem, was Abb. 3 für **2b** explizit darstellt. Die aus den Bildern qualitativ abzuleitenden Regelmäßigkeiten lassen sich durch die Torsionswinkel τ quantitativ erfassen (Tab. 3) [12]. Tabelle 3 zeigt, daß der Eindruck wechselseitiger, paarweiser Orientierung der Phenylgruppen an C17/C29 bzw. C23/C35 auch quantitativ bestätigt wird. Stärkere Unterschiede (Δ in Tab. 3) findet man dagegen in der Stellung, welche die Phenylgruppen an C41 und C11 gegeneinander einnehmen: Die Phenylgruppen an C11 zeigen in allen drei Strukturen Torsionswinkel in der Nähe von 90° (Tab. 3).

3. Katalytische Aktivität der Komplex-Kationen 2

Bei der Erforschung der katalytischen Reaktivität der Kationen **2** wurde als erste präparativ ausbaubare Katalysereaktion die durch **2** vermittelte allylische Alkylierung gefunden (Abb. 4). Das B(C₆H₅)₄-Salz von **2a** katalysiert die Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Allylacetat zu 4-Phenylbuten-1.

Die allylische Alkylierung wird üblicherweise durch Palladium-Komplexe katalysiert. Obwohl diese Reaktionen außerordentlich gut ausgearbeitet sind, scheinen Varianten interessant, welche einen Teil der Beschränkungen der Pd-katalysierten Kopplung vermeiden

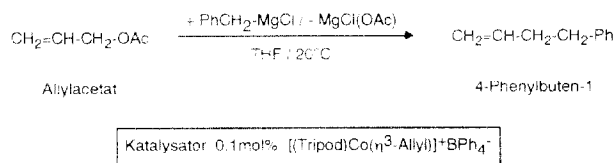


Abb. 4. Tripod-Cobalt-katalysierte Kopplung von Allylacetat und Benzylmagnesiumchlorid.

können. Eine dieser Beschränkungen besteht darin, daß gute Ausbeuten und stereochemisch eindeutige Ergebnisse nur mit weichen Nucleophilen wie Malonat erreicht werden [13]. Insofern ist es bemerkenswert, daß die Testreaktionen mit **2a** als Katalysator sehr gute Ergebnisse (Tab. 4) mit Benzylmagnesiumchlorid als nucleophiler Komponente ergeben.

Die katalytische Aktivität von **2a** hält dem Vergleich mit bewährten Pd-Katalysatoren stand [6]. Präparative Ansätze (100 mmol, Tab. 4) lassen sich mit weniger als 0.02 mol% Katalysator innerhalb weniger Stunden bei 20°C mit guten Ausbeuten durchführen.

Bei der Reaktion entsteht immer etwas Dibenzyl; daneben bildet sich in sehr kleinen Mengen als Produkt der Benzylisierung der Acetatgruppe 2-Methyl-1,3-diphenylpropanol-2 (C₆H₅CH₂C(CH₃)(OH)CH₂C₆H₅). Dieser Alkohol bildet sich dann als ausschließliches Produkt, wenn Allylacetat mit Benzylmagnesiumchlorid unter sonst gleichen Bedingungen ohne Katalysator umgesetzt wird; als Koppelprodukt entsteht dabei Allylalkohol. Für die Entstehung von Dibenzyl am Katalysator ist Allylacetat offenbar als Oxidationsmittel notwendig; THF-Lösungen von Benzylmagnesiumchlorid sind in Gegenwart des Katalysators beständig, nach hydrolytischer Aufarbeitung wird ausschließlich Bildung von Toluol beobachtet (GC/MS).

