

**Reaktivität ungesättigter organischer Substrate gegenüber  
dem *Tripod*Cobalt(I)-Templat  
(*Tripod* =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PAr}_2)_3$ )**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jan Strittmatter

aus Mannheim

-2005-



# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jan Strittmatter  
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung:

06.05.2005



**Reaktivität ungesättigter organischer Substrate gegenüber  
dem *Tripod*Cobalt(I)-Templat  
(*Tripod* =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PAr}_2)_3$ )**

Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Huttner  
Prof. Dr. Gerald Linti



Kurzfassung in deutsch:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität ungesättigter organischer 4-Elektronen-Donorliganden gegenüber dem *TripodCobalt(I)*-Templat (*Tripod* = CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) untersucht. 1,3-Diene koordinieren an das *TripodCobalt(I)*-Templat unter Bildung von [*TripodCobalt*(η<sup>4</sup>-Dien)]<sup>+</sup>-Komplexen, die auf ihre strukturellen und dynamischen Eigenschaften untersucht wurden. Die Reaktion des *TripodCobalt(I)*-Templats mit α,β-ungesättigten Aldehyden zeigt eine Selektivität in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Aldehydes. Während Acrolein und seine α-substituierten Derivate in THF stabile [*TripodCobalt*(η<sup>4</sup>-Heterodien)]<sup>+</sup>-Verbindungen bilden, sind analoge Komplexe von β-substituierten Derivaten weniger stabil und reagieren unter Decarbonylierung des Aldehydes und Bildung von [*TripodCobalt*(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Die beobachtete Selektivität beruht offensichtlich auf einer sterischen Differenzierung. Im stärker koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril wird die Bildung von [*TripodCobalt*(CO)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> beobachtet. Diese Zwischenstufe der Decarbonylierung ist ausreichend stabilisiert, so dass der Acetonitril-Ligand durch andere Zweielektronen-Donorliganden unter Bildung von Verbindungen vom Typ [*TripodCobalt*(CO)(L)]<sup>+</sup> (L = PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, CyNC) verdrängt werden kann.

Kurzfassung in englisch:

The present thesis examines the reactivity of unsaturated organic four-electron-donors with the *tripodcobalt(I)*-template (*tripod* = CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PAR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Coordination of 1,3-dienes leads to [*tripodcobalt*(η<sup>4</sup>-diene)]<sup>+</sup>-compounds, whose structural and dynamic properties were investigated. The reaction of the *tripodcobalt(I)*-template with α,β-unsaturated aldehydes is selective depending on the substitution pattern of the aldehyde. While Acroleins and its α-substituted derivatives give stable [*tripodcobalt*(η<sup>4</sup>-heterodiene)]<sup>+</sup>-complexes in thf, analogous compounds of β-substituted derivatives are less stable and react under decarbonylation of the aldehyde and formation of [*tripodCo*(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. The observed selectivity is obviously due to steric discrimination. In acetonitrile as a stronger coordinating solvent the formation of [*tripodcobalt*(CO)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> can be detected. This intermediate of the decarbonylation is sufficiently stabilized, so the acetonitrile-ligand can be substituted by other two-electron-donors to form compounds of the type of [*tripodcobalt*(CO)(L)]<sup>+</sup> (L = PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, CyNC).





Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2000 bis Februar 2005 unter Anleitung von Prof. Dr. Gottfried Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.



Mein Dank gilt

**Prof. Dr. Gottfried Huttner**

für die großzügige Unterstützung, die persönliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.



# **Meinen Eltern**



---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Kenntnisstand</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1      | Fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe  | 4         |
| 2.2      | ( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexe   | 8         |
| 2.2.1    | $d^8$ - $ML_3$ -( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexe   | 11        |
| 2.3      | Kationische [ $L_3$ Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]-Komplexe  | 16        |
| 2.4      | [ <i>Triphos</i> Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)] <sup>+</sup> -Komplexe   | 18        |
| 2.5      | Decarbonylierung organischer Carbonylverbindungen mit Übergangsmetallkomplexen   | 20        |
| <b>3</b> | <b>Allgemeiner Teil</b>  | <b>27</b> |
| 3.1      | [ <i>Tripod</i> Cobalt( $\eta^4$ -Dien)] <sup>+</sup> -Komplexe  | 27        |
| 3.1.1    | Synthese   | 28        |
| 3.1.2    | Struktur   | 30        |
| 3.1.3    | Kernresonanzspektroskopie  | 43        |
| 3.1.3.1  | <sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie   | 44        |
| 3.1.3.2  | <sup>13</sup> C-Kernresonanzspektroskopie  | 49        |
| 3.1.3.3  | <sup>31</sup> P-Kernresonanzspektroskopie  | 53        |
| 3.1.4    | Weitere Koordinationsversuche  | 68        |
| 3.1.5    | Fazit  | 70        |
| 3.2      | Decarbonylierung am <i>Triphos</i> Cobalt(I)-Templat   | 71        |
| 3.2.1    | Reaktionen mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden   | 71        |
| 3.2.1.1  | Mechanistische Überlegungen  | 71        |
| 3.2.1.2  | Reaktionen mit substituierten Zimtaldehyden  | 81        |
| 3.2.1.3  | Umsetzung mit Methacrolein   | 85        |
| 3.2.1.4  | DFT-Rechnungen zu [ <i>Triphos</i> Cobalt( $\eta^4$ -Crotonaldehyd)] <sup>+</sup> und [ <i>Triphos</i> Cobalt( $\eta^4$ -Methacrolein)] <sup>+</sup> | 87        |
| 3.2.2    | Umsetzung mit chelatisierenden Aldehyden   | 90        |
| 3.2.2.1  | Reaktion mit Phenylglyoxal   | 91        |
| 3.2.2.2  | Umsetzung mit 2-Pyridincarbaldehyd und 8-Chinolincarbaldehyd   | 93        |
| 3.2.2.3  | Verwendung substituierter <i>Tripod</i> -Liganden  | 99        |
| 3.2.3    | Reaktivität in Acetonitril   | 101       |
| 3.2.4    | [ <i>Triphos</i> Cobalt(CO)(L)] <sup>+</sup> -Komplexe (L = Zweielektronen-Donorligand)  | 109       |
| 3.2.4.1  | Synthese   | 109       |
| 3.2.4.2  | IR-Spektroskopie   | 110       |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.2.4.3  | UV/VIS–Spektroskopie  | 111        |
| 3.2.4.4  | Kernresonanzspektroskopie   | 111        |
| 3.2.4.5  | Strukturanalyse   | 113        |
| 3.2.4.6  | Fazit   | 120        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>121</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>130</b> |
| 5.1      | Arbeitstechniken, Geräte und Methoden   | 130        |
| 5.2      | Synthese von [ <i>Tripod</i> Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]PF <sub>6</sub>  | 135        |
| 5.2.1    | [ $\eta^4$ -(1,3-Butadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]-<br>hexafluorophosphat ( <b>1</b> )                    | 136        |
| 5.2.2    | [ $\eta^4$ -(1,3-Butadien)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)cobalt]-<br>hexafluorophosphat ( <b>2</b> )          | 137        |
| 5.2.3    | [ $\eta^4$ -(1,3-Butadien)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>3</b> )      | 138        |
| 5.2.4    | [ $\eta^4$ -(1,3-Pentadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]-<br>hexafluorophosphat ( <b>4</b> )                   | 139        |
| 5.2.5    | [ $\eta^4$ -(2-Methyl-1,3-butadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>5</b> )           | 140        |
| 5.2.6    | [ $\eta^4$ -(2,3-Dimethyl-1,3-butadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>6</b> )       | 141        |
| 5.2.7    | [ $\eta^4$ -(1,3-Cyclohexadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]-<br>hexafluorophosphat ( <b>7</b> )               | 142        |
| 5.2.8    | [ $\eta^4$ -(1,3-Cyclohexadien)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>8</b> )     | 143        |
| 5.2.9    | [ $\eta^4$ -(1,3-Cyclohexadien)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)-<br>ethan)cobalt]hexafluorophosphat ( <b>9</b> ) | 144        |
| 5.2.10   | [ $\eta^4$ -(1,3-Cycloheptadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]-<br>hexafluorophosphat ( <b>10</b> )             | 145        |
| 5.2.11   | [ $\eta^4$ -(1,3,5,7-Cyclooctatetraen)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>11</b> )       | 146        |
| 5.3      | Synthese von [ <i>Triphos</i> Cobalt(Aldehyd)]PF <sub>6</sub>   | 147        |
| 5.3.1    | [( $\kappa,\kappa'$ -O,O'-Phenylglyoxal)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)-<br>cobalt]hexafluorophosphat ( <b>13</b> )     | 147        |



---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.3.2    | [( $\kappa$ -N, $\eta^2$ (CO)-8-Chinolincarbaldehyd)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat ( <b>15</b> ) | 148        |
| 5.4      | Synthese von [ <i>Triphos</i> Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]PF <sub>6</sub>  | 149        |
| 5.4.1    | [ $\eta^4$ -(2-Methylpropenal)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat ( <b>12</b> )                      | 150        |
| 5.4.2    | [ $\eta^4$ -(Propenal)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl-methyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat ( <b>16</b> )                   | 151        |
| 5.4.3    | [ $\eta^4$ -(Propenal)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat ( <b>17</b> )                | 152        |
| 5.5      | Synthese von [ <i>Tripod</i> Cobalt(CO) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>  | 153        |
| 5.5.1    | [(Dicarbonyl)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl-methyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat ( <b>18</b> )                            | 153        |
| 5.5.2    | [(Dicarbonyl)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat ( <b>19</b> )                         | 154        |
| 5.6      | Synthese von [ <i>Triphos</i> Cobalt(CO)(L)]PF <sub>6</sub> (L = PMe <sub>3</sub> , P(OMe) <sub>3</sub> , CyNC)                        | 155        |
| 5.6.1    | [(Carbonyl)(trimethylphosphan)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat ( <b>23</b> )                       | 156        |
| 5.6.2    | [(Carbonyl)(trimethoxyphosphan)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat ( <b>24</b> )                      | 157        |
| 5.6.3    | [(Carbonyl)(cyclohexylisonitril)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat ( <b>25</b> )                     | 158        |
| 5.7      | Allgemeine Vorschrift zur Decarbonylierung ungesättigter Aldehyde  | 159        |
| 5.8      | Röntgenstrukturanalyse   | 160        |
| 5.8.1    | Kristallstrukturdaten  | 161        |
| <b>6</b> | <b>Formelverzeichnis</b>   | <b>165</b> |
| <b>7</b> | <b>Literatur</b>   | <b>166</b> |
| <b>8</b> | <b>Dank</b>  | <b>174</b> |

**Abkürzungsverzeichnis**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Ar                      | Aryl  |
| Bs                      | breites Singulett (NMR)                                       |
| COT                     | 1,3,5,7-Cyclooctatetraen                                      |
| d                       | Dublett (NMR)   |
| $\delta$                | chemische Verschiebung  |
| DEPT                    | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer           |
| FAB                     | Fast Atom Bombardement  |
| GC/MS                   | Gaschromatographie/ Massenspektrometrie                       |
| gef.                    | gefunden  |
| HOMO                    | Highest Occupied Molecular Orbital                            |
| IR                      | Infrarot-Spektroskopie  |
| $J$                     | NMR-Kopplungskonstante  |
| L                       | Ligand  |
| LMCT                    | Ligand to Metal Charge Transfer                               |
| LUMO                    | Lowest Unoccupied Molecular Orbital                           |
| $M^+$                   | Molekülkation   |
| MS                      | Massenspektrometrie   |
| <i>m</i> -Xylyl-Triphos | 1,1,1-Tris(di(3,5-dimethylphenyl)phenylphosphanylmethyl)ethan |
| NIBEOL                  | 4-Nitrobenzylalkohol  |
| NMR                     | Kernresonanzspektroskopie                                     |
| m                       | Multiplett (NMR)  |
| min                     | Minuten   |
| <i>o</i> -Tolyl-Triphos | 1,1,1-Tris(di(2-methylphenyl)phenylphosphanylmethyl)ethan     |
| Ph                      | Phenyl  |
| <i>p</i> -Tolyl-Triphos | 1,1,1-Tris(di(4-methylphenyl)phenylphosphanylmethyl)ethan     |
| s                       | Singulett (NMR)   |
| sept                    | Septett (NMR)   |
| SCE                     | Standard Calomel Electrode                                    |
| sh                      | Signalhaufen (NMR)  |
| t                       | Triplett (NMR)  |

---

|                |  |
|----------------|--|
| T              | Temperatur                                       |
| <i>Triphos</i> | $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ |
| <i>Tripod</i>  | $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PAr}_2)_3$ |
| UV/VIS         | Ultraviolett/Visible Spectroscopy                |



# 1 Einleitung

Zu den faszinierendsten Aspekten der organometallischen Chemie gehört die Fähigkeit metallorganischer Verbindungen, an Substraten Reaktionen zu ermöglichen, die sich sonst einer Realisierung entziehen. Zudem zeigen derartige Reaktionen häufig eine erstaunliche Substrat- und Produktselektivität, was sie zu wertvollen Instrumenten in der präparativen und industriellen Chemie gemacht hat.

Zur Steuerung der Reaktivität von metallorganischen Verbindungen kommt der Wahl der an der eigentlichen Reaktion nicht beteiligten Liganden am Übergangsmetall eine entscheidende Bedeutung zu. Durch sie werden die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Koordinationsstellen beeinflusst, an denen die Umsetzung der Substrate abläuft.

Unter den zahllosen Ligandenklassen spielen Phosphanliganden eine herausragende Rolle, wie beispielsweise ihr verstärkter Einsatz bei der Hydroformylierung von Olefinen zeigt. Durch ihre sterischen Anforderungen vermögen sie die Produktselektivität im Vergleich zu den ursprünglich verwendeten Cobalt-Carbonyl-Verbindungen in beeindruckender Weise zu verbessern.<sup>[1]</sup> Um eine selektive Anbindung und Umsetzung eines Substrates an einer Übergangsmetallverbindung zu erzielen, ist eine möglichst einheitliche Konstitution und Konformation des entstehenden Komplexes von Bedeutung. Die Verwendung von Chelatliganden stellt in diesem Sinne häufig eine Verbesserung gegenüber Systemen dar, die lediglich auf einzähnige Liganden zurückgreifen. Die Verknüpfung dreier Phosphandonoren durch ein starres Neopentangerüst, wie im tripodalen Liganden *Triphos* (1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan) und seinen in großer Zahl zugänglichen Derivaten,<sup>[2]</sup> verringert die Anzahl möglicher Koordinationsisomere, da ein derartiger Ligand, bei Bindung an ein Metallzentrum über alle drei Donoratome, stets facial koordiniert. Dadurch wird das Metall nach einer Seite hin wirkungsvoll abgeschirmt, auf der dem tripodalen Liganden gegenüberliegenden Seite wird eine Koordinationstasche aufgespannt, in der verschiedene Substrate gebunden werden können. Gleichzeitig begrenzt die Starrheit des Ligandengerüsts die Anzahl der konformativen Freiheitsgrade der aus der Substratanbindung resultierenden Komplexe. Durch Wahl des Übergangsmetalls sowie der Donorfunktionalitäten lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Koordinationstasche beeinflussen.

Dies macht *Tripod*Metall-Template zu Systemen, an denen sich die Ursachen für eine selektive Anbindung und Umwandlung von Substraten gut untersuchen lassen sollten.

Eines der am intensivsten untersuchten *Tripod*Metall-Template ist das *Tripod*Cobalt-Templat. Der Vielzahl von Komplexen mit anorganischen Coliganden<sup>[3-43]</sup> steht dabei eine vergleichsweise geringe Anzahl metallorganischer *Tripod*Cobalt-Verbindungen<sup>[44-52]</sup> gegenüber. Eine Koordinationsfähigkeit gegenüber organischen Substraten kann dann erwartet werden, wenn Cobalt in einer niedrigen Oxidationsstufe als weiches Metallzentrum vorliegt. Ein systematischer Zugang zu derartigen Verbindungen war lange Zeit unbekannt und ist erst in jüngster Zeit in unserer Arbeitsgruppe entwickelt worden.<sup>[51, 53]</sup>

Das *Tripod*Cobalt(I)-Templat ist isolobal zu den 14-Valenzelektronen-Fragmenten [CpCo] und [(CO)<sub>3</sub>Fe], deren organometallische Chemie sich als äußerst interessant erwiesen hat.<sup>[1]</sup> So ist die Fähigkeit des *Tripod*Cobalt(I)-Templats zur Anbindung ungesättigter organischer 4π-Elektronenliganden wenig verwunderlich, da diese das *Tripod*Cobalt(I)-Templat zu formal fünfachkoordinierten 18-Valenzelektronenkomplexen vervollständigen. Dies zeigt sich beispielsweise bei der selektiven Dehydrierung von Allylmercaptan am *Triphos*Cobalt-Templat, bei welcher die in freiem Zustand nicht beständige Verbindung Thioacrolein erzeugt und unter η<sup>4</sup>-Koordination in einem [*Triphos*Cobalt(η<sup>4</sup>-Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplex stabilisiert wird.<sup>[51, 54]</sup> Eine analoge Stabilisierung dieser organischen Verbindung ist bereits am [CpCo]- und am [(CO)<sub>3</sub>Fe]-Templat gelungen.<sup>[55, 56]</sup>

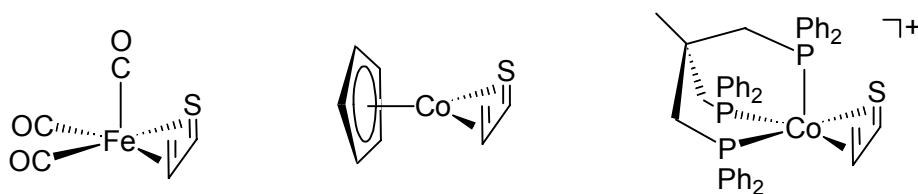


Abbildung 1: η<sup>4</sup>-Thioacrolein-Komplexe isolobaler Übergangsmetallfragmente.<sup>[51, 54-56]</sup>

Bei der Synthese von [*Triphos*Cobalt(η<sup>4</sup>-Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexen mit α,β-ungesättigten Aldehyden als Heterodienen zeigt sich ein erstaunlich selektives Reaktionsverhalten in Abhängigkeit von der Substitution am konjugierten System des Aldehydes. Während Acrolein und in α-Position substituierte α,β-ungesättigte Aldehyde bei Raumtemperatur stabile [*Triphos*Cobalt(η<sup>4</sup>-Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexe bilden, werden in β-Position substituierte

---

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde unter den selben Reaktionsbedingungen am *TripodCobalt(I)*-Templat decarboxyliert.<sup>[51, 53, 57]</sup>

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch eine systematische Analyse des Koordinationsverhaltens organischer  $4\pi$ -Elektronendonorliganden gegenüber dem *TripodCobalt(I)*-Templat am Beispiel von 1,3-Dienen sowie durch direkte Untersuchung der Reaktion von Aldehyden ein besseres Verständnis für die beobachtete Reaktivität zu erhalten.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe

Fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe nehmen eine besondere Stellung in der anorganischen Chemie ein.<sup>[58]</sup> Zum einen spielen sie als Intermediate bei Substitutionsreaktionen eine wichtige Rolle, da sie im Verlauf dieser Elementarreaktionen aus vierfachkoordinierten Komplexen durch einen assoziativen, aus sechsfachkoordinierten Komplexen durch einen dissoziativen Mechanismus gebildet werden. Zum anderen ergibt sich bei fünffachkoordinierten Übergangsmetallverbindungen ein interessantes geometrisches Problem. Mit der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide (siehe Abbildung 2) sind prinzipiell zwei Idealgeometrien möglich, die meist nur durch eine recht flache Potentialhyperfläche verbunden sind. Dies erlaubt eine Vielzahl an verzerrten, leicht ineinander umwandelbaren Geometrien, sodass fünffachkoordinierte Komplexe stereochemisch häufig keine starren Verbindungen sind.<sup>[59-62]</sup> Während die Winkel um das Metallzentrum in einer trigonalen Bipyramide eindeutig definiert sind, sind prinzipiell eine Vielzahl von idealen quadratischen Pyramiden mit  $C_4$ -Gerüstsymmetrie, aber unterschiedlichen Winkeln möglich. Im Extremfall befindet sich das Metallzentrum in der Grundfläche der quadratischen Pyramide, was zu *trans*-basalen Winkeln von  $180^\circ$  führt. In realen Strukturen befindet sich das Zentralmetall jedoch meist über der Grundfläche, sodass je nach dessen Position Pyramiden mit unterschiedlichen *trans*-basalen Winkeln möglich sind, die nach der Symmetrie ihrer Koordinationsgerüste dennoch als ideal zu bezeichnen sind.

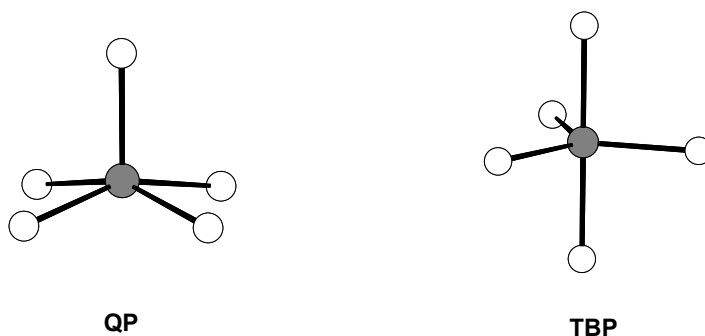


Abbildung 2: Idealgeometrien fünffachkoordinierter Übergangsmetallkomplexe: quadratische Pyramide (QP) und trigonale Bipyramide (TBP)



Die Beweglichkeit derartiger Molekülgerüste lässt sich durch zwei Mechanismen beschreiben: die *Berry-Pseudorotation*<sup>[63]</sup> und die *Turnstile-Rotation*<sup>[64]</sup>. Nach *R. Berry* verläuft die Umordnung der Liganden durch paarweise, synchrone Schwingungsbewegung zweier apicaler und zweier äquatorialer Liganden, während der dritte äquatoriale Ligand als Fixpunkt an der Bewegung nicht beteiligt ist. So wandelt sich eine trigonale Bipyramide über eine quadratische Pyramide in eine weitere trigonale Bipyramide um, bei der sich die vormals apicalen Liganden nun in äquatorialen Positionen befinden (Abbildung 3). Die *Berry-Pseudorotation* verknüpft also die beiden Idealgeometrien durch eine einfache Bewegung von vier Liganden, als Folge wären fünf gleichartige Liganden im zeitlichen Mittel äquivalent.

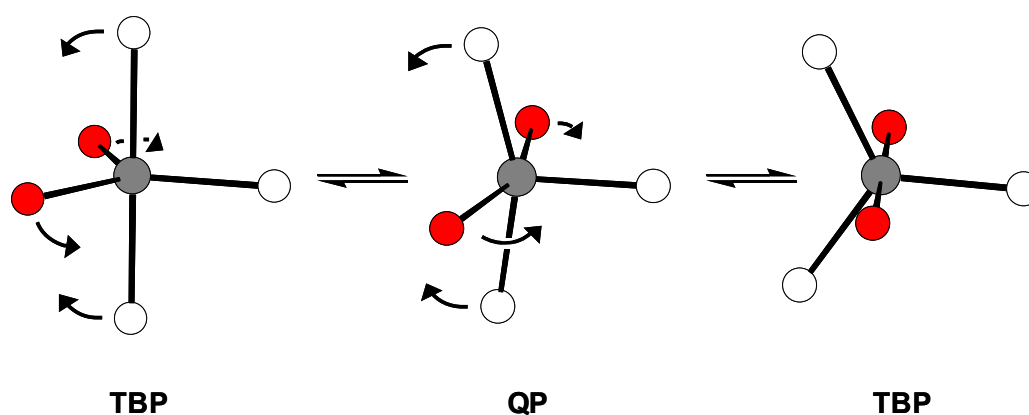


Abbildung 3: *Berry-Pseudorotation*

Die Ligandenumordnung kann sich nicht in allen Fällen im Sinne einer *Berry-Pseudorotation* vollziehen. Sind beispielsweise drei Ligandenpositionen durch ein starres Rückgrat verknüpft und dadurch die beteiligten L-M-L-Winkel auf nahezu  $90^\circ$  fixiert, wie es bei einem tripodalen Liganden mit Neopentan-Grundgerüst der Fall ist, würden im Verlauf einer *Berry-Pseudorotation* zwangsläufig zwei Donoratome des Liganden in einer quadratischen Pyramide in *trans*-Stellung zueinander geraten. Diese Situation ist aber aufgrund der fixierten L-M-L-Winkel nicht erreichbar. In diesen Fällen beschreibt man den Bewegungsablauf durch den alternativen Mechanismus der *Turnstile-Rotation* (Abbildung 4).

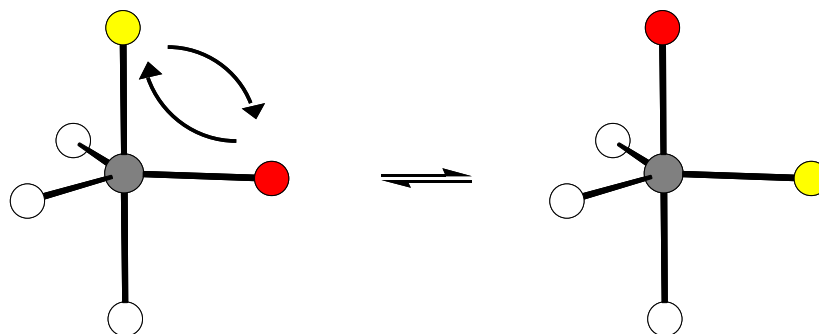


Abbildung 4: *Turnstile-Rotation*

Der Ablauf einer *Turnstile-Rotation* ist wesentlich komplexer, da er die Überlagerung mehrere Bewegungsmoden umfasst. Vereinfacht vollzieht sich eine relative interne Rotation eines benachbarten Ligandenpaares bezüglich des Metallzentrums und des verbleibenden Ligandentripels.

Während die *Berry-Pseudorotation* den gleichzeitigen Austausch zweier axialer und äquatorialer Liganden beschreibt (2+2-Austausch), tauscht im Verlauf der *Turnstile-Rotation* lediglich ein axialer Ligand seine Position mit einem äquatorialen Liganden (1+1-Austausch). Eine Unterscheidung der beiden Mechanismen durch eine spektroskopische Methode ist jedoch nicht möglich.

Fünffachkoordinierte Komplexe liegen nur selten in einer der beiden Idealgeometrien vor. Um dennoch eine Klassifizierung der real gebildeten Strukturen als eher trigonal-bipyramidal oder eher quadratisch-pyramidal vornehmen zu können, bieten sich verschiedene Verfahren an.

Eine von *A. Addison* und *J. Reedijk* eingeführte einfache Methode besteht darin, dass die zwei größten Ligand-Metall-Ligand-Winkel (LML) bestimmt werden und daraus, wie in Abbildung 5 definiert, ein Wert  $\tau$  ermittelt wird.<sup>[65]</sup> Der Vergleich mit den  $\tau$ -Werten für eine trigonale Bipyramide ( $\tau = 1$ ) und für eine quadratische Pyramide ( $\tau = 0$ ) ermöglicht die Zuordnung des realen Koordinationspolyeders zu einer Geometrie.

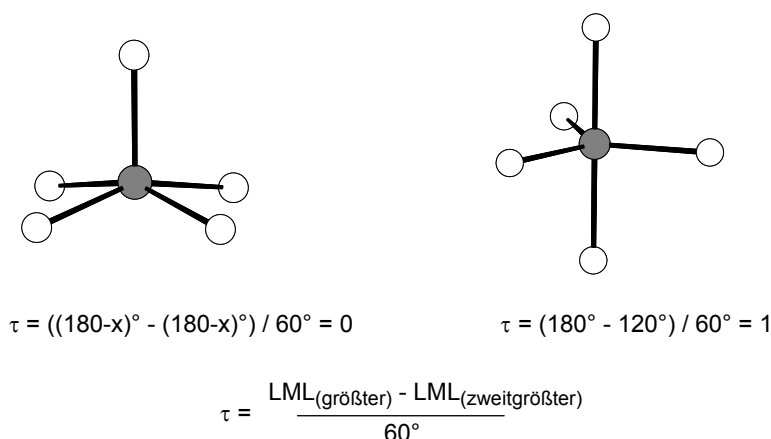


Abbildung 5:  $\tau$ -Werte zur Klassifizierung fünfachkoordinierter Komplexe ( $x$ : Abweichung des *trans*-basalen Winkels in der quadratischen Grundfläche vom Maximalwert  $180^\circ$ )

Die Abweichung einer Geometrie von den Idealgeometrien lässt sich auch durch den von *J. Zemann* eingeführten Faktor  $R$  ausdrücken.

$$R = \frac{\sum |LML(\text{theo.}) - LML(\text{exp.})|}{\sum LML(\text{theo.})}$$

$R$  beschränkt sich dabei aber nicht auf zwei ausgewählte Winkel, sondern summiert die Abweichungen jedes Ligand-Metall-Ligand-Winkels (LML) von seinen Idealwerten in einer der beiden Koordinationsgeometrien, normiert auf die theoretische Winkelsumme. Der sich ergebende Gütefaktor ermöglicht eine Klassifizierung. *Zemann* bestimmte die von ihm als ideal betrachtete quadratische Pyramide unter Verwendung eines rein elektrostatischen Modells mit *trans*-basalen Winkeln von  $151.9^\circ$ .<sup>[66]</sup>

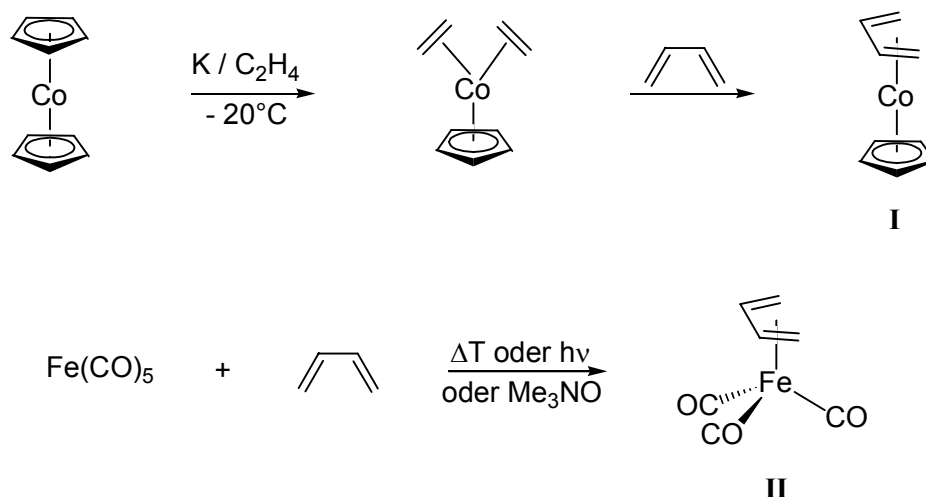
Die in dieser Arbeit verwendeten tripodalen Liganden sind starr, sodass die Bildung einer der Idealgeometrien nur eingeschränkt möglich ist. Während eine ideal trigonal-bipyramidale Geometrie aufgrund der auf annähernd  $90^\circ$  fixierten P-M-P-Winkel nicht gebildet werden kann, ist eine ideale quadratische Pyramide nur mit *trans*-basalen Winkeln von  $180^\circ$  möglich.

Sowohl der  $\tau$ -Wert als auch die Methode nach *J. Zemann* betrachten jeweils nur Winkel um das Metallzentrum und berücksichtigen dabei keine Verzerrungen, die auf unterschiedliche Bindungslängen zurückzuführen sind, obwohl diese großen Einfluss auf die Form des Polyeders nehmen. Aus diesem Grund bietet sich die *Diederwinkel-Methode* zur Quantifizierung struktureller Verzerrungen an.<sup>[67, 68]</sup> Dabei wird eine reale Struktur formal als

trigonal-bipyramidal betrachtet, alle Diederwinkel zwischen benachbarten Dreiecksflächen des Polyeders werden bestimmt und diese jeweils in Relation zu den Winkeln der idealen Geometrien gesetzt. Der Diederwinkel, der beim Übergang von einer trigonalen Bipyramide zu einer quadratischen Pyramide die größte Variation durchläuft, ist der Winkel zwischen den Dreiecksflächen, die in einer quadratischen Pyramide die quadratische Grundfläche bilden (von  $53.1^\circ$  in der trigonalen Bipyramide auf  $0^\circ$  in der quadratischen Pyramide).

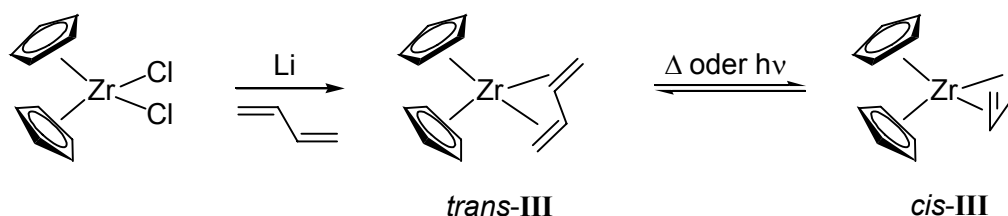
## 2.2 ( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexe

Konjugierte Diolefine unterscheiden sich in ihrem Koordinationsverhalten beträchtlich von Diolefinen mit nichtkonjugierten Doppelbindungen. Letztere verhalten sich bei der Bindung an ein Übergangsmetall-Komplexfragment ähnlich wie zwei Monoolefine, allerdings resultiert aus dem Chelateffekt meist eine beträchtliche Stabilisierung der entstehenden Koordinationsverbindungen. In vielen Fällen sind nichtkonjugierte Diene durch geeignete Liganden schon unter milden Reaktionsbedingungen aus der Koordinationsverbindung verdrängbar, was sie nicht zuletzt zu interessanten Liganden für die metallorganische Synthese macht.<sup>[1]</sup> Konjugierte Diolefine binden dagegen in der Regel wesentlich fester an ein geeignetes Komplexfragment und sind dadurch schwieriger durch Substitutionsreaktionen zu verdrängen. Dieser Stabilitätsunterschied zeigt sich beispielsweise bei der Synthese von  $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-1,3-Dien})]$ -Komplexen (wie **I** in Schema 1), die durch Verdrängung zweier Monoolefine durch ein Diolefin zugänglich sind. Die Bedeutung derartiger Verbindungen für die metallorganische Synthese erklärt sich in der Möglichkeit, die Dien-Liganden in der Koordinationssphäre chemischen Reaktionen zu unterwerfen. In dieser Hinsicht ist vor allem die vielfältige Chemie der  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-1,3-Dien})]$ -Komplexe (wie **II** in Schema 1) bemerkenswert.<sup>[69-76]</sup>



Schema 1: Synthese von  $[\text{CpCo}(\eta^4\text{-1,3-Butadien})]$  (**I**)<sup>[77]</sup> und  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-1,3-Butadien})]$  (**II**)<sup>[78, 79]</sup>

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle koordinieren 1,3-Diene in der *s-cis*-Konfiguration an ein Übergangsmetall (siehe Schema 1). Ein seltenes Beispiel für einen Komplex, in dem der Dien-Ligand in einer *s-trans*-Konfiguration vorliegt, ist  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-1,3-Butadien})]$  (*trans*-**III**). Diese Verbindung steht im Gleichgewicht mit der isomeren Form *cis*-**III** (Schema 2).<sup>[80-82]</sup>



Schema 2: Synthese und Isomerisierung von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-1,3-Butadien})]$  (**III**)

Die unterschiedliche Stabilität von Komplexen mit konjugierten und nichtkonjugierten Doppelbindungen lässt sich bindungstheoretisch erklären. Das  $\pi$ -System konjugierter 1,3-Diene besteht aus vier Molekülorbitalen, wobei die Energiedifferenz zwischen höchstem besetztem (HOMO) und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital (LUMO) wesentlich geringer ist als die der beiden  $\pi$ -Molekülorbitale einer isolierten Doppelbindung (Abbildung 6). Daraus resultiert eine stärkere Wechselwirkung mit geeigneten Komplexfragmentorbitalen und damit eine wesentliche Stabilisierung der Metall-Ligand-Bindung.

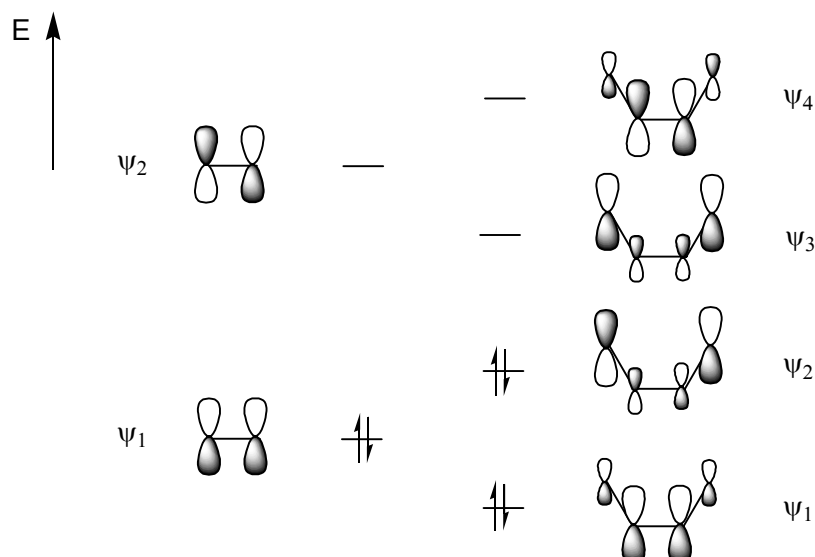


Abbildung 6:  $\pi$ -Molekülorbitale eines Olefins (rechts) und eines 1,3-Diolefins (links)

Die auf dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Konzept<sup>[83, 84]</sup> beruhende einfache Beschreibung der Bindung zwischen einem Komplexfragment und einem 1,3-Dien umfasst die Wechselwirkungen von symmetrieeigneten Metallorbitalen mit den  $\pi$ -Orbitalen des Diens. Die Bindung setzt sich dabei zusammen aus einer Ligand-Metall- $\sigma$ -Donor- ( $\psi_1 \rightarrow M$ ) und einer Ligand-Metall- $\pi$ -Donor-Wechselwirkung ( $\psi_2 \rightarrow M$ ) sowie einer Ligand-Metall- $\pi$ -Akzeptor- ( $\psi_3 \leftarrow M$ ) und einer Ligand-Metall- $\delta$ -Akzeptor-Wechselwirkung ( $\psi_4 \leftarrow M$ ).<sup>[1]</sup>

Eine derartige Beschreibung als  $\eta^4$ - $\pi$ -Komplex ist im Einklang mit der Angleichung der Bindungslängen im konjugierten System sowie kürzeren Bindungen zwischen den inneren Kohlenstoffatomen des Diens und dem Metall im Vergleich zu den Bindungen zwischen den äußeren Kohlenstoffatomen und dem Metallzentrum. Dies konnte durch Röntgenstrukturanalyse für eine Vielzahl von Dien-Komplexen, vor allem später Übergangsmetalle, bestätigt werden.<sup>[1]</sup>

Die  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in verschiedenen ( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexen von frühen Übergangsmetallen weisen demgegenüber den äußeren Kohlenstoffatomen des Dien-Liganden einen Hybridisierungsgrad zwischen  $sp^2$  und  $sp^3$  zu, was auch eine Beschreibung als Metallacyclopenten mit lokalisierten  $\sigma$ -Bindungen zwischen diesen Kohlenstoffatomen und dem Zentralmetall rechtfertigt.<sup>[85]</sup> Diese Bindungen sollten nach diesem Modell kürzer sein als die Bindungen zu den internen Kohlenstoffatomen, eine Situation, die bei Komplexen wie  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-1,3-Dien})]$  gefunden wird.<sup>[82, 86, 87]</sup> Deshalb werden Dien-Komplexe später,

elektronenreicher Übergangsmetalle häufig als  $\pi$ -Komplexe, entsprechende Komplexe früher Übergangsmetalle dagegen als Metallacyclopentene beschrieben.<sup>[1]</sup>

### 2.2.1 $d^8$ - $ML_3$ -( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexe

1,3-Diene bilden als 4-Elektronen-Donorliganden mit 14-Elektronen-Komplexfragmenten in vielen Fällen stabile Verbindungen, da sie diese durch Koordination zu 18-Valenzelektronen-Komplexen vervollständigen. So ist es wenig verwunderlich, dass von den häufig verwendeten  $d^8$ - $ML_3$ -Komplexfragmenten  $CpCo$ <sup>[77, 85, 88-90]</sup> und  $Fe(CO)_3$ <sup>[69-73, 75, 76, 78, 79, 85, 91-94]</sup> eine Vielzahl gut untersuchter ( $\eta^4$ -1,3-Dien)-Komplexe bekannt sind. Vor allem  $[(CO)_3Fe(\eta^4$ -1,3-Dien)]-Komplexe sind dabei nicht nur für Synthesen interessant. Ihre Untersuchung hat zu einer besseren bindungstheoretischen Beschreibung derartiger Komplexe geführt, gleichzeitig dienten sie als Modellsubstanzen für intramolekulare dynamische Prozesse in organometallischen Verbindungen.<sup>[58, 91, 92, 95-102]</sup>

$d^8$ - $ML_3$ -( $\eta^4$ -Dien)-Komplexe lassen sich als fünffachkoordinierte Komplexe auffassen, wenn man davon ausgeht, dass die Mittelpunkte der beiden Doppelbindungen des Diens jeweils eine Ligandenposition besetzen. Die Koordinationsgeometrie derartiger  $d^8$ - $ML_3$ -( $\eta^4$ -Dien)-Komplexe lässt sich in der Regel am besten als quadratisch pyramidal beschreiben, wobei der Dien-Ligand (in der *s-cis*-Konfiguration) zwei basale Positionen einnimmt.<sup>[97]</sup>

Der Dien-Ligand bevorzugt bezüglich des  $ML_3$ -Komplexfragmentes eine gestaffelte Konformation (Abbildung 7). Dabei befindet sich die offene Seite des Dien-Systems über einer M-L-Bindung, während bei der ungünstigen ekliptischen Konformation die Einfachbindung des Diens genau über einer solchen Bindung liegt.<sup>[100]</sup>

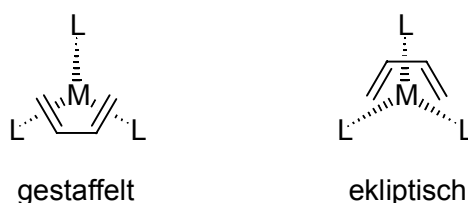


Abbildung 7: Gestaffelte und ekliptische Konformation eines  $ML_3$ -Dien-Komplexes

NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass viele  $d^8$ - $ML_3$ -Dien-Komplexe stereochemisch fluktuierende Verbindungen sind.<sup>[99, 103, 104]</sup> Diese Beweglichkeit wird als Rotation des Diens um die  $C_3$ -Achse des  $ML_3$ -Fragmentes gedeutet, die, im Falle gleichartiger Liganden L, zu drei energetisch gleichwertigen Minimumkonformationen führt.<sup>[97]</sup> Diese Bewegung entspricht einer *Turnstile-Rotation*, obwohl sich prinzipiell die Umordnung der Liganden auch im Sinne einer *Berry-Pseudorotation* vollziehen könnte. Aufgrund der Spannung, die bei der gleichzeitigen Besetzung einer axialen und einer äquatorialen Position in einer trigonalen Bipyramide durch das Dien im Verlauf einer *Berry-Pseudorotation* auftreten würde, sollte jedoch die *Turnstile-Rotation* bevorzugt sein.<sup>[104]</sup>

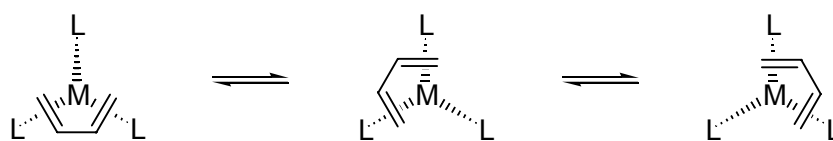


Abbildung 8: Rotation des Diens um die  $C_3$ -Achse eines  $ML_3$ -Fragmentes

Mit Hilfe von theoretischen Methoden ist es gelungen, die Bevorzugung der gestaffelten Konformation durch elektronische Effekte zu erklären. Zu diesem Zweck wurden die Wechselwirkungen der  $\pi$ -Orbitale des Dien-Liganden mit den  $ML_3$ -Fragmentorbitalen in den beiden Extremkonformationen untersucht.

Die detaillierte Ableitung der Molekülorbitale eines  $ML_3$ -Fragmentes ist in der Literatur von verschiedenen Autoren beschrieben worden,<sup>[93, 96, 105-109]</sup> besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von *R. Hoffmann et al.*, die mit EHT-Methoden die Bindungsverhältnisse in unterschiedlichen Organometallverbindungen untersuchten.<sup>[58, 98, 100-102, 110-112]</sup>

Betrachtet man ein  $d^8$ - $ML_3$ -Fragment mit  $C_{3v}$ -Geometrie, wie  $Fe(CO)_3$ , dann erhält man in einem Koordinatensystem, dessen z-Achse der dreizähligen Symmetrieachse entspricht, einen Satz von drei energetisch tief liegenden Orbitalen, die im wesentlichen die Metall-d-Orbitale  $dz^2$  ( $1a_1'$ ) sowie  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  ( $1e'$ ) beinhalten. Etwas energiereicher ist ein Satz Orbitale mit hauptsächlich  $d_{xy}$  und  $d_{yz}$  Anteil ( $2e'$ ), bei noch höherer Energie befindet sich ein sp-Hybridorbital ( $2a_1'$ ). Diese Orbitale lassen sich aus einem auf einer Dreiecksfläche stehenden Oktaeder ableiten, indem man drei benachbarte Ecken entfernt.<sup>[100]</sup>



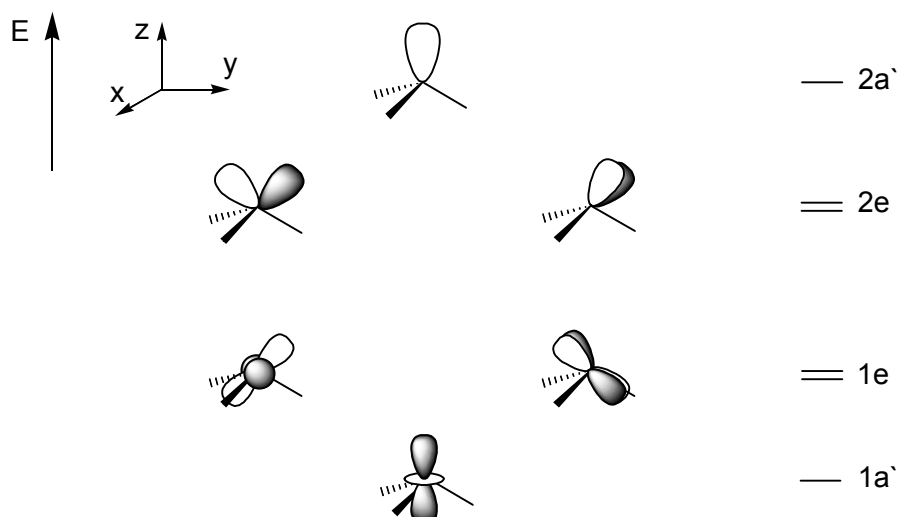


Abbildung 9: Valenzorbitale eines  $ML_3$ -Fragmentes mit  $C_{3v}$ -Symmetrie<sup>[100]</sup>

Aufgrund der im Vergleich zum Oktaeder verminderten Symmetrie des  $C_{3v}$ -Templates findet Mischung zwischen den Orbitalen der e-Sätze statt (und zwar zwischen  $dx_y$  und  $dx_z$  sowie zwischen  $dx^2-y^2$  und  $dyz$ ). Als Konsequenz dieser Mischung werden die  $dx^2-y^2$ ,  $dx_y$ ,  $dx_z$  und  $dyz$ -Orbitale von ihren Achsen verkippt. Diese Verkipfung sorgt für eine Asymmetrie der Orbitale bezüglich der  $xz$ -Ebene. Wenn sich ein Dien entlang der  $z$ -Achse mit seiner Molekülebene parallel zur  $xy$ -Achse nähert, dann ergibt diese Asymmetrie gepaart mit der Asymmetrie der  $\pi$ -Orbitale des Dien-Liganden unterschiedliche Orbitalwechselwirkungen, je nach Rotationsposition des Diens relativ zur  $C_3$ -Achse des  $ML_3$ -Fragmentes.

In Abbildung 10 ist ein vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm der  $d^8$ - $ML_3$ -Fragmentorbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen eines Dien-Liganden am Beispiel von  $[(CO)_3Fe(\eta^4-1,3\text{-Butadien})]$  in der gestaffelten Konformation gezeigt.<sup>[96]</sup>

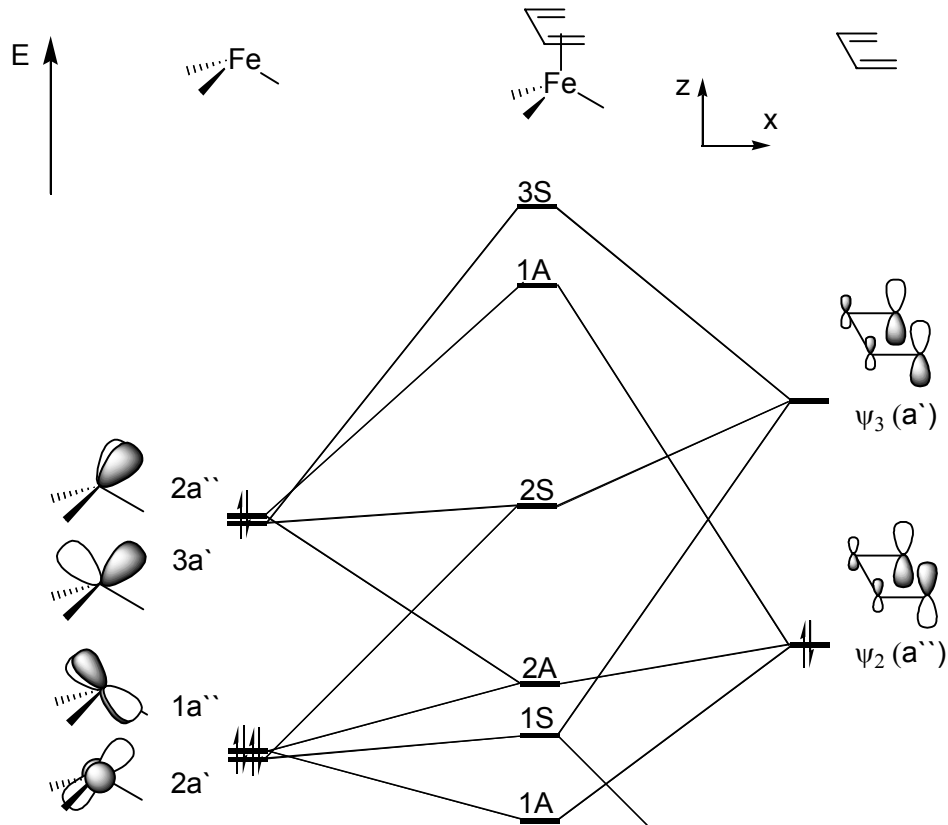


Abbildung 10: Vereinfachtes Wechselwirkungsdiagramm von  $[(CO)_3Fe(\eta^4-1,3\text{-Butadien})]$  in der gestaffelten Konformation (Gezeigt sind nur die Grenzorbitale)<sup>[96]</sup>

Vergleicht man die Wechselwirkungen der Molekülorbitale des Dien-Liganden mit den  $ML_3$ -Fragmentorbitalen in verschiedenen Rotationspositionen des Diens relativ zur Hauptsymmetrieachse des  $ML_3$ -Fragmentes, so zeigt sich, dass die bevorzugte Konformation eines  $d^8$ - $ML_3$ -Dien-Komplexes der gestaffelten, die ungünstigste der ekliptischen Konformation entspricht. Diese ekliptische Konformation stellt den Übergangszustand bei der Rotation des Diens um die  $C_3$ -Achse des  $ML_3$ -Fragmentes dar.

Für die energetische Diskriminierung der beiden Extremkonformationen entscheidend sind die Wechselwirkungen zwischen den Fragmentorbitalen  $2a'$  bzw.  $3a'$  und dem LUMO des Dien-Liganden ( $\psi_3$ ). Dabei handelt es sich um eine bindende Wechselwirkung zwischen  $\psi_3$  und dem Fragmentorbital  $3a'$  (rechts in Abbildung 11) und um eine antibindende Wechselwirkung zwischen  $\psi_3$  und  $2a'$  (links in Abbildung 11). In der gestaffelten Konformation ist die antibindende Wechselwirkung im Vergleich zur ekliptischen Konformation minimiert, bei der das Fragmentorbital  $2a'$  ins Innere von  $\psi_3$  zeigt. Im

Unterschied dazu ist  $3a'$  in der gestaffelten Konformation in Richtung des Diens geneigt, was in diesem Fall die bindende Wechselwirkung maximiert.

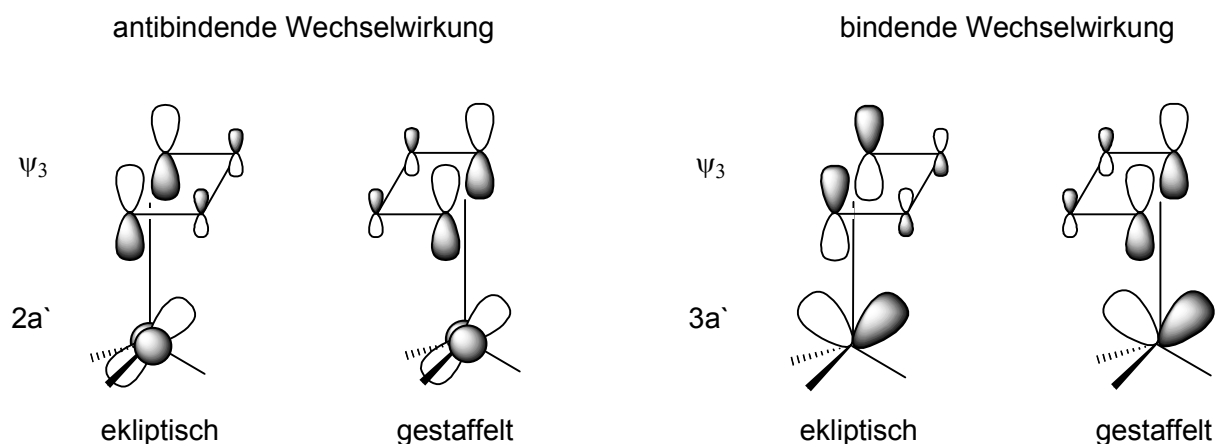


Abbildung 11: Wichtige Orbitalwechselwirkungen in  $ML_3$ -Dien-Komplexen in der gestaffelten und der ekliptischen Konformation

Je geringer der Energieunterschied zwischen der gestaffelten und der ekliptischen Konformation, desto geringer ist auch die Rotationsbarriere des Diens. Je stärker also die Wechselwirkung der entscheidenden Orbitale, d.h. je geringer der Energieunterschied zwischen dem LUMO des Diens und den Fragmentorbitalen ist, desto größer ist die Rotationsbarriere. Somit kann der Einfluss von Variationen sowohl im  $d^8$ - $ML_3$ -Komplexfragment als auch im Dien-Liganden auf die Höhe der Aktivierungsbarriere abgeschätzt werden. Kontrahierte Orbitale (Metalle der ersten Übergangsreihe) oder  $\pi$ -Akzeptorliganden (z.B. CO), die die Energie der Fragmentorbitale herabsetzen, erlauben eine leichtere Rotation des Diens, schwerere Übergangsmetalle sowie das Fehlen von  $\pi$ -Akzeptorliganden führen zu einer höheren Rotationsbarriere. Wird die Energie des Dien-LUMO durch die Einführung eines elektronegativen Atoms in das konjugierte System abgesenkt, wie es z.B. bei Acrolein und anderen Heterodienen der Fall ist, resultiert daraus eine höhere Aktivierungsbarriere.<sup>[96]</sup>

Die Stärke der in Abbildung 11 gezeigten Orbitalwechselwirkungen wird auch durch die Winkel L-M-L beeinflusst. Werden diese Winkel verkleinert, so geraten die entscheidenden Fragmentorbitale in eine zur  $C_3$ -Achse eher senkrechte Position, folglich sind  $2a'$  und  $3a'$  eher parallel zur Molekülebene des Diens. Das Ausmaß der Überlappung dieser Orbitale mit  $\psi_3$  ist

dann in beiden Konformationen im wesentlichen angeglichen. Die Verkleinerung der L-M-L-Winkel verringert somit die Aktivierungsbarriere der Rotation.<sup>[96]</sup>

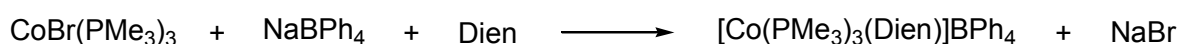
### 2.3 Kationische [L<sub>3</sub>Cobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]-Komplexe

Kationische [L<sub>3</sub>Cobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]-Komplexe mit einzähnigen Phosphanliganden sind auf verschiedene Arten zugänglich. Eine Möglichkeit besteht in der Umsetzung von wasserhaltigen Cobalt(II)-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen mit Phosphandonoren und Dienen in alkoholischer Lösung, wobei das Lösungsmittel gleichzeitig als Reduktionsmittel dient (Schema 3).<sup>[113, 114]</sup>



Schema 3: Darstellung von [L<sub>3</sub>Cobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]<sup>+</sup>-Komplexen mit monodentaten Phosphandonoren

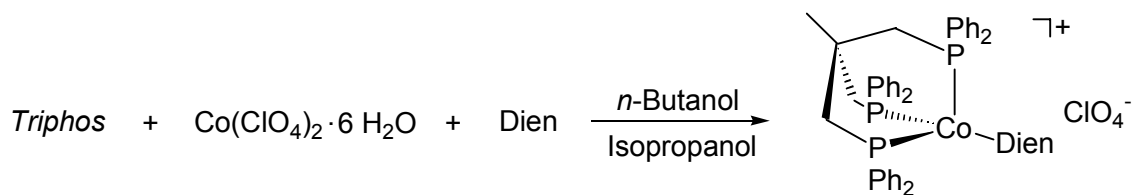
Enthalogenierung von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CoBr] mit NaBPh<sub>4</sub> in Gegenwart von 1,3-Dienen führt zur Bildung von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]-Komplexen in Form ihrer Tetraphenylborate (Schema 4).<sup>[115, 116]</sup>



Dien = 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, 1,3,5-Cycloheptatrien

Schema 4: Darstellung von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]<sup>+</sup>-Komplexen durch Ligandenaustausch

Die Synthese von [TriphosCobalt(η<sup>4</sup>-Dien)]-Komplexen gelang *L. Sacconi et al.* in Anlehnung an die in Schema 3 beschriebene Methode durch Umsetzung von Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O mit dem tripodalen Liganden und 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3,5-Cycloheptatrien und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (Schema 5). Die Reaktion wird in einem Lösungsmittelgemisch von Isopropanol/*n*-Butanol durchgeführt, das auch in diesem Fall als Reduktionsmittel fungiert.<sup>[52]</sup>

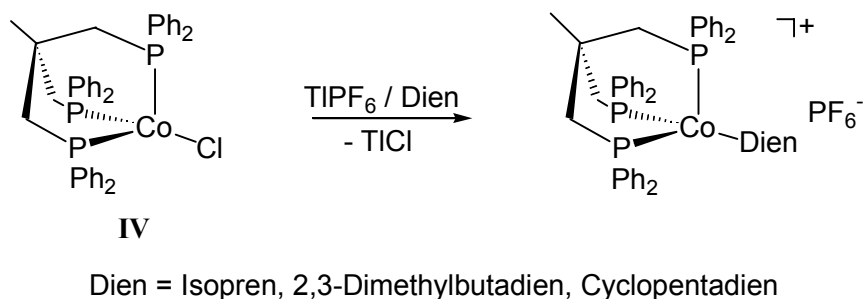


Dien = 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3,5-Cycloheptatrien, 1,3,5,7-Cyclooctatetraen

Schema 5: Synthese von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen nach *L.Sacconi et al.*

Die Ausbeuten sind jedoch nur mäßig und die Charakterisierung beschränkte sich auf korrekte Elementaranalysen und lückenhafte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das Vorliegen einer  $\eta^4$ -Koordination konnte im Fall von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-1,3,5-Cycloheptatrien})]\text{ClO}_4$  durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

Die Entwicklung eines allgemeinen Zugangs zu *TriphosCobalt*(I)-Komplexen mit side-on gebundenen  $\pi$ -Liganden gelang schließlich in unserer Arbeitsgruppe.<sup>[51]</sup> *TriphosCobaltchlorid* (**IV**), in sehr guten Ausbeuten erhältlich durch Reduktion von *TriphosCobaltdichlorid* mit aktiviertem Zinkpulver, kann nach Enthalogenerung mit Thalliumhexafluorophosphat mit verschiedenen neutralen organischen  $\pi$ -Liganden zur Reaktion gebracht werden (Schema 6). Die auf diesem Weg erhaltenen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe können in Form ihrer Hexafluorophosphate in Ausbeuten von 70 - 80 % isoliert werden.<sup>[51]</sup>



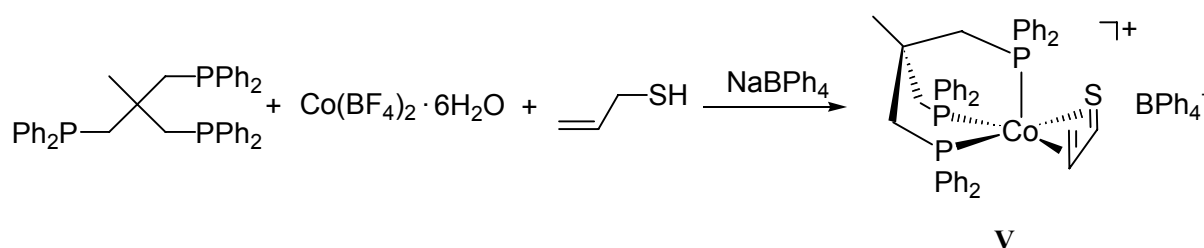
Schema 6: Synthese von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen ausgehend von *TriphosCobaltchlorid* (**IV**)

Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cyclopentadien})]\text{PF}_6$  zeigt eine Koordinationsgeometrie im Festkörper, die sich am besten als verzerrt quadratisch-pyramidal beschreiben lässt. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen bei Raumtemperatur für die drei Phosphorkerne des tripodalen Liganden lediglich ein Signal. Es findet demnach ein dynamischer Prozess statt, der die Phosphorkerne im zeitlichen Mittel äquivalent erscheinen

lässt. Diese Dynamik lässt sich im Sinne der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Rotation des Diens um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *Triphos*Cobalt-Templats interpretieren. Weitere Untersuchungen zum dynamischen Verhalten dieser Verbindungen sind damals jedoch nicht durchgeführt worden.

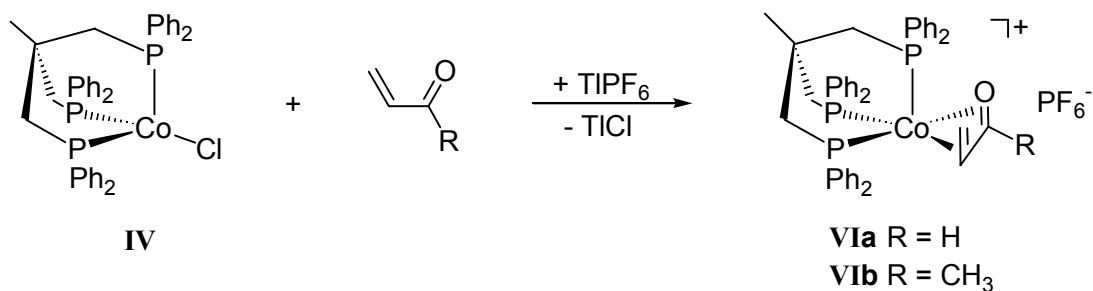
## 2.4 [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexe

Die erste Synthese eines [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexes gelang in unserer Arbeitsgruppe durch Umsetzung von  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit dem tripodalen Liganden und Allylmercaptan. Dehydrierung des Allylmercaptans unter gleichzeitiger Reduktion des *Triphos*Cobalt-Templates führt zur Bildung des *Triphos*Cobalt(I)-Komplexes **V** mit  $\pi$ -gebundenem Thioacrolein (Schema 7). Freies Thioacrolein ist unbeständig, es konnte aber bereits in der Koordinationsphäre von Komplexfragmenten wie  $\text{CpCo}$  oder  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  erzeugt und stabilisiert werden.<sup>[55, 56]</sup>



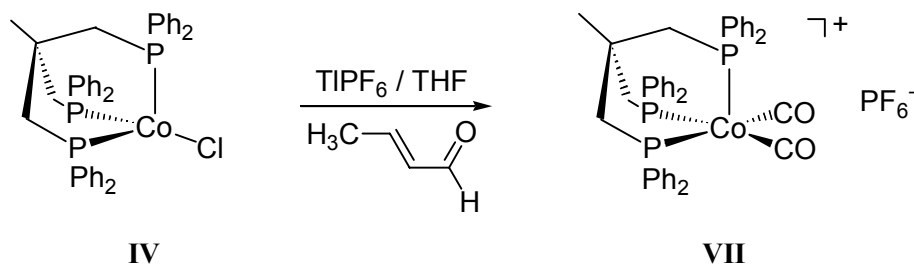
Schema 7: Synthese von [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Thioacrolein)] $\text{BPh}_4$  (**V**)

Die analoge Umsetzung mit Allylalkohol führt zur Bildung eines [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Acrolein)]-Komplexes in nicht analysenreiner Form. Das so erhaltene Produkt ist aufgrund der Unvollständigkeit der Reaktion stets durch nicht abtrennbare paramagnetische Cobalt(II)-Verbindungen verunreinigt. Die Synthese von [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Acrolein)] $\text{PF}_6$  (**VIa**) gelingt jedoch entsprechend der Darstellung von [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)] $\text{PF}_6$  durch Enthalogenierung von *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) mit Thalliumhexafluorophosphat und anschließende Umsetzung mit dem ungesättigten Aldehyd. Diese Syntheseroute zeichnet sich durch hohe Ausbeuten und Reinheit der erhaltenen Produkte aus und lässt sich auch auf Komplexe mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen als  $\pi$ -Liganden übertragen (**VIb**) (Schema 8).



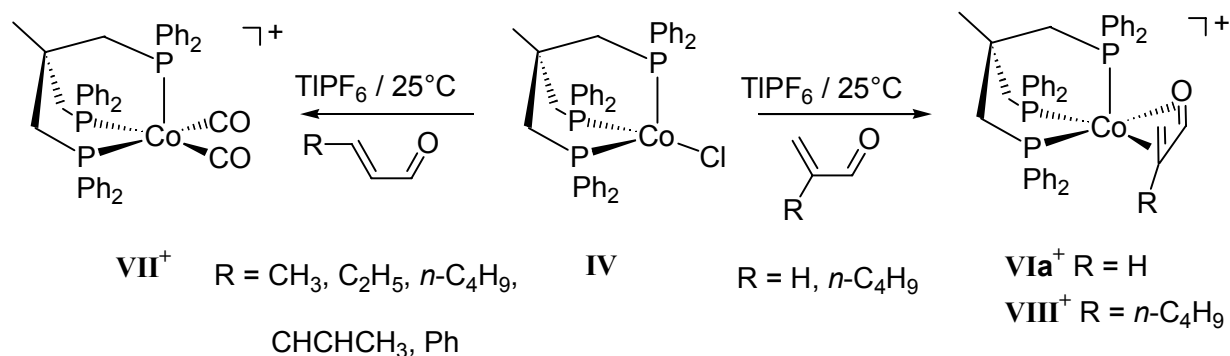
Schema 8: Synthese von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Enon})]\text{PF}_6$

Wird ein Überschuss Crotonaldehyd mit enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) zur Reaktion gebracht, so kann bei 25°C statt eines  $\eta^4$ -Heterodien-Komplexes der literaturbekannte kationische Dicarboxylkomplex  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^{+[\text{50}]}$  (**VII**<sup>+</sup>) als Folge einer Decarboxylierung des Aldehydes am *Triphos*Cobalt(I)-Templat isoliert werden (Schema 9). Als Nettoreaktion werden demnach zwei Äquivalente Aldehyd pro Äquivalent *Triphos*Cobaltchlorid decarboxyliert, der Mechanismus der beiden Decarboxylierungsschritte konnte jedoch bislang nicht geklärt werden.



Schema 9: Decarboxylierung von Crotonaldehyd am *Triphos*Cobalt(I)-Templat

In vorangegangenen Arbeiten<sup>[57]</sup> konnte gezeigt werden, dass neben Acrolein auch  $\alpha$ -substituierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde bei 25°C stabile  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplexe bilden. Im Fall von in  $\beta$ -substituierten Derivaten kann jedoch stets die Decarboxylierung der Aldehyde, verbunden mit der Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  (**VII**) beobachtet werden. Das *Triphos*Cobalt(I)-Templat zeigt demnach eine erstaunliche Selektivität bezüglich des Substitutionsmusters im eingesetzten Aldehyd (Schema 10).



Schema 10: Selektivität bei der Decarbonylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde am *Triphos*Cobalt(I)-Templat

Zweifach substituierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde werden, unabhängig von der Position der Substituenten an der olefinischen Doppelbindung des konjugierten Systems, bei 25°C weder an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat koordiniert noch decarbonyliert, ebenso gesättigte aliphatische und aromatische Aldehyde.<sup>[57]</sup>

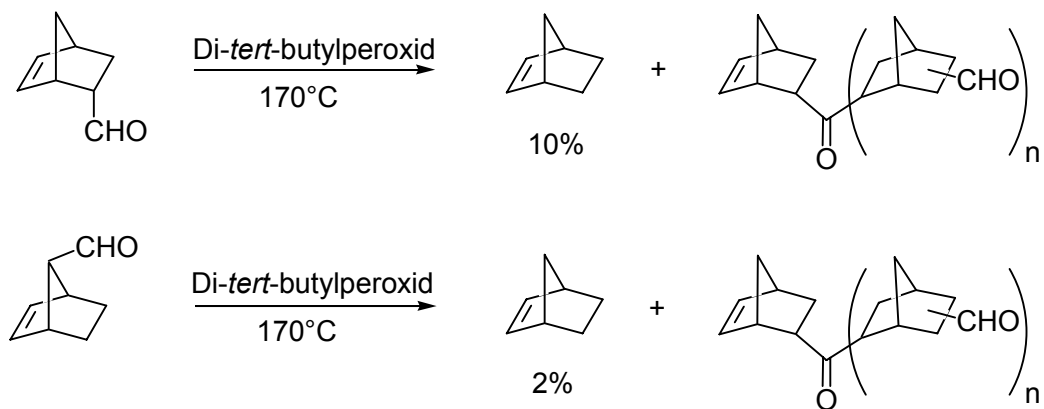
## 2.5 Decarbonylierung organischer Carbonylverbindungen mit Übergangsmetallkomplexen

Die Decarbonylierung organischer Carbonylverbindungen wie Aldehyde, Ketone oder Säurechloride ist in vielen Fällen von beträchtlichen Interesse für die organische Synthese.<sup>[117]</sup>

In Umkehrung der zahlreichen Carbonylierungsreaktionen, bei denen unter Wirkung von Übergangsmetallverbindungen Kohlenstoffmonoxid in organische Substrate eingeführt wird und deren wohl wichtigstem Vertreter die Hydroformylierung darstellt, wird bei der Decarbonylierung Kohlenstoffmonoxid aus organischen Verbindungen abgespalten.

Solche Reaktionen können in vielen Fällen thermisch, photochemisch oder radikalisch induziert werden. Aufgrund der damit verbundenen drastischen Reaktionsbedingungen ist der präparative Nutzen aber häufig begrenzt. Vor allem ungesättigte Aldehyde lassen sich so nur unter Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten decarbonylieren. Die radikalisch induzierte Decarbonylierung von Norbornencarbaldehyden verläuft beispielsweise nur zu einem geringen Teil unter Bildung des einfachen Decarbonylierungsproduktes Norbornen (Schema 11).

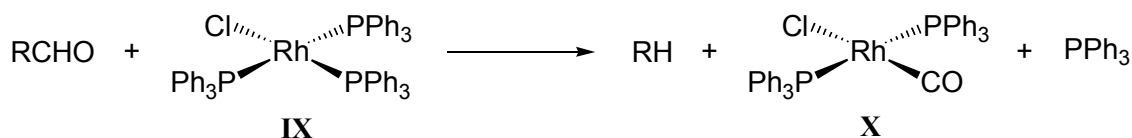




Schema 11: Radikalisch induzierte Decarbonylierung verschiedener Norbornencarbaldehyde

Verschiedene Übergangsmetallkomplexe ermöglichen dagegen die Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid aus Aldehyden und Säurechloriden unter milderen Bedingungen, in einigen Fällen ist es sogar gelungen, diese Reaktionen katalytisch zu gestalten.<sup>[117]</sup>

Obschon eine Vielzahl von Übergangsmetallverbindungen zur Decarbonylierung organischer Carbonylverbindungen geeignet ist, bleibt der 1965 von *J. Tsuji* und *K. Ohno* erstmals zu diesem Zweck verwendete Wilkinson-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (**IX**) bis heute das am häufigsten verwendete und am besten untersuchte System (Schema 12).<sup>[118-128]</sup>



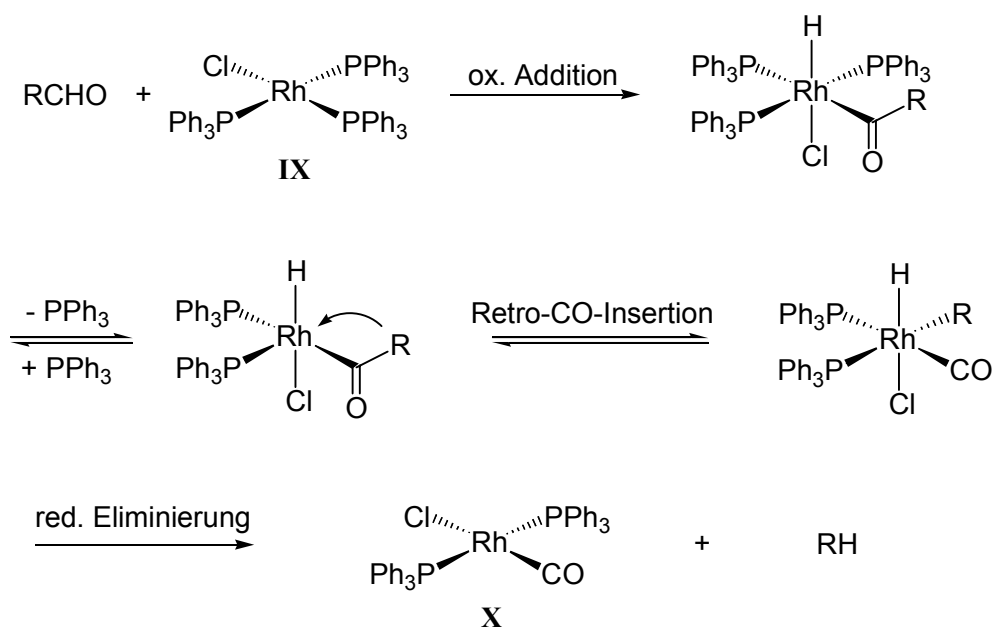
Schema 12: Stöchiometrische Decarbonylierung mit dem Wilkinson-Katalysator

**IX** überführt Aldehyde bereits bei Raumtemperatur in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und toleriert dabei aufgrund des nicht radikalischen Reaktionsverlaufes auch Mehrfachbindungen im organischen Substrat. Allerdings muss **IX** in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, da die Bildung von  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (**X**) unter milden Bedingungen irreversibel verläuft. Dieser Komplex ist aufgrund der verminderten Elektronendichte am Metall, bedingt durch den  $\pi$ -Akzeptorcharakter des CO-Liganden, nicht in der Lage, Aldehyde unter milden Bedingungen oxidativ zu addieren. Erst bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  sind mit dem Wilkinson-Katalysator katalytische Decarbonylierungen möglich, dabei wird allerdings nicht etwa der CO-Ligand vom Komplex **X** abgespalten und damit eine

reaktive Spezies zurückgebildet, vielmehr ist dann auch **X** zur oxidativen Addition aldehydischer C-H-Bindungen in der Lage.

Die irreversible Bindung des aus dem organischen Substrat abgespaltenen Kohlenstoffmonoxids macht bei vielen der zur Decarbonylierung geeigneten Systeme eine katalytische Reaktionsführung unmöglich.

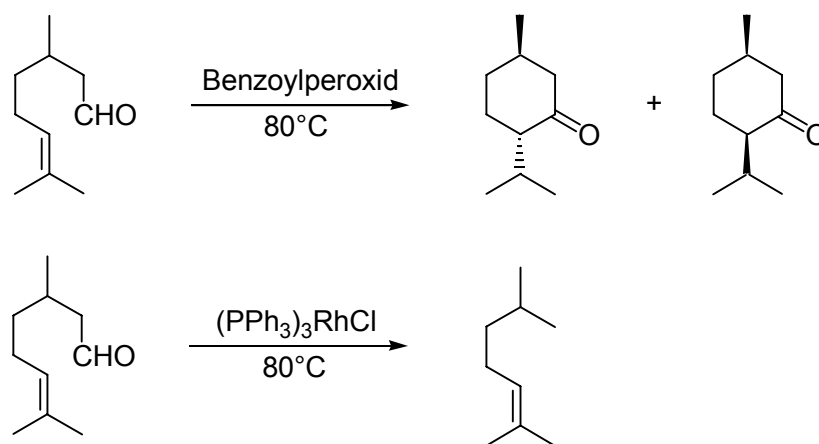
Zahlreiche Untersuchungen führten zu einem Mechanismus, der klassische Einzelschritte organometallischer Reaktionen verwendet. Schema 13 zeigt den allgemein akzeptierten Mechanismus am Beispiel der Decarbonylierung mit **IX**.<sup>[117]</sup> Einleitender Schritt ist die oxidative Addition der aldehydischen C-H-Bindung durch den 16-Valenzelektronen-Komplex **IX**. Nach Abspaltung eines Phosphanliganden reagiert der entstandene Acylkomplex unter Deinsertion von Kohlenstoffmonoxid aus dem Acylliganden. Möglicherweise findet die Abspaltung des PPh<sub>3</sub>-Liganden aber auch bereits vor der oxidativen Addition des Aldehydes statt. Die Reaktion wird vervollständigt durch reduktive Eliminierung des Kohlenwasserstoffes und Bildung des stabilen Komplexes [RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**X**).



Schema 13: Mechanismus der Decarbonylierung von Aldehyden am Wilkinson-Katalysator (**IX**)

Verschiedene Untersuchungen machen diesen Mechanismus plausibel. Ein alternativer radikalischer Verlauf kann ausgeschlossen werden, da bei der Decarbonylierung ungesättigter Aldehyde keine Produkte isoliert werden können, die sich unter Beteiligung freier Radikale mit signifikanter Lebensdauer bilden würden. So wird bei der radikalisch induzierten

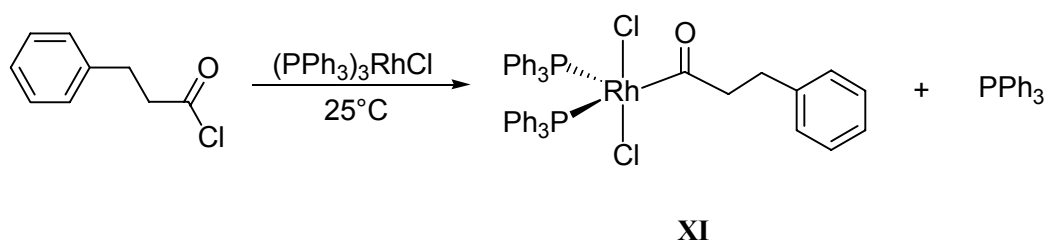
Reaktion von Citronellal als Folge der Cyclisierung des intermediär gebildeten Acylradikals ein Gemisch aus Menthon und Isomenthon erhalten. Die Reaktion mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  liefert dagegen ausschließlich das Decarboxylierungsprodukt 2,6-Dimethyl-2-hepten (Schema 14).<sup>[124]</sup>



Schema 14: Bei der Decarboxylierung mit dem Wilkinson-Katalysator bilden sich keine Folgeprodukte intermediärer freier Radikalen

Die wichtigsten Intermediate, die im Mechanismus der Decarboxylierung postuliert wurden, konnten mittlerweile durch experimentelle Befunde bestätigt werden.

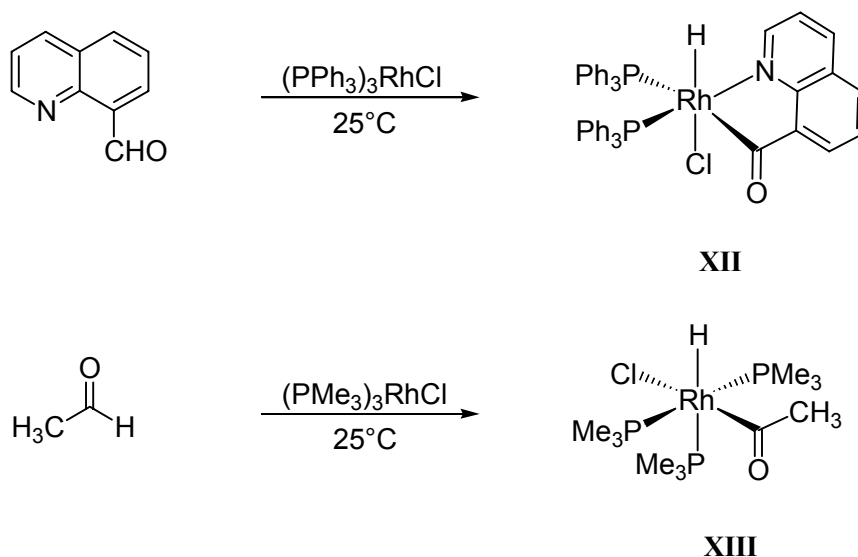
Erste Hinweise auf die Beteiligung von Acylkomplexen an der Decarboxylierung lieferte die Umsetzung von Säurechloriden mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Die in Schema 15 gezeigte Reaktion führt unter milden Bedingungen zum stabilen, isolierbaren Acylkomplexes **XI**.<sup>[120, 129]</sup>



Schema 15: Reaktion von  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  mit 3-Phenyl-propionsäurechlorid unter Bildung des Acylkomplexes **XI**

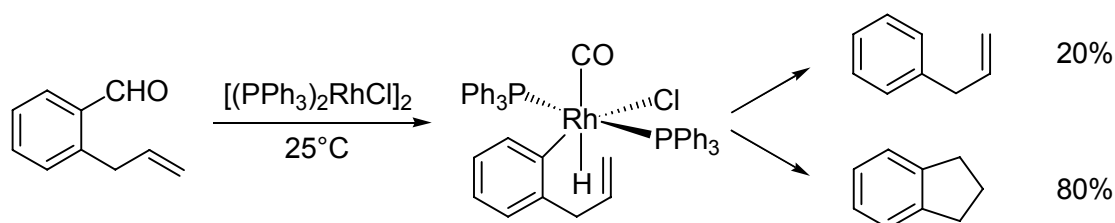
Die daraus resultierende Vermutung, dass die Decarboxylierung von Aldehyden unter Bildung von analogen Hydrido-Acyl-Komplexen verläuft, konnte durch Verwendung chelatisierender Aldehyde bestätigt werden. Durch den Chelateffekt wird das Produkt der oxidativen Addition der aldehydischen C-H-Bindung von 8-Chinolincarbaldehyd an

$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  stabil genug für die Isolierung und Charakterisierung (**XII**, Schema 16 oben).<sup>[130]</sup> Hydrido-Acyl-Komplexe ohne Stabilisierung durch einen Chelateffekt entstehen bei den Reaktionen verschiedener Aldehyde mit  $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3]$  (**XIII**, Schema 16 unten).<sup>[131]</sup>



Schema 16: Bildung stabiler Hydrido-Acyl-Komplexe unter oxidativer Addition von Aldehyden

Alkyl- oder Aryl-Hydrido-Komplexe als Intermediate der Decarbonylierung konnten durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. 2-Allylbenzaldehyd reagiert mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  nicht ausschließlich unter Bildung des erwarteten Decarbonylierungsprodukts Allylbenzol. Hauptprodukt der Reaktion ist vielmehr Indan, gebildet als Folge der Insertion der Doppelbindung in die Rh-H-Bindung eines intermediär auftretenden Alkyl-Hydrido-Komplexes (Schema 17).<sup>[126]</sup>



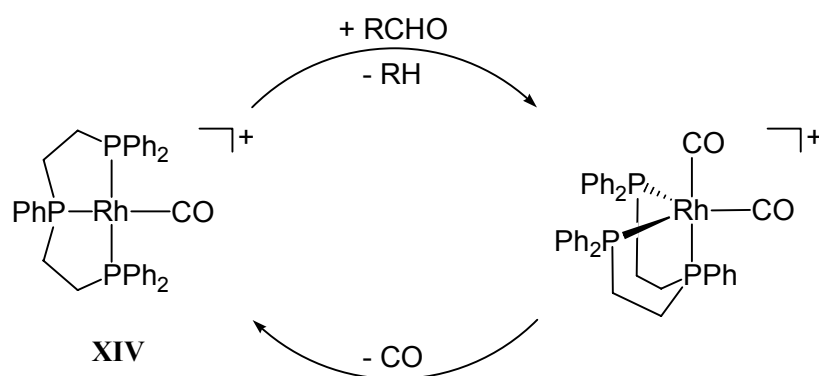
Schema 17: Abfangen einer Alkyl-Hydrido-Zwischenstufe

Der praktische Nutzen der Decarbonylierung mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  ist aufgrund des stöchiometrischen Verlaufes und der damit verbundenen hohen Kosten begrenzt. Die katalytische Reaktionsführung ist dagegen wegen der dafür benötigten drastischen

Bedingungen nicht in allen Fällen praktikabel. Zur Decarbonylierung von Aldehyden sind jedoch bei Zugabe stöchiometrischer Mengen Diphenylphosphorylazid  $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  (DPPA) nur katalytische Mengen  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  nötig. DPPA ermöglicht die Abspaltung des CO-Liganden aus  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  unter Bildung einer zur Reaktion mit Aldehyden aktiven Verbindung unbekannter Zusammensetzung.<sup>[132, 133]</sup>

Nicht alle Decarbonylierungskatalysatoren benötigen so hohe Temperaturen wie  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ . Verschiedene Eisen(II)<sup>[134]</sup>- und Ruthenium(II)-Porphyrinkomplexe<sup>[135]</sup> sind bereits unter recht milden Bedingungen effektive Decarbonylierungskatalysatoren. Der radikalische Verlauf der Decarbonylierung limitiert aber ihre Verwendung. Ruthenium(II)-, Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe mit zwei bidentaten Phosphanliganden benötigen immer noch Temperaturen zwischen 150-180°C. Ihren Einsatz als Katalysatoren verdanken sie der Tatsache, dass der nach der Decarbonylierung des Aldehydes an das Metallzentrum gebundene CO-Ligand bei erhöhten Temperaturen durch den Aldehyd verdrängt werden kann.<sup>[136-138]</sup>

Durch die reversible Bindung eines zweiten CO-Liganden eignet sich auch  $[(\text{Bis}(2\text{-diphenylphosphanylethyl})\text{phenylphosphan})\text{Rh}(\text{CO})]\text{SbF}_6$  (XIV) für katalytische Decarbonylierungen. Die Umsatzraten sind jedoch selbst bei Temperaturen zwischen 100-160°C relativ gering (Schema 18).<sup>[139]</sup>



Schema 18: Katalytische Decarbonylierung an einem Rhodium(I)-Komplex mit tripodalen Phosphanliganden

Die überwiegende Mehrheit der zur Decarbonylierung befähigten Übergangsmetallverbindungen sind solche, deren Fähigkeit, mit verschiedensten Substraten unter oxidativer Addition zu reagieren, lange bekannt ist. Dies sind vor allem niedervalente und koordinativ ungesättigte Rhodium- und Iridium-Komplexe. Von Komplexen des leichteren Homologen

Cobalt war ein vergleichbares Reaktionsverhalten gegenüber organischen Carbonylverbindungen dagegen lange Zeit nicht bekannt. Somit ist die Decarbonylierung ungesättigter Aldehyde mit enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid außergewöhnlich.

### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 [*TripodCobalt*( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe

Das Substitutionsmuster eines konjugierten  $\pi$ -Systems, wie es  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde darstellen, beeinflusst das Reaktionsverhalten gegenüber dem *TripodCobalt*(I)-Templat drastisch (siehe Kapitel 2.4). Diese Reaktionen lassen sich jedoch aufgrund der teilweise extremen Luft- und Temperaturempfindlichkeit der Produkte nur schwer untersuchen. Vor allem die schlechten Kristallisationseigenschaften der Addukte von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und *TripodCobalt*(I)-Templaten erschweren eine Untersuchung der strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen. Eine derartige Analyse könnte jedoch den Einfluss des Substitutionsmusters auf den beobachteten Reaktionsablauf erklären. Aus diesem Grund wurden 1,3-Diene als Modellliganden ausgewählt. Diene koordinieren als ungesättigte 4-Elektronen-Donorliganden wie die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde als  $\eta^4$ -Liganden an das *TripodCobalt*(I)-Templat. Die entstehenden Verbindungen sind jedoch meist stabil und zeigen gute Kristallisationseigenschaften, was ihre Untersuchung, auch durch Röntgenstrukturanalyse, wesentlich erleichtert.

Die im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Koordinationsfähigkeit gegenüber dem *TripodCobalt*(I)-Templat untersuchten Diene umfassen acyclische Diene mit unterschiedlichem Substitutionsgrad und -muster am konjugierten System sowie cyclische Diene verschiedener Ringgröße und Art der verbrückenden Einheit. Die große Variationsbreite der eingesetzten Diene sollte einen möglichst systematischen Einblick auf den Einfluss der Substituenten am Dien auf die Eigenschaften der [*TripodCobalt*( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe gewährleisten. In welchem Umfang Veränderungen am tripodalen Liganden die Eigenschaften dieser Verbindungen beeinflussen, ist bisher nicht untersucht worden. Deshalb wurden neben dem Stammliganden *Triphos* die tripodalen Liganden *p-Tolyl-Triphos* und *m-Xyl-Triphos* in die Untersuchung einbezogen, die an Stelle der Diphenylphosphan-substituierte Diarylphosphandonoren enthalten. Neben der statischen Struktur der [*TripodCobalt*( $\eta^4$ -Dien)]-Komplexe im Festkörper, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde, sollte besonderes Augenmerk auf das dynamische Verhalten dieser Verbindungen in Lösung gelegt werden. Wie sich bereits im Falle der

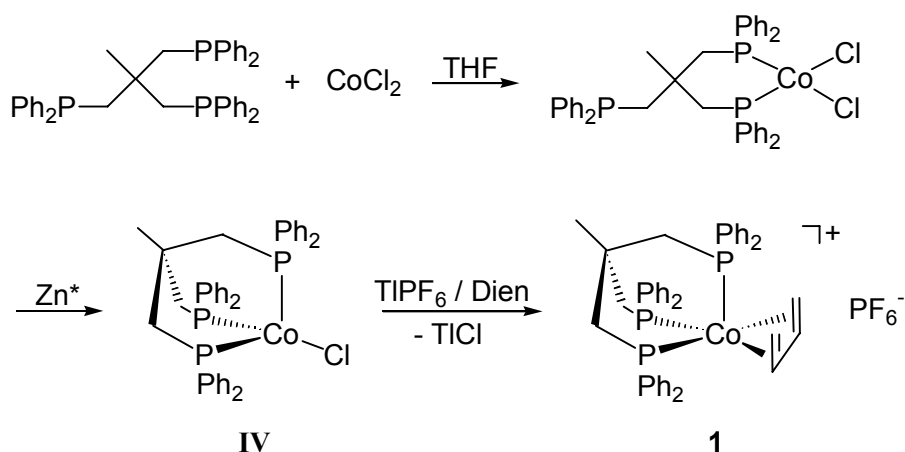
[*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexe gezeigt hatte, bietet sich zur Untersuchung der Dynamik dieser Komplexe die Kernresonanzspektroskopie an.<sup>[51, 140]</sup>

### 3.1.1 Synthese

Um eine systematische Untersuchung durchführen zu können, wurden neben den bekannten Verbindungen **1** und **5-7** auch die bislang noch nicht beschriebenen Verbindungen **2-4** und **8-11** synthetisiert (siehe Tabelle 1).

Die Synthese der [*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe erfolgte nach der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methode.<sup>[51]</sup>

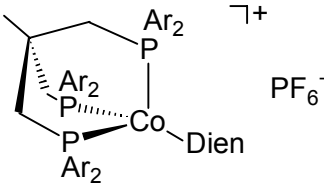



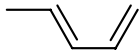







Schema 19 zeigt als Beispiel die Darstellung von [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Butadien)]PF<sub>6</sub> (**1**). Nach Umsetzung von wasserfreiem Cobaltdichlorid mit dem tripodalen Liganden in THF und anschließender Reduktion des entstandenen *Triphos*Cobaltdichlorid mit aktiviertem Zinkpulver erhält man *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) in Form eines beigeen Pulvers. Die Aktivierung des Zinkpulvers erfolgt durch Rühren im Hochvakuum bei 400-500°C. Da sich **IV** selbst unter Schutzgasatmosphäre innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines grünen Pulvers unbekannter Zusammensetzung zersetzt, muss es stets frisch hergestellt werden. Enthalogenerierung mit Thalliumhexafluorophosphat und Zugabe des 1,3-Diens führt zur Bildung des kationischen [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Butadien)]-Komplexes **1**<sup>+</sup> in Form des PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salzes.



Schema 19: Synthese der [*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe am Beispiel von [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Butadien)]PF<sub>6</sub> (**1**)



Tabelle 1: Synthetisierte  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1-11**

|  |                 |   |          |                     |
|---|-----------------|---|----------|---------------------|
|   | Ar              | Dien  | Ausbeute | Habitus             |
| <b>1</b>  | Ph              |    | 65 %     | gelb-oranges Pulver |
| <b>2</b>  | <i>p</i> -Tolyl |    | 71 %     | gelb-oranges Pulver |
| <b>3</b>  | <i>m</i> -Xylyl |    | 70 %     | oranges Pulver      |
| <b>4</b>  | Ph              |   | 85 %     | rotes Pulver        |
| <b>5</b>  | Ph              |  | 75 %     | gelb-oranges Pulver |
| <b>6</b>  | Ph              |  | 80 %     | oranges Pulver      |
| <b>7</b>  | Ph              |  | 74 %     | gelb-oranges Pulver |
| <b>8</b>  | <i>p</i> -Tolyl |  | 78 %     | gelbes Pulver       |
| <b>9</b>  | <i>m</i> -Xylyl |  | 71 %     | gelbes Pulver       |
| <b>10</b>   | Ph              |  | 65 %     | gelbes Pulver       |
| <b>11</b>   | Ph              |  | 79 %     | braunes Pulver      |

Diese Synthesestrategie lässt sich auf die Komplexe der tripodalen Liganden *p*-Tolyl-Triphos (**2** und **8**) sowie *m*-Xylyl-Triphos (**3** und **9**) übertragen. Die zu **IV** analogen TripodCobaltchloride sind allerdings deutlich luftempfindlicher als **IV**.

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man **1-10** in analysenreiner Form als gelbe bis rote Pulver in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1). [TriphosCobalt( $\eta^4$ -COT)]PF<sub>6</sub> (**11**) wird in Form eines braunen Pulvers in ebenfalls sehr guten Ausbeuten isoliert. Diese Verbindungen zeichnen sich vor allem im Festkörper durch eine nur mäßige Luftempfindlichkeit aus. Lediglich [TriphosCobalt( $\eta^4$ -1,3-Cycloheptadien)]PF<sub>6</sub> (**10**) zersetzt sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper an der Luft innerhalb weniger Minuten unter Bildung einer grünen Substanz unbekannter Zusammensetzung.