Die Umsetzung kann, wie die Experimente zeigen, so geführt werden, daß unerwünschte Nebenreaktionen kinetisch kontrolliert zurückgedrängt werden und die gewünschte Katalysereaktion den eigentlichen Reaktionskanal darstellt. Die wesentliche hierfür

TABELLE 4. Ergebnisse der Katalyse

Kat. ^a	Kat./Substrat (mol%)	Rkt.-Zeit (h)	Rkt.-Temp. (°C)	Ausbeute ^b (%)	TON ^c	Umsatz (mmol)
2a	0.2	0.25	20	79	≈ 1600	10
2a	0.1	0.75	65	95	≈ 1260	10
2a	0.1	1.5	20	95	≈ 650	20
2a	0.033	2.5	20	42 ^d	≈ 500	30
2a	0.018	5.0	20	67 ^d	≈ 750	100

^a Kat.: Katalysator (mit B(C₆H₅)₄ als Gegenion) in THF. ^b Ausbeutenbestimmung durch GC/MS. ^c TON: Turn-Over-Number, Umsatzzahl; mol Produkt pro mol Katalysator und Stunde. ^d Präparative Ausbeute; vor der destillativen Aufarbeitung liegt die Ausbeute (GC/MS) bei ≈ 95%.

notwendige Bedingung ist, daß die stationäre Konzentration von Benzylmagnesiumchlorid im Reaktionsgemisch durch entsprechend langsames Zutropfen niedrig gehalten wird.

Entsprechend der Synthese der Allylkomplexe **2** aus **1** zeigt auch der Acetatkomplex $1 \cdot B(C_6H_5)_4$ katalytische Aktivität bei der Kopplung von Allylacetat mit Benzylmagnesiumchlorid. Die erreichten Ausbeuten und Umsatzzahlen (TON) bei Katalysen mit **1** als Katalysator liegen jedoch wesentlich niedriger als bei **2a**, und es fallen höhere Mengen der erwähnten Nebenprodukte (s.o.) an. Die weniger gute Eignung des Komplexkations **1** zur Katalyse kann einerseits durch die leichtere Reduzierbarkeit im Vergleich mit **2a** erklärt werden (vgl. Tab. 1), andererseits durch die bei der primären Entstehung der katalytisch aktiven, allylischen Spezies auftretenden Nebenreaktionen, deren Produkte möglicherweise neue Reaktionskanäle für Allylacetat und Benzylmagnesiumchlorid eröffnen.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Gefäßen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether über Na; CH_2Cl_2 , Petrolether über CaH_2). Käufliches $NaB(C_6H_5)_4$, $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4 H_2O$, Allylacetat und Alkenylhalogenid wurde ohne vorhergehende Reinigung eingesetzt. Der Chelatligand Tripod ($CH_3C(CH_2PPh_2)_3$) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert [14]. Die Bereitung der Grignardreagenzien erfolgte in THF bei $-10^\circ C$ in ausgeheizten Gefäßen unter Argon-Atmosphäre, die erhaltenen Lösungen wurden filtriert und mit 0.1 n HCl(aq) gegen Phenolphthalein titriert.

UV-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9; Küvetten 0.2 cm Schichtdicke, Typ Hellma 110 suprasil, Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard extern gegen TMS, via Lösungsmittel $CDCl_3$, $CHCl_3$ $\delta = 7.26$). Abkürzungen: t: Triplett, dt: Dublett von Triplett, ddt: Dublett von Dubletts von Triplett, m: Multiplett.

Massenspektren: Finnigan MAT (8230, Datensystem SS 300) (FD) Ionenquellentemperatur $150^\circ C$ (die m/z -Werte beziehen sich auf das häufigste Isotop).

ESR-Spektren: Bruker ESP 300 E, THF-Lösungen bzw. -Glas, X-Band ($\nu = 9.44$ GHz). Cyclovoltammogramme: Universal Mess- und Titriergefäß, Metrohm, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Leitsalz 0.1 m NH_4PF_6 (Gegenelektrode: Pt-Draht, Arbeitselektrode: Scheibenelektrode, $d = 0.3$ mm, Pt; Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode).

GC/MS-Bestimmungen: HP 5970II/5981, Hewlett-Packard, Säule: HP Ultra-2 (Crosslinked 5%-Phenylmethylsilikon), Durchmesser: 0.32 mm, Länge: 25 m; Temperaturprogramm: 2.0 min $65^\circ C$, $15^\circ/min$, Endtemp.: $250^\circ C$, Trägergas: He (30 ml/min); MS: EI (70 eV). Die Standardisierung mit iso-Propylbenzol erfolgte durch Messung der Integralverhältnisse von 6 Proben mit Mischungen von 4-Phenylbuten-1 und iso-Propylbenzol im Mol-Verhältnis 0.3:1 bis 2.1:1 bei Konzentrationen zwischen 10^{-3} – 10^{-4} mol/l (Einspritzmenge 0.8 μ l).

4.1. Darstellung von $[(Tripod)Co(\eta^2-O_2CCH_3)]B(C_6H_5)_4, 1 \cdot B(C_6H_5)_4$

Zu einer Suspension von 1.0 g (4 mmol) $Co(O_2CCH_3)_2 \cdot 4 H_2O$ in 40 ml Ethanol wird bei $20^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 2.5 g (4 mmol) $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$, Tripod, in 40 ml CH_2Cl_2 langsam zugefügt. Dabei ändert sich die Farbe von violett nach braun. Es wird 15 min gerührt und dann mit einer Lösung von 1.37 g (4 mmol) $NaB(C_6H_5)_4$ in 20 ml Ethanol versetzt. Nach 5 bis 10 min entstehen glitzernde Kristalle; nach ca. 1 h ist die Kristallisation abgeschlossen, die Kristalle werden auf einer Umkehrfritte gesammelt und drei mal mit je 10 ml Ethanol, dann ein mal mit 10 ml Petrolether (40/60) gewaschen. Der braune Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.62 g $1 \cdot B(C_6H_5)_4$ (3.4 mmol) = 85%. In THF löst sich $1 \cdot B(C_6H_5)_4$, vermutlich unter Adduktbildung, mit violetter Farbe. Fp.: ca. $185^\circ C$ (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 75.23, H, 5.92, P, 8.87. Summenformel: $C_{67}H_{62}BCoO_2P_3$ (Molmasse: 1061.89 g). Ber.: C, 75.78, H, 5.88, P, 8.75%.

4.2. Darstellung von $[(Tripod)Co(\eta^3-C_3H_5)]B(C_6H_5)_4 \cdot 2 THF, 2a \cdot B(C_6H_5)_4 \cdot 2 THF$

Zu einer auf $0^\circ C$ gekühlten, violetten Lösung von 1.06 g (1 mmol) **1** in 15 ml THF werden 5 ml 1.0 n C_3H_5MgCl in THF via Septum während 2 min zugespritzt. Das Kältebad wird entfernt und die tiefrote Lösung nach 30 min mit 40 ml Diethylether sowie 10 ml Ethanol versetzt. Es wird 30 min gerührt, und dann von ausgefallenen anorganischen Salzen abfiltriert. Durch vorsichtiges Einengen des Filtrats am Hochvakuum wird die Kristallisation des Komplexes eingeleitet. Das rotbraune Produkt kristallisiert während 20 h bei $20^\circ C$ aus, es wird zwei mal mit 5–10 ml Ethanol sowie ein mal mit 5 ml Petrolether (40/60) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 530 mg $2a \cdot B(C_6H_5)_4 \cdot 2 THF$ (0.45 mmol) = 45% (bezogen auf Co). Durch Aufarbeitung der Mutterlauge kann die Ausbeute auf 65% gesteigert werden. Fp.: ca. $190^\circ C$ (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 76.77, H, 6.96, P, 7.63. Summenformel: $C_{76}H_{80}BCoO_2P_3$ (Molmasse:

1188.14 g). Ber.: C, 76.83, H, 6.78, P, 7.82%. Massenspektrum; Ion m/z (rel. Intensität): M^+ (**2a**) 724 (100). **2a** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF kann aus CH_2Cl_2 und THF (1:1) durch Überschichten mit Petrolether (40/60) umkristallisiert werden, dabei erhält man ein Gemenge roter Kristalle von **2a** · $B(C_6H_5)_4$ und rotbrauner Kristalle von **2a** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF, die jeweils zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

4.3. Darstellung von [(Tripod)Co(η^3 -*i*-C₄H₇)] $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF, **2b** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF, und [(Tripod)Co(η^3 -*n*-C₄H₇)] $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF, **2c** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF

Die Komplexe werden analog zu **2a** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF dargestellt.