### 3.1.2 Struktur

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in verdünnte Lösungen der [TripodCobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe **1**, **3-7** und **11** in Methylenchlorid konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Zur systematischen Diskussion der erhaltenen Festkörperstrukturen ist eine einheitliche Benennung der Atome in den unterschiedlichen Verbindungen nötig. Dies soll im folgenden am Beispiel der in Abbildung 12 gezeigten Festkörperstruktur des Kations von [TriphosCobalt( $\eta^4$ -Butadien)]PF<sub>6</sub> (**1**) erläutert werden. Die Nummerierung der Atome erfolgt aus der Ansicht des Moleküls, bei der der Blick des Betrachters entlang der idealisierten C<sub>3</sub>-Achse des TriphosCobalt-Templates senkrecht auf die Ebene der drei Phosphoratome fällt. Der Chelatkäfig kann zwei enantiomere Konformationen annehmen, wobei sich die Helizität durch die in Tabelle 6 aufgeführten Torsionswinkel C4-CH<sub>2</sub>-P-Co ausdrücken lässt (C4 bezeichnet das, in Abbildung 12 nicht sichtbare, quartäre Kohlenstoffatom im Rückgrat des tripodalen Liganden). Als Standardansicht wird die Alternative gewählt, bei der dieser Torsionswinkel positive Werte annimmt. Ergeben die kristallographischen Daten negative Werte, so erhält man die Standardkonformation durch Inversion. Das Kation wird in der Phosphorebene derart gedreht, dass das apicale Phosphoratom nach oben zeigt. Die Benennung der Phosphoratome erfolgt dann von links beginnend im Uhrzeigersinn. Die Kohlenstoffatome des Neopentanrückgrates erhalten die Bezeichnung C1-C5, wobei den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen die Nummern des an sie gebundenen

Phosphoratoms zugewiesen werden. Das Brückenkopfatom wird mit C4 und das Methyl-Kohlenstoffatom des tripodalen Liganden mit C5 bezeichnet. Die sechs Phenylringe des Liganden werden beginnend mit dem linken an P1 gebundenen Ring als Ringe 1-6 klassifiziert. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe werden beginnend mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom von Ring 1 nummeriert. Dieses erhält die Bezeichnung C100. Die an P1 gebundene Ringe werden jeweils im Uhrzeigersinn bis C111 an Ring 2 durchlaufen. Die an P2 und P3 gebundenen Phenylringe werden entsprechend beginnend mit dem linken *ipso*-Kohlenstoffatom mit C200-C211 bzw. C300-C311 nummeriert. Um eine systematische Diskussion auch auf tripodale Liganden mit substituierten Phenylringen ausweiten zu können, werden diese Substituenten anschließend ebenfalls im Uhrzeigersinn nummeriert. Die Kohlenstoffatome des koordinierten konjugierten Systems der Dienliganden erhalten die Bezeichnungen C6-C9, beginnend mit dem rechten äußeren Kohlenstoffatom. Substituenten an der Dieneinheit werden anschließend im Uhrzeigersinn nummeriert.

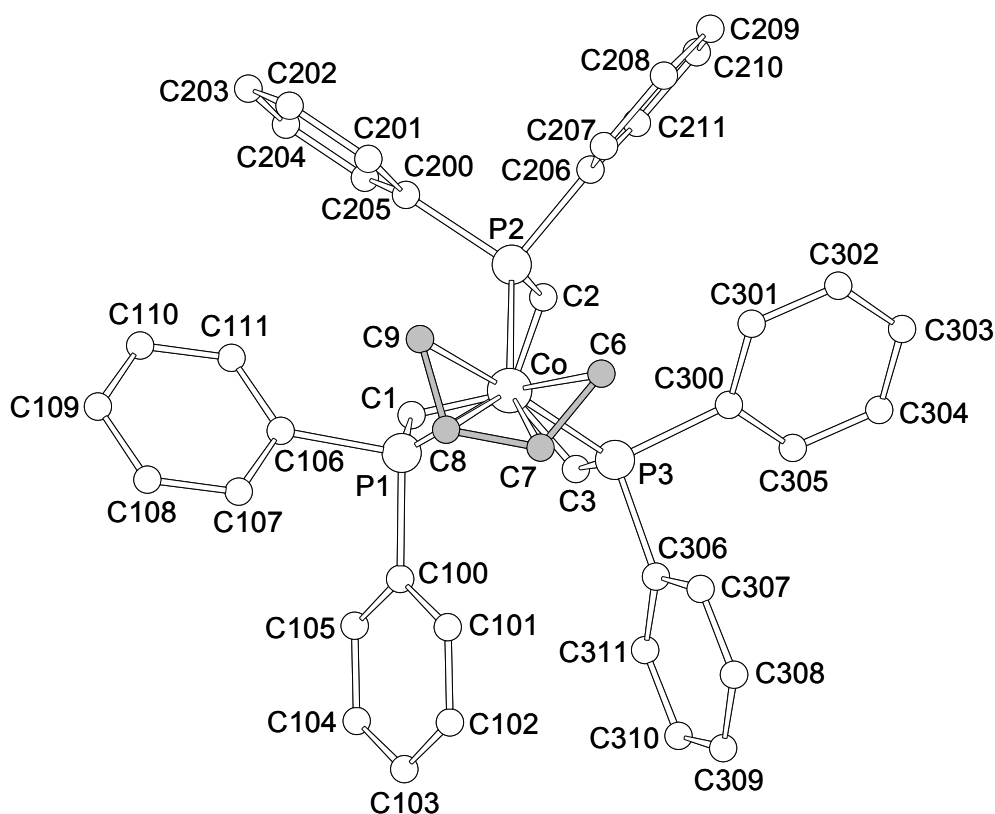


Abbildung 12: Festkörperstruktur des Kations von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**). Der Blick fällt entlang der idealisierten  $C_3$ -Achse, die senkrecht auf die Ebene der drei Phosphoratome steht und durch das Metallzentrum verläuft

Alle eingesetzten Diene koordinieren in der *s-cis*-Konformation und können als planar angesehen werden (Torsionswinkel C6-C7-C8-C9 in Tabelle 6).

Die Koordinationsgeometrie am Cobalt lässt sich am einfachsten als verzerrt quadratisch-pyramidal beschreiben, wobei die Mittelpunkte der Doppelbindungen des Diens sowie zwei Phosphoratome des tripodalen Liganden die basalen Positionen des Koordinationspolyeders besetzen und das dritte Phosphoratom des *Tripod*-Liganden die Pyramidenspitze bildet.

Die  $\tau$ -Werte, anhand derer die Koordinationsgeometrie klassifiziert werden kann (siehe Kapitel 2.1), sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die größten Winkel zwischen zwei Cobalt-Ligand-Bindungen sind in allen Strukturen die beiden Winkel zwischen den Bindungen der Mittelpunkte der Doppelbindungen des Dien-Liganden an das Cobaltzentrum und den Bindungen zu den jeweils *trans*-ständigen Phosphoratomen des tripodalen Liganden.

Tabelle 2:  $\tau$ -Werte und Zeeman-Faktoren der  $[\textit{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe

|           | $\tau$ | $R_{QP}$ | $R_{TBP}$ |
|-----------|--------|----------|-----------|
| <b>1</b>  | 0.1933 | 0.1061   | 0.1383    |
| <b>3</b>  | 0.3117 | 0.1035   | 0.1244    |
| <b>4</b>  | 0.1450 | 0.1052   | 0.1437    |
| <b>5</b>  | 0.2383 | 0.1052   | 0.1331    |
| <b>6</b>  | 0.3367 | 0.1160   | 0.1221    |
| <b>7</b>  | 0.1833 | 0.1014   | 0.1355    |
| <b>11</b> | 0.2283 | 0.1140   | 0.1378    |

Die  $\tau$ -Werte rechtfertigen eine Beschreibung als quadratische Pyramide, wenngleich die Verzerrungen teilweise beträchtlich sind. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die geometrischen Vorgaben durch die tripodalen Liganden aufgrund der starr auf  $90^\circ$  fixierten P-M-P-Winkel die Annäherung an die beiden Idealgeometrien unterschiedlich stark einschränken. Eine ideale trigonale Bipyramide mit drei  $P_{eq}\text{-M-P}_{eq}$ -Winkeln von  $120^\circ$  kann nicht gebildet werden. Wird der  $P_{eq}\text{-M-P}_{eq}$ -Winkel auf  $90^\circ$  festgelegt, so ist lediglich ein maximaler  $\tau$ -Wert von 0.75 erreichbar. Dagegen ist  $\tau = 0$  möglich, wenn in einer quadratischen Pyramide beide *trans*-basalen Winkel gleich groß sind. Dies zeigt den begrenzten Nutzen dieses Wertes, da eine deutliche Verzerrung der quadratischen Grundfläche, verursacht durch den tripodalen Liganden, nicht widergespiegelt wird. Dennoch

unterstreichen die ermittelten  $\tau$ -Werte die starken Abweichungen der realen Strukturen von den Idealgeometrien.

Die nach der Methode von *J. Zemann* bestimmten Faktoren  $R_{QP}$  und  $R_{TBP}$  (siehe Kapitel 2.1), die die Abweichungen aller Winkel um das Zentralmetall der realen Strukturen von den beiden Idealgeometrien berücksichtigen, ergeben ein ähnliches Bild (Tabelle 2). Die Abweichungen der Koordinationsgeometrien der gemessenen Festkörperstrukturen von der idealen quadratischen Pyramide sind für alle Verbindungen geringer als von der trigonalen Bipyramide. Die Starrheit der tripodalen Liganden sowie der kleine, auf annähernd  $60^\circ$  fixierte, Bisswinkel zwischen den Mittelpunkten der Dien-Doppelbindungen führt allerdings zu deutlichen Verzerrungen der quadratisch-pyramidalen Strukturen. Die Bildung einer regelmäßigen quadratischen Grundfläche ist unter diesen Vorgaben unmöglich.

Besonders deutlich wird dieses Verhalten, wenn man die Diederwinkel zwischen den benachbarten Dreiecksflächen einer angenommenen trigonalen Bipyramide betrachtet (siehe Tabelle 3).

Die Summen der Abweichungen der tatsächlichen Diederwinkel von den Winkeln der Idealgeometrien (Einträge in den beiden untersten Zeilen in Tabelle 3) zeigen durchweg geringere Werte für die Abweichungen zur quadratischen Pyramide. Die fixierten Bindungswinkel sowie die unterschiedlichen Bindungslängen zu den Donorpositionen führen jedoch dazu, dass keine idealen quadratischen Grundflächen gebildet werden. Der Diederwinkel  $\delta_{(2-5)}$  zwischen den beiden Dreiecksflächen, aus denen sich die Grundfläche einer angenommenen quadratischen Pyramide zusammensetzen sollte, steht in erkennbarem Zusammenhang mit dem Ausmaß der Gesamtverzerrung. Während in **4** der kleine Winkel  $\delta_{(2-5)}$  von etwa  $7^\circ$  einhergeht mit einer deutlich treffenderen Beschreibung der realen Geometrie als quadratisch-pyramidal, ist eine Zuordnung der Struktur von **6**, in der dieser Diederwinkel ein Maximum für die untersuchten Verbindungen von etwa  $22^\circ$  erreicht, eigentlich nicht mehr möglich.

Tabelle 3: Diederwinkel zwischen benachbarten Polyeder-Dreiecksflächen und Abweichungen von den Idealgeometrien im Fall der  $[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe (D1 und D2 bezeichnen die Mittelpunkte der Dien-Doppelbindungen, RS = reale Struktur)

|   | QP    | 1     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 11    | TBP   |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta_{(1-2)}$                        | 118.5 | 117.5 | 113.3 | 116.9 | 115.3 | 114.9 | 113.0 | 118.2 | 101.5 |
| $\delta_{(2-3)}$                        | 118.5 | 103.5 | 106.5 | 105.6 | 104.5 | 102.7 | 108.4 | 99.1  | 101.5 |
| $\delta_{(3-1)}$                        | 76.9  | 94.5  | 94.6  | 93.5  | 94.4  | 96.7  | 95.0  | 96.0  | 101.5 |
| $\delta_{(1-4)}$                        | 76.9  | 57.7  | 55.9  | 64.1  | 55.7  | 52.9  | 64.7  | 55.4  | 53.1  |
| $\delta_{(2-5)}$                        | 0     | 12.3  | 19.7  | 7.1   | 16.0  | 21.7  | 8.3   | 14.7  | 53.1  |
| $\delta_{(3-6)}$                        | 76.9  | 87.8  | 82.5  | 86.8  | 85.8  | 95.3  | 84.0  | 87.8  | 53.1  |
| $\delta_{(4-5)}$                        | 118.5 | 125.2 | 121.1 | 126.8 | 123.5 | 122.2 | 125.0 | 125.8 | 101.5 |
| $\delta_{(5-6)}$                        | 118.5 | 107.7 | 104.9 | 111.7 | 106.4 | 102.9 | 113.1 | 106.1 | 101.5 |
| $\delta_{(6-4)}$                        | 76.9  | 73.4  | 77.8  | 68.5  | 76.6  | 77.8  | 67.8  | 76.0  | 101.5 |
| $\sum_i  \delta_i(RS) - \delta_i(TBP) $ |       | 163.1 | 136.0 | 186.7 | 148.1 | 139.0 | 181.9 | 154.4 |       |
| $\sum_i  \delta_i(RS) - \delta_i(QP) $  |       | 97.0  | 98.3  | 84.4  | 98.2  | 123.5 | 81.4  | 106.5 |       |

Die Position des Dienliganden relativ zum idealisiert  $C_3$ -symmetrischen *TripodCobalt*-Templat entspricht der gestaffelten Konformation, in der sich die offene Seite des Diens über der apicalen Cobalt-Phosphor-Bindung befindet. In Abbildung 13 sind die Strukturen der Komplexkationen im Festkörper gezeigt, die den tripodalen Stammliganden *Triphos* enthalten.

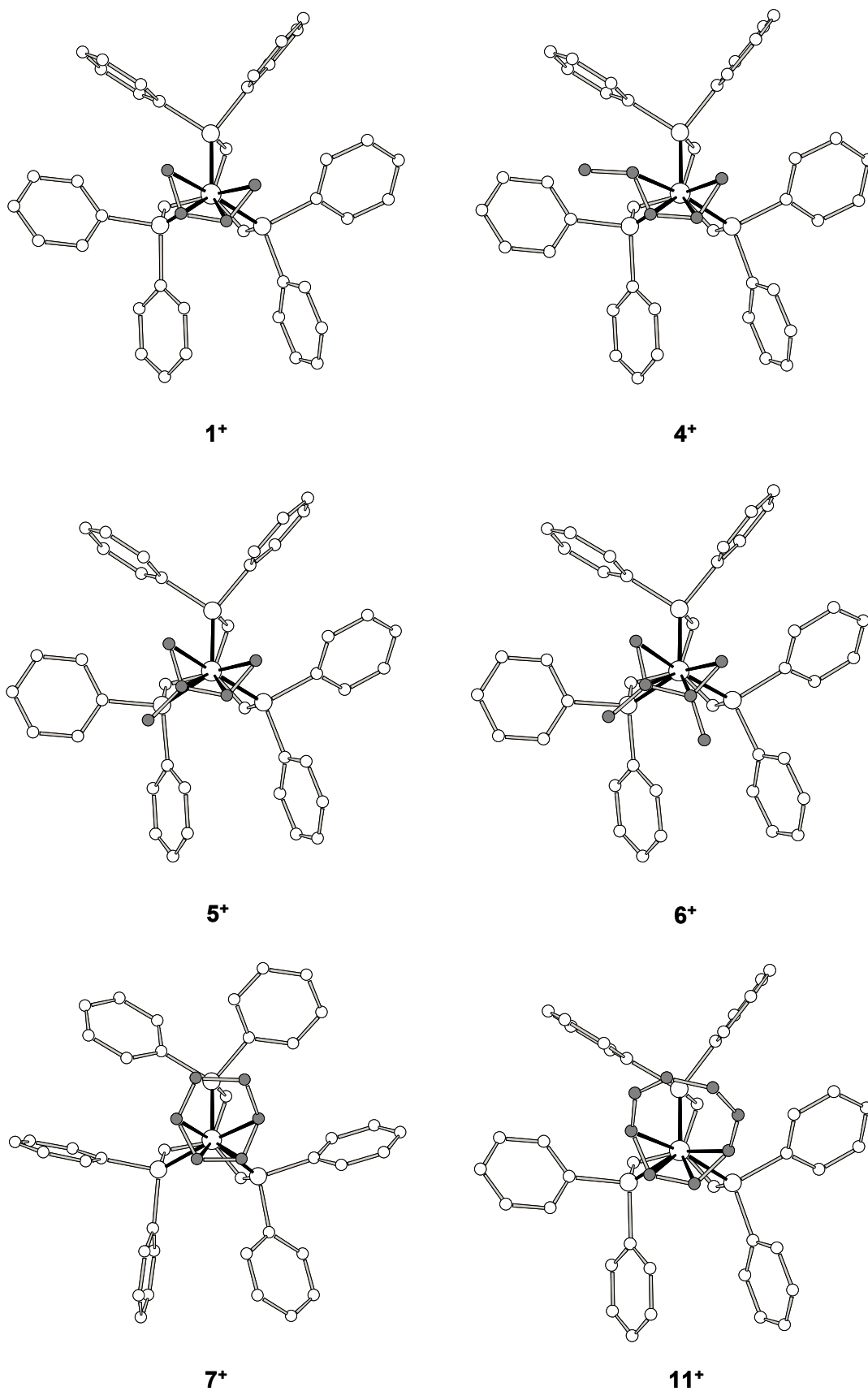


Abbildung 13: Festkörperstrukturen der Kationen der  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe mit den Dienen 1,3-Butadien ( $1^+$ ), 1,3-Pentadien ( $2^+$ ), Isopren ( $5^+$ ), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ( $6^+$ ), 1,3-Cyclohexadien ( $7^+$ ), 1,3,5,7-Cyclooctatetraen ( $11^+$ )

Die Struktur von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Pentadien})]^+$  ( $4^+$ ) zeigt im Festkörper eine Fehlordnung des Dienliganden. Im Kristall befindet sich das *TriphosCobalt*-Templat statistisch verteilt auf den alternativen enantiotopen Seiten des prochiralen Diens. Die im Festkörper fixierte Helizität des Chelatkäfigs des *TriphosCobalt*-Templats führt in Kombination mit der Prochiralität des Diens zur Bildung von zwei diastereomeren Strukturen. In Abbildung 14 sind diese beiden Anordnungen gezeigt. Die Struktur, bei der sich die Methylgruppe des Pentadiens auf der Seite von C2 befindet (links in Abbildung 14), hat dabei im untersuchten Kristall mit 80% ein höheres Gewicht.

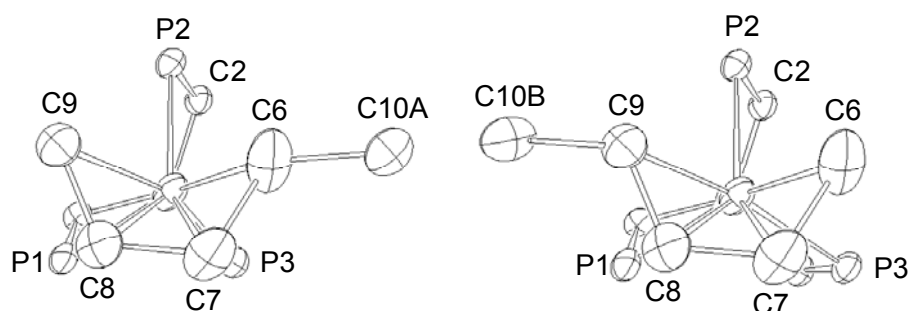


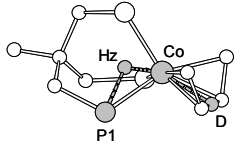
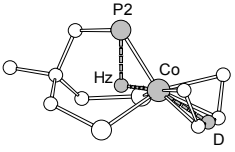
Abbildung 14: Fehlordnung des Dienliganden in  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Pentadien})]\text{PF}_6$  (**4**)

Die Lage der Diene relativ zum *TriphosCobalt*-Templat entspricht zwar in allen untersuchten Verbindungen einer gestaffelten Konformation, allerdings sind die Dienliganden aus dieser Idealposition in Richtung auf eines der basalen Phosphoratome verdreht. Das Ausmaß dieser Verdrehung kann durch einen Torsionswinkel  $\varphi$  ausgedrückt werden, der die Rotationsposition des Diensystems charakterisiert (siehe Tabelle 4).  $\varphi$  wird als Drehung um eine Achse definiert, die senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht und durch das Cobaltatom verläuft. Diese Achse entspricht damit der Betrachtungsrichtung in der Standardansicht. Als fester Bezugspunkt im Dien wird der Mittelpunkt der zentralen Bindung (C7-C8) gewählt, der Torsionswinkel zwischen P1 und diesem Punkt um die künstliche Achse wird als  $\varphi$  definiert. Die bestimmten Werte für  $\varphi$  bestätigen die Verdrehung der Diene hin zu einem basalen Phosphoratom, wobei nicht nur das Ausmaß der Verdrehung variiert, sondern auch die Richtung. Ein Wert für  $\varphi$  von  $60^\circ$  entspricht dabei der Idealkonformation. In den Verbindungen **1**, **3**, **5**, **6** und **11** ist das Dien in Richtung des basalen Phosphordonors P1 verdreht, in den Verbindungen **3** und **7** dagegen auf P3. Deutlicher wird dieses Verhalten, wenn man einen weiteren Torsionswinkel ( $\varphi'$ ) definiert, der die Drehung des Mittelpunktes der zentralen Dienbindung um die künstliche Achse auf das apicale Phosphoratom P2



charakterisiert. Auf P1 verdrehte Diene haben positive, auf P3 verdrehte dagegen negative Torsionswinkel  $\varphi'$  (Idealwert  $180^\circ$ ).

Tabelle 4: Rotationsposition der Dienliganden (D bezeichnet den geometrischen Mittelpunkt der mittleren Einfachbindung des Dien-Liganden, Hz bezeichnet einen Referenzpunkt, der durch Projektion des Cobaltatoms in die Ebene der drei Phosphoratome des tripodalen Liganden erhalten wird)

|           | <br>$\varphi$ (D-Co-Hz-P1) [ $^\circ$ ] | <br>$\varphi'$ (D-Co-Hz-P2) [ $^\circ$ ] |
|-----------|--|--|
| <b>1</b>  | 41.1   | 162,2  |
| <b>3</b>  | 88.7   | -151,8   |
| <b>4</b>  | 40.6   | 163,6  |
| <b>5</b>  | 35.3   | 160,6  |
| <b>6</b>  | 26.6   | 150,9  |
| <b>7</b>  | 82.0   | -159,0   |
| <b>11</b> | 43.1   | 164,7  |

Die in Abbildung 15 gezeigte Überlagerung der Strukturen der Komplekationen  $1^+$  und  $3^+$  bzw.  $3^+$  und  $7^+$  verdeutlicht dieses Verhalten.

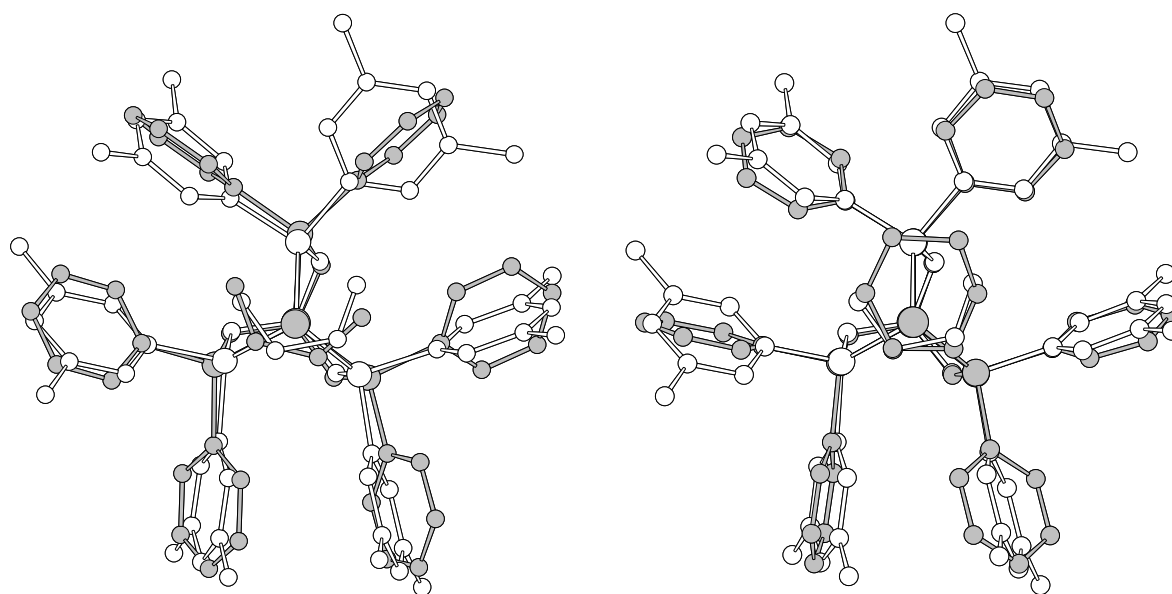
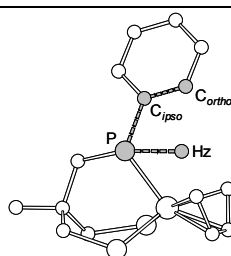


Abbildung 15: Überlagerte Strukturen von  $1^+$  (grau) und  $3^+$  (weiß) (links) sowie  $3^+$  (grau) und  $7^+$  (weiß) (rechts)

Die gezeigten Überlagerungen offenbaren zudem deutliche Unterschiede in den Stellungen der Phenylringe der tripodalen Liganden, d.h. die Rotations-Position der Phenylgruppen relativ zu der idealisierten  $C_3$ -Achse des Chelatkäfigs ist nicht für alle Verbindungen dieser Substanzklasse gleich. Diese Phenyltorsion lässt sich durch einen Torsionswinkel  $\chi$  ausdrücken. Dazu wird ein Hilfspunkt definiert, der einen am Phosphor angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome steht. Der Torsionswinkel zwischen diesem Hilfspunkt und dem *ortho*-Kohlenstoffatom des betrachteten Phenylringes um die Phosphor- $C_{\text{ipso}}$ -Bindung wird als Phenyltorsion  $\chi$  definiert (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5. Phenyltorsionen  $\chi$  [°] ( $\text{Hz-P-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ ) (Hz bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratome des tripodalen Liganden steht)

|           | $\chi_{\text{Ring 1}}$ | $\chi_{\text{Ring 2}}$ | $\chi_{\text{Ring 3}}$ | $\chi_{\text{Ring 4}}$ | $\chi_{\text{Ring 5}}$ | $\chi_{\text{Ring 6}}$ |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>1</b>  | -35.1                  | -52.9                  | -3.2                   | 6.3                    | -51.6                  | -26.6                  |
| <b>3</b>  | -36.1                  | -13.2                  | -77.7                  | -21.5                  | 13.5                   | 7.5                    |
| <b>4</b>  | -31.4                  | -59.6                  | 1.8                    | 7.6                    | -56.5                  | -25.4                  |
| <b>5</b>  | -22.1                  | -76.5                  | -7.7                   | 10.8                   | -45.1                  | -27                    |
| <b>6</b>  | -30.8                  | -82                    | -6.7                   | 10.7                   | -42.8                  | -31.2                  |
| <b>7</b>  | 8.8                    | -8.8                   | -69.8                  | -38.1                  | 22.8                   | 43.7                   |
| <b>11</b> | -28.4                  | -54.8                  | 1.2                    | 2.4                    | -49.5                  | -29.2                  |



Die in Tabelle 5 aufgeführten Werte sowie die in Abbildung 13 gezeigten Strukturen lassen erkennen, dass sich Komplex **7** mit  $\eta^4$ -gebundenem Cyclohexadien von den übrigen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]$ -Komplexen bezüglich der Verdrehung der Phenylringe deutlich unterscheidet. Zusätzlich zur Rotationsposition des Dienliganden ist dies eine weitere strukturelle Abweichung von **7**. Dies lässt sich durch Überlagerung von jeweils zwei Festkörperstrukturen verdeutlichen. Während die Strukturen von

$[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Isopren})]^+$  ( $5^+$ ) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dimethylbutadien})]^+$  ( $6^+$ ) fast deckungsgleich sind (Abbildung 16, links), unterscheiden sich die Strukturen von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dimethylbutadien})]^+$  ( $6^+$ ) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cyclohexadien})]^+$  ( $7^+$ ) deutlich voneinander (Abbildung 16, rechts), sowohl bezüglich der Phenyltorsionen als auch bezüglich der Rotationsstellung des Diens relativ zum *TriphosCobalt*-Fragment.

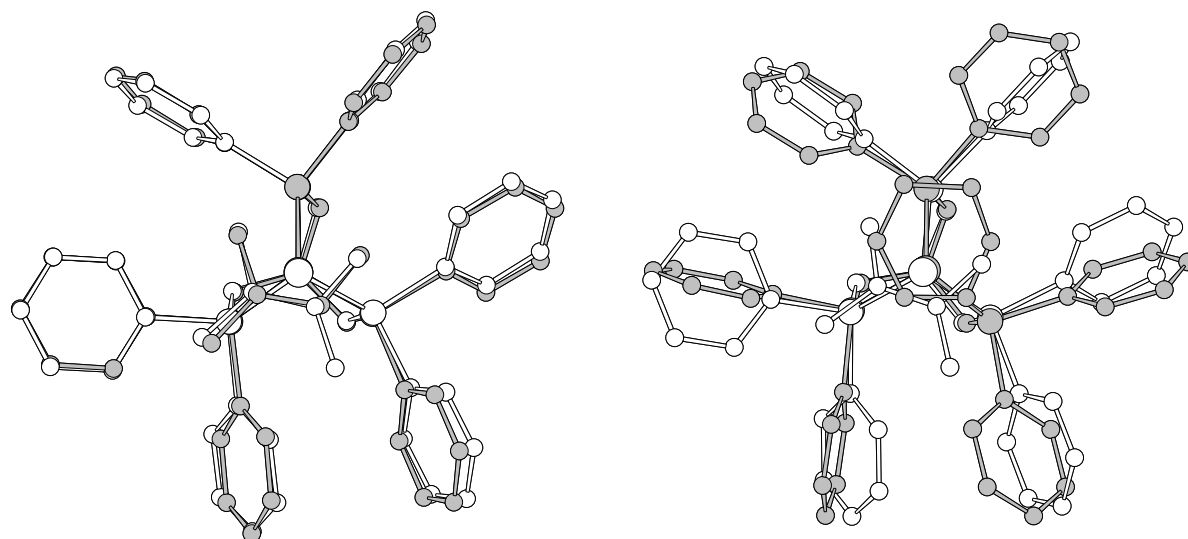


Abbildung 16: Überlagerte Strukturen der Komplekationen der *TriphosCobalt*-Komplexe mit den Dienen links Isopren ( $5^+$ , grau) und 2,3-Dimethylbutadien ( $6^+$ , weiß) sowie rechts Cyclohexadien ( $7^+$ , grau) und 2,3 - Dimethylbutadien ( $6^+$ , weiß)

Die Länge der Bindungen zwischen den Phosphordonor-Atomen und dem Cobaltzentrum liegen in den Verbindungen mit acyclischen Dienen (**1**, **3-6**) zwischen 221 pm und 226 pm und zeigen keine Tendenz im Sinne kürzerer oder längerer Bindungen zu apicalen bzw. basalen Phosphoratomen. Die Bindungen vom Cobalt zu den beiden basalen Phosphorkernen P1 und P3 sind in diesen Fällen annähernd gleich lang, lediglich in **4** unterscheiden sie sich mit 222.4 pm (Co-P1) bzw. 225.7 pm (Co-P3) deutlich voneinander. Dies kann auf die unsymmetrische Substitution von 1,3-Pentadien an den äußeren Kohlenstoffatomen C6 und C9 zurückgeführt werden, die unsymmetrische Substitution an den inneren Kohlenstoffatomen C7 und C8 von Isopren führt dagegen in **5** nicht zu einem entsprechenden Unterschied. **7** und **11** mit den cyclischen Dienen Cyclohexadien und Cyclooctatetraen zeigen dagegen stark variierende Phosphor-Cobalt-Abstände. In **7** ist die Bindung zum apicalen Phosphor P2 mit 220.9 pm recht kurz, während die Bindung zum basalen Phosphordonor, von dem der Dienligand weggedreht ist (P1), mit 228.2 pm vergleichsweise lang ist. In **11** ist die Bindung zum apicalen Phosphordonor P2 mit 226.3 pm lang, möglicherweise aufgrund einer

sterischen Wechselwirkung mit dem nichtkoordinierenden Teil des Dien-Ringes. Die Bindungen zu den beiden basalen Phosphoratomen sind mit 222.5 pm (Co-P1) und 227.3 pm (Co-P3) ähnlich wie in **7** stark unterschiedlich, wiederum mit einer längeren Bindung zum Phosphordonor, von dem das konjugierte System weggedreht ist. Im selben Sinn verhalten sich auch die Bindungen vom Cobaltzentrum zu den Kohlenstoffatomen der Diene in **7** und **11**. In **11** ist die Bindung zu C6 mit 224.0 pm wesentlich länger als die Bindung zu C9 mit 219.6 pm, obschon C9 auf einen Chelatarm gedreht ist. Allerdings gerät C9 durch diese Drehung in den Raum zwischen P1 und P2, während C6 auf P3 verdreht wird, was die längere Bindung zwischen C6 und dem Cobaltzentrum erklären könnte.

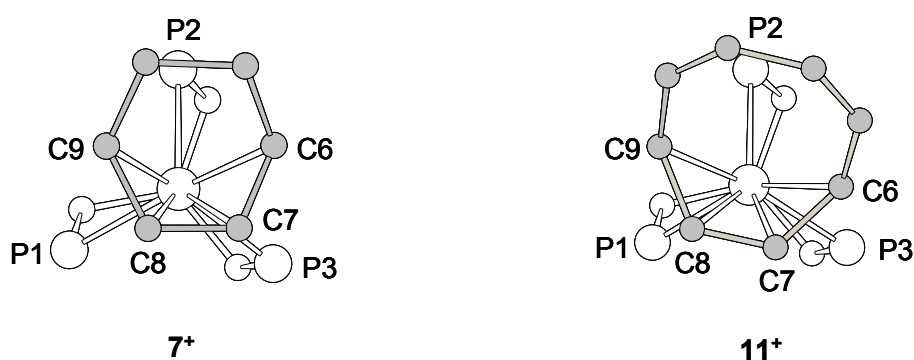


Abbildung 17: Strukturen der Kationen **7**<sup>+</sup> und **11**<sup>+</sup>. Die Phenylgruppen sind zum Zweck der Übersichtlichkeit nicht gezeigt

Die Beschreibung als  $\pi$ -Komplex lässt kürzere Bindungen zwischen inneren Kohlenstoffatomen (C7 / C8) des Diens und dem Cobaltzentrum sowie längere Bindungen der äußeren Kohlenstoffatomen (C6 / C9) des Diens zum Cobalt erwarten. Dies kann im allgemeinen für die hier untersuchten Verbindungen ebenfalls beobachtet werden, wobei eine Substitution am konjugierten System eine verlängerte Bindung des substituierten Kohlenstoffatoms zum Cobalt bewirkt. Dies führt bei den Komplexen mit den Dienen Isopren (**5**) und 2,3-Dimethylbutadien (**6**) dazu, dass die Bindungen zwischen den substituierten inneren Kohlenstoffatomen (C7 in **5**, C7 / C8 in **6**) und dem Cobalt länger sind als die Bindungen zu den unsubstituierten äußeren C-Atomen. Auffallend lang sind die Bindungen Co-C6 und Co-C9 in Verbindung **11**, vermutlich wiederum als Folge der Wechselwirkung des nicht koordinierten Teils des Dienliganden mit der apicalen Phosphangruppe.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der  $[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1**, **3-7** und **11**. Der Wert in Klammern ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle

|             | <b>1</b>  | <b>3</b>  | <b>4</b>  | <b>5</b>  | <b>6</b>  | <b>7</b>  | <b>11</b>  |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Co-P1       | 221.3 (1) | 223.2 (1) | 222.4 (1) | 222.8 (1) | 224.2 (1) | 228.2 (1) | 222.7 (2)  |
| Co-P2       | 222.8 (1) | 221.3 (1) | 223.6 (1) | 223.3 (1) | 226.1 (1) | 220.9 (1) | 226.3 (2)  |
| Co-P3       | 223.0 (1) | 223.8 (1) | 225.7 (1) | 223.7 (1) | 223.5 (1) | 222.5 (1) | 227.3 (2)  |
| Co-C6       | 209.9 (5) | 209.6 (4) | 219.4 (4) | 207.4 (4) | 206.4 (2) | 208.6 (2) | 224.0 (7)  |
| Co-C7       | 203.3 (5) | 205.7 (5) | 205.5 (4) | 205.9 (4) | 210.8 (2) | 202.8 (2) | 202.6 (7)  |
| Co-C8       | 204.0 (5) | 204.3 (5) | 203.5 (3) | 210.1 (4) | 210.3 (2) | 204.3 (2) | 202.5 (7)  |
| Co-C9       | 207.7 (5) | 207.3 (4) | 212.9 (3) | 207.6 (4) | 206.3 (2) | 210.4 (2) | 219.6 (7)  |
| C6-C7       | 141.1 (7) | 138.5 (7) | 141.1 (6) | 141.6 (6) | 143.2 (3) | 141.5 (3) | 143.6 (9)  |
| C7-C8       | 140.4 (7) | 144.3 (7) | 141.7 (5) | 140.4 (6) | 140.9 (3) | 140.4 (3) | 137.7 (10) |
| C8-C9       | 141.0 (7) | 138.1 (8) | 140.3 (5) | 142.8 (6) | 142.1 (3) | 142.2 (3) | 143.6 (9)  |
| P1-Co-P2    | 91.8 (1)  | 91.2 (1)  | 92.5 (1)  | 94.3 (1)  | 93.6 (1)  | 91.3 (2)  | 91.2 (1)   |
| P1-Co-P3    | 89.0 (1)  | 87.1 (1)  | 87.5 (1)  | 87.9 (1)  | 89.2 (1)  | 87.5 (2)  | 88.2 (1)   |
| P2-Co-P3    | 92.8 (1)  | 96.4 (1)  | 92.9 (1)  | 91.4 (1)  | 90.1 (1)  | 96.0 (2)  | 91.9 (1)   |
| C6-C7-C8    | 117.9 (5) | 119.4 (5) | 117.6 (4) | 117.9 (4) | 115.6 (2) | 114.3 (2) | 124.6 (6)  |
| C7-C8-C9    | 116.7 (5) | 112.8 (5) | 118.0 (4) | 116.3 (4) | 116.3 (2) | 114.6 (2) | 124.1 (6)  |
| C4-C1-P1-Co | 30.1 (4)  | 36.1 (3)  | 31.4 (2)  | 34.4 (3)  | 35.3 (1)  | 32.6 (2)  | 31.4 (5)   |
| C4-C2-P2-Co | 33.0 (3)  | 36.2 (3)  | 31.4 (2)  | 33.1 (3)  | 30.2 (2)  | 33.3 (2)  | 36.3 (5)   |
| C4-C3-P3-Co | 28.8 (3)  | 22.5 (3)  | 27.3 (3)  | 30.3 (3)  | 30.0 (2)  | 24.3 (2)  | 29.1 (5)   |
| C6-C7-C8-C9 | 1.2 (7)   | - 5.4 (7) | 1.8 (5)   | 3.6 (6)   | - 0.1 (3) | 0.9 (2)   | 2.3 (12)   |

Die Koordination an das *TripodCobalt(I)*-Templat führt zu einer Angleichung der Bindungslängen im Dienliganden. Ein davon abweichendes Verhalten findet sich bei den Verbindungen **3** und **11**. In Komplex **3** mit dem substituierten tripodalen Liganden *m-Xylyl-Tripod* und mit Butadien als Coligand sind die Bindungen C6-C7 (138.5 pm) und C8-C9 (138.1 pm) relativ kurz, während die Bindung C7-C8 mit 144.3 pm vergleichsweise lang erscheint. Dagegen weist der analoge Komplex **1** mit dem tripodalen Stammliganden *Triphos* im Bereich der Fehlertoleranz im Dien vollständig ausgeglichene Bindungslängen auf. Komplex **11** wiederum zeigt entgegengesetztes Verhalten. Hier ist die zentrale Bindung C7-C8 mit 137.7 pm kurz, während die beiden äußeren Bindungen mit jeweils 143.6 pm wesentlich länger sind. Dies läßt sich zwar im Sinne der Beschreibung als Metallacyclopenten-Komplex deuten, da dieses Modell der zentralen Bindung beträchtlichen Doppelbindungscharakter zuweist. Diese Formulierung läßt jedoch kürzere Bindungen zwischen dem Metall und den äußeren Kohlenstoffatomen des Diens erwarten, da sie als lokalisierte Einfachbindungen betrachtet werden. Im Fall von Verbindung **11** werden allerdings kürzere Bindungen zu den inneren Kohlenstoffatomen des Diens gefunden.

Die P-Co-P-Winkel der untersuchten Verbindungen befinden sich im Bereich um 90°, wobei die Winkel  $P_{\text{basal}}\text{-Co-}P_{\text{basal}}$  (P1-Co-P3) etwas kleiner sind als die Winkel  $P_{\text{basal}}\text{-Co-}P_{\text{apical}}$  (P1-Co-P2 bzw. P2-Co-P3). Mit etwa 96° auffällig groß ist lediglich der Winkel P2-Co-P3 in den Verbindungen **3** und **7**.

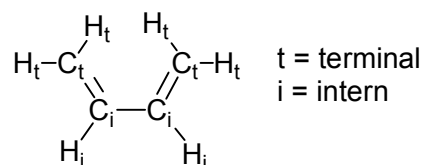
Die Öffnungswinkel C6-C7-C8 und C7-C8-C9 der Dienliganden sind weitgehend identisch. Der Butadienligand in **3** ist allerdings mit 113° und 119° erstaunlich unsymmetrisch geöffnet. Der Einfluss der Verbrückung der konjugierten Systeme in cyclischen Dienen spiegelt sich in den Strukturen der Verbindungen **7** und **11** wider. Die kurze Brücke in Cyclohexadien bewirkt mit 114° etwas kleinere Öffnungswinkel als im Fall der acyclischen Diene. Dagegen drückt die längere Brücke in Cyclooctatetraen die beiden terminalen Kohlenstoffatome auseinander, wodurch die Winkel zwischen Einfach- und Doppelbindung auf 124° geweitet sind.

### 3.1.3 Kernresonanzspektroskopie

Zur Interpretation der Kernresonanzspektren der  $[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe ist es zunächst wichtig, bei Annahme einer statischen Struktur in Lösung, die Koordinationsgeometrie, wie im Festkörper beobachtet, als idealisiert quadratisch-pyramidal zu definieren. Eine ideale trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder in Lösung ist unwahrscheinlich, da die auf annähernd  $90^\circ$  fixierten P-Co-P-Winkel die Besetzung zweier axialer Positionen in einer trigonalen Bipyramide durch den tripodalen Liganden und der kleine Bisswinkel eine axial-äquatoriale Koordination des Diens ausschließen sollten.

Liegt in einem Dien eine Spiegelebene senkrecht zur Ebene des konjugierten Systems vor, wie beispielsweise bei Butadien, so bleibt diese bei der Koordination an das *TripodCobalt*-Templat erhalten. Dadurch werden nicht nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Dien-Liganden paarweise äquivalent, auch die beiden basalen Phosphordonoren des tripodalen Liganden sind dann als chemisch äquivalent anzusehen. Die Kernresonanzspektren von Komplexen wie **1** zeigen deshalb aus Symmetriegründen eine geringere Anzahl Signale als Spektren von Komplexen, in denen das konjugierte System unsymmetrisch substituiert ist.

$[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe haben jedoch unter Standardmessbedingungen eine dynamische Struktur. Durch die schnelle Rotation des Dien-Liganden um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *TripodCobalt*-Templates befinden sich verschiedene, bei Annahme einer statischen Struktur eigentlich nicht äquivalente NMR-aktive Kerne im zeitlichen Mittel in gleichen chemischen Umgebungen, sodass bei Raumtemperatur stets weniger Signale in den Kernresonanzspektren beobachtet werden als eine statische Struktur erwarten lassen würde. Dies betrifft vor allem die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren der untersuchten Verbindungen.



Die durch die mittlere Einfachbindung des konjugierten Systems verbundenen Kohlenstoffatome werden im folgenden als interne Kohlenstoffatome ( $C_i$ ), die an diese gebundene Wasserstoffatome als interne Wasserstoffatome ( $H_i$ ) bezeichnet. Die beiden äußeren Kohlenstoffatome werden entsprechend als terminale Kohlenstoffatome ( $C_t$ ) bezeichnet, an diese gebunden sind terminale Wasserstoffatome ( $H_t$ ).

### 3.1.3.1 $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspekten der  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe bei  $30^\circ\text{C}$  lassen sich jeweils in zwei Signalgruppen aufteilen: Eine Gruppe aus Signalen, die den Wasserstoffkernen des jeweiligen tripodalen Liganden zugeordnet werden können, und eine Gruppe aus Signalen, die durch die Dien-Liganden hervorgerufen werden. Die Signallagen der Wasserstoffatome der tripodalen Liganden unterscheiden sich für die verschiedenen Verbindungen nur unwesentlich. Dagegen ergeben die Wasserstoffatome der Dien-Liganden in den verschiedenen Komplexen naturgemäß Resonanzen bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

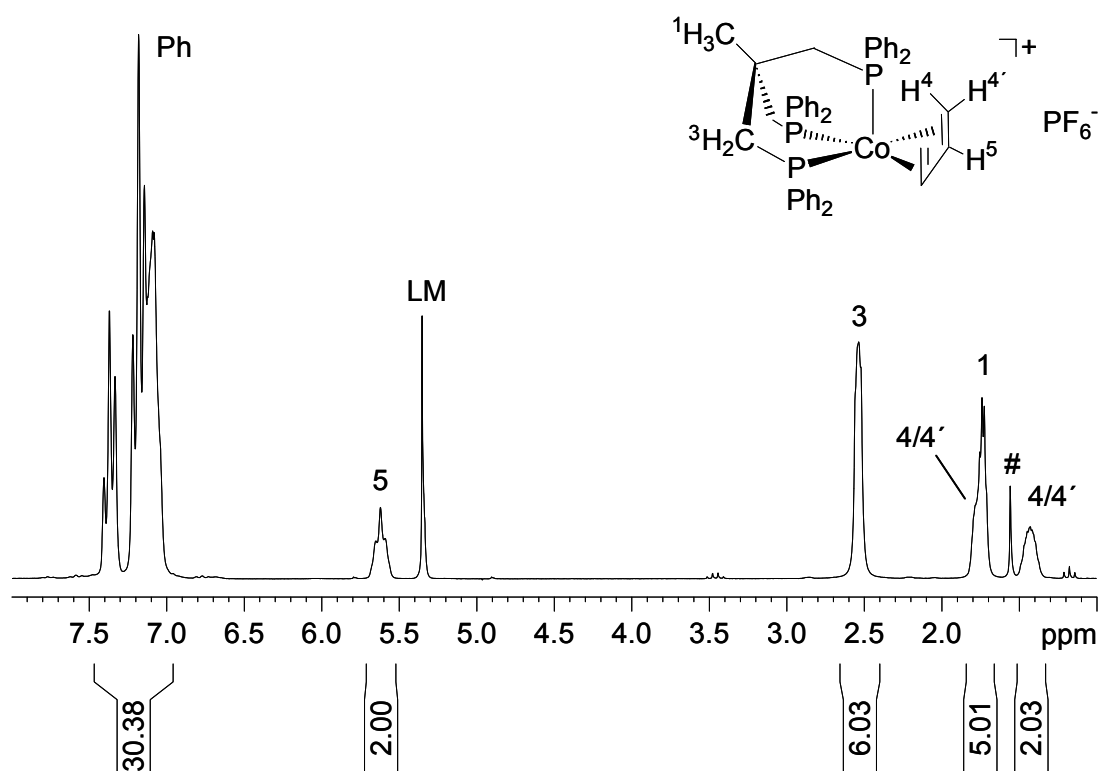


Abbildung 18:  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$  (# = Verunreinigung)

Exemplarisch ist in Abbildung 18 das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) gezeigt. Neben dem Signal für die Methylgruppe des Neopentan-Rückgrates bei einer Verschiebung von 1.72 ppm und den Signalen der aromatischen Protonen zwischen 7.00 ppm und 7.40 ppm lässt sich das breite Singulett bei



2.54 ppm den Wasserstoffkernen der Methylengruppen des Ligandenrückgrates zuordnen. Im Fall einer statischen Struktur sollten diese Wasserstoffatome nicht äquivalent sein. Die Methylengruppen sind im zeitlichen Mittel aufgrund des dynamischen Verhaltens der Verbindungen äquivalent und ergeben daher bei 30°C nur ein, wenn auch verbreitertes, Signal. Dieses Verhalten wird für alle untersuchten  $[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe beobachtet, unabhängig sowohl von der Art des tripodalen Liganden als auch von der Art des Diens.

Im Fall der Komplexe mit substituierten tripodalen Liganden (**2**, **3**, **8** und **9**) findet man die Signale der Methylgruppen der Arylsubstituenten bei etwa 2.1 ppm für *m*-Xylyl-Triphos (**3** und **9**) und 2.4 ppm für *p*-Tolyl-Triphos (**2** und **8**) im jeweils richtigen Intensitätsverhältnis.

Den paarweise äquivalenten terminalen Wasserstoffkernen des Butadien-Liganden sind Signale bei  $\delta = 1.43$  und  $\delta = 1.75$  zuzuordnen, wobei letzteres durch die Resonanz der Methylgruppe des tripodalen Liganden überlagert wird. Die Lage des Signals kann jedoch durch zweidimensionale Kernresonanzspektroskopie (siehe Abbildung 22) identifiziert werden. Die Signale dieser Kerne sind im Vergleich zum freien Liganden wesentlich stärker hochfeldverschoben als das Signal der internen Wasserstoffkerne bei  $\delta = 5.62$ . Die genaue Zuordnung, bei welchen Signalen es sich um die in *cis*- oder *trans*-Stellung zu den internen Wasserstoffatomen stehenden terminalen Wasserstoffkerne handelt, kann nicht getroffen werden. Kopplungskonstanten, über die eine derartige Zuordnung möglich wäre, konnten aufgrund der großen Linienbreiten nicht bestimmt werden.

Die stark unterschiedlichen Koordinationsverschiebungen der Signale für terminale und interne Wasserstoffkerne lässt sich dadurch erklären, dass die internen Kohlenstoffatome des konjugierten Systems ihren olefinischen Charakter bei der Koordination an das TripodCobalt-Templat im wesentlichen beibehalten. Dagegen weisen die äußeren Kohlenstoffatome nach Bindung an das Metall eher den Charakter gesättigter Kohlenstoffatome auf. Der Extremfall dieser Bindungssituation ist ein Metallacyclopenten, in dem die terminalen Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert sind, während die internen Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert bleiben. Dieses Muster findet sich im wesentlichen bei allen untersuchten Verbindungen. Allerdings ist die Hochfeldverschiebung für die terminalen Wasserstoffkerne bei cyclischen Dienen weniger stark ausgeprägt als bei acyclischen Dienen (siehe Tabelle 7).

Die *syn*- und *anti*-Wasserstoffkerne der Methylengruppen von 1,3-Cyclohexadien in den Verbindungen **7-9** sind paarweise äquivalent. Eine genaue Zuordnung kann nicht vorgenommen werden, vermutlich bewirkt eine Abschirmung durch das *TripodCobalt*-Templat eine leichte Hochfeldverschiebung der Signale der Wasserstoffkerne auf der Metallseite.

Während die Wasserstoffkerne der Methylsubstituenten von koordiniertem Isopren und 2,3-Dimethylbutadien Signale bei einer Verschiebung von 1.75 bzw. 1.65 ppm ergeben, kann den Wasserstoffkernen der Methylgruppe von an das *TriphosCobalt*(I)-Templat koordiniertem 1,3-Pentadien ein Signal bei 0.20 ppm zugeordnet werden. Dies entspricht einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung im Vergleich zum nicht koordinierten Dien, was nicht ausschließlich durch eine Umverteilung der Elektronendichte im Dien erklärt werden kann. Eine terminale Methylgruppe befindet sich demnach im zeitlichen Mittel in einer Umgebung, die sich wesentlich von derjenigen unterscheidet, in der sich eine Methylgruppe an einem der internen Kohlenstoffatome des konjugierten Systems befindet. Möglicherweise ist eine räumliche Nähe zu den Phenylringen des tripodalen Liganden für dieses Verhalten verantwortlich, die zu einer Abschirmung der Methylgruppe und damit zu einer Hochfeldverschiebung der Wasserstoffkerne im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum führt. Die statische Struktur im Festkörper (vergleiche Kapitel 3.1.2) kann eine solche Wechselwirkung allerdings nicht bestätigen.

1,2,3,4- $\eta^4$ -gebundenes Cyclooctatetraen sollte im  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum prinzipiell vier Signale ergeben, zwei durch Wasserstoffkerne des koordinierten 1,3-Dien-Systems und zwei Signale für das nichtkoordinierte 1,3-Dien-System. Dennoch wird für alle Wasserstoffkerne lediglich ein Signal bei 5.70 ppm beobachtet (siehe Abbildung 19). Da die Rotation des Diens um die  $C_3$ -Achse des *TripodCobalt*-Templats nicht zu einer Äquivalenz dieser Kerne führt, muss ein weiterer dynamischer Prozess aktiv sein.

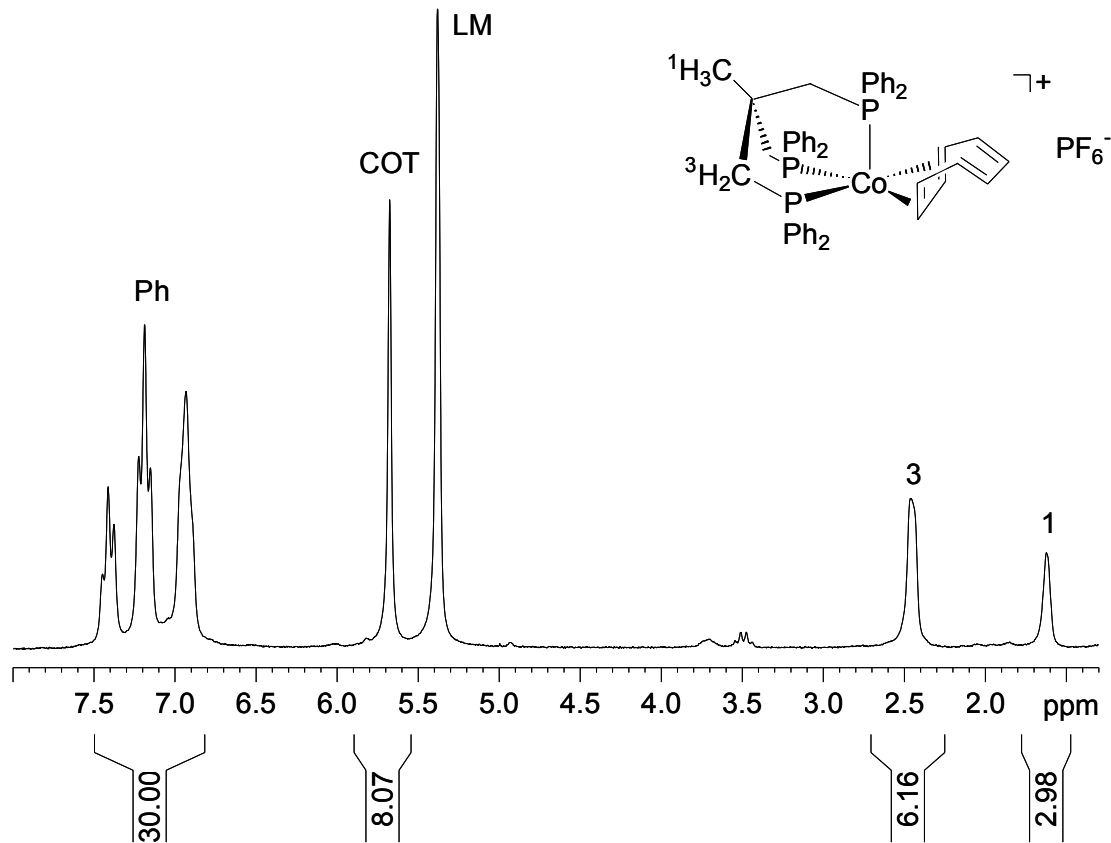


Abbildung 19:  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-COT})]\text{PF}_6$  (**11**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$

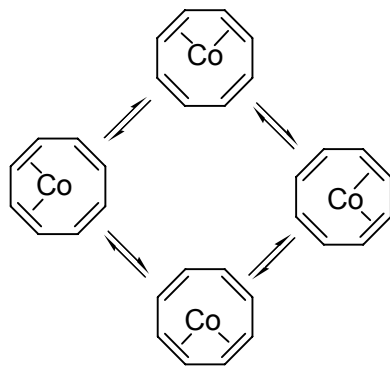
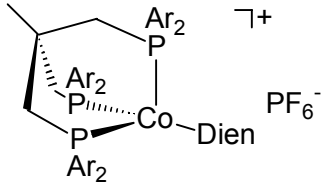
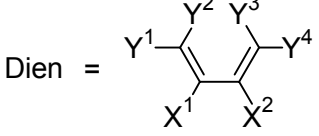



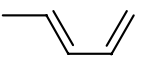
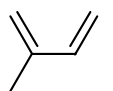
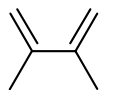



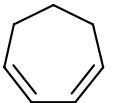
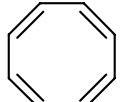


Abbildung 20: Verschiebung entlang des konjugierten Systems

Ein solches Verhalten ist für verschiedenen Komplexe mit Cyclooctatetraen als 1,3-Dien-Ligand bereits beobachtet worden.<sup>[89, 91, 92]</sup> Die Dynamik wird im Sinne einer Verschiebung des Metallfragmentes entlang des vollständig konjugierten ungesättigten Systems interpretiert (siehe Abbildung 39). Dieser Prozess ist auf der NMR-Zeitskala selbst bei tiefen Temperaturen schnell, sodass beim Abkühlen der Probe keine Aufspaltung der Signale beobachtet wird.

Die Aktivierungsbarriere dieser Bewegung ist somit offensichtlich wesentlich geringer als die der Rotation von COT relativ zum Metalltemplat.

Tabelle 7:  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1-11**

|           |  |  |                                |  |  |  |  |
|-----------|--|---|--------------------------------|--|--|--|--|
| Ar        | Dien   | X   | Y*                             | Sonstige   |  |  |  |
| <b>1</b>  | Ph<br>                | $X_{1,2} = Y_{1-4} = \text{H}$  | 5.62                           | 1.43<br>1.75   | -  |  |  |
| <b>2</b>  | <i>p</i> -Tolyl<br>   | $X_{1,2} = Y_{1-4} = \text{H}$  | 5.60                           | 1.36<br>1.60   | -  |  |  |
| <b>3</b>  | <i>m</i> -Xylyl<br>   | $X_{1,2} = Y_{1-4} = \text{H}$  | 5.60                           | 1.49<br>1.90   | -  |  |  |
| <b>4</b>  | Ph<br>                | $Y_1 = \text{CH}_3$<br>$X_{1,2} = Y_{2-4} = \text{H}$                             | $X_1 = 5.85$ ;<br>$X_2 = 5.50$ | $Y_2 = 2.31$ ; $Y_3 =$<br>1.08; $Y_4 = 1.65$                                       | 0.20 (CH <sub>3</sub> )                            |  |  |
| <b>5</b>  | Ph<br>              | $X_1 = \text{CH}_3$<br>$X_2 = Y_{1-4} = \text{H}$                                 | $X_2 = 5.42$                   | $Y_1 = 1.48$ ;<br>$Y_2 = 1.80$ ; $Y_3 =$<br>1.18; $Y_4 = 1.70$                     | 1.75 (CH <sub>3</sub> )                            |  |  |
| <b>6</b>  | Ph<br>              | $X_{1,2} = \text{CH}_3$<br>$Y_{1-4} = \text{H}$                                   | -                              | 1.52<br>1.97   | 1.65 (CH <sub>3</sub> )                            |  |  |
| <b>7</b>  | Ph<br>              | $Y_2 \wedge Y_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$X_{1,2} = Y_{1,4} = \text{H}$              | 6.01                           | 3.42   | 0.89 (CH <sub>2</sub> )<br>1.33 (CH <sub>2</sub> ) |  |  |
| <b>8</b>  | <i>p</i> -Tolyl<br> | $Y_2 \wedge Y_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$X_{1,2} = Y_{1,4} = \text{H}$              | 5.99                           | 3.35   | 0.88 (CH <sub>2</sub> )<br>1.36 (CH <sub>2</sub> ) |  |  |
| <b>9</b>  | <i>m</i> -Xylyl<br> | $Y_2 \wedge Y_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$X_{1,2} = Y_{1,4} = \text{H}$              | 5.81                           | 3.55   | 1.16 (CH <sub>2</sub> )<br>1.78 (CH <sub>2</sub> ) |  |  |
| <b>10</b> | Ph<br>              | $Y_2 \wedge Y_3 = (\text{CH}_2)_3$<br>$X_{1,2} = Y_{1,4} = \text{H}$              | 5.66                           | 3.50   | 1.3 – 1.8<br>(CH <sub>2</sub> )                    |  |  |
| <b>11</b> | Ph<br>              | $Y_2 \wedge Y_3 = (\text{CH})_4$<br>$X_{1,2} = Y_{1,4} = \text{H}$                |                                | 5.70   |  |  |  |

\* In Fällen, in denen  $Y_{1-4} = \text{H}$  und  $X_1 = X_2$ , können die Signale der terminalen Wasserstoffkerne nicht genauer zugeordnet werden

### 3.1.3.2 $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie

Die Daten der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Wie schon in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die Wasserstoffkerne der tripodalen Liganden beobachtet, zeigen auch die Kohlenstoffatome der tripodalen Liganden in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der verschiedenen Komplexe jeweils sehr ähnliches Verhalten, unabhängig vom eingesetzten Dien. Veränderungen am tripodalen Liganden haben keinen Einfluss auf die Signallagen der Kohlenstoffkerne der Diene. Dies zeigt der Vergleich der Kohlenstoffresonanzen des Butadien- bzw. Cyclohexadien-Liganden der Komplexe **1-3** und **7-9**.

Beispielhaft ist in Abbildung 21 das  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$  gezeigt. Die Methylgruppe des tripodalen Liganden ergibt eine Resonanz bei  $\delta = 37.5$ , das quartäre Kohlenstoffatom bei  $\delta = 36.1$ . Die drei durch den dynamischen Prozess äquivalenten Methylengruppen zeigen ein Signal bei  $\delta = 33.3$ . Durch Kopplung mit den Phosphorkernen des tripodalen Liganden sind diese Signale zu Multipletts aufgespalten. Die Kohlenstoffkerne der Diphenylphosphandonoren ergeben Signale zwischen 130 und 136 ppm. Die Signallagen dieser Kerne unterscheiden sich in allen untersuchten Verbindungen nur unwesentlich. *Tripod*-Liganden mit substituierten Diarylphosphandonoren zeigen erwartungsgemäß zusätzlich Signale für die Methylsubstituenten bei etwa 20 ppm (siehe Tabelle 8).

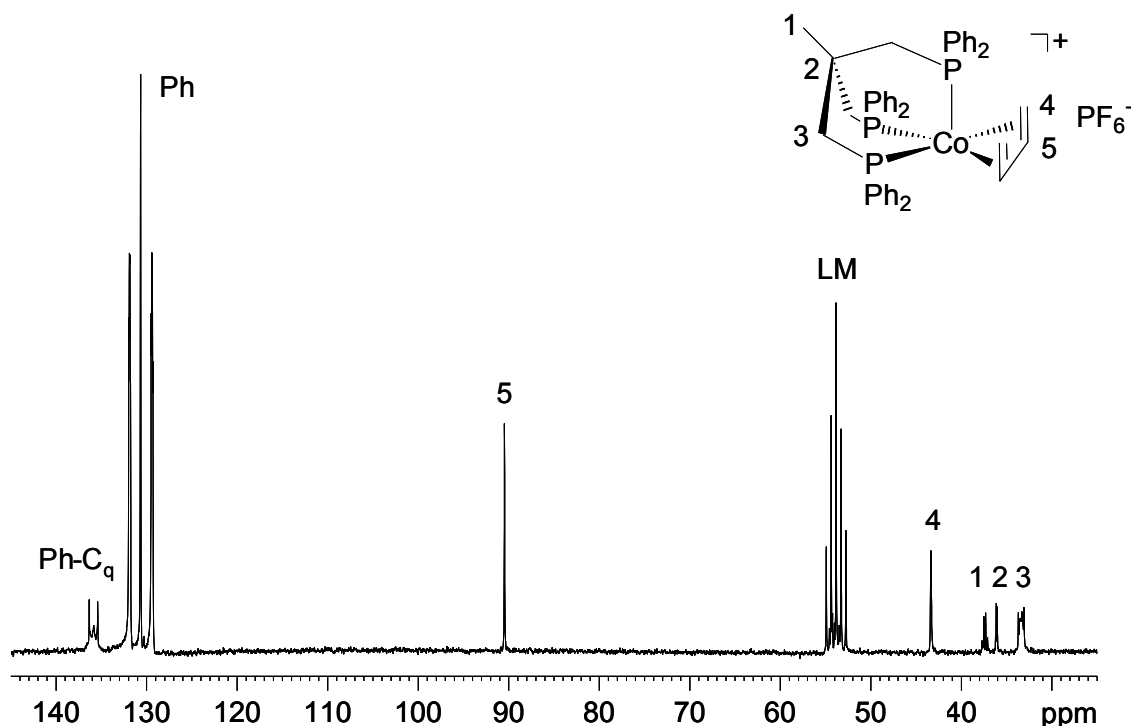


Abbildung 21:  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$

Die Resonanzen der terminalen Kohlenstoffatome der Dien-Liganden werden im Vergleich zum nicht koordinierten Dien sehr stark hochfeldverschoben. Eine so deutliche Verschiebung wird für die Signale der internen Kohlenstoffatome des konjugierten Systems nicht beobachtet, vielmehr finden sie sich auch nach Koordination im Bereich olefinischer Kohlenstoffkerne. Dies entspricht der in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachteten Situation und kann wie dort auf die unterschiedlich stark ausgeprägten Veränderungen der Hybridisierung der jeweiligen Kohlenstoffatome zurückgeführt werden. So werden die Resonanzen der beiden äquivalenten terminalen Kohlenstoffkerne des Butadienliganden in Verbindung **1** bei 42.6 ppm gefunden, während die ebenfalls äquivalenten internen Kohlenstoffatome ein Signal bei 90.6 ppm hervorrufen.

Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Experimenten und durch Aufnahme zweidimensionaler Kernresonanzspektren. Abbildung 22 zeigt das CH-HSQC-Spektrum von **1**. Während das Signal der internen Kohlenstoffatome des Diens bei einer Verschiebung von 90.5 ppm die erwartete Kopplung mit dem Signal der äquivalenten internen Wasserstoffatome bei 5.62 ppm zeigt, koppelt das Signal der terminalen Kohlenstoffatome bei 43.4 ppm mit den Resonanzen bei 1.75 ppm und 1.43 ppm, die den paarweise äquivalenten terminalen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Deutlich zu erkennen ist zudem

die Überlagerung der Resonanz des Dien-Wasserstoffatoms bei 1.75 ppm durch das Signal der Methylgruppe bei 1.72 ppm, die eine Kopplung zur Kohlenstoffresonanz bei 37.5 ppm aufweist.

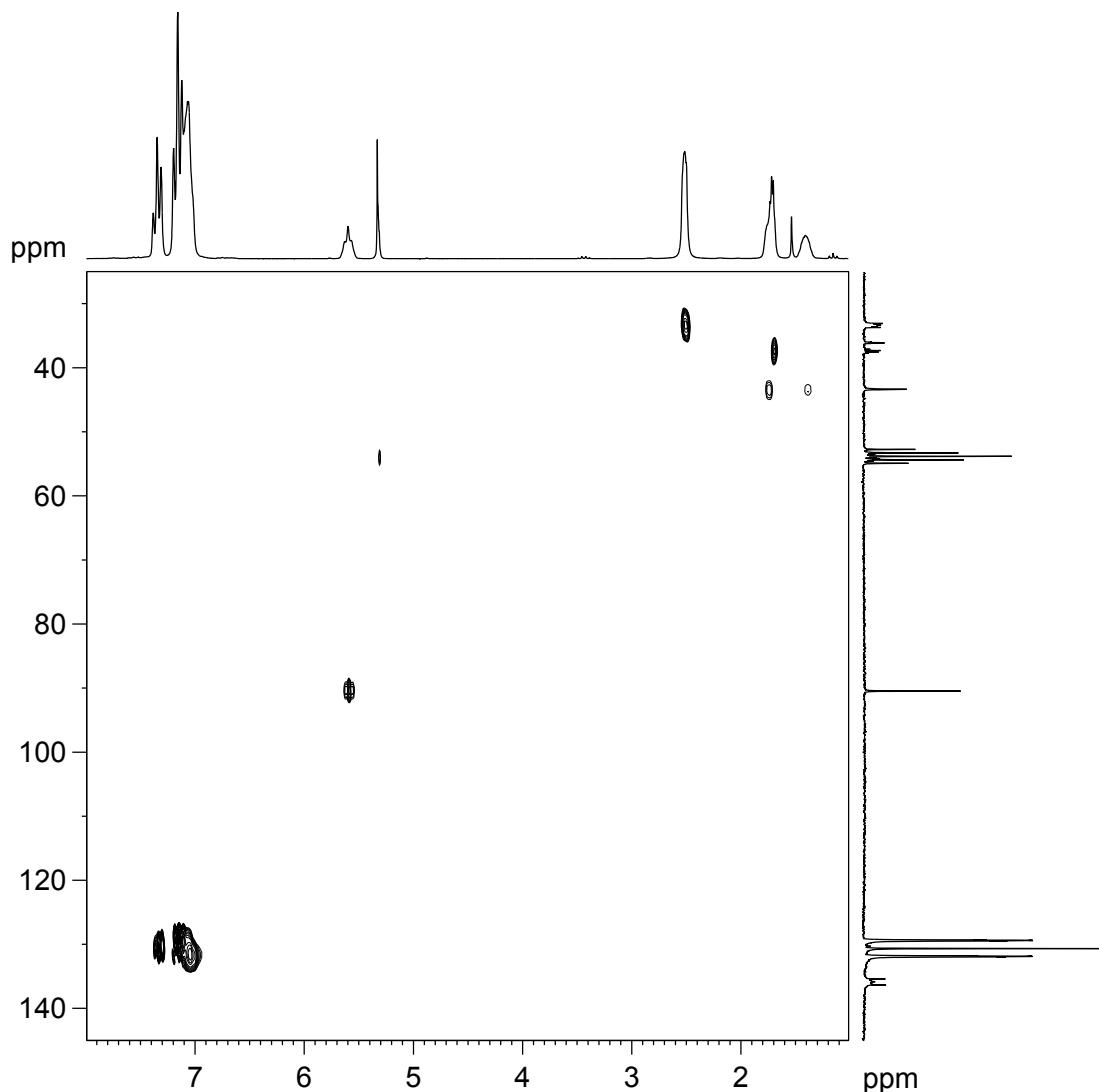
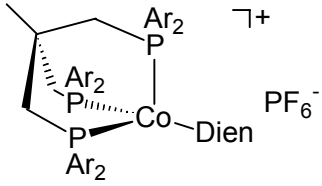
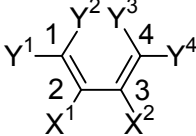



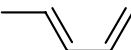









Abbildung 22: CH-HSQC von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$

Im Gegensatz zu den  $^1\text{H}$ -Resonanzen unterscheiden sich die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Methylsubstituenten von Isopren und 2,3-Dimethylbutadien in **5** bzw. **6** in ihrer Lage nicht von der entsprechenden Resonanz der Methylgruppe von 1,3-Pentadien in Verbindung **4**. Die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtete Hochfeldverschiebung der Signale der Methylgruppe von 1,3-Pentadien als Folge der Koordination an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat wird demnach durch eine durch den Raum wirkende Abschirmung der Wasserstoffkerne hervorgerufen.

Tabelle 8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1-11**

|    |  |  |  |  |  |  |
|----|--|---|--|--|--|--|
| Ar | Dien   | $\text{C}_{2/3}$  | $\text{C}_{1/4}$                           | Sonstige   |  |  |
| 1  | Ph  $\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1-4} = \text{H}$  | 90.5  | 43.4                                       | -  |  |  |
| 2  | <i>p</i> -Tolyl  $\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1-4} = \text{H}$   | 90.0  | 43.0                                       | -  |  |  |
| 3  | <i>m</i> -Xylyl  $\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1-4} = \text{H}$   | 90.6  | 42.6                                       | -  |  |  |
| 4  | Ph  $\text{Y}_1 = \text{CH}_3$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{2-4} = \text{H}$                                     | $\text{C}_2 = 96.9$<br>$\text{C}_3 = 83.7$  | $\text{C}_1 = 64.6$<br>$\text{C}_4 = 42.6$ | 19.6 ( $\text{CH}_3$ )   |  |  |
| 5  | Ph  $\text{X}_1 = \text{CH}_3$<br>$\text{X}_2 = \text{Y}_{1-4} = \text{H}$  | $\text{C}_2 = 108.8$<br>$\text{C}_3 = 88.6$                                       | $\text{C}_1 = 43.1$<br>$\text{C}_4 = 42.0$ | 20.4 ( $\text{CH}_3$ )   |  |  |
| 6  | Ph  $\text{X}_{1,2} = \text{CH}_3$<br>$\text{Y}_{1-4} = \text{H}$   | 104.6   | 43.6                                       | 18.2 ( $\text{CH}_3$ )   |  |  |
| 7  | Ph  $\text{Y}_2 \wedge \text{Y}_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1,4} = \text{H}$              | 85.6  | 65.4                                       | 23.9 ( $\text{CH}_2$ )   |  |  |
| 8  | <i>p</i> -Tolyl  $\text{Y}_2 \wedge \text{Y}_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1,4} = \text{H}$ | 85.1  | 65.0                                       | 23.8 ( $\text{CH}_2$ )   |  |  |
| 9  | <i>m</i> -Xylyl  $\text{Y}_2 \wedge \text{Y}_3 = (\text{CH}_2)_2$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1,4} = \text{H}$ | 92.1  | 64.0                                       | 24.1 ( $\text{CH}_2$ )   |  |  |
| 10 | Ph  $\text{Y}_2 \wedge \text{Y}_3 = (\text{CH}_2)_3$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1,4} = \text{H}$              | 90.9  | 60.1                                       | 23.9 ( $\text{CH}_2$ )<br>29.1 ( $\text{CH}_2$ )                                   |  |  |
| 11 | Ph  $\text{Y}_2 \wedge \text{Y}_3 = (\text{CH})_4$<br>$\text{X}_{1,2} = \text{Y}_{1,4} = \text{H}$                |   | 101.2                                      |  |  |  |



Die bei 30°C schnelle Verschiebung des *Triphos*Cobalt(I)-Templats entlang des konjugierten Systems von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen bewirkt im  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von Verbindung **11** die Äquivalenz aller Kohlenstoffatome des Liganden, sodass statt der erwarteten vier Signale nur ein gemitteltes Signal bei  $\delta = 101.2$  beobachtet wird.

### 3.1.3.3 $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektroskopie

Der dynamische Prozess der Rotation des Diens um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *Tripod*Cobalt-Templates hat besonders deutliche Auswirkungen auf die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren der  $[\textit{Tripod}\text{Cobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe. Die Verbindungen zeigen im Festkörper eine idealisiert quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Bei Vorliegen einer statischen Struktur in Lösung sollten deshalb in den  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren dieser Komplexe mindestens zwei Signale für die Phosphorkerne des tripodalen Liganden gefunden werden. Wenn das Dien eine Spiegelebene senkrecht zur Ebene des konjugierten Systems durch die Mitte der zentralen Bindung aufweist, wie beispielsweise Butadien, sind die beiden basalen Phosphorkerne in der quadratischen Pyramide äquivalent. Das zweite Signal würde durch den apicalen Phosphorkern hervorgerufen werden. Als Folge sollte man ein  $\text{AB}_2$ -Spektrum mit charakteristisch kleinen  $P_{\text{apical}}\text{-}P_{\text{basal}}$ -Kopplungskonstanten unter 10 Hz erhalten.<sup>[113, 115, 116, 141]</sup>

Ist durch Substitution am Diensystem keine Spiegelsymmetrie senkrecht zur Molekülebene gegeben, wie bei Isopren, so ist die Äquivalenz der basalen Phosphorkerne aufgehoben. Somit resultiert ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vom Typ ABC mit deutlich größeren  $P_{\text{basal}}\text{-}P_{\text{basal}}$ -Kopplungskonstanten.<sup>[115]</sup>

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1** – **11** wird bei 30°C lediglich ein scharfes Signal für die drei Phosphorkerne des tripodalen Liganden beobachtet, wie in Abbildung 23 am Beispiel von  $[\textit{Triphos}\text{Cobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) gezeigt ist. Zusätzlich beobachtet man bei einer Verschiebung von  $-144$  ppm das Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Gegenions.

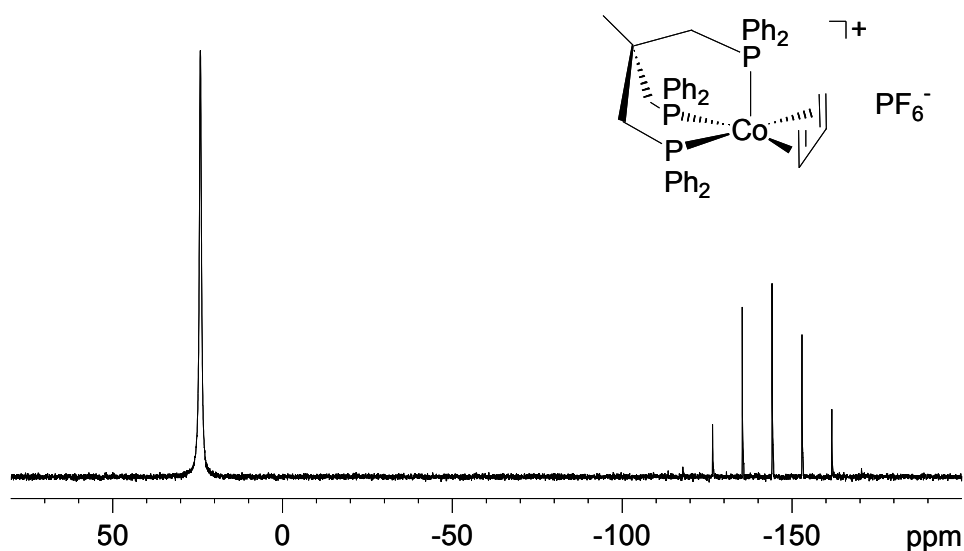


Abbildung 23:  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]\text{PF}_6$  (**1**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$

Das Auftreten nur eines Signals für die Phosphorkerne des tripodalen Liganden ist eine Folge des dynamischen Prozesses, der zu einer Mittelung der chemischen Umgebungen der drei Phosphoratome führt. Senken der Temperatur führt zu einer Aufspaltung des Singulett-Signals in zwei oder drei Multiplets, je nach Symmetrie des Diens. Der Austausch ist dann so stark verlangsamt, dass die zeitlich gemittelte Äquivalenz der Phosphorkerne aufgehoben wird. Dieses Verhalten wurde bereits für  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplexe eingehend untersucht.<sup>[51, 140]</sup> Für  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe ist eine detaillierte Untersuchung bislang jedoch ausgeblieben.

Abbildung 24 zeigt Ausschnitte aus den Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren der Verbindungen **1**, **4** und **11** (bei 193K) sowie **7** (bei 173K). Bei diesen Temperaturen ist der dynamische Prozess so stark verlangsamt, dass keine auf der NMR-Zeitskala gemittelten Kernresonanzspektren erhalten werden. Dies trifft mit Ausnahme von Komplex **11** für alle untersuchten Komplexe zu. Die Verschiebung des *TriphosCobalt*-Templates entlang des konjugierten Systems von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (siehe 3.1.3.1) bewirkt, dass selbst bei niedrigen Temperaturen nur ein gemitteltes Signal für die drei Phosphorkerne des tripodalen Liganden beobachtet wird. Dieser Prozess ist mit einer wesentlich geringeren Aktivierungsbarriere verbunden als die Rotation eines Diens relativ zur  $C_3$ -Achse des *TripodCobalt*-Templats.

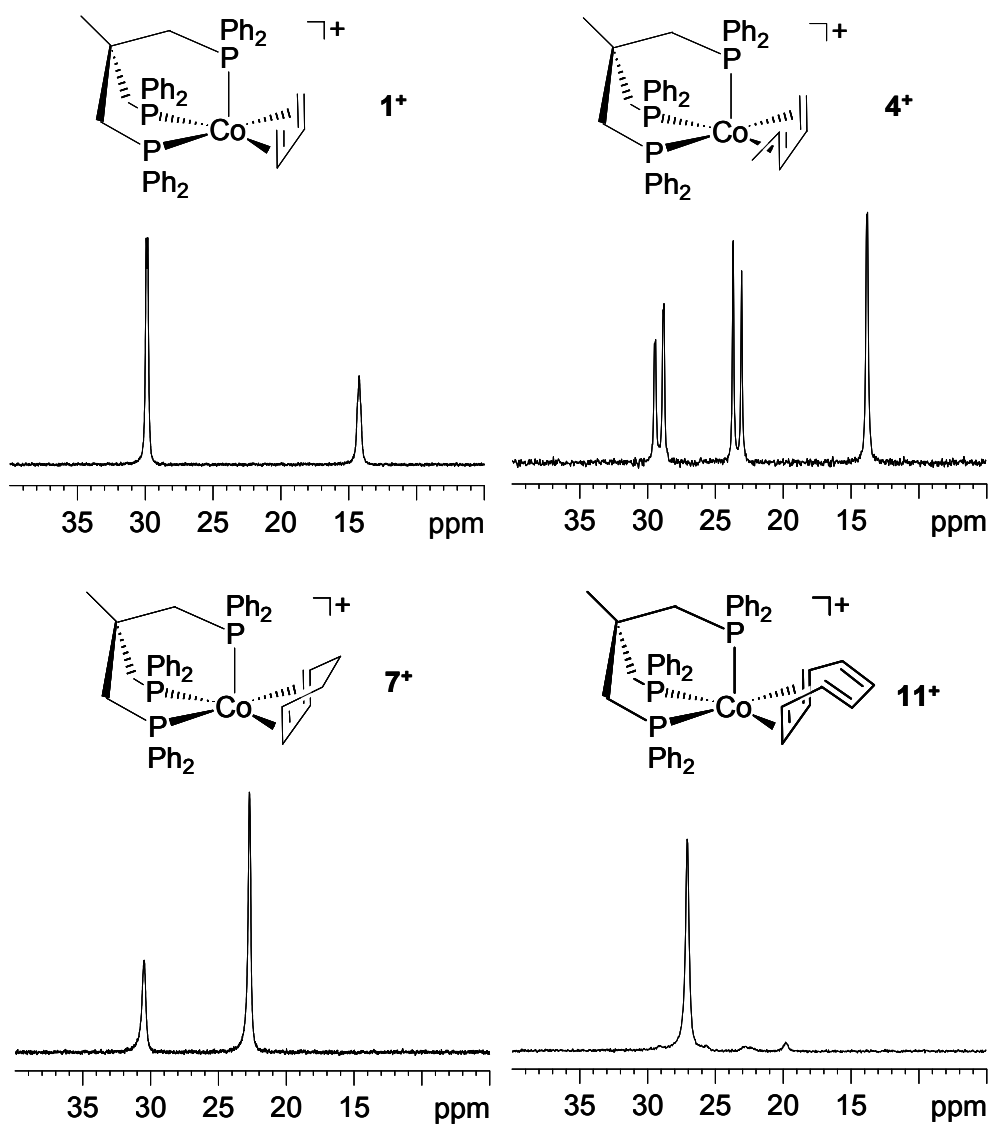


Abbildung 24:  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren von  $1^+$  bei 193K,  $4^+$  bei 193K,  $7^+$  bei 173K und  $11^+$  bei 193K

Die Auswirkung einer unsymmetrischen Substitution am Dien-Liganden auf die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren bei tiefen Temperaturen zeigt der Vergleich der Spektren von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]^+$  ( $1^+$ ) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Pentadien})]^+$  ( $4^+$ ) (siehe Tabelle 9 und Abbildung 24).

Tabelle 9:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1-11** (a = apical, b = basal). Zusätzlich wird bei einer Verschiebung von  $-144$  ppm jeweils das Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Gegenions beobachtet werden

| No.       | Ar              | Dien | T [K] | $P_a$ [ppm] | $P_{b1}$ [ppm] | $P_{b2}$ [ppm] |
|-----------|-----------------|------|-------|-------------|----------------|----------------|
| <b>1</b>  | Ph              |      | 193   | 14.6        | 29.8           | 29.8           |
|           |                 |      | 303   |             | 24.4*          |                |
| <b>2</b>  | <i>p</i> -Tolyl |      | 173   | 13.3        | 28.5           | 28.5           |
|           |                 |      | 303   |             | 22.9*          |                |
| <b>3</b>  | <i>m</i> -Xylyl |      | 193   | 13.3        | 27.8           | 27.8           |
|           |                 |      | 303   |             | 22.5*          |                |
| <b>4</b>  | Ph              |      | 173   | 13.6        | 28.8           | 22.8           |
|           |                 |      | 303   |             | 21.9*          |                |
| <b>5</b>  | Ph              |      | 193   | 10.4        | 27.5           | 29.2           |
|           |                 |      | 303   |             | 22.4*          |                |
| <b>6</b>  | Ph              |      | 173   | 7.6         | 28.4           | 28.4           |
|           |                 |      | 303   |             | 21.0*          |                |
| <b>7</b>  | Ph              |      | 173   | 30.5        | 22.7           | 22.7           |
|           |                 |      | 303   |             | 24.4*          |                |
| <b>8</b>  | <i>p</i> -Tolyl |      | 173   | 30.1        | 20.9           | 20.9           |
|           |                 |      | 303   |             | 23.2*          |                |
| <b>9</b>  | <i>m</i> -Xylyl |      | 173   | 18.2        | 22.3           | 22.3           |
|           |                 |      | 303   |             | 22.1*          |                |
| <b>10</b> | Ph              |      | 173   | 24.7        | 24.4           | 24.4           |
|           |                 |      | 303   |             | 22.9*          |                |
| <b>11</b> | Ph              |      | 193   |             | 27.1*          |                |
|           |                 |      | 303   |             | 27.4*          |                |

\* gemittelttes Signal

Das Kation  $\mathbf{1}^+$  zeigt zwei Phosphoresonanzen, wobei das Triplett bei  $\delta = 14.6$  dem apicalen Phosphorkern der quadratischen Pyramide zugeordnet wird und das Dublett bei  $\delta = 29.8$  den beiden äquivalenten basalen Phosphorkernen. Die  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante zwischen apicalen und basalen Phosphorkernen beträgt etwa 10 Hz und lässt auf eine quadratisch-pyramidale Geometrie schließen. Während in einer trigonalen Bipyramide alle  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungen relativ große Werte ( ${}^2J_{PP} > 45$  Hz) aufweisen sollten, werden in einer quadratischen Pyramide normalerweise neben einer großen  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante zwischen zwei basalen Phosphorkernen eine kleine  ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante zwischen apicalen und basalen Phosphorkernen gefunden.<sup>[113, 116]</sup> In  $\mathbf{4}^+$  sind die beiden basalen Phosphoratome aufgrund des Methylsubstituenten am Dien nicht äquivalent. Hier kann eine recht große Kopplungskonstante  ${}^2J_{PP} = 51$  Hz der basalen Phosphorkerne beobachtet werden.

Das Signal für den apicalen Phosphordonor wird in der Regel bei höherem Feld gefunden als die Signale für die basalen Phosphordonoren. Eine Ausnahme bilden die Komplexe **7**, **8** und **10** mit cyclischen Dienen: So liegt die Resonanz des apicalen Phosphoratoms in  $[\textit{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cyclohexadien})]^+$  ( $\mathbf{7}^+$ ) bei 173K mit  $\delta = 30.5$  bei deutlich tieferem Feld als die Resonanzen der basalen Phosphoratome ( $\delta = 20.9$ ). Das Signal des apicalen Phosphorkerns von  $[\textit{m-Xylyl-TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cyclohexadien})]^+$  ( $\mathbf{9}^+$ ) wird dagegen bei 173K bei einer Verschiebung von 18.2 ppm gefunden, und damit bei höherem Feld als das Signal für die beiden äquivalenten basalen Phosphorkerne bei 22.3 ppm.

In Abbildung 25 sind  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\textit{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]^+$  ( $\mathbf{1}^+$ ) in einem Temperaturbereich von 193K bis 293K dargestellt. Die Koaleszenztemperatur der Signale des tripodalen Liganden beträgt etwa 250K.

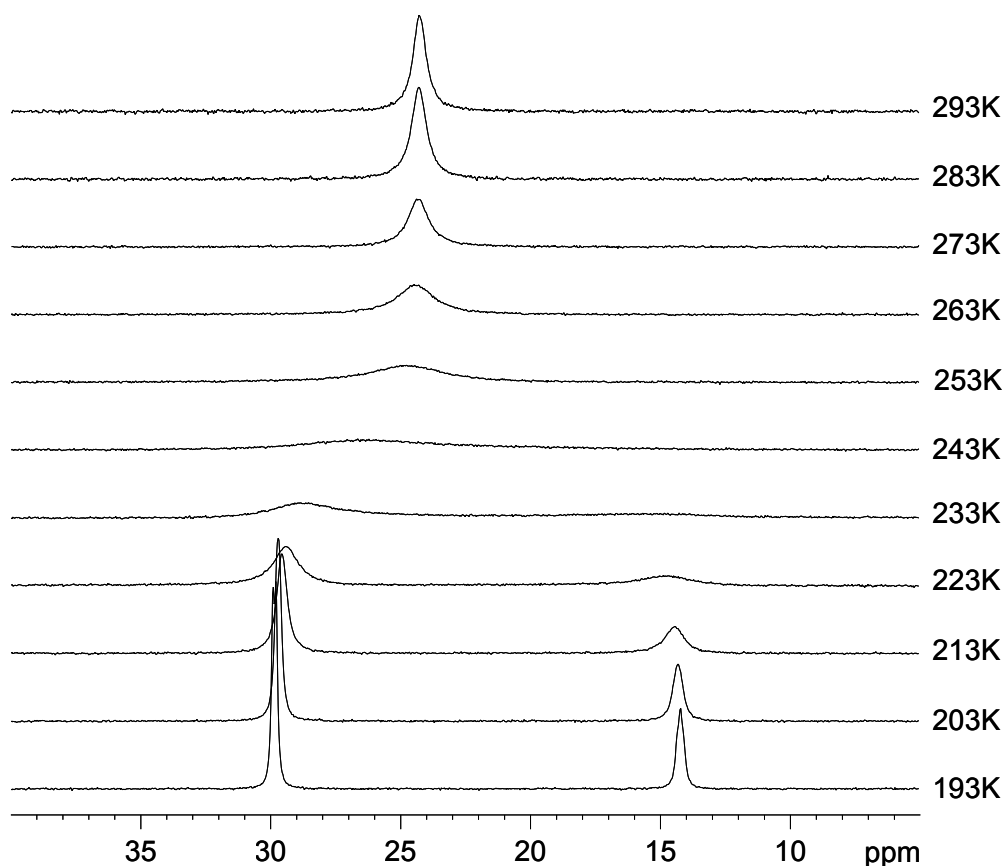


Abbildung 25:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Butadien})]^+$  ( $1^+$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Temperaturen zwischen 193K und 293K

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** mit Isopren und 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Komponenten weisen ein interessantes Verhalten bei Temperaturen zwischen 193K und 173K auf. Abbildung 26 zeigt die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **5** im zugänglichen Temperaturbereich von 173K bis 303K. Das breite Dublett bei 27.5 ppm (bei 193K), das einem der beiden basalen Phosphordonor des tripodalen Liganden zugeordnet wird, verbreitert sich bei weiter abnehmender Temperatur zunehmend, bis schließlich unter 183K keine Multiplett-Struktur mehr erkennbar ist. Während das Dublett des zweiten basalen Phosphoratoms im selben Temperaturintervall lediglich eine minimale Verbreiterung erfährt, wird das Signal des apicalen Phosphoratoms überhaupt nicht beeinflusst. Es scheint demnach neben der, bei so niedrigen Temperaturen bereits stark verlangsamten, Rotation des Diens ein weiterer dynamischer Prozess aktiv zu sein, der erst bei sehr niedrigen Temperaturen so stark eingeschränkt ist, dass er Einfluss auf die Form der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nimmt. Diese Dynamik wirkt sich gleichzeitig zunächst nur auf eines der drei Phosphoratom aus. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die eingeschränkte Rotation der Methylgruppe des Diens bei niedrigen Temperaturen. Dies würde den benachbarten Phosphordonor je nach

---

Stellung der Methylgruppe in unterschiedliche räumliche Umgebungen bringen. Wenn diese Bewegung mit einer sehr geringen Aktivierungsbarriere verbunden ist, lässt sich diese Dynamik unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht ausreichend verlangsamen, um vollständig getrennte Signale zu erhalten. So wird selbst bei 183K ein gemitteltes, allerdings verbreitetes Signal beobachtet.

Unter allen untersuchten Verbindungen verhält sich nur Komplex **6**<sup>+</sup> mit dem Ligand 2,3-Dimethylbutadien vergleichbar. Dieses Verhalten tritt demnach nur dann auf, wenn ein oder zwei Substituenten am Dienliganden vorhanden sind, die an eines der inneren Kohlenstoffatome des konjugierten Systems gebunden sind. Im Fall von Verbindung **6** verbreitert sich bei Temperaturen unter 193K das Signal der beiden äquivalenten basalen Phosphoratome des tripodalen Liganden. Eine Aufspaltung in mehrere Signale wird aber auch hier im zugänglichen Temperaturbereich bis 173K nicht beobachtet.

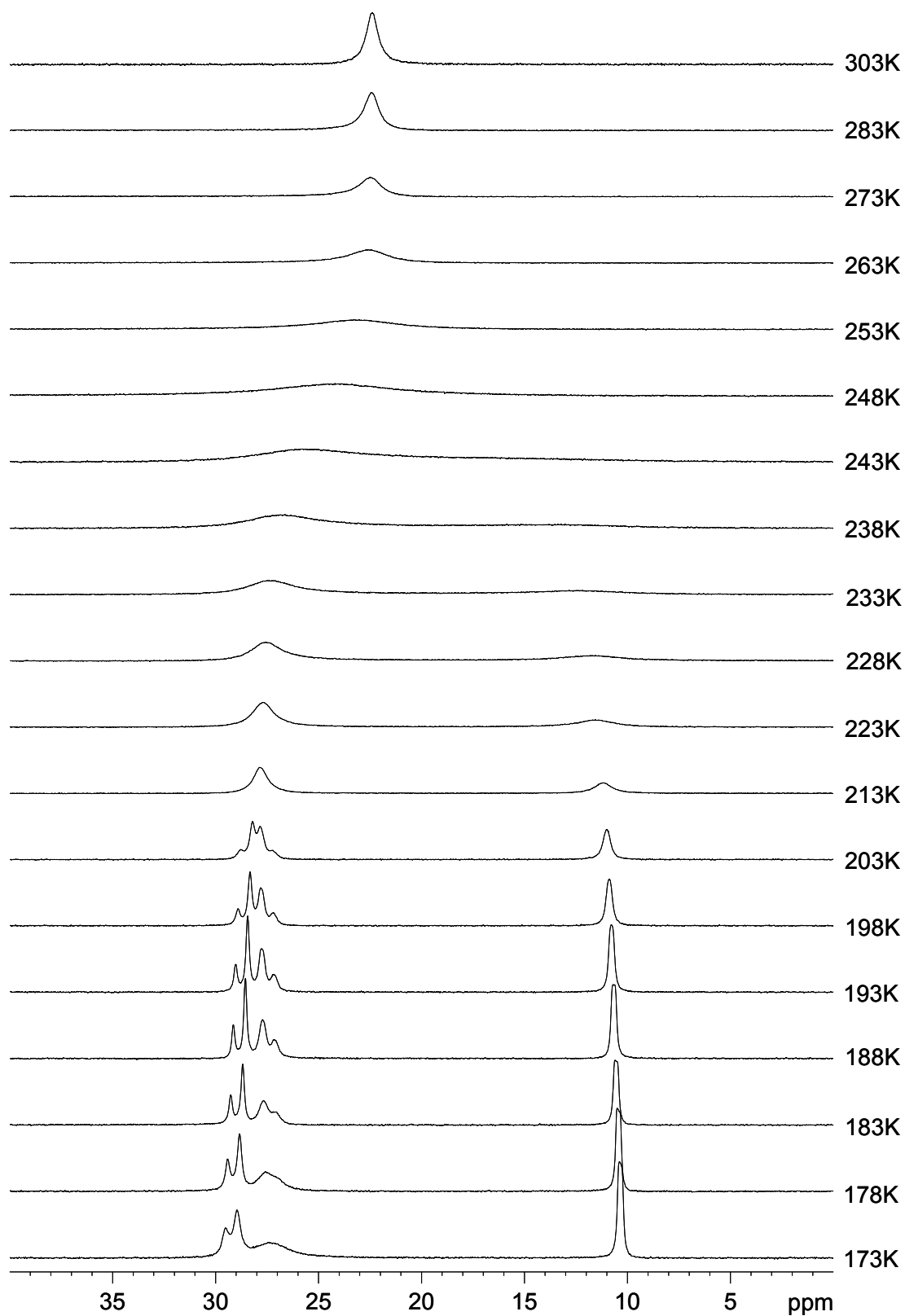
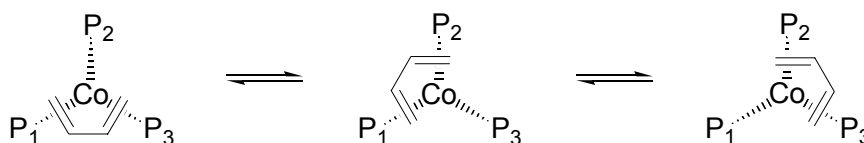


Abbildung 26:  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Isopren})]^+$  ( $5^+$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturbereich von 173K bis 303K

Der plausibelste Mechanismus des dynamischen Prozesses, der bei höheren Temperaturen die Umgebungen der drei Phosphorkerne des tripodalen Liganden im zeitlichen Mittel äquivalent



erscheinen lässt, entspricht der in Kapitel 2 beschriebenen und für  $d^8$ - $ML_3$ -Dien-Komplexe häufig beobachteten Rotation des Dienliganden um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *TripodCobalt*-Templats. Dabei durchlaufen die Komplexe die drei möglichen, energetisch gleichwertigen quadratisch-pyramidalen Geometrien, die sich in der Rotationsposition des Diens um jeweils  $120^\circ$  unterscheiden. Die drei Minimumkonformationen sind über drei äquivalente Aktivierungsbarrieren verbunden, die formal aus den Grundzustandsgeometrien durch Rotation des Diens um  $60^\circ$  erreicht werden. Die Geometrie entspricht dann der elektronisch ungünstigen ekliptischen Konformation, bei der sich die zentrale Bindung des Diens über einer Co-P-Bindung befindet. Das Koalenszenzverhalten der Phosphorsignale zeigt, dass alle drei Phosphorkerne gleichsam am dynamischen Prozess beteiligt sind. Folglich findet ein *Drei-Seiten-Austausch* statt (Schema 20), bei dem ein Phosphoratom sequentiell die Positionen der beiden anderen Phosphoratome einnimmt. Nur die Berücksichtigung dieses Verhaltens führt bei der quantitativen Untersuchung der temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren mit Hilfe der Linienformanalyse zu einer Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen Spektren.