2b · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF. Ausbeute: 650 mg (0.54 mmol) = 54%; Fp.: ca. 215°C (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 76.24, H, 6.69, P, 7.80. Summenformel: C₇₇H₈₂BCoO₂P₃ (Molmasse: 1202.16 g). Ber.: C, 76.93, H, 6.88, P, 7.74%. Massenspektrum; Ion m/z (rel. Intensität): M^+ (**2b**) 738 (100).

2c · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF. Ausbeute: 744 mg (0.62 mmol) = 62%; Fp.: ca. 190°C (Zersetzung). Analyse: Gef.: C, 76.98, H, 6.60, P, 7.65. Summenformel: C₇₇H₈₂BCoO₂P₃ (Molmasse: 1202.16 g). Ber.: C, 76.93, H, 6.88, P, 7.74%. Massenspektrum; Ion m/z (rel. Intensität): M^+ (**2c**) 738 (100).

4.4. Katalyse der Kopplung von Allylacetat mit Benzylmagnesiumchlorid

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Septum und gut regulierbaren Tropftrichter werden 11 mg (10⁻² mmol) Katalysator **2a** · $B(C_6H_5)_4$ · 2 THF in 10 ml THF gelöst. Zu der gelben Lösung wird 1.00 g (10 mmol) Allylacetat gespritzt. Das Reaktionsgefäß wird danach nochmals evakuiert und mit Argon gefüllt. Es werden 22 ml 0.5 n C₆H₅CH₂MgCl in THF (11 mmol) während 1 h durch den Tropftrichter gleichmäßig zur gut gerührten Lösung zugetropft, dabei ändert sich die Farbe der gelben Reaktionslösung nach wenigen Tropfen zu rot. Gleichmäßiges Zutropfen ist für das Erreichen hoher Ausbeuten notwendig. Nach beendeter Zugabe wird mit 20 ml 10%iger HCl(aq) versetzt; die organischen Bestandteile werden im Scheidetrichter abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zwei mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Es wird vom Trockenmittel abfiltriert und mit 20 ml Diethylether nachgewaschen.

4.5. Bestimmung der Ausbeute an 4-Phenylbuten-1, CH₂=CH-CH₂-CH₂-C₆H₅

Die Lösung wird mit einer exakt bekannten Menge iso-Propylbenzol als internem Standard versetzt (ca. 8 mmol, Wägenauigkeit 1 mg auf 1000 mg) und im

GC/MS analysiert. Retentionszeiten unter den angegebenen Bedingungen (s.o.): Produkt: 5.3 min. Standard: 3.8 min. Ausbeute: 63 bis 95% 4-Phenylbuten-1 (Tab. 4).

Die Reaktionsführung für die Versuche mit anderen Katalysator/Substrat-Verhältnissen und mit größeren Ansätzen, sowie mit **1** · $B(C_6H_5)_3$ als Katalysator, ist analog. Das Produkt 4-Phenylbuten-1 kann destillativ in Substanz isoliert werden; dazu wird die Lösung eines Ansatzes (Ansatzgröße: 0.1 mol Allylacetat) am Rotationsverdampfer eingengt (40°C/300 mbar) und dann fraktioniert destilliert (Kp. (14 mbar) 65–67°C). Ausbeute: 8.84 g (0.67 mol) 4-Phenylbuten-1 = 67% (Reinheit: 99% lt. GC/MS).

¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz) δ in ppm: 2.45 [dt (6.5 Hz, 8 Hz), 2 H], 2.77 [t, (8 Hz), 2 H], 5.04 [ddt (1.7 Hz, 1.8 Hz, 17 Hz), 1 H], 5.12 [ddt (1.8 Hz, 1.2 Hz, 10.3 Hz), 1 H], 5.94 [ddt (10.3 Hz, 17 Hz, 6.5 Hz), 1 H], 7.2–7.4 [m, 5H]; MS (EI, 70 eV) m/z [I, Fragment]: 132 [22%, M⁺], 104 [15%, M⁺-C₃H₅], 91 [100%, M⁺-C₃H₅].

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen danken wir Herrn D. Günauer; der Belegschaft des Mikroanalytischen Laboratoriums des org.-chem. Instituts der Universität Heidelberg danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini und M. Bacci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 731; C. Mealli und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2870; M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330; C. Bianchini, P. Dapporto, A. Meli und L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 117; C. Mealli, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 632; G. Huttner, S. Vogel, A. Barth, T. Klein, L. Zsolnai und R. Kremer, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 303; A. Barth, G. Huttner, M. Fritz und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 929.
- 2 D.L. Dubois und D.W. Meek, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) L29.
- 3 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza und F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.*, 120 (1992) 193; C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani und J.A. Ramirez, *Organometallics*, 9 (1990) 226.
- 4 (a) O. Roelen (1938), *Deut. Pat.* 849548; O. Roelen, *Angew. Chem.*, 60 (1948) 62; (b) Ch. Eischenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, Teubner, Stuttgart, 1988; (c) J.P. Collman, I.S. Hegeudus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Appl-*

- cations of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987; (d) M. Orchin, *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 259.
- 5 J.R. Bleeker und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 556; M.C. Rakowski, F.J. Hirsekorn, L.S. Stuhl und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2379.
- 6 Jüngster Übersichtsartikel: C.G. Frost, J. Howarth und J.M.J. Williams, *Tetrahedron Asym.*, **3** (1992) 1089.
- 7 G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- 8 C. Mealli, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2513.
- 9 Lösungsmittel = CD₂Cl₂, T = 293 K, Standard = TMS, ¹H-NMR-Resonanz: D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 10 Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α , Graphitmonochromator; Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELX76 (G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976) und SHELXTL PLUS (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57085, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 2a** · B(C₆H₅)₄: Monoklin, C₆₈H₆₄BCoP₃, Molmasse 1044.04; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); a = 13.173(5), b = 20.933(5), c = 19.960(4) pm, β = 82.10(2)°, V = 5451(3) · 10⁶ pm³, Z = 4, T = 200 K, 10230 gemessene Reflexe, 8684 beobachtete, unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); R = 0.0656, Rw = 0.0551;
- 2a** · B(C₆H₅)₄ · 2THF: Monoklin, C₇₆H₈₀BCoO₂P₃, Molmasse 1188.14; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); a = 14.218(9), b = 28.77(1), c = 16.242(9) pm, β = 108.72(5)°, V = 6293(6) · 10⁶ pm³, Z = 4, T = 220 K, 11078 gemessene Reflexe, 6749 beobachtete, unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); R = 0.0831, Rw = 0.0732;
- 2b** · B(C₆H₅)₄ · 2THF: Monoklin, C₇₇H₈₂BCoO₂P₃, Molmasse 1202.17; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); a = 14.369(8), b = 28.89(2), c = 16.204(7) pm, β = 107.21(4)°, V = 6426(6) · 10⁶ pm³, Z = 4, T = 210 K, 5712 gemessene Reflexe, 3318 beobachtete, unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); R = 0.1190, Rw = 0.0996.
- 11 C. Loubser, H.M. Roos und S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, **402** (1991) 393; M.R. Thompson, V.W. Day, K.D. Tau und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 1237; P.V. Rinze und U. Müller, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 1973; K. Cann, P.E. Riley, R.E. Davis und R. Pettit, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1421; G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1982.
- 12 Da als Bezugspunkte jeweils die Gerüstatome C1, C2 und C3 verwendet werden, sind die angegebenen Torsionswinkel durch die unterschiedlichen Torsionen des Gerüsts moduliert.
- 13 B.M. Trost, L. Weber, P. Strege, T.J. Fullerton und T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3426.
- 14 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490; T. Klein, *Dissertation*, Heidelberg, 1990.