Schema 20: *Drei-Seiten-Austausch*

Die mit dem dynamischen Prozess verbundenen Aktivierungsparameter wurden durch Linienformanalyse<sup>[142]</sup> der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren bestimmt. Abbildung 27 zeigt für ausgewählte Temperaturen die Überlagerung der experimentellen mit den simulierten Spektren für  $[p\text{-Tolyl-TriphosCobalt}(\eta^4\text{-1,3-Butadien})]^+$  ( $2^+$ ).



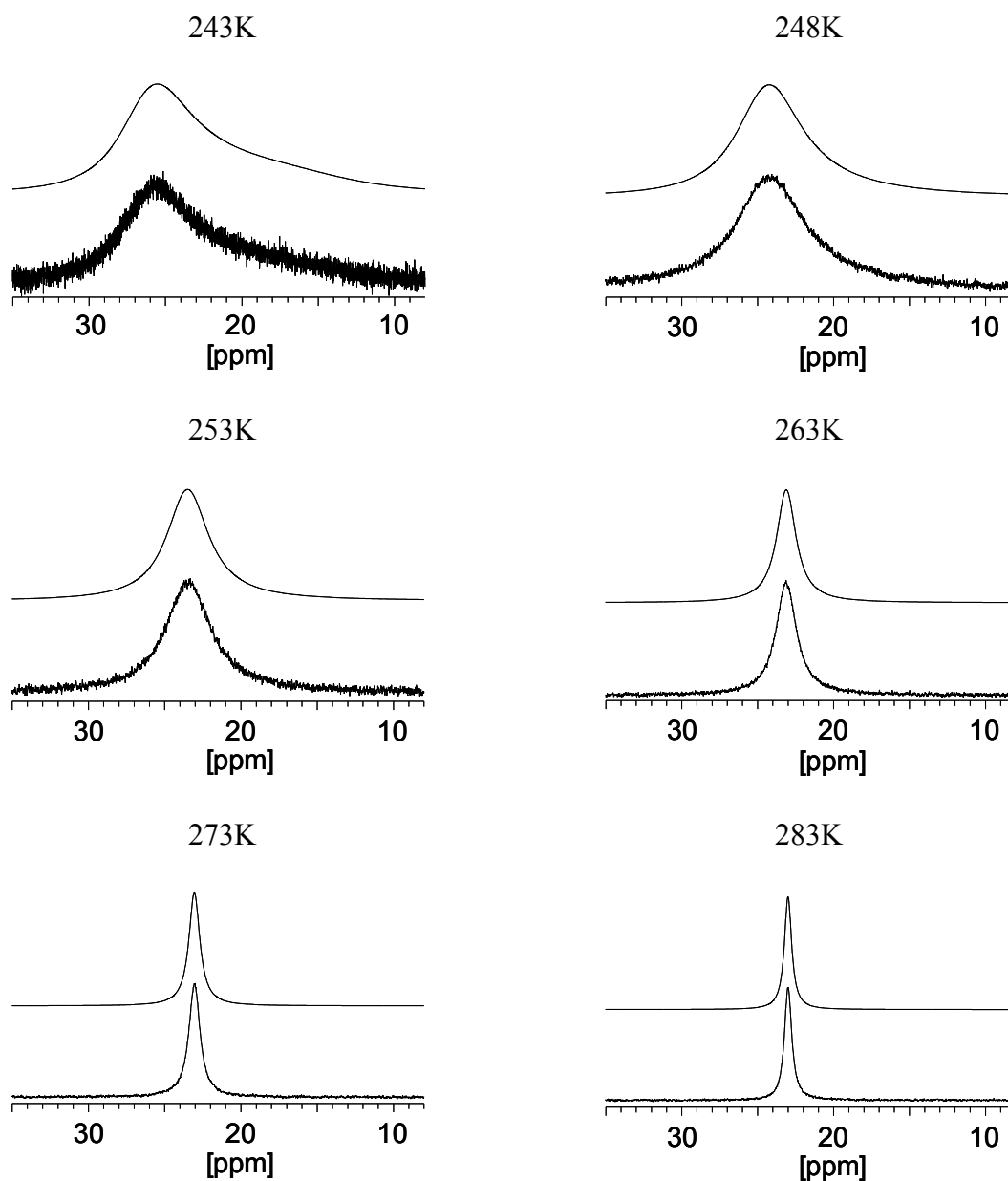


Abbildung 27: Gemessene (unten) und simulierte (oben)  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren von  $2^+$

Die aus der Anpassung der simulierten an die experimentellen Spektren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei den jeweils ausgewählten Temperaturen lassen sich in Form eines Eyring-Diagramms auftragen, aus dem die Aktivierungsparameter des dynamischen Prozesses ermittelt werden können. Voraussetzung für eine aussagekräftige Bestimmung dieser Aktivierungsparameter ist eine ausreichende Anzahl von Spektren über einen möglichst breiten Temperaturbereich. Besonders die Kenntnis verschiedener Daten für den statischen Fall ist für eine aussagekräftige Simulation unverzichtbar. Diese Daten umfassen Signallagen, Kopplungsmuster mit den zugehörigen Kopplungskonstanten sowie natürliche Linienbreiten der Signale in einem Temperaturbereich, bei dem die Geschwindigkeit des dynamischen

Prozesses auf der NMR-Zeitskala vernachlässigbar klein ( $k \ll 1$ ) ist. Eine exakte Ermittlung dieser Größen bereitet besondere Schwierigkeiten in Fällen, bei denen die Koaleszenztemperatur der Signale etwas über 200K und damit nur knapp über der unteren Grenze des zugänglichen Temperaturbereichs liegt. Selbst bei 173K ist dann die Dynamik noch nicht ausreichend verlangsamt, dass ihr Einfluss auf die Form und Lage der Signale vollständig vernachlässigt werden kann. Dennoch wurde auch in diesen Fällen eine vollständige Linienformanalyse durchgeführt, die erhaltenen Aktivierungsparameter sollten jedoch mit Vorsicht bewertet werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich für Verbindungen **5** und **6**, bei denen, wie beschrieben, ein weiterer dynamischer Prozess aktiv ist, der bei sehr tiefen Temperaturen zu einer Verbreiterung der Signale der basalen Phosphorkerne führt. In diesen Fällen wurden die simulierten Spektren im unteren Temperaturbereich lediglich an die Signale des experimentellen Spektrums angepasst, auf die diese Dynamik keinen Einfluss nimmt. Die in Tabelle 10 angegebenen Fehler umfassen lediglich die durch lineare Regression bestimmten Fehlergrenzen, die tatsächlichen Abweichungen müssen vor allem für die ermittelten Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien als wesentlich größer angesehen werden. Dagegen sollten die Werte für die freie Aktivierungsenthalpie bei 298K genauer sein, da sich bei ihrer Bestimmung die Fehler der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien teilweise gegenseitig aufheben.<sup>[143]</sup> Daher sollte zum Vergleich der ermittelten Daten von verschiedenen Verbindungen der Wert der freien Aktivierungsenthalpie bei 298K herangezogen werden.

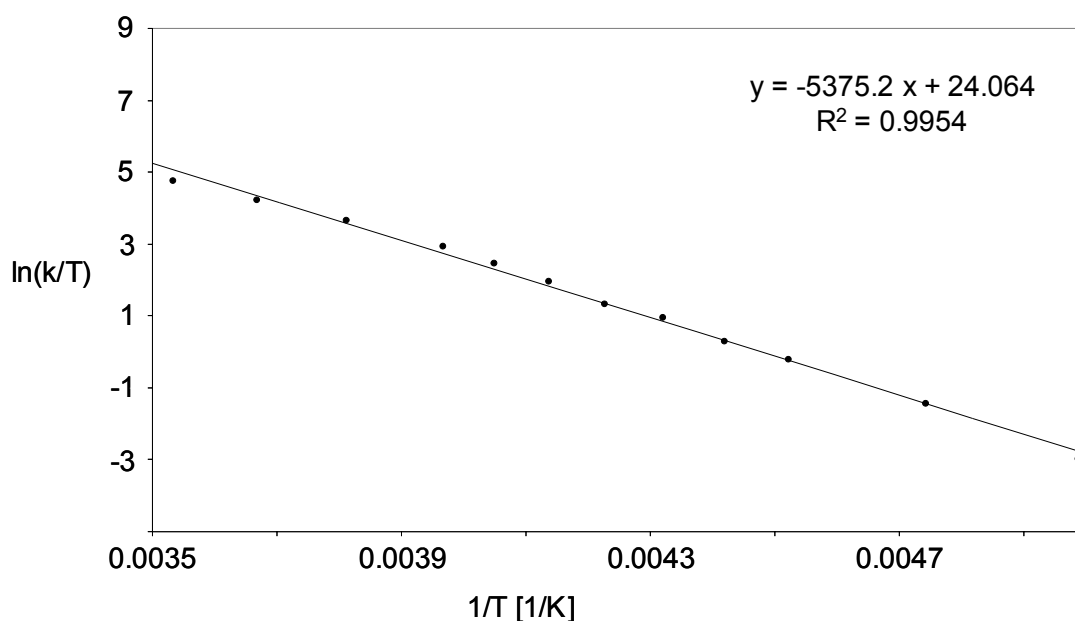



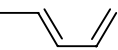






Abbildung 28: Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nach Eyring für  $2^+$

Tabelle 10: Mit Hilfe der Linienformanalyse ermittelte Aktivierungsparameter der  $[TripodCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe **1-7** und **9** (Fehler aus linearer Regression)

|          | Ar              | Dien  | $\Delta G_{298}^\ddagger$ [kJ/mol] | $\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol] | $\Delta S^\ddagger$ [J/Kmol] |
|----------|-----------------|---|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>1</b> | Ph              |    | $44.2 \pm 0.2$                     | $41.9 \pm 0.5$               | $-7.9 \pm 2$                 |
| <b>2</b> | <i>p</i> -Tolyl |    | $43.9 \pm 0.2$                     | $44.7 \pm 1$                 | $2.5 \pm 4$                  |
| <b>3</b> | <i>m</i> -Xylyl |    | $45.1 \pm 0.4$                     | $46.0 \pm 1.5$               | $3.1 \pm 6$                  |
| <b>4</b> | Ph              |    | $48.1 \pm 0.2$                     | $46.5 \pm 1$                 | $-5.5 \pm 4$                 |
| <b>5</b> | Ph              |    | $44.4 \pm 0.1$                     | $41.1 \pm 0.5$               | $-11.2 \pm 2$                |
| <b>6</b> | Ph              |   | $46.1 \pm 0.1$                     | $40.6 \pm 0.2$               | $-18.2 \pm 1$                |
| <b>7</b> | Ph              |  | $39.2 \pm 0.6$                     | $37.3 \pm 1.2$               | $-6.5 \pm 6$                 |
| <b>9</b> | <i>m</i> -Xylyl |  | $32.3 \pm 1.8$                     | $43.5 \pm 3.0$               | $37.4 \pm 16$                |

Die Aktivierungsentropien der Verbindungen sind im Allgemeinen gering. Dies ist im Einklang mit der Interpretation des dynamischen Prozesses als intramolekular ohne Bruch von Bindungen vom Metallzentrum zu den Dienliganden oder zu den tripodalen Liganden.

Die freie Aktivierungsenthalpien bei 298K wurden für die Komplexe mit Butadien als Coligand (**1-3**) im Bereich zwischen 44 und 45 kJ/mol ermittelt und müssen innerhalb der Fehlergrenzen als gleich angesehen werden. Die Substitution der Arylreste der Phosphandonoren der tripodalen Liganden zeigt demnach keinen Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarriere. Zur Ausübung eines merklichen sterischen Effektes befinden sich die Methylgruppen der substituierten Phenylgruppen zu weit in der Peripherie der durch den tripodalen Liganden am Metall aufgespannten Reaktionstasche. Methylgruppen in *ortho*-Position zum Phosphordonor hätte möglicherweise einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarriere. Jedoch koordinieren derartige tripodale Liganden nicht an ein

Cobaltzentrum, weder in einem tridentaten noch in einem bidentaten Modus, wie sich bei der Umsetzung von *ortho-Tolyl-Triphos* mit  $\text{CoCl}_2$  bzw.  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in THF zeigte.

Eine Methylgruppe in terminaler Position des Diensystems (wie in **4**) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivierungsbarriere. Dagegen scheinen Methylsubstituenten an den inneren Kohlenstoffatomen des Diens (wie in **5** und **6**) im Rahmen der Messgenauigkeit kaum Einfluss auf die Aktivierungsparameter zu nehmen. Ein terminaler Substituent gerät demnach im Verlauf der Rotation in stärkere Wechselwirkung mit dem tripodalen Liganden als ein interner Substituent. Die Interpretation im Sinne eines sterischen Effektes scheint plausibler als die Deutung als elektronischer Effekt.

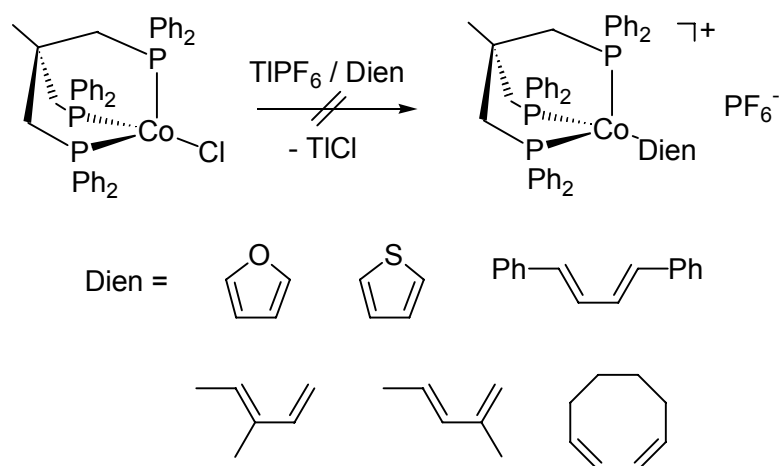
Die freien Aktivierungsenthalpien für die Cyclohexadien-Komplexe **7** und **9** erscheinen überraschend niedrig. Der geringe Abstand der beiden Signale im  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum dieser Verbindungen erschwert jedoch die Simulation der Spektren erheblich, da schon geringe temperaturbedingte Verschiebungen der Signale die genaue Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Temperaturen behindern. Für **9** kann eine beträchtliche positive Aktivierungsentropie bestimmt werden, was in diesem Fall auf einen veränderten Mechanismus hinweist, in dessen Verlauf es zum Bruch von koordinativen Bindungen kommt. Da die mit Hilfe der Linienformanalyse ermittelten Aktivierungsentropien jedoch naturgemäß als stark fehlerbelastet anzusehen sind und für **7** eine geringe Aktivierungsentropie bestimmt wurde, scheint es plausibler, die stark abweichenden Werte auf die beschriebenen Probleme bei der Simulation der Spektren von **9** zurückzuführen.

Die Energiebarriere für die Rotation eines Diens um die idealisierte  $C_3$ -Achse eines *TripodCobalt(I)*-Templats ist wesentlich niedriger als für die Rotation eines Heterodiens.<sup>[51]</sup> Für diese Verbindungen wurden mit Hilfe der Linienformanalyse freie Aktivierungsenthalpien bei 298K über 50 kJ/mol ermittelt. Dies lässt sich auf die unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen dem HOMO des *TripodCobalt(I)*-Templats und dem LUMO eines Diens bzw. Heterodiens zurückführen, da diese Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung für die Höhe der Aktivierungsbarriere ist (vergleiche Kapitel 2.2.1). Das im Vergleich mit einem Dien energetisch niedriger liegende LUMO eines Heterodiens bewirkt eine stärkere Überlappung mit dem HOMO des *TripodCobalt(I)*-Templats und damit eine größere Energiedifferenz zwischen der gestaffelten und der ekliptischen Konformation, die auf der Reaktionskoordinate der Rotation gerade der Geometrie des Übergangszustandes entspricht.

Im Unterschied zu den hier untersuchten [*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexen zeigen die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren analoger [L<sub>3</sub>Co( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe mit drei monodentaten Phosphandonoren L bereits nahe Raumtemperatur diskrete Signale für die unterschiedlichen Phosphorkerne.<sup>[113, 115]</sup> Obwohl für diese Verbindungen keine kinetischen Daten ermittelt worden sind, lässt sich aus diesem Verhalten schließen, dass hier die Rotation des Diens mit einer deutlich höheren Aktivierungsbarriere verknüpft ist. Dieses Verhalten erklärt sich aus dem Einfluss der L-M-L-Winkel auf die Höhe der Aktivierungsbarriere. In Komplexen mit den tripodalen Liganden sind diese Winkel durch das starre Ligandenrückgrat auf etwa 90° fixiert. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, werden die für die Höhe der Aktivierungsbarriere entscheidenden L<sub>3</sub>M-Fragmentorbitale durch die Verringerung der L-M-L-Winkel auf 90° in eine parallele Ausrichtung relativ zur Molekülebene des Diens verkippt. Dies führt zu einer Angleichung der Energien der unterschiedlichen Konformationen und damit auch zu einer geringeren Aktivierungsbarriere für die Dienrotation. Sind die Phosphandonoren nicht durch ein starres Rückgrat verknüpft, ergeben sich größere L-M-L-Winkeln von etwa 100°<sup>[115]</sup> und damit auch größeren Aktivierungsbarrieren.

### 3.1.4 Weitere Koordinationsversuche

Außer den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Dienen wurden noch weitere Diene auf ihre Koordinationsfähigkeit gegenüber dem *Triphos*Cobalt(I)-Templat untersucht. In den in Schema 21 gezeigten Fällen führt die Umsetzung der konjugierten Diene mit enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid jedoch nicht zur Bildung isolierbarer [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe.



Schema 21: Weitere Koordinationsversuche verschiedener Diene

Die Reaktion von *Triphos*Cobaltchlorid/ $\text{TlPF}_6$  mit Furan bzw. Thiophen verläuft nicht unter  $\eta^4$ -Koordination der Diensysteme der Heterocyclen. In beiden Fällen wurden lediglich braune Pulver unbekannter Zusammensetzung erhalten.

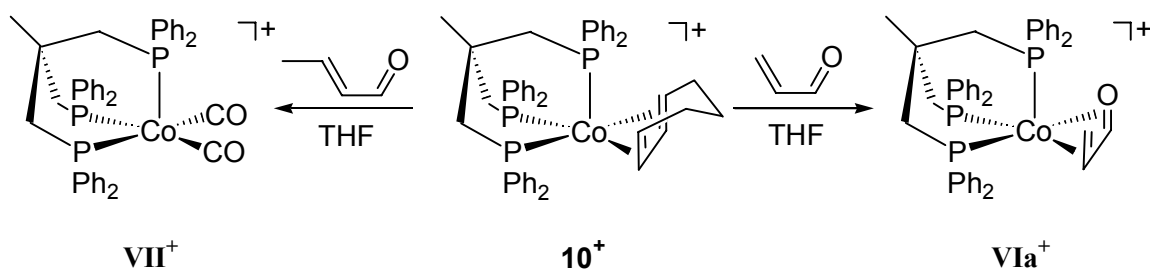
In einigen Fällen ist es offensichtlich, dass sterische Gründe die Koordination eines Diens an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat verhindern. Der Platzbedarf zweier Phenylgruppen in 1,4-Position des konjugierten Systems scheint so groß, dass eine Koordination von 1,4-Diphenylbutadien nicht möglich ist.

Während die Darstellung eines *Triphos*Cobalt(I)-Komplexes mit 2,3-Dimethylbutadien als Dienkomponente erfolgreich ist, scheitern entsprechende Versuche mit anderen zweifach methylierten Dienen. Weder 1,2-Dimethylbutadien noch 1,3-Dimethylbutadien koordinieren an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat. Diese Beispiele verdeutlichen, wie empfindlich das *Triphos*Cobalt(I)-Templat auf den Substitutionsgrad und auf das Substitutionsmuster des Diens reagiert.



Während 1,3,5,7-Cyclooctatetraen den stabilen *Triphos*Cobalt(I)-Komplex **11** bildet, verläuft die analoge Umsetzung mit 1,3-Cyclooctadien nicht unter Koordination des Diens. Auch die geringe Stabilität von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cycloheptadien})]^+$  (**10**) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cycloheptatrien})]^{+[52]}$  im Vergleich zu analogen Verbindungen kleinerer cyclischer Diene wie Cyclopentadien<sup>[51]</sup> und 1,3-Cyclohexadien (**1**, **8** und **9**) zeigt, dass die Art und Länge der das konjugierte System überbrückenden Einheit entscheidenden Einfluss auf die Koordinationsfähigkeit des Diensystems nimmt. Vorstellbar ist, dass in einigen Fällen die Ausbildung einer planaren Dieneinheit erschwert wird, die jedoch eine Voraussetzung zur Koordination an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat ist. Es ist bekannt, dass im Fall von sieben- und vor allem achtgliedrigen Cycloalkadienen als Folge der ungünstigen Ringgröße die Doppelbindungen über die mittlere Einfachbindung verdrillt werden.<sup>[144, 145]</sup> Der Energiegewinn durch die Koordination kompensiert in diesen Fällen die für die Einebnung des konjugierten Systems erforderliche Energie nicht ausreichend, was im Fall von 1,3-Cyclooctadien sogar eine Koordination gänzlich verhindert.

1,3-Cycloheptadien koordiniert an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat nur labil. Es wird durch Heterodiene bereits bei 25°C innerhalb weniger Minuten vollständig aus dem Komplex verdrängt. Die Reaktion von **10**<sup>+</sup> mit Acrolein führt dabei zur Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  (**VIa**<sup>+</sup>), die Umsetzung mit Crotonaldehyd verläuft unter Decarbonylierung des Aldehydes und Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>; siehe Schema 22). Im Gegensatz dazu findet bei der Reaktion von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Isopren})]^+$  (**5**<sup>+</sup>) mit Acrolein oder Crotonaldehyd kein Ligandenaustausch statt, vielmehr wird auch nach fünf Stunden der Dienkomplex unverändert zurückgewonnen.



Schema 22: Ligandensubstitution an  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Cycloheptadien})]^+$  (**10**<sup>+</sup>)

### 3.1.5 Fazit

Die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Syntheseroute führt zu  $[TripodCobalt(\eta^4-1,3-Dien)]^+$ -Komplexen in sehr guten Ausbeuten, wobei eine breite Variation des Substitutionsmusters am Dien sowie die Verwendung unterschiedlicher tripodaler Phosphanliganden möglich ist. Die spektroskopischen, strukturellen und dynamischen Eigenschaften dieser durch Koordination eines ungesättigten organischen 4-Elektronen-Donorliganden entstehende Verbindungsklasse wurden systematisch untersucht. Das Ausbleiben einer Koordination von hochsubstituierten 1,3-Dienen verdeutlicht die begrenzte sterische Befrachtbarkeit des *TripodCobalt(I)*-Templats.

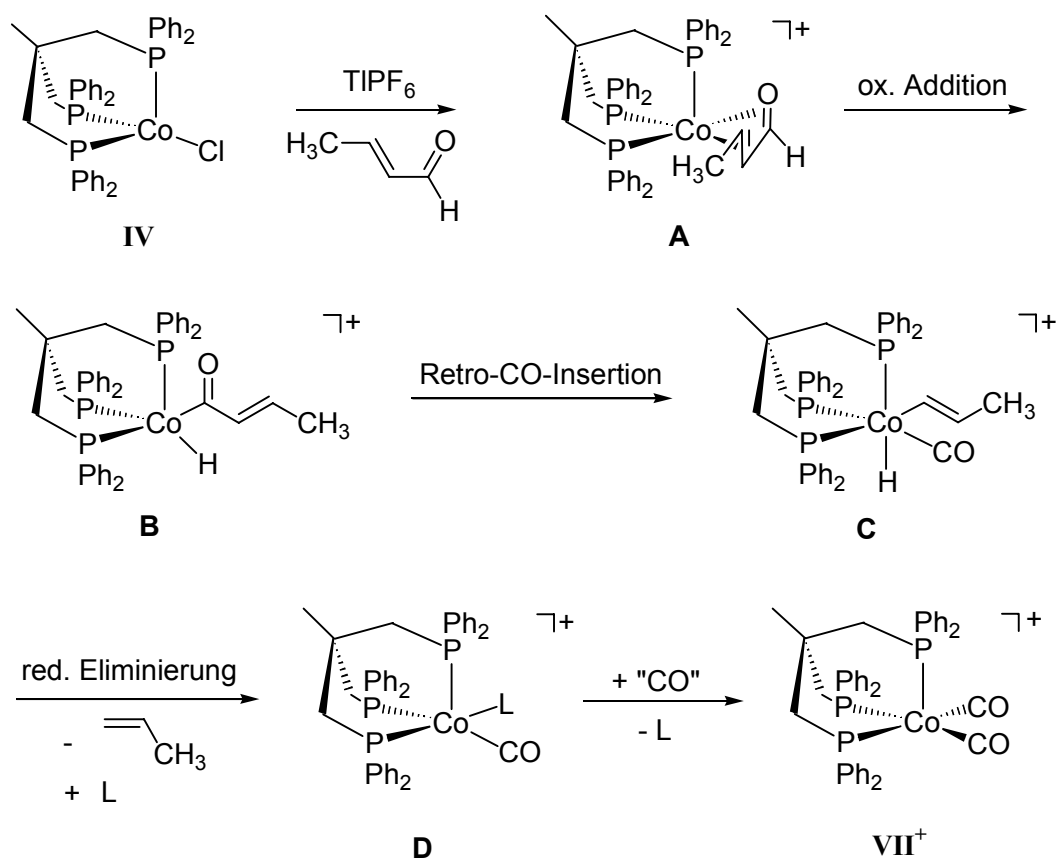
## 3.2 Decarbonylierung am *Triphos*Cobalt(I)-Templat

Die beobachtete Selektivität der Decarbonylierung von Aldehyden am *Triphos*Cobalt(I)-Templat (vergleiche Kapitel 2.4, Schema 10) wirft die Frage nach den Ursachen für dieses Verhalten auf. Die in Kapitel 3.1 diskutierten [*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup>-Komplexe zeigen, dass die Substituenten an einem konjugierten ungesättigten System einen deutlichen Einfluss auf dessen Koordination an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat nehmen. Dies legt nahe, die Selektivität der Decarbonylierung im Sinne einer sterischen Differenzierung zu interpretieren. Die Stöchiometrie der Reaktion, die formale Decarbonylierung zweier Äquivalente Aldehyd pro Äquivalent *Triphos*Cobaltchlorid, wirft eine zusätzliche Frage zum Mechanismus der Decarbonylierung auf.

### 3.2.1 Reaktionen mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden

#### 3.2.1.1 Mechanistische Überlegungen

Angelehnt an den allgemein akzeptierten Mechanismus der Decarbonylierung von Aldehyden durch den Wilkinson-Katalysator<sup>[117]</sup> (vergleiche Kapitel 2.5) lässt sich für die Reaktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde mit enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) der in Schema 23 gezeigte Mechanismus formulieren (hier am Beispiel der Umsetzung mit Crotonaldehyd). Dabei muss prinzipiell berücksichtigt werden, dass jedes Molekül *Triphos*Cobaltchlorid in der Lage ist, zwei Moleküle Aldehyd zu decarbonylieren, was schließlich zur Bildung des Dicarbonylkomplexes [*Triphos*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**VII**<sup>+</sup>) führt.



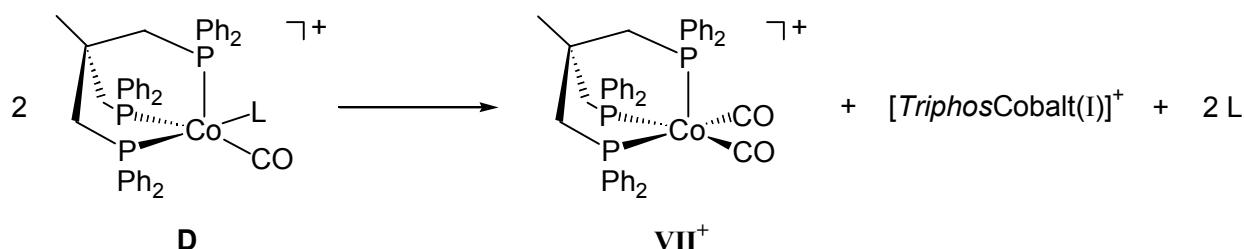
Schema 23: Ein möglicher Mechanismus der Decarbonylierung am *Triphos*Cobalt(I)-Templat (L = Lösungsmittelmolekül oder Olefin)

Dieser Mechanismus ist unter der Annahme formuliert, dass im gesamten Verlauf der Decarbonylierung alle drei Phosphordonororen des tripodalen Liganden am Cobaltzentrum gebunden bleiben, auch wenn ein Wechsel von tridentater zu bidentater Koordination durchaus denkbar ist und bei Bedarf zu einer Erhöhung der Zahl freier Koordinationsstellen führen kann.

Bei Zugabe des Aldehydes zu einer mit  $\text{TlPF}_6$  enthalogenierten Lösung von *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) in THF bildet sich zunächst ein  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$ -Komplex (**A**). Die Koordination des Aldehydes wird durch die sofortige blau-violett Verfärbung der Reaktionslösung angezeigt. Im Unterschied zu  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  (**VIa**) ist diese Verbindung bei Raumtemperatur jedoch nicht stabil. Sie reagiert vielmehr unter oxidativer Addition der aldehydischen CH-Bindung zu einer Hydrido-Acyl-Zwischenstufe **B** weiter. Dies stellt den einleitenden Schritt der Decarbonylierung dar. Die dabei gebildete fünffach koordinierte *Triphos*Cobalt(III)-Spezies **B** verfügt noch über eine freie Koordinationsstelle, die von einem aus dem Acylliganden im Sinne einer Retro-CO-Insertion austretenden Molekül Kohlenstoffmonoxid besetzt werden

kann (**B** → **C**). Reduktive Eliminierung führt zur Bildung des Monocarbonylkomplexes **D**, der möglicherweise durch ein Lösungsmittelmolekül oder durch das freigesetzte Olefin (L in Schema 23) abgesättigt wird. Da  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) das einzige schließlich isolierbare Komplexprodukt ist, muss im weiteren Verlauf ein zweites Molekül CO auf den Monocarbonylkomplex **D** übertragen werden. Als CO-Quelle kommt dabei ein weiteres Molekül **D** in Frage, wobei sowohl ein direkter intermolekularer CO-Austausch als auch die Übertragung von in der Reaktionslösung nach Abspaltung von **D** vorhandenem freiem CO denkbar wäre.

Der langsame Austausch von CO-Liganden, wie er bei Komplexen des Typs  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})\text{L}]^+$  (L=PEt<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>) beobachtet wurde,<sup>[22]</sup> macht einen derartigen Reaktionsschritt im Verlauf der Decarbonylierung plausibel. Durch den CO-Austausch zwischen zwei Monocarbonylkomplexen würde das Endprodukt  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) entstehen und ein koordinativ ungesättigtes *TriphosCobalt*(I)-Templat freigesetzt werden (Schema 24), das wiederum ein Molekül Crotonaldehyd koordinieren und decarbonylieren kann.

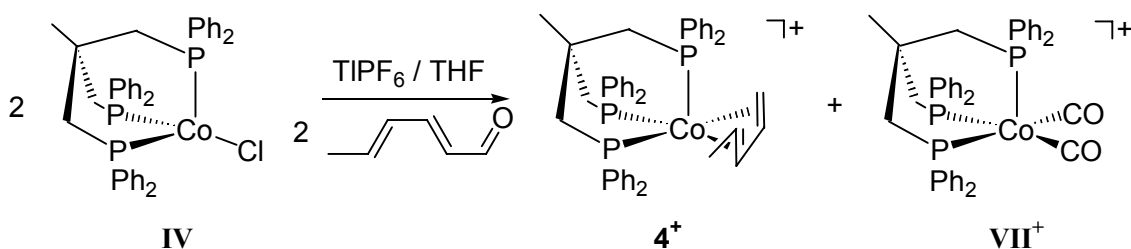


Schema 24: CO-Austausch zwischen zwei *TriphosCobalt*(I)-Monocarbonylkomplexen **D** im Verlauf der Decarbonylierung (L = Lösungsmittelmolekül oder Olefin)

Eine zweite Decarbonylierung von Crotonaldehyd am Monocarbonylkomplex **D**, die ebenfalls zur Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) führen würde, erscheint unwahrscheinlich, da im Verlauf der Decarbonylierung drei Koordinationsstellen benötigt werden. Prinzipiell könnte eine dritte freie Koordinationsstelle allerdings durch Dissoziation eines Phosphordonors des tripodalen Liganden bereitgestellt werden, sodass ein derartiger Mechanismus nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden kann.

Einen Hinweis auf den Verlauf des abschließenden Schrittes der Decarbonylierung liefert die Umsetzung von enthalogeniertem *TriphosCobaltchlorid* (**IV**) mit einem Äquivalent

Hexa-2,4-dienal. Diese Reaktion führt zur Bildung äquimolarer Mengen  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Pentadien})]^+$  ( $4^+$ ) (siehe Schema 25).



Schema 25: Umsetzung von *Triphos*Cobaltchlorid/ $\text{TlPF}_6$  mit einem Äquivalent Hexa-2,4-dienal

Bei Annahme einer vollständigen vorgelagerten Koordination des ungesättigten Aldehydes über die Heterodieneinheit, die bei  $-20^\circ\text{C}$  gewährleistet sein sollte, und nachfolgender Decarbonylierung unter Bildung eines Monocarbonylkomplexes lässt diese Beobachtung den Schluss zu, dass in einem Schritt neben dem Endprodukt der Decarbonylierung,  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ), zusätzlich ein Äquivalent „freies“  $[\text{TriphosCobalt}(\text{I})]^+$ -Templat gebildet wird. Dieses reagiert dann mit dem organischen Decarbonylierungsprodukt 1,3-Pentadien unter Bildung des  $\eta^4$ -Dien-Komplexes  $4^+$ . Dieses Ergebnis stützt somit den in Schema 24 formulierten abschließenden Schritt der Decarbonylierung.

Die Koordination des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehydes an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat unter Bildung eines  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$ -Komplexes **A** erscheint nicht nur angesichts des sofortigen Farbwechsels der Reaktionslösung bei Zugabe des Aldehydes wahrscheinlich. Untersucht man die Reaktionslösung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch, so wird bei 193K ein Spektrum erhalten, das drei Signale im Bereich für die an ein Cobalt(I)-Zentrum koordinierten Phosphandonoren des tripodalen Liganden zeigt (siehe Abbildung 29). Dieses Spektrum entspricht den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur stabiler  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplexe wie  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]\text{PF}_6$  (**VIa**) (siehe Tabelle 11). Charakteristisch ist die relativ große Kopplungskonstante von 67 Hz zwischen zwei basalen Phosphorkernen in einer quadratischen Pyramide. Die kleineren Kopplungen zwischen basalen und apicalen Phosphorkernen sind aufgrund der mit etwa 15 Hz zu großen Linienbreiten, möglicherweise verursacht durch paramagnetischer Verunreinigungen, nicht aufgelöst.

Tabelle 11:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten für das vermutete Zwischenprodukt **A** im Vergleich mit **VIa**<sup>[51]</sup> (jeweils gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

|                                   | $P_a$ [ppm] | $P_b$ [ppm] | $P_c$ [ppm] | $J_{ab}$ [Hz] | $J_{ac}$ [Hz] | $J_{bc}$ [Hz] |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>A</b> / 193K                   | 38.3        | 14.9        | -5.7        | -             | 67            | -             |
| <b>VIa</b> / 221K <sup>[51]</sup> | 47.6        | 14.9        | -3.1        | 10            | 68            | 6             |

Versuche, **A** analysenrein zu isolieren und vollständig zu charakterisieren, scheiterten an der extremen Temperatur- und Luftempfindlichkeit der Verbindung. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung und dem Versuch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung des erhaltenen blau-violetten Pulvers konnte lediglich ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Substanz aufgenommen werden, das dem Spektrum der Reaktionslösung entspricht (siehe Abbildung 29).

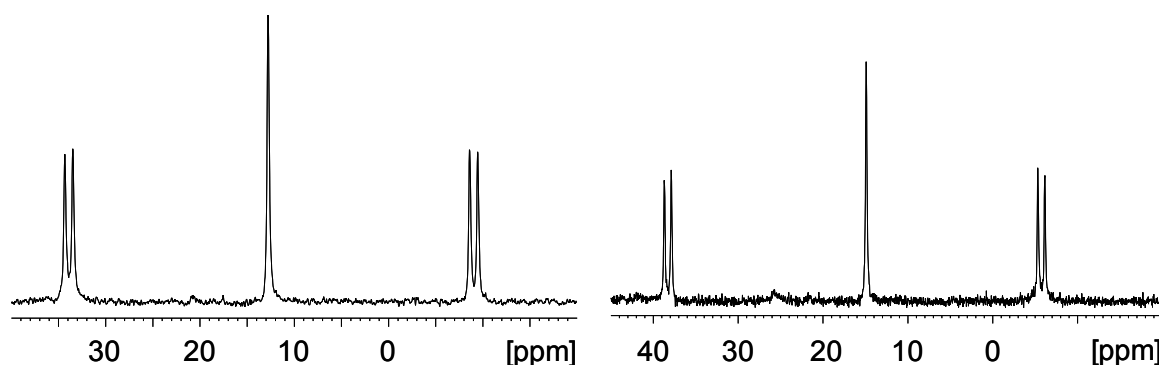


Abbildung 29:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in THF bei 193K (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des isolierten blauviolett Pulvers in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 193K

Aufgrund dieses Ergebnisses lässt sich die unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen stabile Verbindung  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  (**VIa**<sup>+</sup>) als isolierbares Intermediat der Decarbonylierung formulieren. Die Tatsache, dass gesättigte Aldehyde von enthalogeniertem *TriphosCobaltchlorid* nicht decarbonyliert werden, erlaubt zudem, die vorgelagerte  $\eta^4$ -Koordination des ungesättigten Aldehydes als Voraussetzung für diese Reaktion zu betrachten.

Der zeitliche Verlauf der Decarbonylierung von Crotonaldehyd lässt sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Dazu wurde eine enthalogenierte Lösung von *TriphosCobalt(I)chlorid* in THF bei 193K mit einem Überschuss Crotonaldehyd versetzt, wobei die sofortige blau-violette Verfärbung der Reaktionslösung die Koordination des

Crotonaldehydes anzeigt. Eine Probe der Reaktionslösung wurde in ein NMR-Röhrchen und anschließend in ein auf die jeweils gewünschte Temperatur eingestelltes NMR-Spektrometer überführt. In einer Reihenmessung wird die Abnahme der Intensitäten der Signale beobachtet, die dem primär entstandenen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$ -Komplex **A** zugeordnet werden können. Gleichzeitig bildet sich bei  $\delta = 22$  ein Signal für  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VIIa**<sup>+</sup>) heraus, dessen Intensität im Verlauf der Reaktion zunimmt. In Abbildung 30 ist exemplarisch eine solche Reihenmessung bei 273K gezeigt, die einen Zeitraum von 100 Minuten umfasst.

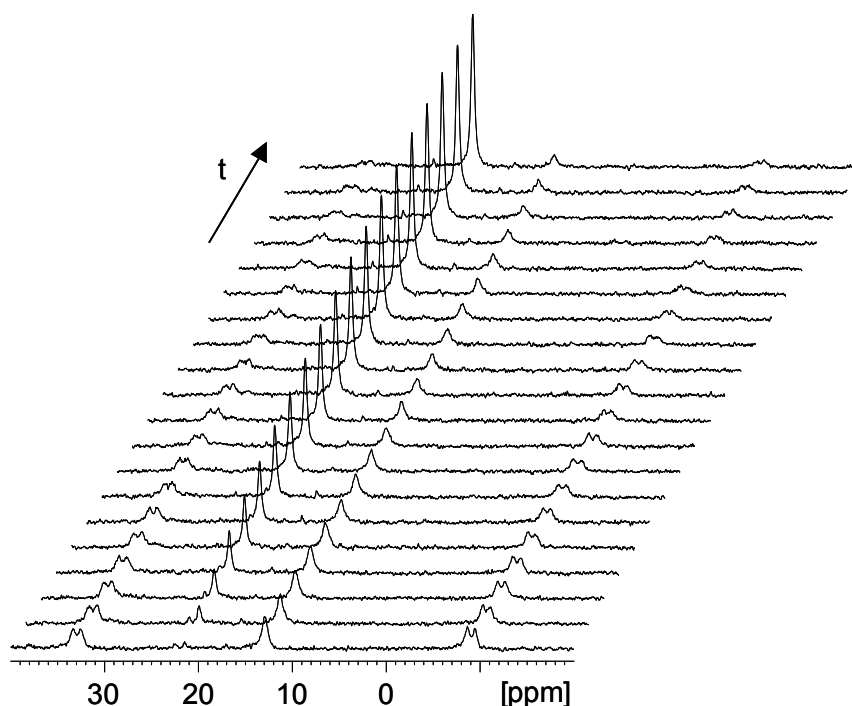


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der Decarboxylierung von Crotonaldehyd verfolgt mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bei 273K. Die abgebildeten Spektren umfassen einen Zeitraum von 100 Minuten

Außer  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (**A**) können keine weiteren Intermediate der Decarboxylierung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Demnach handelt es sich bei der auf die Koordination des Aldehydes folgenden oxidativen Addition der aldehydischen CH-Bindung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Die beobachtete Selektivität der Decarboxylierung bezüglich des Substitutionsmusters der Aldehyde steht daher in direktem Zusammenhang mit der Stabilität und Reaktivität der primär gebildeten  $\eta^4$ -Heterodien-Komplexe.



Die im Reaktionsverlauf abnehmende normierte Konzentration von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (**A**), die zu den jeweiligen Zeitpunkten über die Signalintensität des apicalen Phosphordonors bestimmt wurde, läßt sich im Sinne eines Geschwindigkeitsgesetzes 1.Ordnung gegen die Zeit auftragen (siehe Abbildung 31). Ein Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung steht im Einklang mit der Formulierung der oxidativen Addition als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, der intramolekular verlaufen sollte.

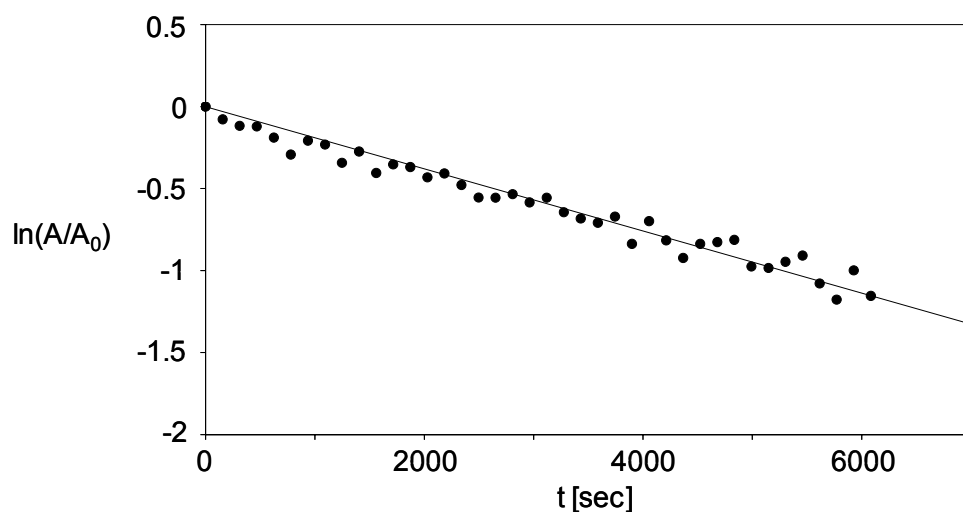


Abbildung 31: Abnahme der relativen Konzentration  $A/A_0$  von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (**A**) bei 273K aufgetragen gegen die Zeit  $t$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung.  $A_0$  bezeichnet die Konzentration von **A** bei  $t = 0$ , bestimmt über das Integral des Signals des apicalen Phosphordonors von **A** und willkürlich auf den Wert 1 gesetzt,  $A$  bezeichnet die Konzentration zum jeweiligen Zeitpunkt  $t$  normiert auf  $A_0 = 1$

Ist die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so muss sich auch die Konzentration des im Reaktionsverlauf gebildeten  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) im Sinne eines Geschwindigkeitsgesetzes 1.Ordnung auftragen lassen. Dies gelingt für die drei untersuchten Temperaturen (siehe Abbildung 32).

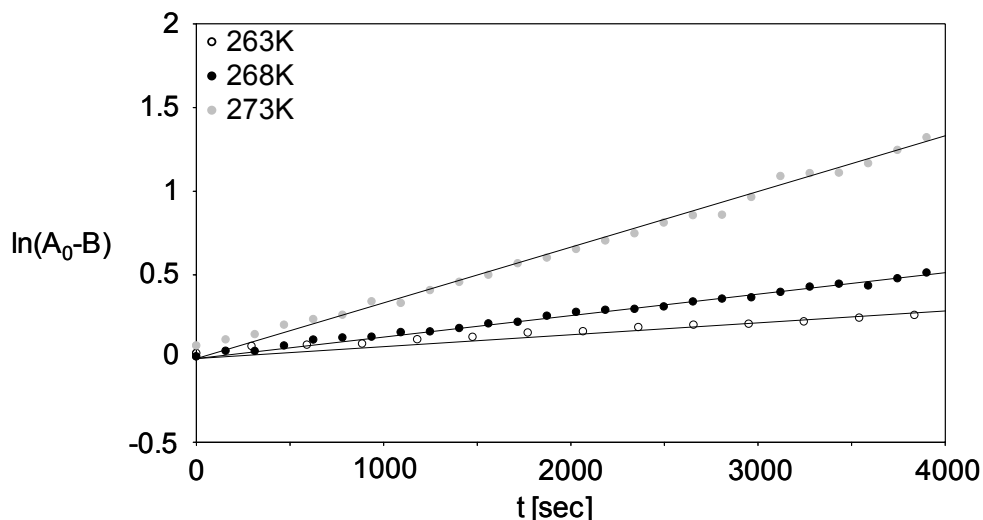


Abbildung 32: Konzentrationszunahme von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) aufgetragen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bei drei verschiedenen Temperaturen. B bezeichnet die Konzentration von  $\text{VII}^+$  zum jeweiligen Zeitpunkt, bestimmt über das Integral der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz, normiert auf die Konzentration  $A_0 = 1$  (vergleiche Beschriftung Abbildung 31)

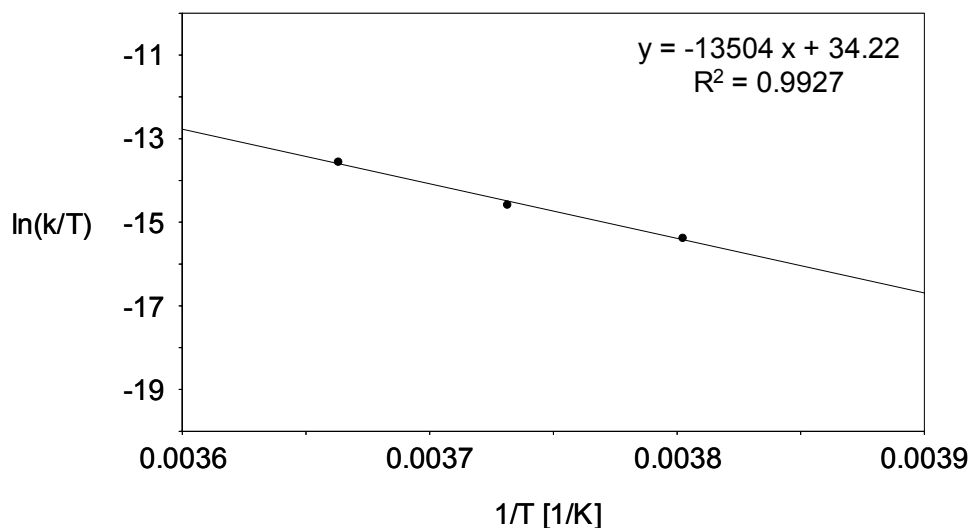


Abbildung 33: Auftragung der über die Intensitätszunahme des Signals von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nach Eyring

Die bei den unterschiedlichen Temperaturen (263K, 268K und 273K) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 1. Ordnung lassen sich in Form eines Eyring-Diagramms auftragen. Die Analyse der Integrale von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (**A**) ergibt eine freie Aktivierungsenthalpie bei 298K von etwa 85 kJ/mol, einen etwas niedrigeren Wert liefert die Analyse der Integrale von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) mit 83 kJ/mol (siehe Abbildung 33). Integrale sind allerdings nicht immer genau zu bestimmen,

da ihre Werte durch paramagnetische Verunreinigungen beeinträchtigt sein können. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der fehlerbehafteten Temperatureinstellung ( $\Delta T \sim 2\text{K}$ ) stimmen die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein.

Da im Verlauf der Decarboxylierung mit  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) ein IR-spektroskopisch detektierbares Produkt entsteht, ist eine quantitative Verfolgung der Reaktion mit IR-Spektroskopie möglich. Als Methode wurde die ATR-IR-Spektroskopie gewählt, da eine direkte Messung in der Reaktionslösung möglich ist. Der Nutzen der ATR-IR-Spektroskopie wird allerdings durch die geringe Empfindlichkeit begrenzt, zumal der verwendete Probenkopf (siehe Kapitel 5.1) nur eine zweifache Reflexion in die Reaktionslösung erlaubt. In Abbildung 34 ist die Zunahme der beiden Carbonyl-Streckschwingungsbanden von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) im Verlauf der Decarboxylierung von Zimtaldehyd bei 273K in einem Zeitraum von etwa 200 min gezeigt.

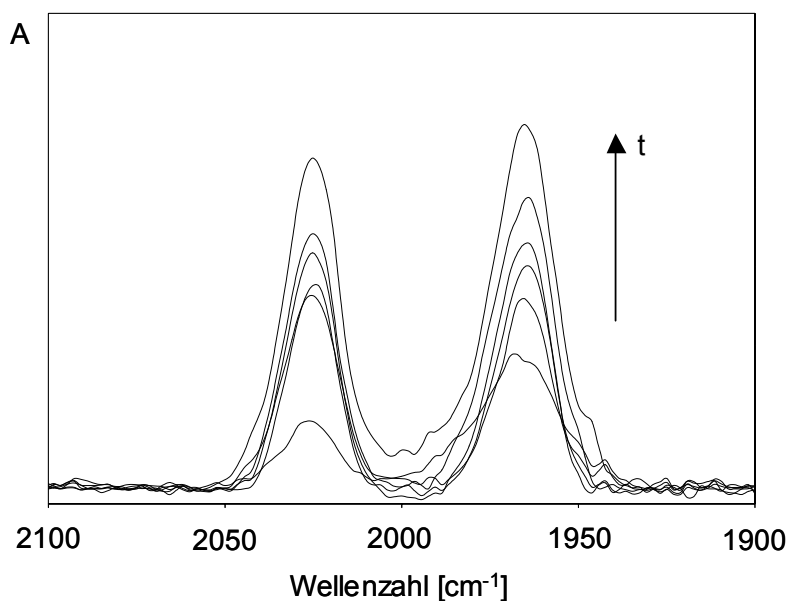


Abbildung 34: ATR-IR-spektroskopische Verfolgung der Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) bei der Decarboxylierung von Zimtaldehyd in THF bei 273K. Das oberste Spektrum wurde 195 min nach dem ersten aufgenommen

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Methode musste die Konzentration der Reaktanten sehr groß gewählt werden. Die anhand der Intensität der Bande bei  $2025\text{ cm}^{-1}$  zu den jeweiligen Zeitpunkten bestimmten relativen Konzentrationen lassen sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung gegen die Zeit auftragen (siehe Abbildung 35). Die relativen Konzentrationen wurden sowohl über die Extinktionen der Bande bei  $2025\text{ cm}^{-1}$  als

auch über die Flächenintegrale dieser Bande bestimmt. In beiden Fällen ergeben sich bei der Auftragung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu Beginn der Reaktion bei noch niedrigen Konzentrationen von  $\text{VII}^+$  leichte Abweichungen von der Linearität, zurückzuführen auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis.

Die IR-Messung bestätigt damit durch zeitabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmte Reaktionsordnung als 1. Ordnung. IR-spektroskopisch wird eine Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von  $\text{VII}^+$  während der Decarboxylierung von Zimtaldehyd bei 273K von etwa  $0.00064 \text{ sec}^{-1}$  ermittelt. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie die durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Bildung von  $\text{VII}^+$  als Folge der Decarboxylierung von Crotonaldehyd bei 273K ( $0.00035 \text{ sec}^{-1}$ ). Die schnellere Decarboxylierung von Zimtaldehyd kann mit dessen größeren sterischen Anspruch begründet werden.

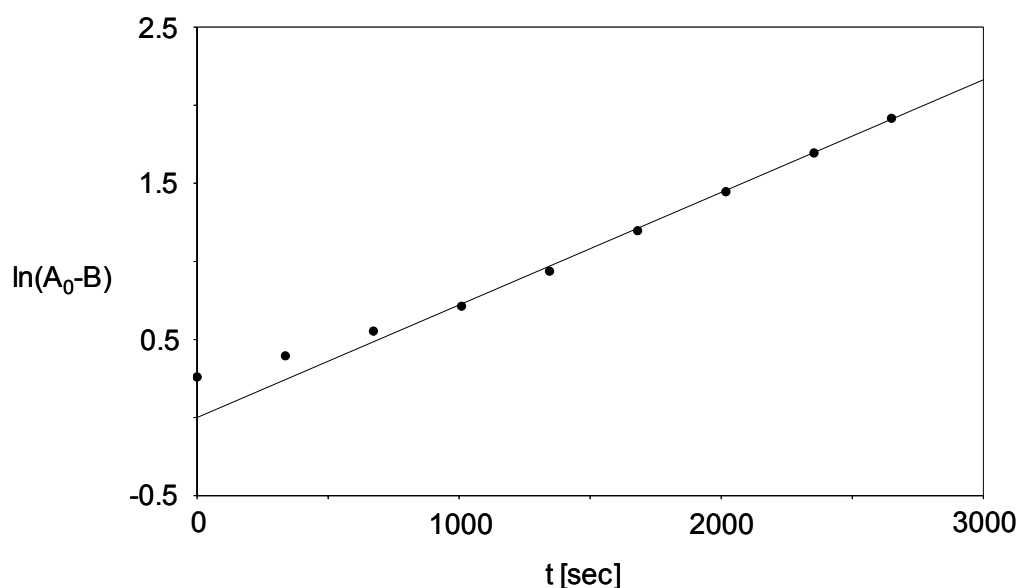


Abbildung 35: Bildung von  $[\text{TriphosCobalt(I)(CO)}_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) während der Decarboxylierung von Zimtaldehyd bei 273K in THF. Bestimmung der relativen Konzentration B erfolgte über die Extinktion der Bande bei  $2025 \text{ cm}^{-1}$  als Quotient der Extinktion zum jeweiligen Zeitpunkt und der Extinktion nach beendeter Reaktion.  $A_0$  entspricht der unbekannt Konzentration von A zu Beginn der Reaktion und wird auf 1 gesetzt

### 3.2.1.2 Reaktionen mit substituierten Zimtaldehyden

Die beachtliche Selektivität des *Triphos*Cobalt(I)-Templates bei der Umsetzung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden bezüglich deren Substitutionsmuster lässt aufgrund der nur geringen elektronischen Variationsbreite der beschriebenen Aldehyde eine sterische Differenzierung vermuten. Ob neben den sterischen Anforderungen der Aldehyde auch elektronische Effekte auf den Reaktionsverlauf Einfluss nehmen, wurde daher durch die Umsetzung unterschiedlich substituierter Zimtaldehyde überprüft. Zimtaldehyde bieten sich aufgrund ihrer Variationsbreite an, da elektronisch sehr unterschiedliche Substituenten am Phenylring vorhanden sein können, ohne den sterischen Anspruch der Aldehyde wesentlich zu beeinflussen.

Die Ergebnisse der Umsetzungen mit den in Abbildung 36 gezeigten Zimtaldehyden legen den Schluss nahe, dass ein elektronischer Einfluss, wenn überhaupt, von untergeordneter Bedeutung ist. Bei der Reaktion mit 4-Dimethylaminozimtaldehyd (**a**), 2-Methoxyzimtaldehyd (**b**), 4-Hydroxy-3,5-dimethoxyzimtaldehyd (**c**) sowie den drei isomeren Pyridinzimtaldehyden (**d**, **e**, **f**) findet unter den Standardreaktionsbedingungen stets Decarbonylierung unter Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) und der entsprechenden Olefine statt (Nachweis mit GC/MS).

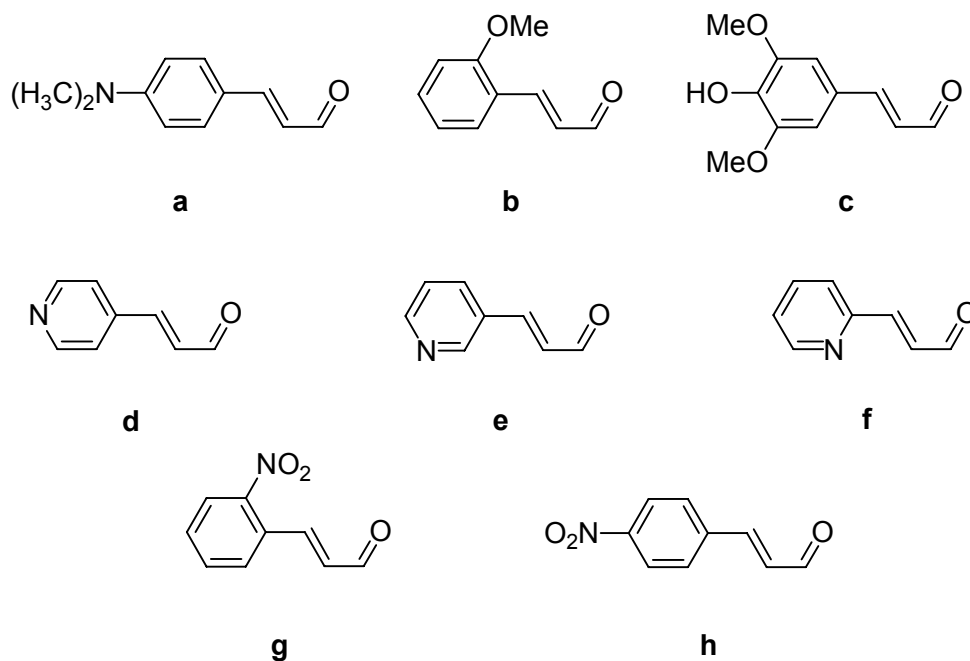


Abbildung 36: Ausgewählte Zimtaldehyde zur Umsetzung mit *Triphos*Cobaltchlorid und TlPF<sub>6</sub> in THF

Ein anderes Bild ergibt sich im Fall Nitro-substituierter Zimtaldehyde. Bei der Zugabe von 2-Nitrozimtaldehyd (**g**) oder 4-Nitrozimtaldehyd (**h**) zu einer Lösung von enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid in THF färbt sich die Reaktionslösung sofort blau-violett. Dies lässt auf eine Koordination des Aldehydes an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat schliessen. Das Decarbonylierungsprodukte  $[\textit{Triphos}\text{Cobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) wird jedoch nicht gebildet, vielmehr zersetzen sich die Lösungen schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur, wobei das Produkt der Umsetzung mit 2-Nitrozimtaldehyd (**g**) etwas stabiler zu sein scheint.

Bei den entstandenen Verbindungen, die aufgrund ihrer Instabilität nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnten, handelt es sich allerdings nicht um  $[\textit{Triphos}\text{Cobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplexe, vielmehr koordinieren die Zimtaldehyde über die Nitrogruppe an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat. Dies lässt sich zeigen, wenn zu Vergleichszwecken das Reaktionsverhalten von enthalogenierten *Triphos*Cobaltchlorid mit Nitrobenzol und 2,6-Dimethylnitrobenzol untersucht wird. Die Zugabe von Nitrobenzol zu einer enthalogenierten Lösung von *Triphos*Cobaltchlorid in THF führt zu einer sofortigen Violettfärbung der Lösung. Das Produkt ist aber ebenfalls extrem temperaturempfindlich und zersetzt sich auch bei 0°C innerhalb weniger Minuten. Eine stabilere, rotviolette Verbindung erhält man aus der Umsetzung mit 2,6-Dimethylnitrobenzol. Die erhöhte Stabilität kann auf den abschirmenden Einfluss der *ortho*-Methylgruppen zurückgeführt werden.

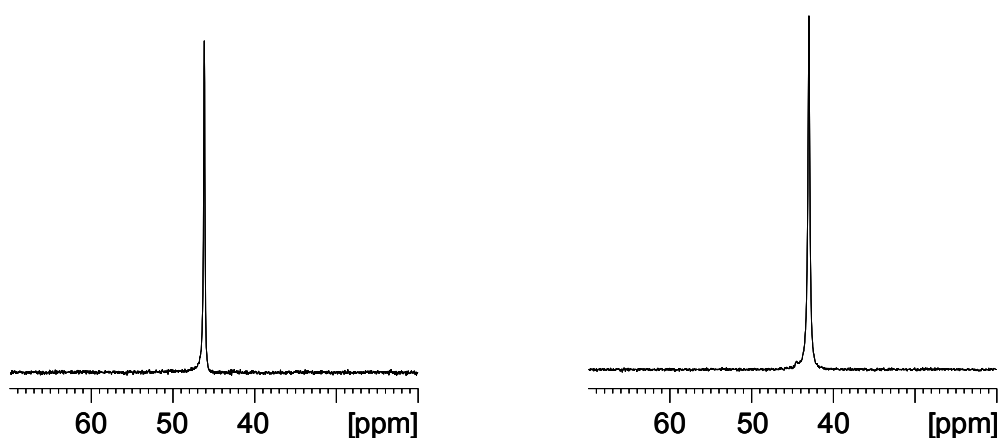


Abbildung 37: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösung der Umsetzung mit 2-Nitrozimtaldehyd bei 203K (links) sowie des Produktes aus der Umsetzung mit 2,6-Dimethylnitrobenzol in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 303K (rechts)

Die Reaktionslösungen der Umsetzungen mit den Nitrozimtaldehyden zeigen in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bei 203K neben dem Septett des PF<sub>6</sub>-Anions jeweils ein scharfes Signal bei etwa 46 ppm. Dies spricht gegen eine η<sup>4</sup>-Koordination des Heterodiens, da in diesem Fall

bei tiefen Temperaturen drei Signale für die Phosphorkerne des tripodalen Liganden beobachtet werden sollten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung mit 2,6-Dimethylnitrobenzol zeigt bei 303K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ebenfalls lediglich ein scharfes Signal bei 43 ppm (siehe Abbildung 37).

Die Koordination erfolgt demnach in den untersuchten Verbindungen vermutlich stets über die Nitrogruppe. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Adduktes von 2,6-Dimethylnitrobenzol bestätigt das 1:1-Verhältnis von *Triphos*Cobalt(I)-Templat und Ligand.

Die Frage über den Bindungsmodus der Nitrogruppe zum Cobalt-Zentrum bleibt aufgrund des Fehlens einer Röntgenstrukturanalyse offen. Organische Nitroverbindungen sind sehr schwache Basen.<sup>[146]</sup> Deshalb wird eine stabile Koordination von  $\text{NO}_2$ -Gruppen an Übergangsmetalle nur sehr selten beobachtet, vor allem wenn der Ligand neutral vorliegt (und nicht anionisch wie beispielsweise in  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ ) und keine weiteren funktionellen Gruppen vorhanden sind, die eine chelatisierende Koordination erlauben.<sup>[147, 148]</sup> Eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe kann sowohl als monodentater als auch als bidentater Ligand an ein Metallzentrum binden. Beide Koordinationsformen konnten röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden. Während in  $\text{Zn}(\text{PhNO}_2)_3(\text{OTe}_5)_2$  Nitrobenzol als monodentater O-Ligand vorliegt, fungiert die Nitrogruppe in  $[\text{Zn}(\text{PhNO}_2)_2(\text{OTe}_5)_2]_2$  als bidentater O,O'-Ligand.<sup>[148]</sup>

Der Diamagnetismus der aus der Umsetzung des *Triphos*Cobalt(I)-Templat mit den Nitroaromaten erhaltenen Verbindungen macht eine Koordination über beide Sauerstoffatome wahrscheinlich, da eine monodentate Koordination eine tetraedrische, paramagnetische Spezies ergeben würde.

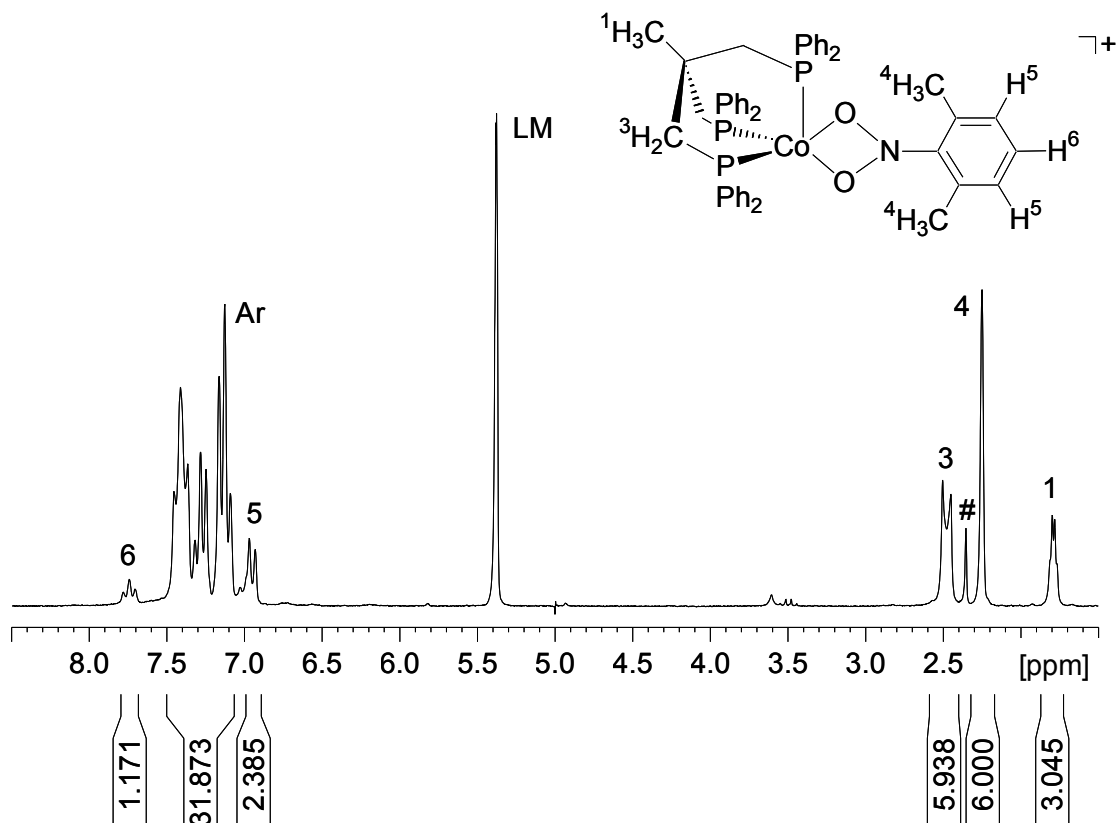


Abbildung 38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Umsetzung mit 2,6-Dimethylnitrobenzol in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

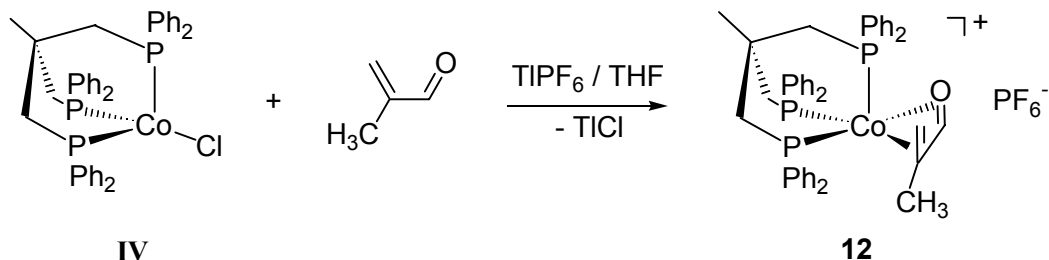
Eine Stabilisierung der primär gebildeten Heterodien-Komplexe als Folge des elektronischen Einflusses der Substituenten am Phenylring der eingesetzten Zimtaldehyde konnte nicht festgestellt werden. Für die Selektivität bezüglich des Substitutionsmusters der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde scheinen demnach sterische Gründe verantwortlich zu sein. Die gegenüber der  $\eta^4$ -Koordination der Heterodien-Einheit bevorzugte Bindung der Nitrogruppe zeigt zudem, dass die Toleranz des *Triphos*Cobalt(I)-Templats als Decarbonylierungsreagenz gegenüber funktionellen Gruppen begrenzt ist.



### 3.2.1.3 Umsetzung mit Methacrolein

Die Reaktion von *Triphos*Cobaltchlorid mit dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd Crotonaldehyd führt, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, nach Enthalo-genierung durch  $\text{TIPF}_6$  in THF bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten zur Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>). Bei der analogen Umsetzung mit Acrolein bildet sich dagegen der unter den Reaktionsbedingungen stabile  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$ -Komplexes **VIa**<sup>+</sup>.

Führt man die Reaktion mit Methacrolein durch, einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd, der sich von Crotonaldehyd lediglich in der Position des Methylsubstituenten an der olefinischen Doppelbindung unterscheidet, zeigt der schlagartige Farbwechsel von gelborange nach tiefviolett bei der Zugabe des Aldehydes die Bildung des Komplexes **12** mit  $\eta^4$ -gebundenen Methacrolein an (Schema 26). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein tiefviolettes mikrokristallines Pulver erhalten, dessen Identität als **12** mit den gängigen analytischen Methoden bestätigt wurde.



Schema 26: Darstellung von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]\text{PF}_6$

Dem aldehydischen Wasserstoffatom kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ein Singulett bei 8.12 ppm zugeordnet werden. Die im Vergleich zum freien Aldehyd deutliche Hochfeldverschiebung von etwa 1.5 ppm ist charakteristisch für die Koordination als  $\eta^4$ -Ligand.<sup>[51, 57]</sup>

Wie für die in Kapitel 3.1 beschriebenen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe kann auch im Fall von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  (**12**<sup>+</sup>) die Rotation des Aldehydes um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *Triphos*Cobalt(I)-Templats beobachtet werden. Dieser Prozess ist jedoch mit einer größeren Aktivierungsbarriere verbunden als bei den analogen Dien-Komplexen. Die bei Raumtemperatur wesentlich verlangsamte Rotation des Aldehydes

spiegelt sich besonders im  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum der Verbindung wider. Bei 303K beobachtet man ein Spektrum im Koaleszenzbereich, durch Abkühlen der Probe gelingt es, die Dynamik so weit zu verlangsamen, dass die drei Resonanzen der chemisch nicht äquivalenten Phosphorkerne des tripodalen Liganden aufgelöst werden (siehe Abbildung 39).

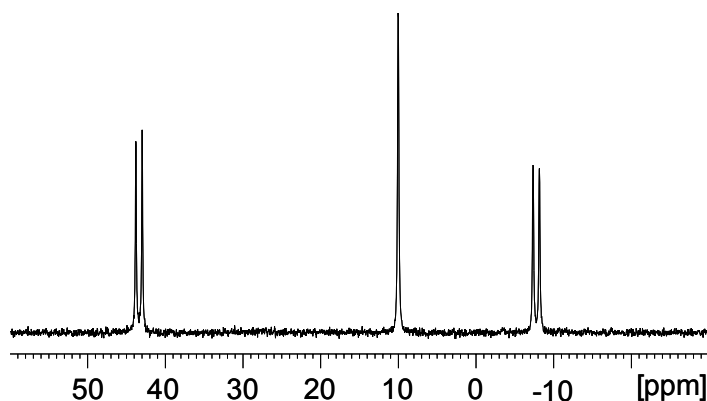


Abbildung 39:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  ( $\mathbf{12}^+$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 193K

Mit Hilfe einer Linienformanalyse der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde für die Rotation des Aldehydes eine freie Aktivierungsenthalpie bei 298K von 55.5 kJ/mol ermittelt. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Aktivierungsbarrieren von 52.9 kJ/mol für  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  ( $\mathbf{VIa}^+$ ) und 56.0 kJ/mol für  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methylvinylketon})]^+$  ( $\mathbf{VIb}^+$ ).<sup>[51]</sup> Im Vergleich zu  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen ist die Rotationsbarriere jedoch um etwa 10 kJ/mol höher (siehe Tabelle 10, Kapitel 3.1.3.3). Dies kann elektronische Gründe haben, da eine Absenkung der Energie der Ligand- $\pi$ -Orbitale, bedingt durch das elektronegative Heteroatom, zu einer erhöhten Rotationsbarriere führt (siehe Kapitel 2.2.1).

### 3.2.1.4 DFT-Rechnungen zu $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$ und $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$

Die vergleichsweise großen Stabilitätsunterschiede der *TriphosCobalt*(I)-Komplexe von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden in Abhängigkeit des Substitutionsmusters am ungesättigten System des Aldehydes, die am Beispiel von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  besonders deutlich werden, werfen die Frage auf, ob ein direkter Vergleich der Strukturen dieser Moleküle dieses Verhalten erklären kann. Da es nicht gelang, die Festkörperstrukturen durch Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen, wurden DFT-Berechnungen der beiden Verbindungen mit dem Software-Paket Gaussian 03<sup>[149]</sup> durchgeführt. Zur Ermittlung der Energieminima wurde B3LYP<sup>[150-152]</sup> als Funktional in Kombination mit dem Basissatz LANL2DZ<sup>[153-156]</sup> verwendet, da sich diese Methode bereits für derartige Systeme bewährt hat.<sup>[157]</sup> Abbildung 40 zeigt die Minimumgeometrien der beiden Komplexkationen.

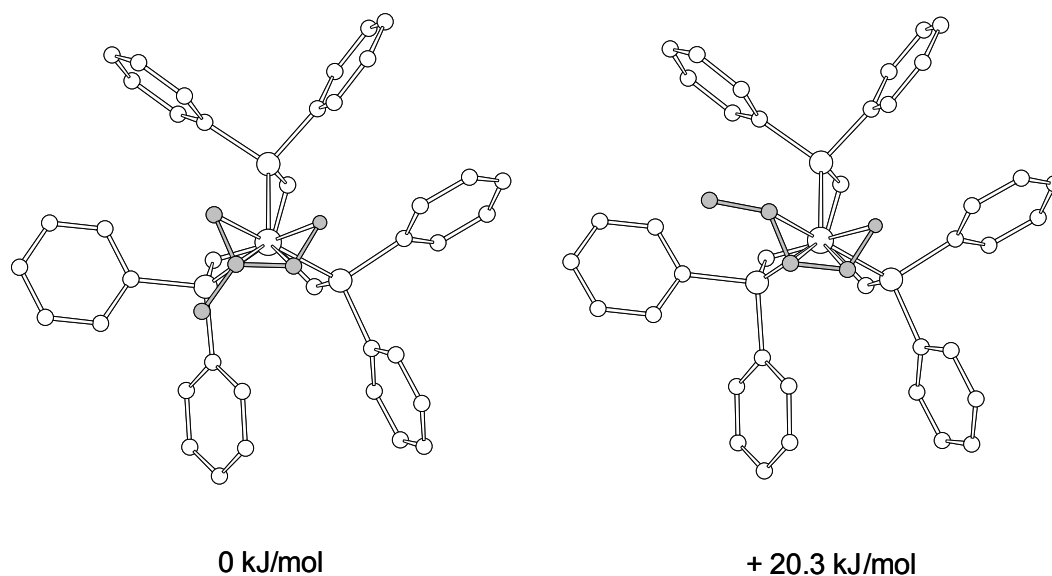


Abbildung 40: Minimumgeometrien der Verbindungen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  (links) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (rechts)

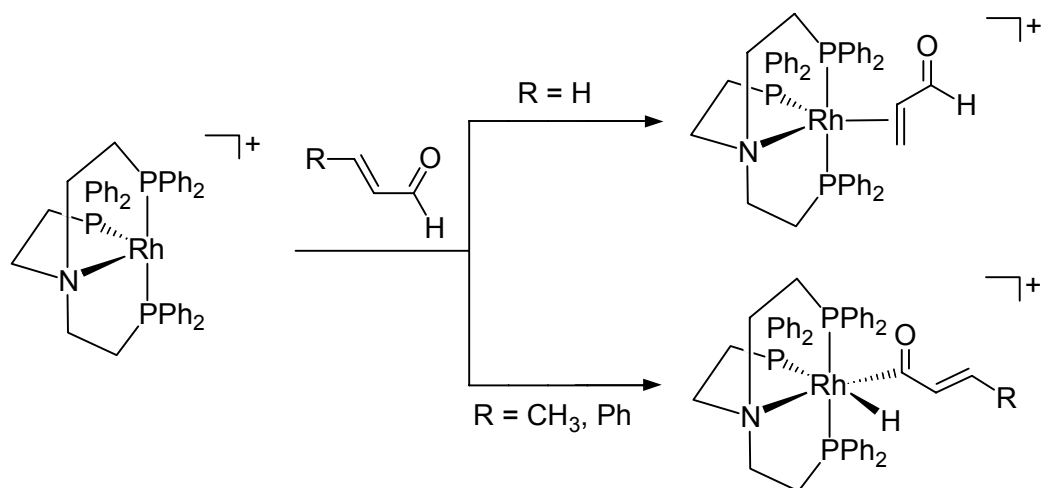
Da es sich bei den beiden Verbindungen um Isomere handelt, ist ein Vergleich der Energien der gefundenen Minima möglich. In Abbildung 40 ist die Energie von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  willkürlich auf Null gesetzt. Die Minimumgeometrie von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  ist um etwa 20 kJ/mol energiereicher. Zwar steht dieser Energieunterschied in keinem direkten Zusammenhang mit einem Zerfall im Sinne einer

Decarbonylierung, doch bestätigt er die Vorstellung, dass nur eine nicht zu feste Bindung des Aldehydes an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat eine derartige Reaktivität möglich macht. Im einleitenden und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Decarbonylierung, der oxidativen Addition der aldehydischen CH-Bindung, geht die  $\eta^4$ -Koordinierung des Aldehydes verloren. Eine zu feste Bindung des Aldehydes an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat erschwert diesen Schritt so stark, dass keine Decarbonylierung unter milden Bedingungen stattfindet.

Die Steuerung der Reaktivität eines Übergangsmetallkomplexes aufgrund der sterischen Anforderungen der Substrate wurde bei einer Vielzahl von Systemen beobachtet.

Bei der katalytischen Olefinhydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  hat sich beispielsweise gezeigt, dass hochsubstituierte Olefine aufgrund ihres sterischen Anspruchs nicht an das Metallzentrum koordinieren und somit nicht hydriert werden. Ethen kann dagegen nicht hydriert werden, da seine Bindung zum Metall so stark ist, dass es den Katalysator vergiftet.<sup>[117]</sup>

Ähnliches wird bei der Reaktion des 16-Valenzelektronen-Fragmentes  $[(\text{NP}_3)\text{Rh}]^+$  ( $\text{NP}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) mit den ungesättigten Aldehyden Acrolein sowie Crotonaldehyd und Zimtaldehyd beobachtet (siehe Schema 27).<sup>[158]</sup>



Schema 27: Selektivität bei der Umsetzung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde mit einem kationischen Rhodiumkomplex mit tetradentatem Liganden nach C. Bianchini et al.<sup>[158]</sup>

Während Acrolein einen  $\pi$ -Komplex bildet, der selbst bei längerem Erhitzen in THF stabil bleibt, reagieren Crotonaldehyd und Zimtaldehyd unter oxidativer Addition der aldehydischen CH-Bindung zu Hydrido-Acyl-Komplexen. Die Autoren interpretierten dieses Verhalten im

Sinne einer sterischen Überfrachtung: Im Falle einer 1,2-Substitution der olefinischen Doppelbindung wird die  $\pi$ -Koordination verhindert und stattdessen wird der alternative Reaktionspfad der oxidativen Addition beschriftet. Diese Differenzierung aufgrund sterischer Einflüsse wird durch die Tatsache gestützt, dass 1,2-disubstituierte Alkene überhaupt nicht an das  $[(NP_3)Rh]^+$ -Templat koordinieren.

Bei der Umsetzung von  $Cp^*(PMe_3)Ir(Me)(OTf)$  ( $Cp^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl,  $OTf$  = Triflat) mit Acrolein ist der  $\pi$ -Komplex  $[Cp^*(PMe_3)Ir(Me)(\eta^2(C=C)\text{-Acrolein})]OTf$  bei Raumtemperatur ebenfalls das kinetische Produkt der Reaktion. Diese Verbindung wandelt sich erst unter drastischen Reaktionsbedingungen in das CH-Aktivierungsprodukt um. Bei der Reaktion mit  $\alpha$ -Methylzimaldehyd wird dieses dagegen entweder direkt gebildet oder entsteht durch schnelle Umlagerung aus dem  $\pi$ -Komplex, was die Autoren ebenfalls auf den größeren sterischen Anspruch des Liganden zurückführen.<sup>[159, 160]</sup>

Diese Ergebnisse lassen sich auf die eigenen Arbeiten übertragen. Zwar wird im Verlauf der Decarbonylierung am *Tripod*Cobalt(I)-Templat der Aldehyd zunächst koordiniert, doch machen die Untersuchungen zu  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen (siehe Kapitel 3.1) deutlich, dass eine sterische Überfrachtung des konjugierten Systems eine Koordination durchaus beeinträchtigen oder sogar verhindern kann.

Abbildung 41 zeigt eine Überlagerung der beiden berechneten Strukturen aus Abbildung 40. In beiden Verbindungen nimmt der ungesättigte Aldehyd eine gestaffelte Konformation bezüglich des *Triphos*Cobalt(I)-Templat ein, die Konformation, die auch für  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe und für  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  die energetisch günstige Konformation ist. Unterschiede zwischen den beiden Strukturen ergeben sich an der olefinischen Doppelbindung des Aldehydes und in der Stellung des dieser Bindung benachbarten Phenylringes des tripodalen Liganden. Diese Bindung ist im Fall von Crotonaldehyd im Vergleich zu Methacrolein deutlich vom *Triphos*Cobalt(I)-Templat verkippt, während der benachbarte Phenylring durch Verdrehung dieser Methylgruppe auszuweichen scheint, möglicherweise um eine ungünstige sterische Wechselwirkung zu minimieren. Diese Wechselwirkung könnte zu einer labileren Koordination der olefinischen Doppelbindung von Crotonaldehyd als von Methacrolein führen und damit zu einer leichteren Dissoziation des ungesättigten Systems bei der oxidativen Addition.

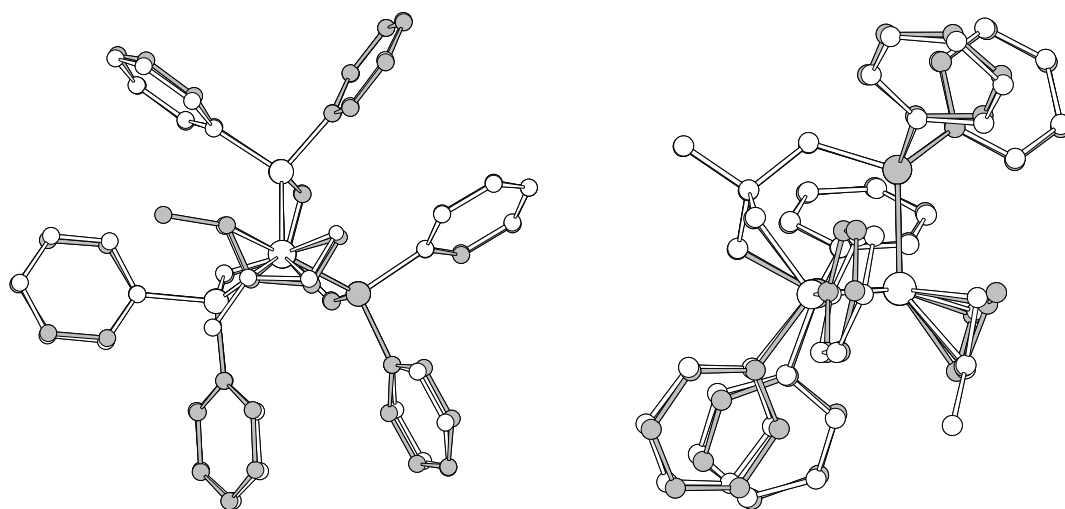
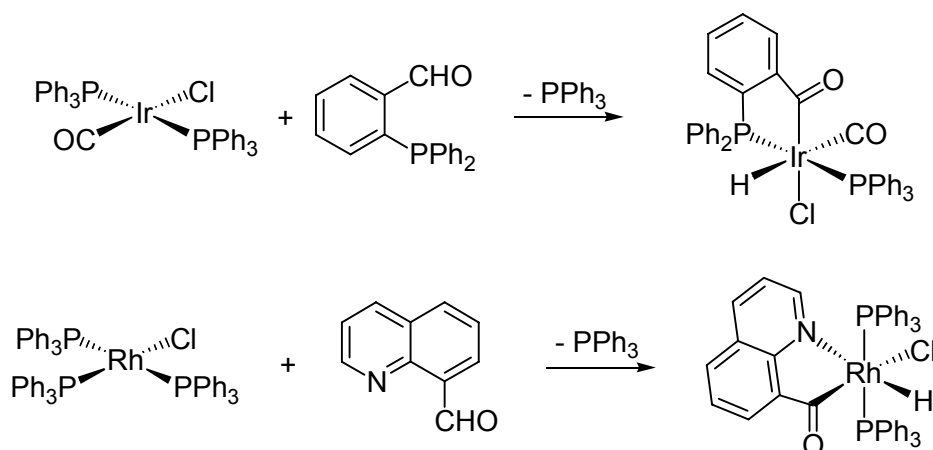


Abbildung 41: Überlagerung der berechneten Strukturen der Verbindungen  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$  (grau) und  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  (weiß); links in der Standardansicht, rechts in einer Seitenansicht

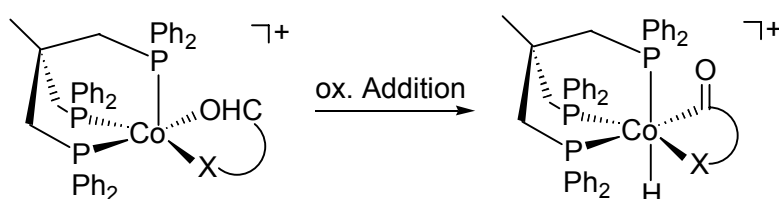
### 3.2.2 Umsetzung mit chelatisierenden Aldehyden

Die als chelatvermittelte oxidative Addition bezeichnete Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit Aldehyden, die neben der Carbonylgruppe über eine weitere potentielle Donorfunktion verfügen, hat in großem Ausmaß zum besseren Verständnis des Mechanismus der Decarbonylierung beigetragen.<sup>[161]</sup> Durch Blockierung der für die Retro-CO-Insertion benötigten freien Koordinationsstelle durch diese zusätzliche Donorfunktion wird in einigen Fällen das Produkt der oxidativen Addition der aldehydischen CH-Bindung so weit stabilisiert, dass eine Isolierung und Charakterisierung gelang. In Schema 28 ist dies am Beispiel der Reaktionen von *o*-Diphenylphosphanylbenzaldehyd mit dem Vaska-Komplex<sup>[161]</sup> und von 8-Chinolincarbaldehyd mit dem Wilkinson-Katalysator<sup>[130]</sup> gezeigt.



Schema 28: Beispiele für die chelatvermittelte oxidative Addition<sup>[130, 161]</sup>

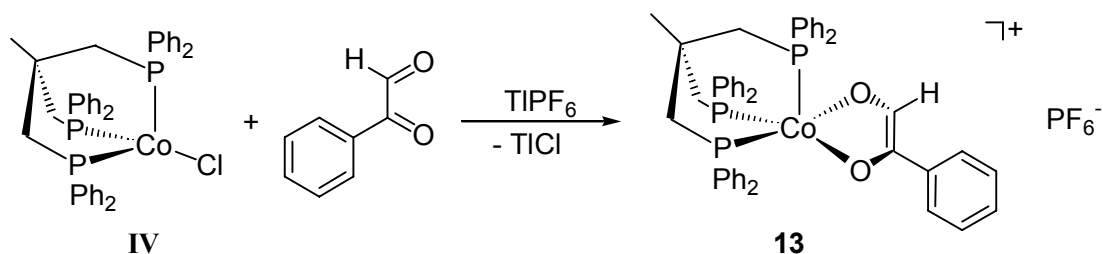
Wie in Kapitel 2.4 erwähnt, werden gesättigte aliphatische und aromatische Aldehyde vom *Triphos*Cobalt(I)-Templat nicht decarbonyliert, vermutlich weil sie im Unterschied zu konjugierten ungesättigten Aldehyden weniger stark an das Übergangsmetallfragment koordinieren. Eine nicht allzu feste Bindung des Aldehydes an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat ist jedoch eine unabdingbare Voraussetzung für die Decarbonylierung. Aldehyde, die über eine weitere potentielle Donorfunktionen verfügen, sollten als Chelatliganden an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat koordinieren und im Sinne einer oxidativen Addition weiterreagieren (siehe Schema 29). Bei geeigneter Wahl des Aldehydes könnte das entstehende Hydrido-Acyl-Produkt so stabilisiert sein, dass eine Isolation möglich ist.



Schema 29: Mögliche Stabilisierung des Produktes der oxidativen Addition chelatisierender Aldehyde

### 3.2.2.1 Reaktion mit Phenylglyoxal

Wird der  $\alpha$ -Oxoaldehyd Phenylglyoxal mit *Triphos*Cobaltchlorid/ $\text{TIPF}_6$  in THF zur Reaktion gebracht, verfärbt sich die Reaktionslösung schlagartig tiefblau. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann ein tiefblaues Pulver isoliert werden, dessen Identität als [*Triphos*Cobalt(Phenylglyoxal)] $\text{PF}_6$  (**13**) mit Hilfe der Standardanalysemethoden bestätigt werden kann.



Schema 30: Darstellung von [*Triphos*Cobalt(Phenylglyoxal)] $\text{PF}_6$  (**13**)

In Schema 30 ist **13** als *Triphos*Cobalt-Endiolat-Komplex formuliert, der Cobalt in der formalen Oxidationsstufe + III enthält. Phenylglyoxal koordiniert nicht als  $\eta^4$ -Ligand über das

Dialdehyd-System, sondern als  $\kappa, \kappa'$ -O,O'-Ligand terminal über die beiden Sauerstoffatome der Carbonylfunktionen. Formal wurde demnach bei Koordination des Dialdehydes Cobalt(I) zu Cobalt(III) oxidiert, gleichzeitig wurde das organische Substrat unter Aufnahme von zwei Elektronen in den Endiolat-Liganden überführt. Zwar gelang es nicht, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, doch rechtfertigen die analytischen Daten diese Interpretation.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann dem aldehydischen Wasserstoff ein Signal bei 10.52 ppm (freier Ligand 9.72 ppm) zugeordnet werden. Bei  $\eta^4$ -Koordination ist im Vergleich zum freien Liganden statt einer Tieffeld- eine Hochfeldverschiebung zu erwarten, wie sie beispielsweise im Fall von  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Acrolein})]^+$  (**VIa**<sup>+</sup>) beobachtet wird.<sup>[51, 53]</sup>

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt alle Resonanzen der Kohlenstoffatome der Verbindung bei den erwarteten Verschiebungen. Den Carbonylkohlenstoffatomen des koordinierten Oxoaldehydes können Signale bei 172.5 ppm für das Keton C-Atom (freier Ligand: 188.3 ppm) und 164.8 ppm für das aldehydische C-Atom (freier Ligand: 190.2 ppm) zugeordnet werden. Die Tieffeldverschiebung der Resonanzen im Vergleich zum freien Liganden weist wiederum auf eine  $\sigma$ -Bindung über die Sauerstoffatome zum Cobalt-Zentrum hin, da eine  $\eta^4$ -Koordination zu einer Hochfeldverschiebung für die Signale der Kohlenstoffatome führen sollte.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung neben dem Septett des  $\text{PF}_6$ -Anions lediglich ein scharfes Signal bei  $\delta = 34.6$  für die drei Phosphoratome des tripodalen Liganden. Beim Abkühlen der Probe auf 193 K wird keine Aufspaltung des Signals beobachtet, ein Verhalten, das von anderen *Triphos*Cobalt(III)-Endiolat-Komplexen bekannt ist.<sup>[3, 7, 12, 51, 53, 162]</sup>

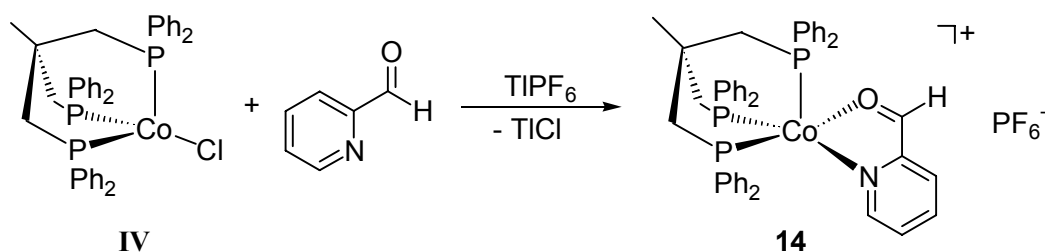
Das UV/VIS-Spektrum in Methylenchlorid zeigt im sichtbaren Bereich des Spektrums zwei intensive Absorptionen bei  $\lambda = 701$  nm und  $\lambda = 595$  nm, die für *Triphos*Cobalt(III)-Endiolat-Komplexe charakteristisch sind und im wesentlichen LMCT-Charakter besitzen.<sup>[162]</sup> Im Cyclovoltammogramm von **13** findet man neben einer irreversiblen Oxidation bei 790 mV zwei irreversible Reduktionen bei -580 mV und -830 mV (gegen SCE).



### 3.2.2.2 Umsetzung mit 2-Pyridincarbaldehyd und 8-Chinolincarbaldehyd

Die aldehydischen Stickstoffheterocyclen 2-Pyridincarbaldehyd und 8-Chinolincarbaldehyd wurden auf ihre Reaktivität gegenüber dem *Triphos*Cobalt(I)-Templat untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf ihrer potentiellen Fähigkeit, die für die Retro-CO-Insertion im Verlauf der Decarbonylierung benötigten Koordinationsstelle durch den Stickstoffdonor zu blockieren. Dies könnte die intermediär gebildete Hydrido-Acyl-Spezies ausreichend stabilisieren, sodass eine Isolierung und Charakterisierung möglich würde.

Bei der Zugabe von 2-Pyridincarbaldehyd zu enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid in THF färbte sich die Reaktionslösung schlagartig rot. Das nach dem Abtrennen von entstandenem  $\text{TiCl}$  und Entfernen des Lösungsmittel erhaltene rote Pulver erwies sich jedoch als extrem instabil und konnte nicht unzersetzt säulenchromatographisch gereinigt werden. Auch durch mehrfaches Waschen des Pulvers gelang es nicht, das Produkt in analysenreiner Form zu erhalten. Die Interpretation der spärlichen analytischen Daten lässt jedoch den Schluss zu, dass es sich bei der isolierten Substanz um das in Schema 31 formulierte Addukt **14** handelt.



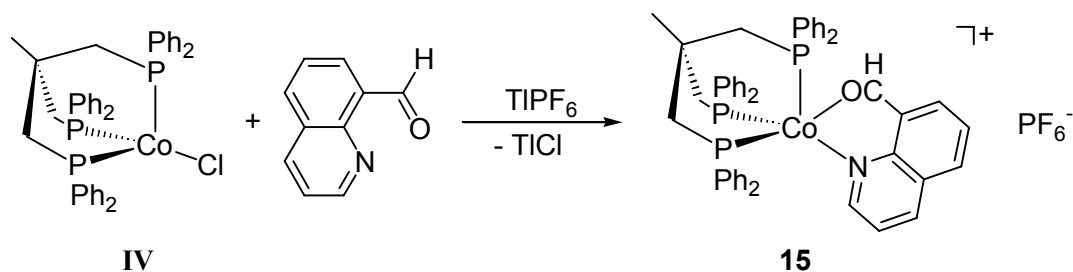
Schema 31: Umsetzung von *Triphos*Cobaltchlorid/ $\text{TlPF}_6$  mit 2-Pyridincarbaldehyd

In mehreren strukturell charakterisierten  $\text{Zn(II)}$ -Komplexen<sup>[163-165]</sup> sowie in einem Ruthenium(II)-Komplex<sup>[166]</sup> ist 2-Pyridincarbaldehyd als  $\kappa, \kappa'$ -N,O-Ligand an das Zentralion gebunden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz des aldehydischen Wasserstoffatoms erfährt dabei als Folge der Koordination eine Tieffeldverschiebung um bis zu 1 ppm.<sup>[164]</sup>

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** kann der Aldehyd-Funktion ein Signal bei 11.53 ppm zugeordnet werden. Im Vergleich zu nicht komplexiertem 2-Pyridincarbaldehyd entspricht diese Signallage einer Tieffeldverschiebung von 1.44 ppm. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass auch in **14** der Aldehyd als  $\kappa, \kappa'$ -N,O-Ligand mit Bindungen zwischen dem Cobaltzentrum und freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms der Carbonylfunktion und

des Stickstoffdonors gebunden ist. Die Signale des komplexierten tripodalen Liganden werden bei den üblichen Verschiebungen gefunden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  neben dem Septett des  $\text{PF}_6^-$ -Anions bei  $-144.0$  ppm ein scharfes Signal bei  $30.7$  ppm, das den drei Phosphoratomen des tripodalen Liganden zugeordnet werden kann. Decarbonylierungsprodukte oder stabile Intermediate einer Decarbonylierung konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei Zugabe von 8-Chinolincarbaldehyd zu einer Suspension von enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid in THF färbt sich die Lösung schlagartig tiefrot. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man ein dunkelrotes Pulver in 50% Ausbeute.



Schema 32: Umsetzung mit 8-Chinolincarbaldehyd

Die analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes erlaubt den Schluss, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um **15**, einen kationischen, diamagnetischen, mononuklearen *Triphos*Cobalt-Komplex mit einem Äquivalent 8-Chinolincarbaldehyd, handelt (siehe Schema 32). Die Abwesenheit eines Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei sehr hohen Feld für ein hydridisches Wasserstoffatom schließt die Bildung einer Hydrido-Acyl-Verbindung durch oxidative Addition der aldehydischen CH-Bindung aus (siehe Abbildung 42, links). Die plausibelsten Koordinationsformen des Aldehydes an das *Triphos*Cobalt-Templat sind die in Abbildung 42 formulierten Möglichkeiten einer chelatisierenden Koordination über freie Elektronenpaare des Stickstoff- und des Sauerstoffatoms ( $\kappa\text{-N}$ ,  $\kappa\text{-O}$ ; siehe Abbildung 42, Mitte) sowie eine  $\eta^2$ -Koordination der Carbonylgruppe verbunden mit einer Koordination des heterocyclischen Stickstoffdonors ( $\kappa\text{-N}$ ,  $\eta^2\text{-(CO)}$ ; Abbildung 42, rechts), eine Koordinationsform, wie sie in  $[\text{RhCl}(\text{8-Chinolinetethylketon})\text{PPh}_3]$  nachgewiesen worden ist.<sup>[167]</sup>

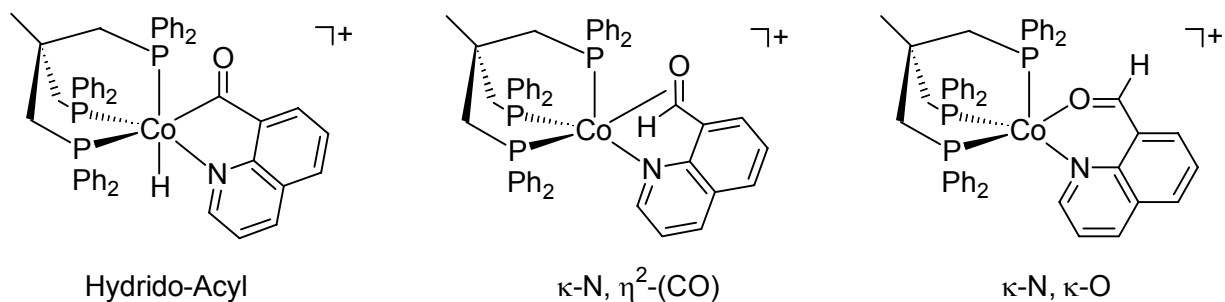
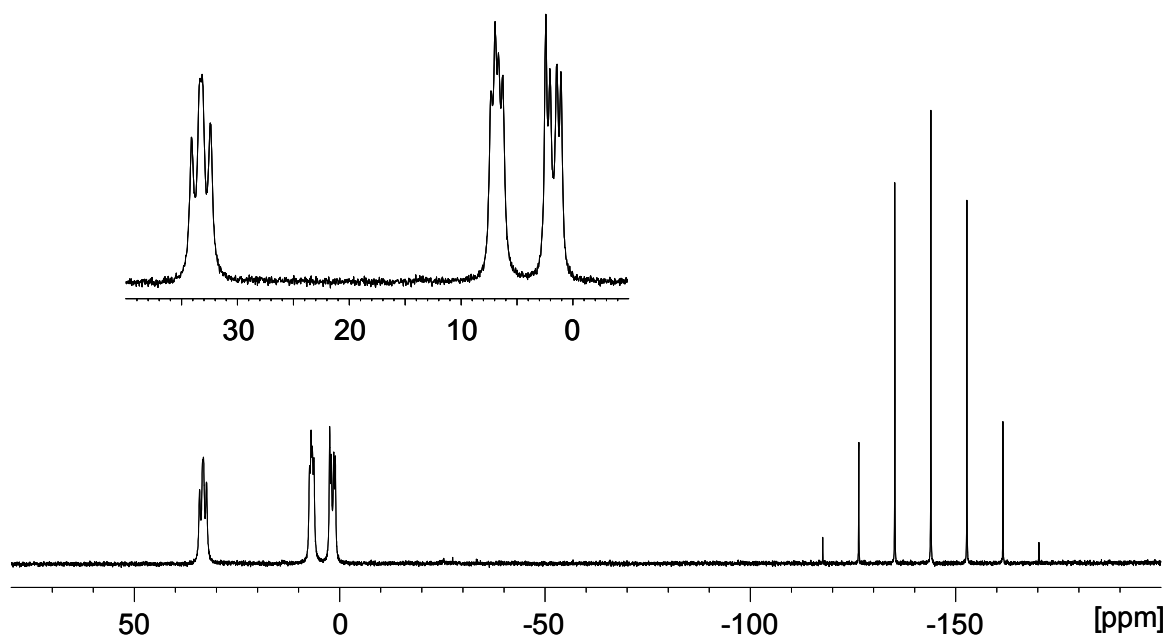
Abbildung 42: Mögliche Formulierungen der Struktur von **15**<sup>+</sup>

Abbildung 43 zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **15** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 303K. Neben dem Septett des PF<sub>6</sub>-Anions sind drei Dubletts von Dubletts für drei nicht äquivalente Phosphordonoren des tripodalen Liganden zu beobachten. Die Kopplungskonstanten von 81 Hz, 62 Hz und 29 Hz weisen auf eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung um das Cobaltzentrum hin.

Abbildung 43: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **15** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 303K

Im Fall eines fünffach koordinierten *Triphos*Cobalt(I)-Komplex mit Bindungen des organischen Substrats über freie Elektronenpaare der Sauerstoff- und der Stickstoffatome zum Cobalt-Zentrum ( $\kappa\text{-N}, \kappa\text{-O}$ ) würde man, wie im Fall einer  $\kappa, \kappa'\text{-O, O'}$ -Koordination eines Diketons,<sup>[53]</sup> ein dynamisches Verhalten selbst bei sehr niedrigen Temperaturen erwarten. Folglich sollte man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum lediglich ein gemittelt Signal für die drei Phosphordonoren des tripodalen Liganden beobachten. Die Tatsache, dass die Verbindung bei

303K diskrete Signale für alle drei Phosphordonoren zeigt, scheint diese Koordinationsform auszuschließen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt kein Signal bei tieferem Feld als 8.3 ppm, ein Bereich, in dem bei Vorliegen einer  $\kappa\text{-N}$ ,  $\kappa\text{-O}$ -Koordination des Aldehydes das Signal des aldehydischen Wasserstoffatoms infolge einer Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld erwartet würde (nicht koordinierter 8-Chinolincarbaldehyd:  $\delta(\text{CHO}) = 11.50$ ). Mit Hilfe zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie lässt sich dem aldehydischen Wasserstoffatom vielmehr ein Signal bei 7.29 ppm zuordnen. Eine derartige Hochfeldverschiebung wird auch für das aldehydische Wasserstoffatom  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde wie Acrolein bei einer  $\eta^4$ -Koordination am *Triphos*Cobalt(I)-Templat gefunden.<sup>[51]</sup>

Das zwingenste Indiz für das Vorliegen einer  $\eta^2$ -koordinierten Carbonylgruppe liefert das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 44). Bei einer Verschiebung von 90.7 ppm ist ein breites Signal zu beobachten, das sich dem Carbonylkohlenstoffatom einer  $\eta^2$ -gebundenen Formylgruppe zuordnen lässt.

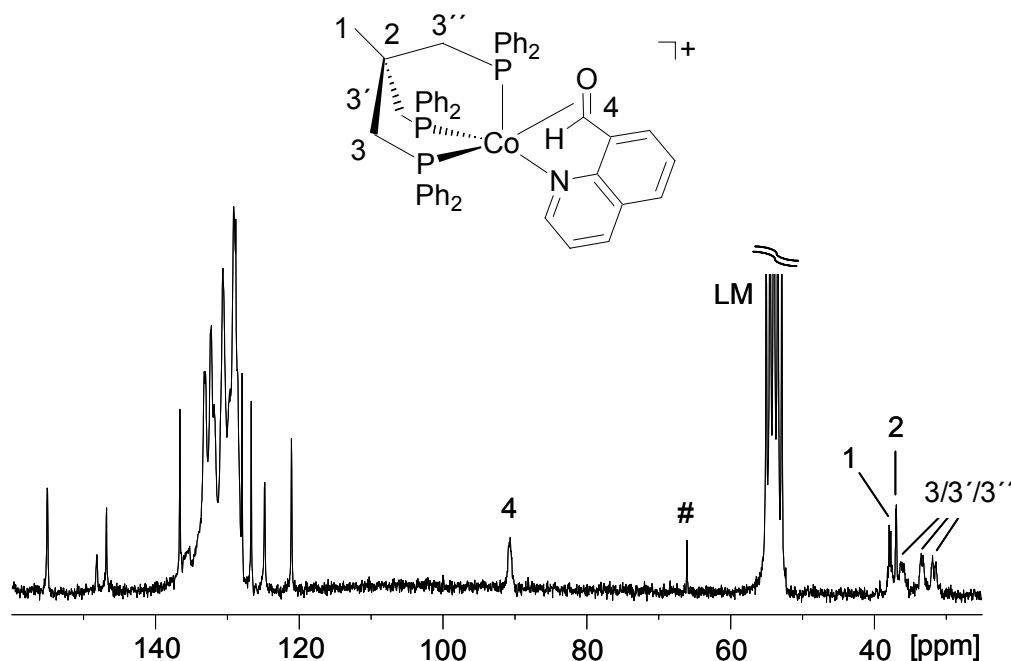


Abbildung 44:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **15** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 303K (# = Methylengruppe von Diethylether)

Die Resonanzen von  $\eta^2$ -gebundenen Formylgruppen finden sie sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum normalerweise bei 69-111 ppm, während das Signal einer  $\kappa$ -O-Carbonylgruppe im Vergleich zum freien Liganden in der Regel nur etwa um 20 ppm verschoben wird.<sup>[167]</sup>

Im Gegensatz zu den übrigen Kohlenstoffatomen des 8-Chinolincarbaldehyd-Liganden, die scharfe Resonanzen ergeben, ist das Signal bei 90.7 ppm breit, was auf eine direkte Wechselwirkung des Carbonylkohlenstoffatoms zum Cobaltzentrum und die damit verbundene, in diesem Fall nicht aufgelöste, Kopplung zu den Phosphoratomen des tripodalen Liganden hinweist. Als Folge der statischen Struktur der Verbindung werden für die drei Methylengruppen des tripodalen Liganden drei diskrete Signale bei 31.7, 33.4 und 36.2 ppm beobachtet.

Als weiteres Kriterium<sup>[168]</sup> für das Vorliegen einer  $\eta^2$ -koordinierten Carbonylgruppe dient das Fehlen einer Bande im CO-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums von **15**. Bei der Bindung über das Carbonyl-Sauerstoffatom wird die C=O-Doppelbindung nur geringfügig geschwächt, da das Ausmaß der Rückbindung vom Metall in antibindende Orbitale der Carbonylfunktion vernachlässigbar ist. Die CO-Streckschwingung wird als Folge einer  $\kappa$ -O-Koordination deshalb im Vergleich zum unkoordinierten Aldehyd selten mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dagegen wird die CO-Streckschwingung bei  $\eta^2$ -Koordination aufgrund der ausgeprägten Rückbindung und der damit verbundenen Schwächung der C-O-Bindung häufig so weit in Richtung niedriger Wellenzahlen verschoben, dass eine Identifikation der Bande nicht möglich ist. Dies ist auch bei Verbindung **15** der Fall.

DFT-Berechnung mit dem Software-Paket Gaussian 03<sup>[149]</sup> (B3LYP<sup>[150-152]</sup> als Funktional in Kombination mit dem Basisatz LANL2DZ<sup>[153-156]</sup>) eines vereinfachten Modellsystems, bei dem die Phenylringe des tripodalen Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, bestätigt, dass in der Struktur mit der geringsten Energie eine  $\kappa$ -N,  $\eta^2$ -(CO)-Koordination von 8-Chinolincarbaldehyd an das Cobaltzentrum vorliegt. Die Koordinationsgeometrie entspricht einer verzerrten trigonalen Bipyramide, in der der Stickstoffdonor eine apicale und die Carbonylfunktion eine basale Polyederposition besetzt.

Die berechnete  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms von 114 ppm sowie die berechnete Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals des aldehydischen Wasserstoffatoms von 7.4 ppm (jeweils relativ zu berechneten Tetramethylsilan) bestätigen den experimentellen

Befund, dass diese Kerne als Folge der Koordination an das Cobaltzentrum eine Hochfeldverschiebung relativ zum freien Liganden erfahren.

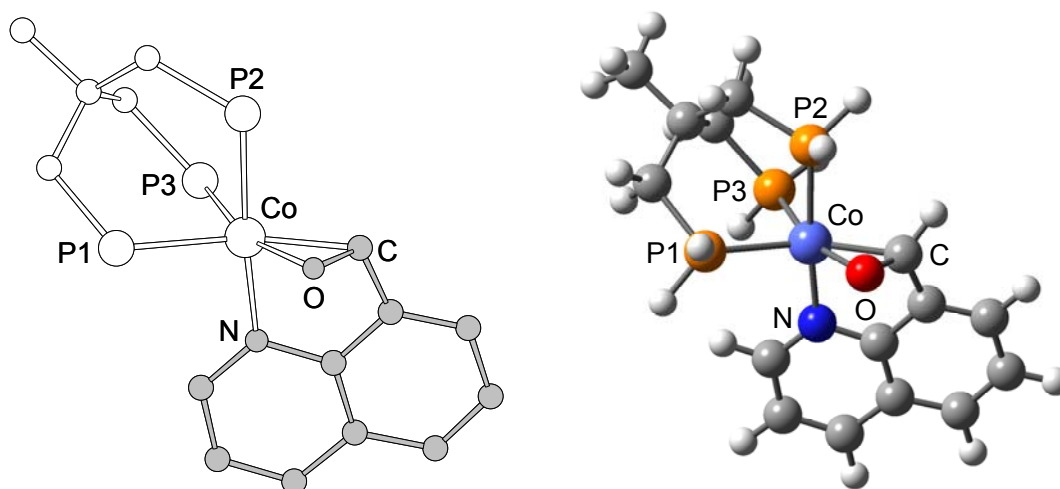
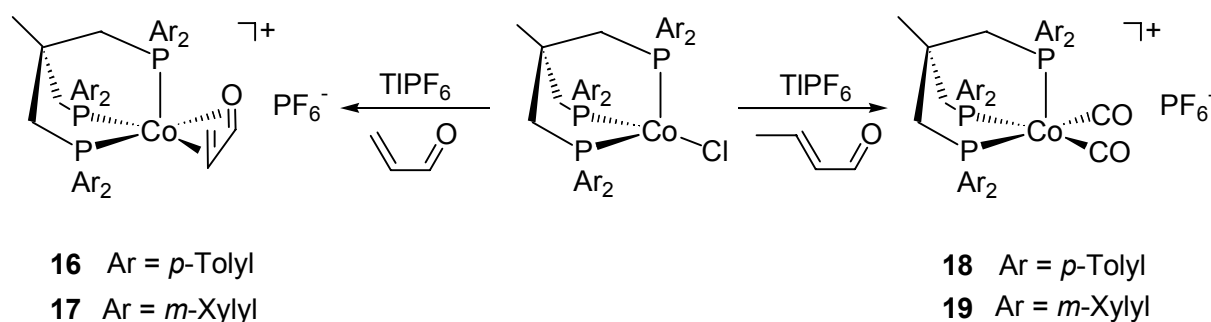


Abbildung 45: Berechnete Minimumgeometrie des vereinfachten  $[\text{TripodCobalt}(8\text{-Chinolincarbaldehyd})]^+$  (rechts: schematische Darstellung, links: Kugel-Stab-Darstellung)

Im Unterschied zu  $[\text{TriphosCobalt}(\text{Phenylglyoxal})]\text{PF}_6$  (**13**) zeigt  $[\text{TriphosCobalt}(8\text{-Chinolincarbaldehyd})]\text{PF}_6$  (**15**) zwar eine zur oxidativen Addition der aldehydischen CH-Bindung vermutlich günstigere Koordination der Carbonylgruppe, dennoch kann auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Reaktivität in diesem Sinne beobachtet werden, vielmehr werden stets nur Zersetzungsprodukte isoliert.

### 3.2.2.3 Verwendung substituierter *Tripod*-Liganden

Da das *Triphos*Cobalt(I)-Templat empfindlich auf leichte Veränderungen im Substitutionsmuster eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds reagiert, könnten auch kleine Veränderungen am *Tripod*Cobalt(I)-Templat einen ähnlich starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionen von Acrolein und Crotonaldehyd mit enthalogenierten *Tripod*Cobalt(I)-Templaten untersucht, welche die tripodalen Liganden *m*-Xylyl-*Triphos* sowie *p*-Tolyl-*Triphos* enthalten.



Schema 33: Reaktionen mit substituierten *Tripod*-Liganden

Die Synthese der *Tripod*Cobaltchloride verläuft zu *Triphos*Cobaltchlorid durch Reduktion der entsprechenden *Tripod*Cobaltdichloride mit aktiviertem Zinkpulver. Enthalogenierung mit TIPF<sub>6</sub> und Zugabe der Aldehyde führt dann bei Verwendung von Acrolein zur Bildung der  $\eta^4$ -Acrolein-Komplexe **16** und **17**. Die Reaktion mit Crotonaldehyd verläuft dagegen unter Decarbonylierung des Aldehydes und Bildung von [*Tripod*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (**18** und **19**) (siehe Schema 33). Unterschiede im Reaktionsverhalten dieser *Tripod*Cobalt(I)-Template im Vergleich zum *Triphos*Cobalt(I)-Templat sind somit nicht festzustellen. Die Produkte unterscheiden sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften nicht wesentlich von den bereits bekannten Verbindungen [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Acrolein)]PF<sub>6</sub> (**VIa**) und [*Triphos*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (**VII**).<sup>[51]</sup> Der sterische und/oder elektronische Einfluß der Methylsubstituenten an den Arylringen reicht folglich nicht aus, um ein verändertes Reaktionsverhalten gegenüber  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde im Vergleich zum Standardtemplat zu bewirken.

Im Fall von [*m*-Xylyl-*Triphos*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (**19**) gelang es, durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung der Verbindung in Methylchlorid Kristalle zu

erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **19** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.

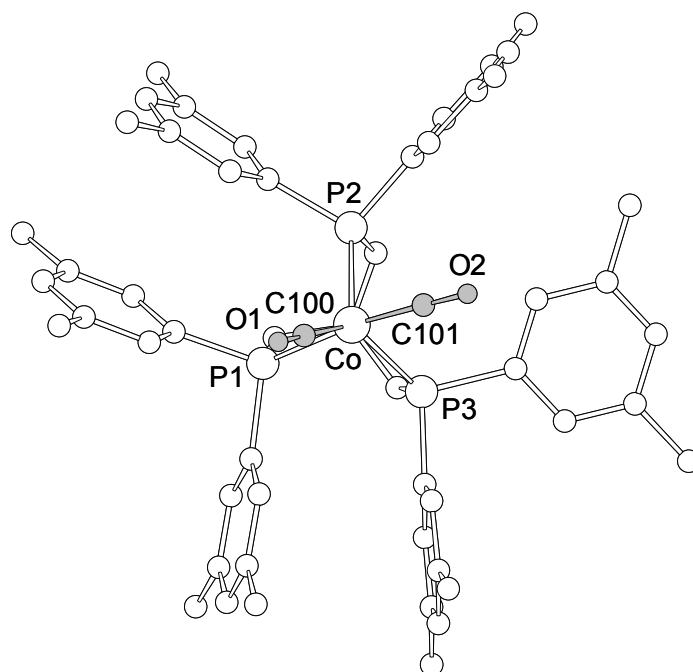


Abbildung 46: Struktur von **19**<sup>+</sup> (Molekül A) im Festkörper

Die beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich in den Bindungslängen nur unwesentlich, etwas größere Unterschiede zeigen die Bindungswinkel um die Cobaltzentren (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **19**. Der Wert in Klammern ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle

|         | Molekül A | Molekül B |              | Molekül A | Molekül B |
|---------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| Co-P1   | 224.1 (1) | 223.1 (1) | P1-Co-P2     | 87.3 (4)  | 88.7 (1)  |
| Co-P2   | 223.5 (1) | 225.4 (1) | P1-Co-P3     | 87.2 (4)  | 88.2 (1)  |
| Co-P3   | 223.3 (1) | 223.5 (1) | P2-Co-P3     | 99.4 (4)  | 97.9 (1)  |
| Co-C100 | 175.4 (3) | 176.0 (3) | C100-Co-C101 | 85.8 (1)  | 86.2 (1)  |
| Co-C101 | 176.4 (3) | 176.4 (3) | C100-Co-P3   | 135.9 (1) | 137.4 (1) |
| C100-O1 | 115.0 (4) | 114.9 (4) | C101-Co-P1   | 173.0 (1) | 165.4 (1) |
| C101-O2 | 114.0 (4) | 114.4 (4) |              |           |           |



Die Geometrien um die Cobaltzentren lassen sich am besten als stark verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, wobei die beiden Phosphoratome P2 und P3 äquatoriale Positionen besetzen, während sich P1 in axialer Position befindet. Das Ausmaß der Verzerrung ist in beiden unabhängigen Molekülen unterschiedlich stark ausgeprägt. Während sich die Struktur von **19a**<sup>+</sup> mit den in Kapitel 2.1 beschriebenen Methoden noch eindeutig als trigonal-bipyramidal klassifizieren lässt, gelingt dies bei **19b**<sup>+</sup> nicht (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13:  $\tau$ -Werte, Zemann-Faktoren und Dieder-Winkel-Abweichungen von **19a**<sup>+</sup> und **19b**<sup>+</sup>

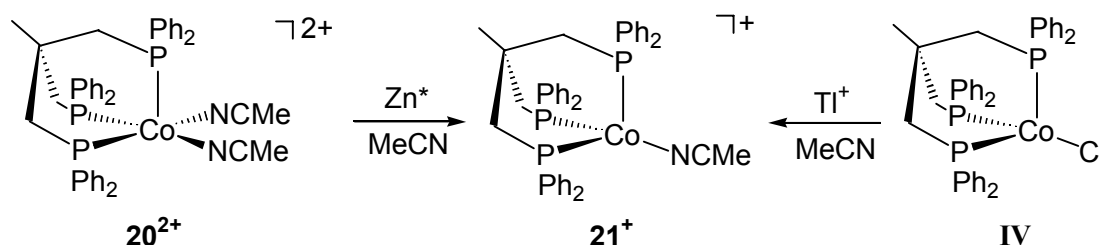
|                         | $\tau$ | $R_{QP}$ | $R_{TBP}$ | $\sum_i  \delta_i(RS) - \delta_i(QP) $ | $\sum_i  \delta_i(RS) - \delta_i(TBP) $ |
|-------------------------|--------|----------|-----------|--|---|
| <b>19a</b> <sup>+</sup> | 0.62   | 0.0878   | 0.0647    | 142.1                                  | 77.4                                    |
| <b>19b</b> <sup>+</sup> | 0.47   | 0.0801   | 0.0799    | 113.4                                  | 105.5                                   |

### 3.2.3 Reaktivität in Acetonitril

Die bislang untersuchten Decarbonylierungen wurden ausschließlich im Lösungsmittel THF durchgeführt. Gerade bei Reaktionen eines koordinativ stark ungesättigten Komplexfragmentes wie des *Triphos*Cobalt(I)-Templats ist jedoch ein merklicher Einfluss des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf zu erwarten, da es den Elektronenmangel vermutlich durch eine labile Anbindung von Lösungsmittelmolekülen auszugleichen versucht. Die erprobte Vorgehensweise zur Erzeugung des reaktiven *Triphos*Cobalt(I)-Templats lässt sich allerdings nicht problemlos auf andere Lösungsmittel übertragen. Eine Möglichkeit besteht jedoch in der Verwendung des im Vergleich zu THF stärker koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril.

*Triphos*Cobalt-Nitril-Komplexe in den Oxidationsstufen +I und +II wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits intensiv untersucht.<sup>[4, 18]</sup> Wird der tripodale Ligand mit  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril zur Reaktion gebracht, so erhält man eine grüne Lösung, die den Komplex  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$  (**20**<sup>2+</sup>) enthält. Versetzt man diese Lösung mit aktiviertem Zinkpulver, so färbt sich die Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten hellblau. Das Produkt dieser Reduktion ist jedoch so instabil, dass sich die Reaktionslösung selbst unter Schutzgasatmosphäre innerhalb kurzer Zeit braun verfärbt, wenn kein Coligand zugegeben wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde lediglich ein braunes Pulver unbekannter

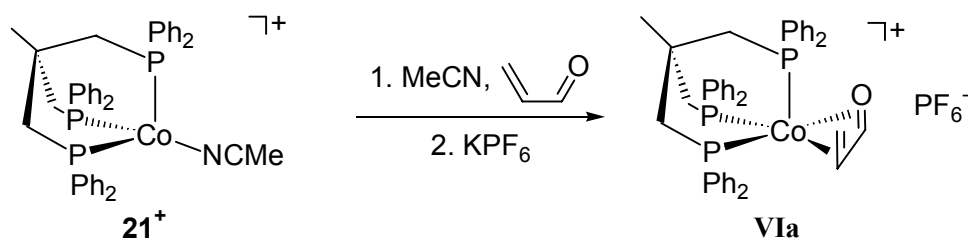
Zusammensetzung isoliert. Bei Zugabe von Alkinen zur blauen Reaktionslösung kann allerdings die Bildung von stabilen *Triphos*Cobalt(I)-Alkin-Komplexen nachgewiesen werden.<sup>[18, 53]</sup> Eine blaue Reaktionslösung bildet sich auch, wenn eine Lösung von *Triphos*Cobaltchlorid in Acetonitril mit  $\text{TlPF}_6$  als Enthalo-genierungsmittel versetzt wird. Auch aus dieser Lösung lässt sich bei Zugabe eines Alkins der entsprechende *Triphos*Cobalt(I)-Alkin-Komplex isolieren.<sup>[53]</sup> Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der hellblauen Spezies um einen kationischen *Triphos*Cobalt(I)-Komplex mit labil gebundenem Acetonitril-Liganden ( $\mathbf{21}^+$ ) handelt, dessen Isolierung und Charakterisierung aufgrund der geringen Stabilität jedoch nicht möglich ist (siehe Schema 34).



Schema 34: Erzeugung eines *Triphos*Cobalt(I)-Templates mit labil gebundenen Acetonitril

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der blauen Reaktionslösung konnte kein Signal detektiert werden. Dies spricht für die Koordination lediglich eines Acetonitrilmoleküls, da ein derartiger tetraedrischer  $d^8$ -Komplex paramagnetisch ist, während bei der Koordination von zwei Acetonitrilmolekülen ein diamagnetischer fünffachkoordinierter  $d^8$ -Komplex vorliegen sollte. Abschließend kann diese Frage jedoch nicht geklärt werden, da auch das Vorhandensein von paramagnetischen Verunreinigungen oder paramagnetischen Zersetzungsprodukten eine derartige Untersuchung behindern könnten.

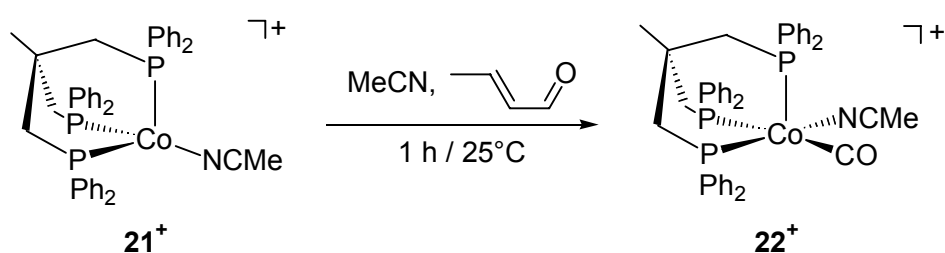
Die Umsetzung der blauen Reaktionslösung mit Acrolein führt - in Analogie zu deren Reaktion mit Alkinen - zur Bildung des Additionsprodukts. Nach Umsalzen mit  $\text{KPF}_6$  kann der bereits bekannte rotviolette [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Acrolein)] $^+$ -Komplex **VIa** $^+$  in Form seines  $\text{PF}_6^-$ -Salzes isoliert werden (Schema 35).



Schema 35: Reaktion von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{Acetonitril})]^+$  ( $21^+$ ) mit Acrolein

Acetonitril wird demnach nur so schwach an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat gebunden, dass eine Substitution durch einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von Acetonitril möglich ist.

Die Reaktion mit Crotonaldehyd nimmt im Unterschied zur Umsetzung mit Acrolein in Acetonitril einen anderen Verlauf als in THF. Nach Zugabe von Crotonaldehyd zur blauen Reaktionslösung färbt sich diese zunächst sofort weinrot. Nach einstündigen Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktionslösung intensiv rotviolett gefärbt. Das IR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigt eine Bande im CO-Valenzschwingungsbereich bei  $1938\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 48). Dies lässt auf die Bildung eines Monocarbonylkomplexes ( $22^+$ ) schließen (Schema 36), während bei der Reaktion in THF, wie erwähnt, nur die Bildung des kationischen Dicarbonylkomplexes  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  ( $\text{VII}^+$ ) nachgewiesen werden kann.



Schema 36: Umsetzung von  $21^+$  mit Crotonaldehyd in Acetonitril

Das  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum der Reaktionslösung bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 47) zeigt lediglich ein scharfes Signal bei einer Verschiebung von 26.3 ppm. Beim Abkühlen der Probe bis 233K wird keine Aufspaltung des Signals beobachtet. Aufgrund des Diamagnetismus handelt es sich bei dieser Verbindung wohl nicht um einen vierfachkoordinierten, und damit paramagnetischen,  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})]^+$ -Komplex, vielmehr muss ein zusätzlicher Coligand am Cobalt gebunden sein. Am wahrscheinlichsten

erscheint, dass ein Acetonitrilligand die Koordinationssphäre um das Cobaltzentrum komplettiert.

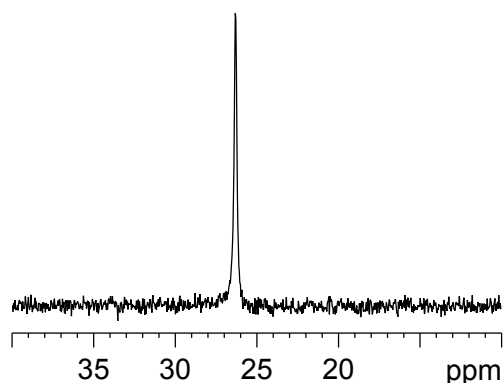


Abbildung 47:  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{Acetonitril})]^+ \mathbf{21}^+$  mit Crotonaldehyd in Acetonitril nach einer Stunde bei Raumtemperatur

Mit einem Überschuss Diethylether kann aus der Lösung ein sehr luftempfindliches rotes Pulver ausgefällt werden. Das  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum in  $d^3$ -Acetonitril zeigt ein scharfes Signal bei 25.8 ppm, deshalb handelt es sich bei der isolierten Substanz wohl um die gleiche Verbindung, die in der Reaktionslösung detektiert wurde. Das  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum zeigt neben Signalen für die Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Diethylether lediglich Signale mit den typischen Verschiebungen des an ein Cobalt(I)-Zentrum koordinierten tripodalen Liganden (1.83, 3H, *Tripod*- $\text{CH}_3$ ; 2.68, 6H, *Tripod*- $\text{CH}_2$ ; 7.0-7.4, 30H, arom. H). Das Signal der Methylgruppe eines koordinierten Acetonitrilmoleküls kann zwar nicht gefunden werden, möglicherweise wird dieses Signal jedoch von der Resonanz von nicht komplexierten Acetonitril überlagert. Trotz mehrmaligen Waschens des Produktes mit Diethylether kann die Substanz nicht frei von nicht koordinierten Acetonitril erhalten werden, eine säulenchromatographische Aufarbeitung scheitert an der Zersetzung der Verbindung. Das IR-Spektrum der isolierten Substanz in Acetonitril entspricht dem IR-Spektrum der Reaktionslösung. Die Identität des fünften Donors kann mit Hilfe dieser Daten nicht abschließend geklärt werden, die Isolierung einer analysenreinen Verbindung und deren vollständige Charakterisierung gelangen nicht.

Wird die Reaktionslösung der Umsetzung von  $\mathbf{21}^+$  mit Crotonaldehyd mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, färbt sie sich langsam orange. Es bildet sich der Dicarboxylkomplex  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+ (\mathbf{VII}^+)$  (siehe Abbildung 48), der nach Umsalzen mit  $\text{KPF}_6$  in Form seines  $\text{PF}_6^-$ -Salzes isoliert und durch IR-Spektroskopie, Kernresonanzspektroskopie sowie

Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden kann. Somit ist das Endprodukt der Decarbonylierung von Crotonaldehyd am *Triphos*Cobalt(I)-Templat wie in THF auch in Acetonitril der Dicarboxylkomplex. Dies bestätigt den prinzipiell gleichartigen Verlauf der Decarbonylierung in den beiden Lösungsmitteln. Lediglich die Bildung von **VII**<sup>+</sup> im letzten Schritt der Reaktion ist in Acetonitril deutlich langsamer als in THF. Dies hat seine Ursache vermutlich in den besseren Donoreigenschaften von Acetonitril, wodurch der im ersten Schritt gebildete Monocarbonylkomplex **22**<sup>+</sup> für einen direkten Nachweis ausreichend stabilisiert ist. In THF ist dagegen kein guter zusätzlicher Zweielektronen-Donorligand in der Reaktionslösung vorhanden, der den primär gebildeten Monocarbonylkomplex stabilisiert. Wie in Kapitel 3.2.1.1 erwähnt, ist ein Austausch von CO-Liganden zwischen  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexen mit verschiedenen phosphorhaltigen Zweielektronen-Donorliganden L unter Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) beschrieben worden.<sup>[22]</sup> In diesen Fällen verlängern sich die Reaktionszeiten aufgrund der guten Donoreigenschaften der Liganden L sogar auf Tage bis Wochen.

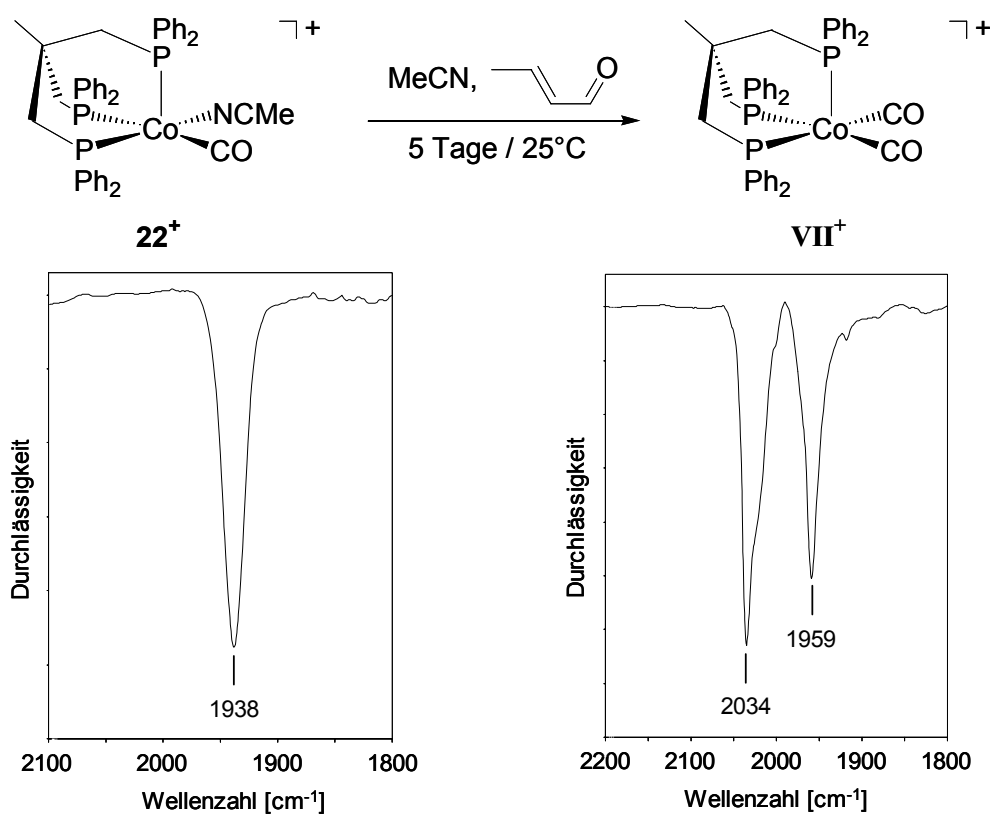


Abbildung 48: Bildung des Dicarboxylkomplexes **VII**<sup>+</sup> aus dem Monocarbonylkomplex **22**<sup>+</sup> und IR-Spektren der Verbindungen (links in Acetonitril, rechts nach Aufarbeitung in Methylenchlorid)

Die CO-Übertragung auf  $22^+$  unter Bildung von  $VII^+$  lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Dazu wurde der isolierte Komplex in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, zur Vervollständigung der Reaktion mit einem 3-fachen Überschuss Crotonaldehyd versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. In verschiedenen Zeitabständen wurden Proben entnommen, in eine IR-Zelle überführt und vermessen. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril, THF und Methylenchlorid. Sollte die fünfte Koordinationsstelle am Cobalt-Zentrum von  $22^+$  tatsächlich durch ein Molekül Acetonitril besetzt sein, ist zu erwarten, dass die Reaktion in Acetonitril wesentlich langsamer verläuft als in den schwächer koordinierenden Lösungsmitteln THF und Methylenchlorid. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass  $22^+$ , wie bereits erwähnt, nicht vollständig frei von Acetonitril isoliert werden konnte. Somit ist auch in THF und Methylenchlorid zu Beginn der Reaktion stets eine unbekannte Menge freies Acetonitril vorhanden. In Abbildung 49 sind die zeitabhängig aufgenommenen IR-Spektren der Reaktionen in Methylenchlorid und Acetonitril gezeigt.

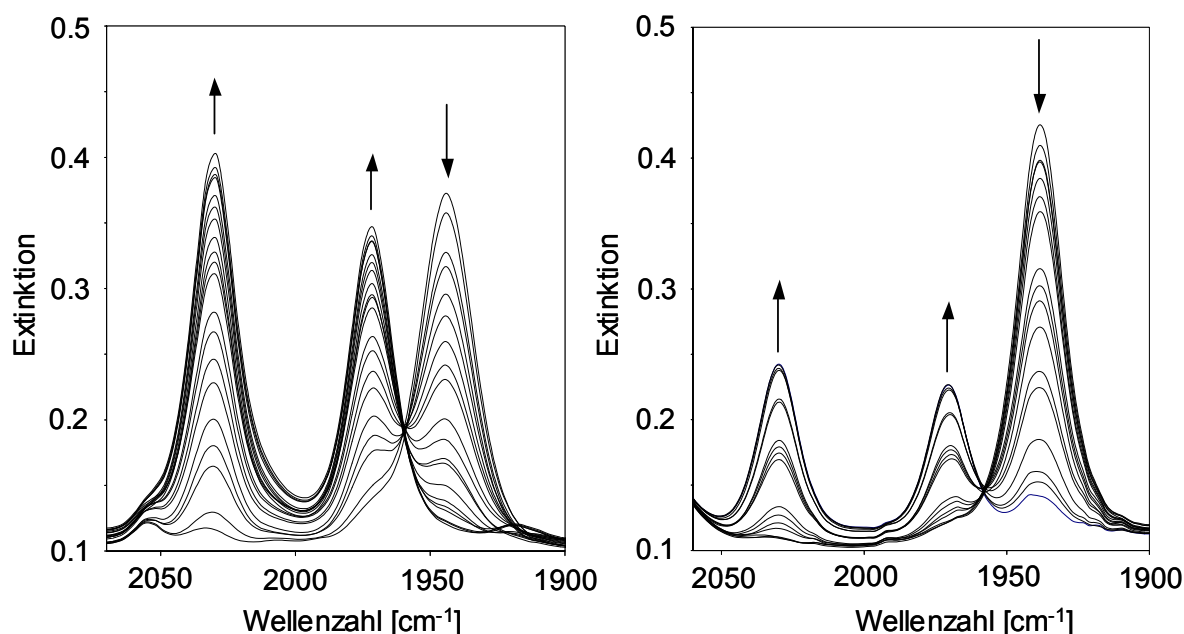


Abbildung 49: IR-spektroskopische Verfolgung der CO-Übertragung auf  $22^+$  in Methylenchlorid bei Raumtemperatur (links, Reaktion abgebrochen nach 4.5 Stunden) und in Acetonitril (rechts, Reaktion abgebrochen nach 5 Tagen)

Während die Bande des Monocarbonylkomplexes bei  $1944\text{ cm}^{-1}$  (in Methylenchlorid) bzw.  $1938\text{ cm}^{-1}$  (in Acetonitril) mit der Zeit an Intensität verliert, erscheinen im Verlauf der Reaktion zwei neue Banden bei  $1711\text{ cm}^{-1}$  und  $2032\text{ cm}^{-1}$  (in Methylenchlorid) bzw.

1971  $\text{cm}^{-1}$  und 2031  $\text{cm}^{-1}$  (in Acetonitril), die in der Folge an Intensität gewinnen. Diese Banden werden  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$  (**VII**<sup>+</sup>) zugeordnet. Die isosbestischen Punkte bei 1959  $\text{cm}^{-1}$  (in Methylenechlorid) bzw. 1957  $\text{cm}^{-1}$  (in Acetonitril) belegen, dass im Verlauf der Reaktion keine Zwischenprodukte mit signifikanter Lebensdauer gebildet werden. In Methylenechlorid ist die Reaktion innerhalb von etwa 4 Stunden vollständig abgeschlossen. Die Intensitäten der Banden von **VII**<sup>+</sup> entsprechen nach beendeter Reaktion in etwa der ursprünglichen Intensität der CO-Valenzschwingungsbande von **22**<sup>+</sup>, was eine annähernd quantitative Umsetzung nahe legt. Im Gegensatz dazu ist **22**<sup>+</sup> bei der Reaktion in Acetonitril auch nach über 5 Tagen immer noch IR-spektroskopisch nachweisbar.

Abbildung 50 zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Konzentrationen der IR-spektroskopisch detektierbaren Verbindungen bei der Umsetzung in Methylenechlorid. Der exponentielle Verlauf, der auch bei den Umsetzungen in THF und Acetonitril gefunden wird, lässt auf eine Kinetik 1. Ordnung schliessen.

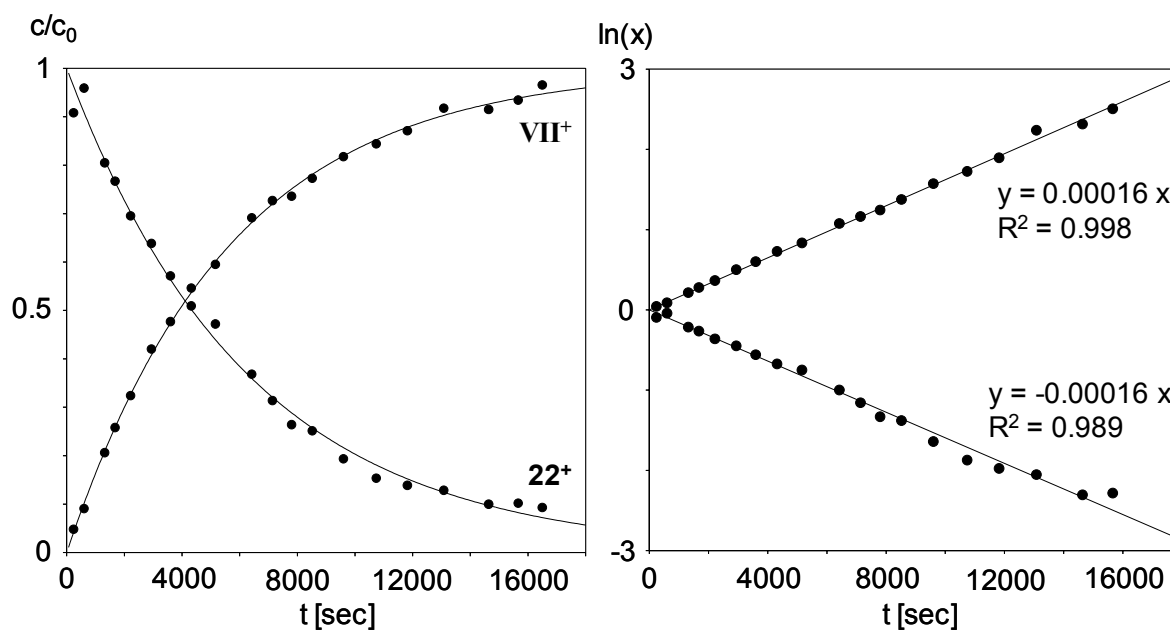


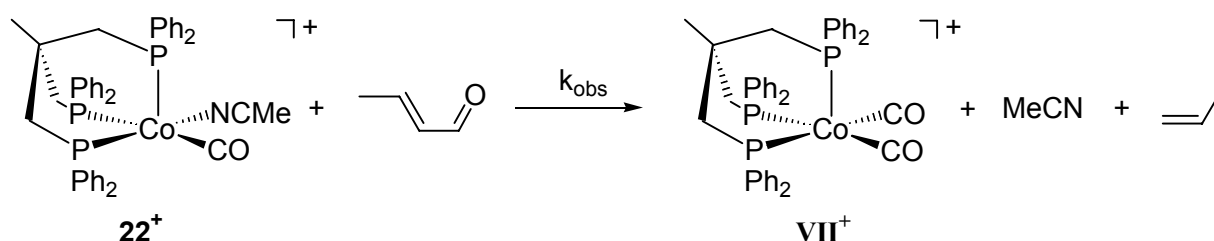
Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf der relativen Konzentrationen ( $c/c_0$ ) der IR-spektroskopisch detektierbaren Verbindungen **22**<sup>+</sup> und **VII**<sup>+</sup> bei der Reaktion in Methylenechlorid (links) und Auftragung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (rechts;  $x = c/c_0$  für **22**<sup>+</sup> bzw.  $x = 1 - (c/c_0)$  für **VII**<sup>+</sup>)

Die über die Halbwertszeiten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (siehe Tabelle 14) zeigen eine um etwa zwei Größenordnungen langsamere Reaktion in Acetonitril als in Methylenechlorid und THF.

Tabelle 14: Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $22^+ \rightarrow VII^+$  in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

| Lösungsmittel   | $\tau_{1/2}$ [sec] | $k_{\text{obs}}$ [1/sec] |
|-----------------|--------------------|--------------------------|
| THF             | 1900               | $3.6 \cdot 10^{-4}$      |
| Methylenchlorid | 4200               | $1.6 \cdot 10^{-4}$      |
| Acetonitril     | 118500             | $5.8 \cdot 10^{-6}$      |

Da ein CO-Austausch zwischen zwei Molekülen  $22^+$  in einem einfachen bimolekularen Schritt nicht mit einer Kinetik 1. Ordnung in Einklang steht, ist ein komplexer Verlauf der in Schema 37 gezeigten Reaktion zu vermuten.



Schema 37: Vermutliche Stöchiometrie der verfolgten Reaktion

Wahrscheinlich ist, dass zunächst Acetonitril von  $22^+$  in einem vorgelagerten Gleichgewicht dissoziiert. Dies macht die stark verlangsamte Reaktion in Acetonitril plausibel. Für den weiteren Verlauf der Reaktion ist es denkbar, dass die auf diesem Weg - in geringen Konzentrationen unterhalb der IR-Nachweisgrenze - gebildete Spezies ein Molekül Crotonaldehyd decarbonyliert, ausgehend von einem Addukt mit Crotonaldehyd (als  $\kappa$ -O- oder  $\eta^2$ -(CO)-Ligand). Dies würde im weiteren Verlauf allerdings die Dissoziation eines Phosphordonors des tripodalen Liganden erfordern, was eher unwahrscheinlich erscheint, oder die Dissoziation des CO-Liganden, wobei letztere mit der Umlagerung von Crotonaldehyd zu einem  $\eta^4$ -Ligand verbunden sein könnte. Die Formulierung dieses intramolekularen Schritts als geschwindigkeitsbestimmend könnte die beobachtete Kinetik erklären. Weitere Untersuchungen, die zur endgültigen Klärung des Verlaufs der Reaktion notwendig wären, wurden aufgrund der bereits geschilderten Probleme bei der Synthese von analysenreinem  $22^+$  nicht durchgeführt.

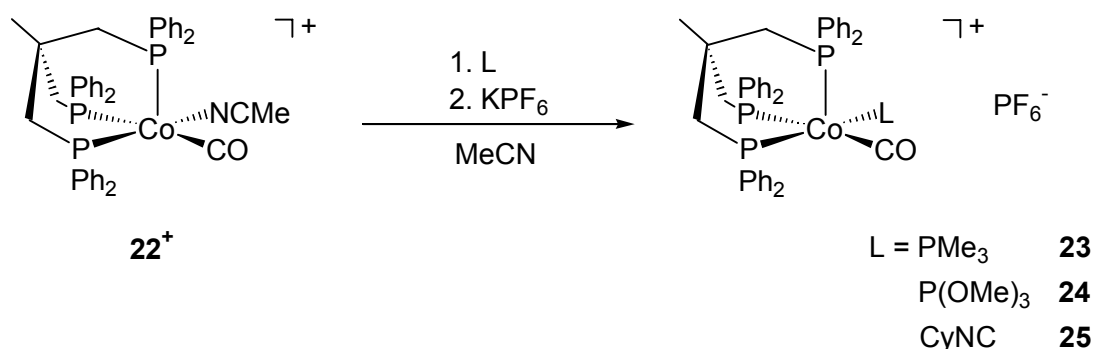
Der Verlauf der Reaktion in THF entspricht im wesentlichen dem der Reaktion in Methylenchlorid. Auch in diesem Fall ist die Reaktion binnen weniger Stunden beendet.



### 3.2.4 $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexe (L = Zweielektronen-Donorligand)

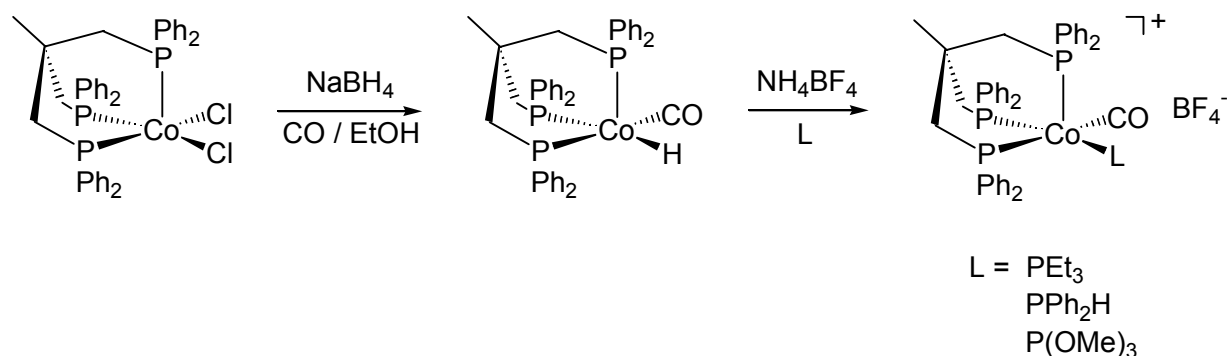
#### 3.2.4.1 Synthese

Der labil gebundene Acetonitril-Ligand in  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  (**22**<sup>+</sup>) lässt sich durch Zweielektronendonorliganden wie Trimethylphosphan ( $\text{PMe}_3$ ), Trimethoxyphosphan ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) und Cyclohexylisonitril ( $\text{CyNC}$ ) substituieren (Schema 38). Nach Austausch des Gegenions mit  $\text{KPF}_6$  lassen sich die entstandenen  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexe (**23**<sup>+</sup>) - (**25**<sup>+</sup>) als  $\text{PF}_6^-$ -Salze säulenchromatographisch aufreinigen und in guten Ausbeuten zwischen 70% und 80% isolieren. Die Verbindungen werden in Form gelber (**23** und **24**) bzw. orange-roter Pulver (**25**) in analysenreiner Form erhalten.



Schema 38: Darstellung der  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexe (**23**)-(25) durch Ligandensubstitution

Die Synthese von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexen mit phosphorhaltigen Zweielektronendonorliganden L ist bereits beschrieben worden (Schema 39).<sup>[22]</sup> Die Verbindungen wurden, wie in Kapitel 3.2.1.1 erwähnt, im Hinblick auf CO-Austauschprozesse in Lösung analysiert. Eine strukturelle Untersuchung ist bislang jedoch nicht erfolgt.



Schema 39: Synthese von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$  nach Meek<sup>[22]</sup>

### 3.2.4.2 IR-Spektroskopie

In Abbildung 51 sind die CO-Valenzschwingungsbereiche der als KBr-Pressling vermessenen IR-Spektren von  $23^+$ ,  $24^+$  und  $25^+$  sowie, zum Vergleich, von  $VII^+$  gezeigt.

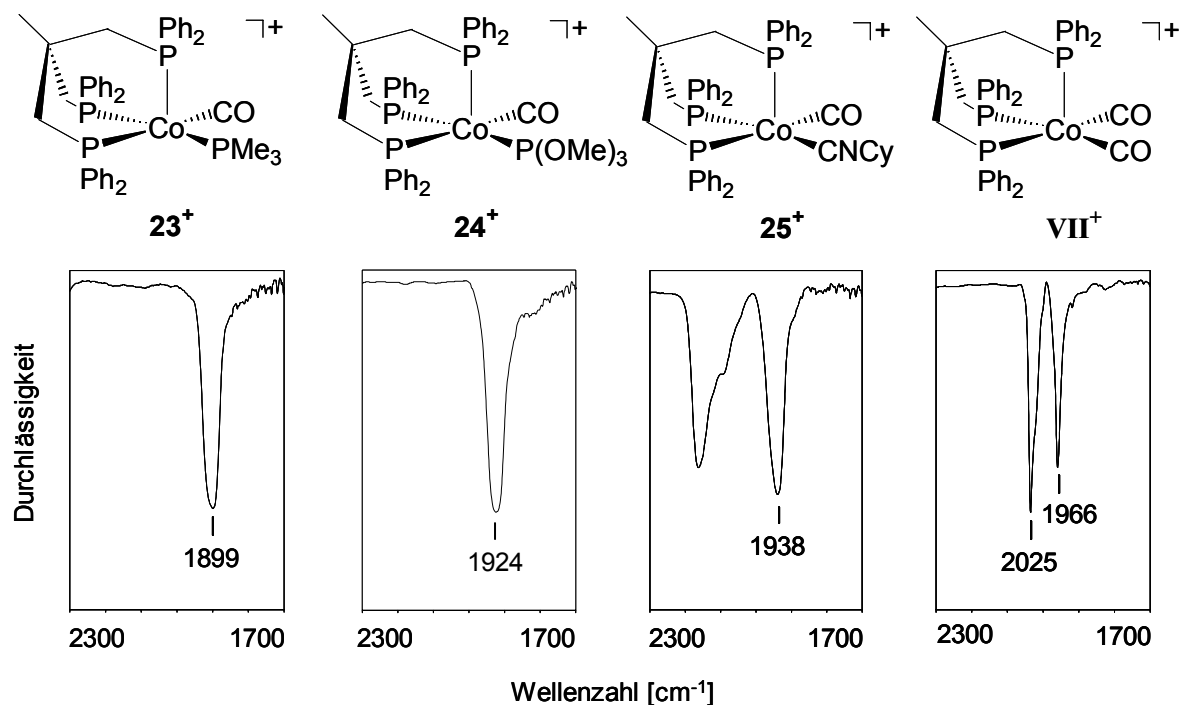


Abbildung 51: CO-Valenzschwingungsbereiche der IR-Spektren der  $[TriphosCobalt(CO)(L)]^+$ -Komplexe  $23^+$  -  $25^+$  und von  $VII^+$  (jeweils vermessen als KBr-Preßling)

Die IR-Spektren zeigen eine Zunahme der Wellenzahl für die CO-Valenzschwingung in der Reihe  $L = PMe_3 < P(OMe)_3 < CyNC < CO$ . Dies entspricht der Erwartung, dass die zunehmende Akzeptorfähigkeit und abnehmende Donorfähigkeit der Liganden L die Elektronendichte am Metall verringert. Aus der dadurch geschwächten Metall→CO-Akzeptorbindung resultiert eine gestärkte CO-Bindung mit einer Valenzschwingung bei höherer Wellenzahl.<sup>[1, 169]</sup>

### 3.2.4.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren der untersuchten Komplexe zeigen in Methylenchlorid (siehe Abbildung 52) jeweils zwei Banden unterschiedlicher Intensität. Eine Bande von geringerer Intensität ist jeweils im Bereich von etwa 350 nm zu beobachten, eine zweite, intensivere Absorption wird bei etwa 300 nm gefunden.

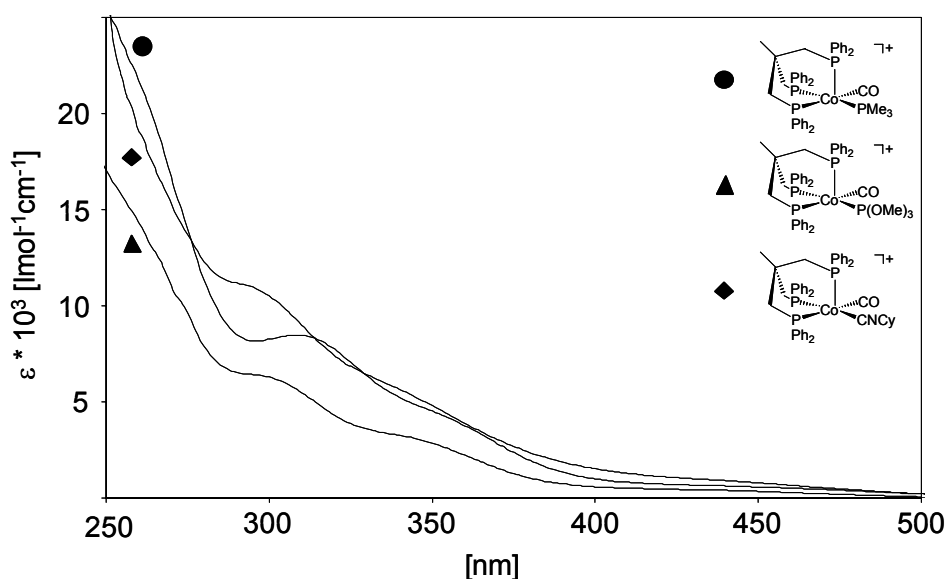


Abbildung 52: UV/VIS-Spektren der  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Lage der kurzwelligen Bande verschiebt sich in der Reihe  $\text{L} = \text{PMe}_3$  (309 nm),  $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$  (295 nm),  $\text{L} = \text{CyNC}$  (288 nm) in Richtung energiereicherer Absorption.

### 3.2.4.4 Kernresonanzspektroskopie

Abhängig von der Geometrie der Komplexe in Lösung erwartet man in den  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren zwei oder drei Signale für die Phosphoratome des tripodalen Liganden. Im Falle einer statischen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie werden zwei Signale erwartet, da aufgrund der Spiegelebene senkrecht zur Dreiecksgrundfläche, aufgespannt durch das Metall und die beiden Coliganden, die beiden basalen Phosphorkerne äquivalent sein sollten. Im Fall einer quadratisch-pyramidalen Geometrie werden aufgrund der Nichtäquivalenz der basalen Phosphorkerne drei Signale erwartet. Bei 303K wird

allerdings lediglich ein scharfes Signal für die Phosphorkerne des *Triphos*-Liganden beobachtet. Zusätzlich zeigen  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]^+$  (**23**<sup>+</sup>) und  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+$  (**24**<sup>+</sup>) jeweils noch ein weiteres Signal für den Phosphorkern des Coliganden L (siehe Abbildung 53 links). Demnach unterliegen diese Verbindungen einem dynamischen Prozess, wodurch die Umgebungen der Phosphordonoren im zeitlichen Mittel äquivalent werden.

Beim Abkühlen der Probe auf 173K wird für **23**<sup>+</sup> und  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{CyNC})]^+$  (**25**<sup>+</sup>) eine Aufspaltung der Signale beobachtet. Dagegen wird für **24**<sup>+</sup> lediglich eine Verbreiterung des Signals des tripodalen Liganden gefunden, das Signal des P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden bleibt dagegen scharf (siehe Abbildung 53 rechts). Die offensichtlich geringere Aktivierungsbarriere für die Äquilibrierung der Phosphordonoren des *Tripod*-Liganden im Fall des Coliganden P(OMe)<sub>3</sub> (**24**<sup>+</sup>) im Vergleich zu PMe<sub>3</sub> (**23**<sup>+</sup>) kann auf einen sterischen Effekt zurückgeführt werden, da P(OMe)<sub>3</sub> einen geringeren Konuswinkel aufweist als PMe<sub>3</sub>.<sup>[169]</sup>

Die Tatsache, dass für **23**<sup>+</sup> und **25**<sup>+</sup> bei 173K lediglich jeweils zwei Signale für den tripodalen Liganden beobachtet werden, weist auf eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie in Lösung hin.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **23**, **24** und **25** bestätigen die bei 303K auf der NMR-Zeitskala schnelle Dynamik der Komplexkationen. Beide spektroskopischen Methoden zeigen jeweils nur ein Signal für die Methylengruppen des tripodalen Liganden. Die Resonanz des Carbonylliganden wird in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei einer Verschiebung von etwa 206 ppm gefunden und zeigt keine Abhängigkeit ihrer Lage vom jeweiligen Coliganden L.

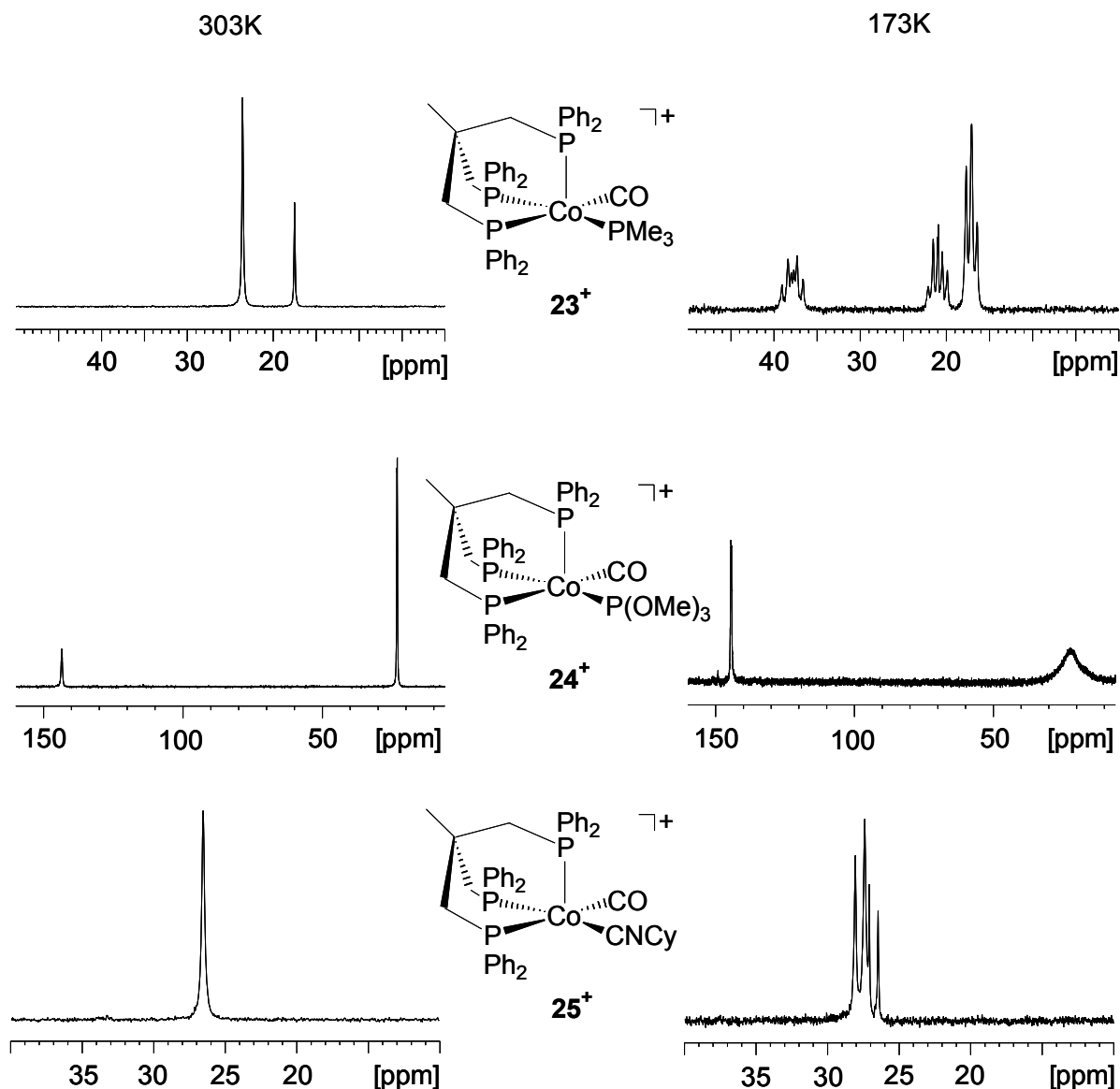


Abbildung 53:  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren der  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Komplexe **23**<sup>+</sup>, **24**<sup>+</sup> und **25**<sup>+</sup> in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 303K und 173K

### 3.2.4.5 Strukturanalyse

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in verdünnte Lösungen von **23**, **24** und **25** in Methylenchlorid konnten bei Raumtemperatur innerhalb von 3 bis 5 Tagen Kristalle erhalten werden, die zur Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen geeignet waren.

Verbindung **23** und Verbindung **24** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthalten jeweils vier Moleküle in der Einheitszelle.

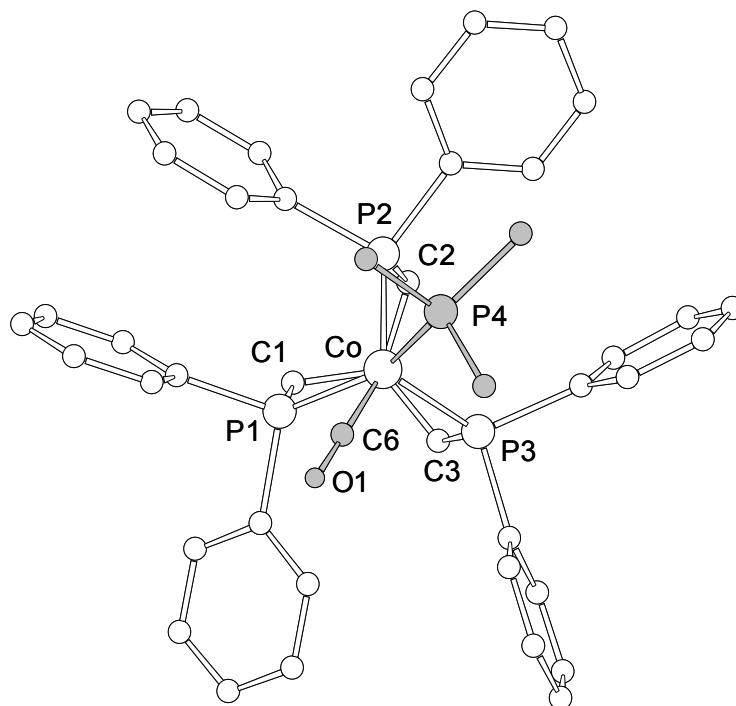


Abbildung 54: Ansicht des Komplexkations  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]^+$  (**23**<sup>+</sup>) entlang der idealisierten  $C_3$ -Achse senkrecht zur Ebene der drei Phosphoratome des tripodalen Liganden

Die Struktur des Komplexkation **23**<sup>+</sup> im Festkörper ist in Abbildung 54 in der Standardansicht gezeigt. Die Koordinationsgeometrie lässt sich am besten als verzerrt quadratisch-pyramidal beschreiben, wobei die Pyramidenspitze durch ein Phosphoratom des *Triphos*-Liganden (P3) gebildet wird. Die in Tabelle 15 aufgelisteten  $\tau$ -Werte<sup>[65]</sup>, Zemann-Faktoren<sup>[66]</sup> und Diederwinkel-Abweichungen<sup>[67, 68]</sup> (siehe Kapitel 2.1) für **23** rechtfertigen diese Beschreibung.

Tabelle 15:  $\tau$ -Werte, Zemann-Faktoren und Dieder-Winkel-Abweichungen von **23** - **25**

|            | $\tau$ | $R_{\text{QP}}$ | $R_{\text{TBP}}$ | $\sum_i  \delta_i(\text{RS}) - \delta_i(\text{QP}) $ | $\sum_i  \delta_i(\text{RS}) - \delta_i(\text{TBP}) $ |
|------------|--------|-----------------|------------------|--|---|
| <b>23</b>  | 0.04   | 0.0533          | 0.1289           | 47.1   | 240.4   |
| <b>24</b>  | 0.03   | 0.0455          | 0.1289           | 38.5   | 235.0   |
| <b>25a</b> | 0.68   | 0.0999          | 0.0485           | 153.1  | 74.8  |
| <b>25b</b> | 0.41   | 0.0736          | 0.0793           | 98.5   | 120.4   |

Die Geometrie des Komplexkations  $24^+$  lässt sich ebenfalls als idealisiert quadratisch-pyramidal beschreiben (siehe Abbildung 55 und Tabelle 15).

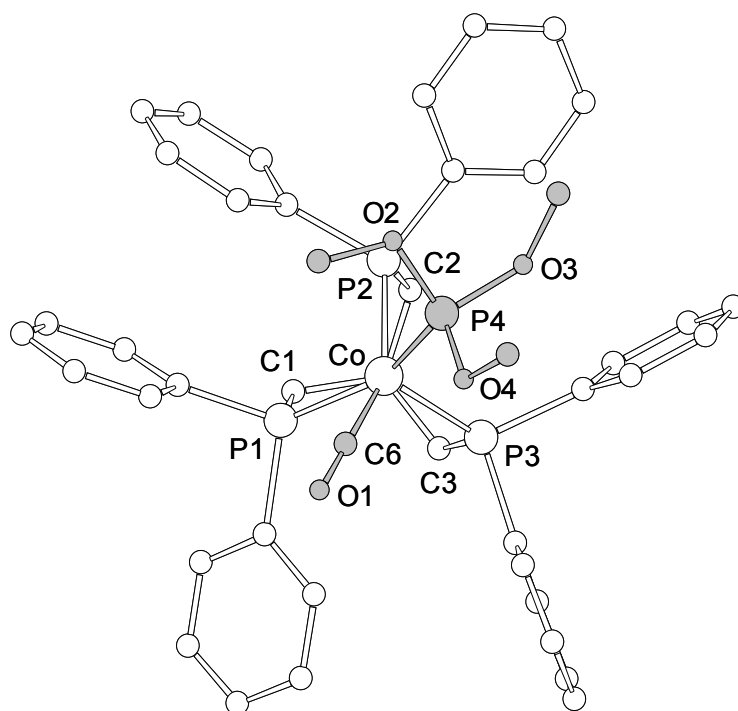


Abbildung 55: Standardansicht des Komplexkations  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]^+$  ( $24^+$ )

Während sich die Längen der Bindungen zwischen dem Cobaltzentrum und den Phosphoratomen des tripodalen Liganden in  $23^+$  und  $24^+$  nicht unterscheiden (siehe Tabelle 16), ist die Bindung zum Phosphoratom des Coliganden Trimethylphosphit in  $24^+$  etwa 10 pm kürzer als die Bindung zum Coliganden Trimethylphosphan in  $23^+$ . Dies lässt sich durch sterische ( $\text{P}(\text{OMe})_3$  ist kleiner als  $\text{PMe}_3$ ) und elektronische Effekte erklären (elektronegative Substituenten am Phosphor bedingen kürzere M-P-Bindungen aufgrund des erhöhten, vom Phosphor stammenden, s-Anteils der Bindung).<sup>[169]</sup> Die Längen der Metall-CO- sowie der C-O-Bindung des Carbonylliganden sind in beiden Verbindungen annähernd gleich, auch wenn IR-spektroskopisch deutliche Unterschiede der CO-Bindungsstärken nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.2.4.2).

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **23** und **24**. Der Wert in Klammern ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle

|             | <b>23</b> | <b>24</b> |
|-------------|-----------|-----------|
| Co-P1       | 222.4 (2) | 222.3 (2) |
| Co-P2       | 224.8 (2) | 224.5 (2) |
| Co-P3       | 225.0 (2) | 225.1 (2) |
| Co-P4       | 223.3 (2) | 213.5 (2) |
| Co-C6       | 173.4 (7) | 173.7 (6) |
| C6-O1       | 115.4 (7) | 115.1 (6) |
| P1-Co-P2    | 86.1 (1)  | 86.8 (1)  |
| P2-Co-P3    | 92.9 (1)  | 92.7 (1)  |
| P1-Co-P3    | 94.4 (1)  | 94.7 (1)  |
| P1-Co-P4    | 155.5 (1) | 156.8 (1) |
| P2-Co-P4    | 96.2 (1)  | 92.2 (1)  |
| P3-Co-P4    | 109.9 (1) | 108.4 (1) |
| P1-Co-C6    | 85.3 (2)  | 85.4 (2)  |
| P2-Co-C6    | 153.2 (2) | 154.8 (2) |
| P3-Co-C6    | 113.0 (2) | 111.8 (2) |
| P4-Co-C6    | 81.8 (2)  | 85.7 (2)  |
| Co-C6-O1    | 179.6 (6) | 178.3 (5) |
| C4-C1-P1-Co | 24.5(5)   | 24.6 (4)  |
| C4-C2-P2-Co | 30.9 (5)  | 32.0 (4)  |
| C4-C3-P3-Co | 33.0 (5)  | 35.9 (4)  |

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält 8 Moleküle in der Einheitszelle. Im Kristall befinden sich zwei unabhängige Komplexkationen in gleicher Anzahl. Die beiden unabhängigen Moleküle sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 in der Standardansicht gezeigt. Die beiden Formen des Kations unterscheiden sich in der Konformation des Sechsrings des Cyclohexylisonitril-Liganden. In beiden Molekülen nimmt der Sechsring eine Sesselkonformation ein. Während sich jedoch in einem der unabhängigen Moleküle die an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat koordinierte Isonitrilfunktion in axialer Position befindet (**25a**<sup>+</sup>), ist dieser Substituent im zweiten unabhängigen Molekül in äquatorialer Stellung (**25b**<sup>+</sup>). Die beiden unterschiedlichen Sesselkonformationen sind in Abbildung 56 gezeigt.



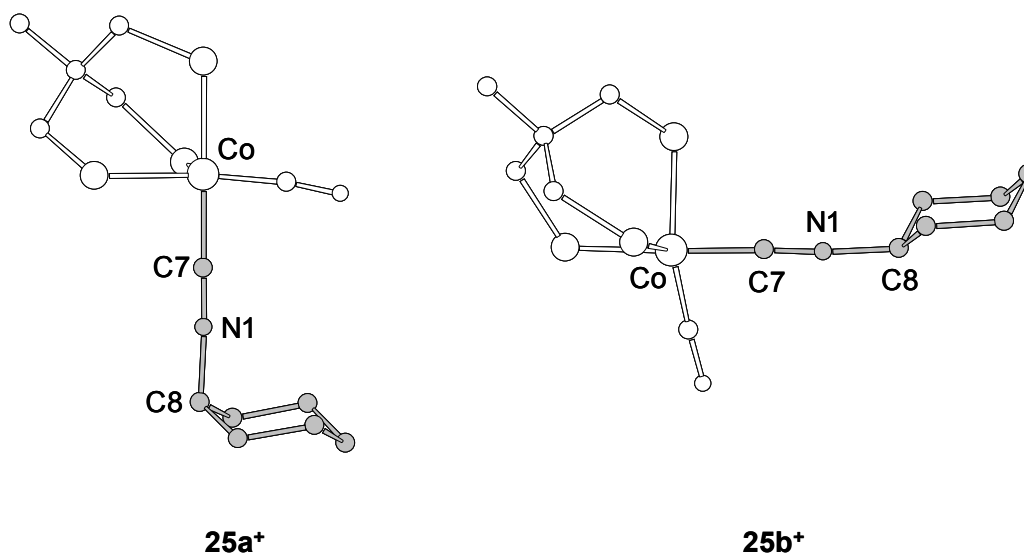
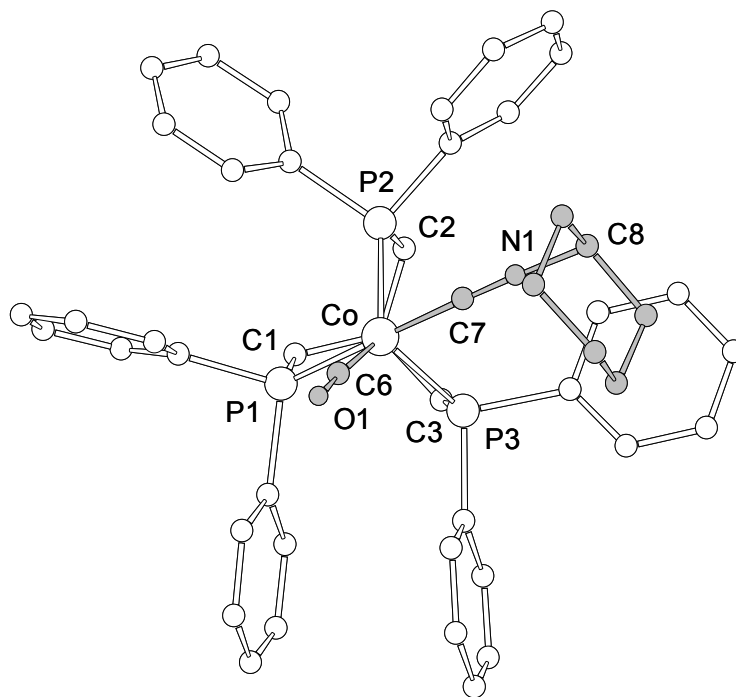
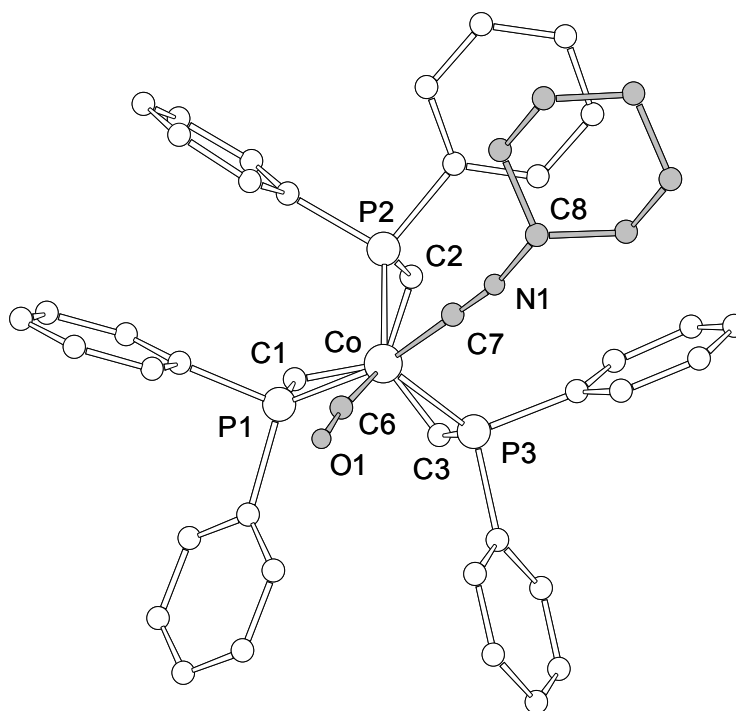


Abbildung 56: Im Kristall gefundene unterschiedliche Geometrie des Sechsrings des Cyclohexylisonitril-Liganden in **25**. Die Phenylsubstituenten wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen

Im Unterschied zu **23**<sup>+</sup> und **24**<sup>+</sup> lässt sich die Geometrie der Komplexkationen **25a**<sup>+</sup> und **25b**<sup>+</sup> nicht eindeutig beschreiben. Während sich die Anordnung der Liganden im Kation **25a**<sup>+</sup>, in dem sich die Isonitrilfunktion in axialer Position am Sechsring befindet, noch eher als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben lässt, ist die Zuordnung der Struktur von Kation **25b**<sup>+</sup> zu einer der beiden Idealgometrien fünffach koordinierter Verbindungen schwieriger. Der  $\tau$ -Wert von 0.41 und die fast identischen Zemann-Faktoren (siehe Tabelle 15) lassen keine Zuordnung zu. Die Diederwinkel-Methode schreibt der Polyederform jedoch eher quadratisch-pyramidalen Charakter zu. In **25a**<sup>+</sup> beträgt der Winkel zwischen den Bindungen vom Cobalt zum Kohlenstoffatom des Cyclohexylliganden und zum *trans*-ständigen Phosphoratom annähernd 180°, während er in **25b**<sup>+</sup> mit 167° deutlich abgewinkelt ist. Dies hat zur Folge, dass der Winkel C7-Co-P3 mit 99° größer ist als im axialen Fall, wo dieser Winkel den für eine trigonale Bipyramide idealen Wert von 90° annähernd erreicht. Im Gegensatz zu den Winkeln unterscheiden sich die Bindungslängen zum Zentralatom innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

Abbildung 57: Standardansicht des Komplexkations **25a<sup>+</sup>**Abbildung 58: Standardansicht des Komplexkations **25b<sup>+</sup>**

Die beiden Isomere von **25** unterscheiden sich nicht nur in der Konformation des Sessels des Cyclohexylisocyanid-Liganden und der direkten Koordinationsumgebung des Metallzentrums. Auch die Rotationspositionen der Phenylringe sind in beiden Kationen verschieden (siehe

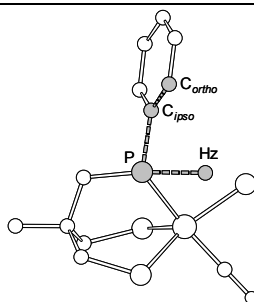
Tabelle 18). Die Tatsache, dass die Konformation des Sessels einen solch deutlichen Einfluss auf die gesamte Geometrie des Kations nimmt, verdeutlicht die Flexibilität der fünffach koordinierten Verbindung.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **25a** und **25b**. Der Wert in Klammern ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle

|             | <b>25a</b> | <b>25b</b> |
|-------------|------------|------------|
| Co-P1       | 221.0 (2)  | 221.9 (2)  |
| Co-P2       | 223.4 (2)  | 223.0 (2)  |
| Co-P3       | 222.0 (2)  | 223.3 (2)  |
| Co-C6       | 175.9 (9)  | 174.1 (8)  |
| Co-C7       | 182.4 (9)  | 182.2 (8)  |
| C6-O        | 114.2 (9)  | 114.6 (9)  |
| C7-N1       | 116.0 (9)  | 115.4 (9)  |
| C8-N1       | 148.4 (9)  | 146.7 (10) |
| P1-Co-P2    | 89.2 (1)   | 86.2 (1)   |
| P2-Co-P3    | 99.0 (1)   | 95.4 (1)   |
| P1-Co-P3    | 88.5 (1)   | 93.3 (1)   |
| P1-Co-C7    | 179.5 (3)  | 167.6 (3)  |
| P2-Co-C7    | 91.1 (2)   | 89.8 (3)   |
| P3-Co-C7    | 91.0 (3)   | 98.7 (3)   |
| P1-Co-C6    | 92.8 (3)   | 92.1 (3)   |
| P2-Co-C6    | 138.8 (3)  | 143.0 (3)  |
| P3-Co-C6    | 122.2 (3)  | 121.6 (3)  |
| C6-Co-C7    | 87.4 (4)   | 84.1 (4)   |
| Co-C6-O1    | 172.9 (8)  | 173.3 (8)  |
| Co-C7-N1    | 179.4 (8)  | 176.9 (8)  |
| C7-N1-C8    | 174.8 (8)  | 169.9 (8)  |
| C4-C1-P1-Co | 22.1 (6)   | 19.3 (6)   |
| C4-C2-P2-Co | 29.6 (6)   | 33.0 (6)   |
| C4-C3-P3-Co | 8.2 (6)    | 27.7 (6)   |

Tabelle 18: Phenyltorsionen [ $^{\circ}$ ] von **23-25**. (Hz-P-C<sub>ipso</sub>-C<sub>ortho</sub>) (Hz bezeichnet einen Hilfspunkt, der einen an P angesetzten, auf den Betrachter zuweisenden Vektor bildet, der senkrecht auf der Ebene der drei Phosphoratomme des tripodalen Liganden steht)

|            | $\chi_{\text{Ring 1}}$ | $\chi_{\text{Ring 2}}$ | $\chi_{\text{Ring 3}}$ | $\chi_{\text{Ring 4}}$ | $\chi_{\text{Ring 5}}$ | $\chi_{\text{Ring 6}}$ |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>23</b>  | -16.7                  | -68.0                  | 8.6                    | 6.8                    | -54.5                  | -11.3                  |
| <b>24</b>  | -15.6                  | -67.0                  | 5.9                    | -0.4                   | -54.7                  | -15.0                  |
| <b>25a</b> | -33.0                  | -22.7                  | 70.7                   | 10.1                   | 17.1                   | 4.0                    |
| <b>25b</b> | -5.9                   | -77.5                  | 11.7                   | 23.6                   | -34.5                  | -12.4                  |



### 3.2.4.6 Fazit

Der Wechsel des Lösungsmittels von THF zum besser koordinierenden Acetonitril liefert wichtige Einblicke in den Verlauf der Decarbonylierung. Das Endprodukt der Decarbonylierung von Crotonaldehyd ist in beiden Lösungsmitteln der Dicarbonylkomplex **VII**<sup>+</sup>. Dies lässt auf einen prinzipiell gleichartigen Verlauf schließen. Jedoch ist in Acetonitril eine Zwischenstufe der Decarbonylierung so stark stabilisiert, dass durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Zweielektronen-Donorliganden L die Verbindungen **23-25** zugänglich werden. Dies bestätigt die Identität des Zwischenproduktes als Monocarbonylkomplex **22**<sup>+</sup>. Die langsame Bildung des Dicarbonylkomplexes **VII**<sup>+</sup> aus **22**<sup>+</sup> bei Abwesenheit eines Donors L durch Austausch von CO-Liganden stützt zudem den in Kapitel 3.2.1.1 formulierten abschließenden Schritt der Decarbonylierung.

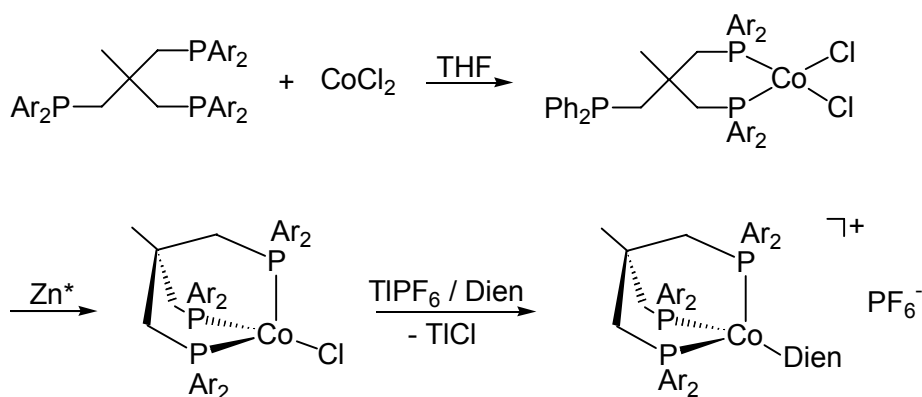
## 4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Koordinationsverhalten und der Reaktivität ungesättigter organischer Verbindungen gegenüber *TripodCobalt(I)*-Templaten. Diese kationischen Komplexfragmente, die tripodale Phosphanliganden mit Neopentangrundgerüst enthalten, sind isolobal zu den Templaten  $[\text{CpCo}]$  und  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , die sich durch eine vielfältige metallorganische Chemie auszeichnen. Bei den untersuchten organischen Systemen handelt es sich im wesentlichen um 1,3-Diene und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, die als 4-Elektronendonoriganden durch Komplexierung das koordinativ ungesättigte 14-Valenzelektronen-Komplexfragment  $[\text{TripodCobalt}]^+$  zu 18-Valenzelektronen-Komplexen vervollständigen. Bei der Reaktion des *TriphosCobalt(I)*-Templats mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wird eine Selektivität bezüglich des Substitutionsmusters am ungesättigten System der Aldehyde festgestellt. Der erste Teil dieser Arbeit umfasst eine detaillierte Analyse des Einflusses verschiedener Substituenten auf das Koordinationsverhalten von ungesättigten organischen Systemen am Beispiel von 1,3-Dienen. Dies wird erleichtert durch den Umstand, dass es sich bei den resultierenden  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen meist um stabile und dadurch gut untersuchbare Verbindungen handelt, deren Diamagnetismus zudem eine kernresonanzspektroskopische Untersuchung ermöglicht. Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Reaktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit *TripodCobalt(I)*-Templaten. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Mechanismus und der Selektivität der unter milden Bedingungen verlaufenden Decarbonylierung von in  $\beta$ -Position substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden.

### Synthese, Struktur und Dynamik von $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexen

Die Synthese der  $[\text{TripodCobalt}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ -Komplexe erfolgt durch Umsetzung von wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  mit dem jeweiligen tripodalen Liganden in THF und anschließender Reduktion des gebildeten *TripodCobaltdichlorid* mit aktiviertem Zinkpulver ( $\text{Zn}^*$ ). Die auf diesem Wege in sehr guten Ausbeuten erhaltenen *TripodCobaltchloride* werden nach Enthologenierung mit  $\text{TIPF}_6$  in THF mit dem jeweiligen Dien umgesetzt. Diese Syntheseroute liefert **1-11** in Ausbeuten zwischen 65% und 80%, wobei eine breite Variation des

Substitutionsmusters am ungesättigten System des Diens sowie die Verwendung unterschiedlicher tripodaler Phosphanliganden möglich ist.



|           | Ar              | Dien                     |
|-----------|-----------------|--------------------------|
| <b>1</b>  | Ph              | Butadien                 |
| <b>2</b>  | <i>p</i> -Tolyl | Butadien                 |
| <b>3</b>  | <i>m</i> -Xylyl | Butadien                 |
| <b>4</b>  | Ph              | Pentadien                |
| <b>5</b>  | Ph              | Isopren                  |
| <b>6</b>  | Ph              | 2,4-Dimethylbutadien     |
| <b>7</b>  | Ph              | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>8</b>  | <i>p</i> -Tolyl | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>9</b>  | <i>m</i> -Xylyl | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>10</b> | Ph              | 1,3-Cycloheptadien       |
| <b>11</b> | Ph              | 1,3,5,7-Cyclooctatetraen |

Trotz der großen Bereitschaft des *TripodCobalt(I)*-Templats zur Koordination unterschiedlichster Diene kann in einigen Fällen keine Koordination festgestellt werden, was sich auf sterische Effekte zurückführen lässt.

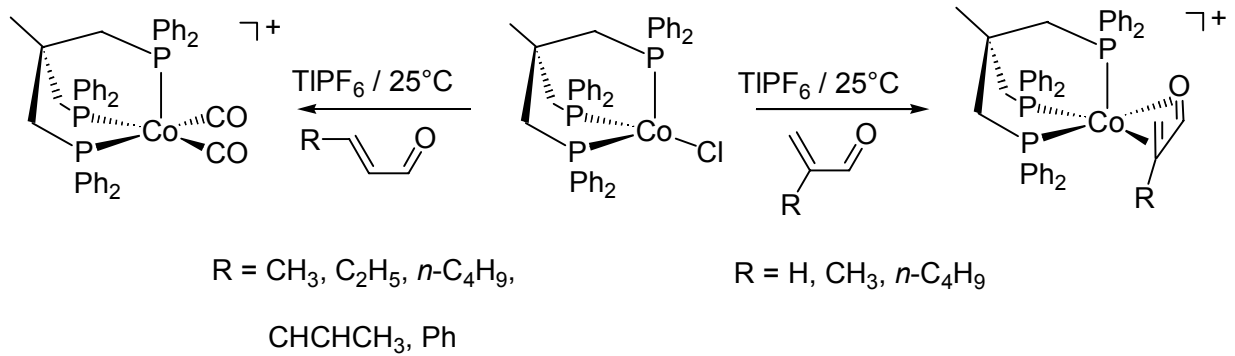
Durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **1**, **3-7** und **11** konnte das Vorliegen einer *s-cis*- $\eta^4$ -Koordination des Diens bestätigt werden. Die Koordinationsgeometrie im Festkörper lässt sich am besten als quadratisch-pyramidal beschreiben, wobei die geometrischen Mittelpunkte der Dien-Doppelbindungen zwei basale Positionen im Koordinationspolyeder besetzen. Die Position des Diens bezüglich des idealisiert  $C_3$ -symmetrischen *TripodCobalt(I)*-Templats zeigt eine leichte Abweichung von der idealen gestaffelten Konformation, bei der

sich die offene Seite des Diens über der Bindung des apicalen Phosphordonors zum Cobalt-Zentrum befindet. Das Dien ist jeweils in Richtung auf eines der basalen Phosphoratome verdreht.

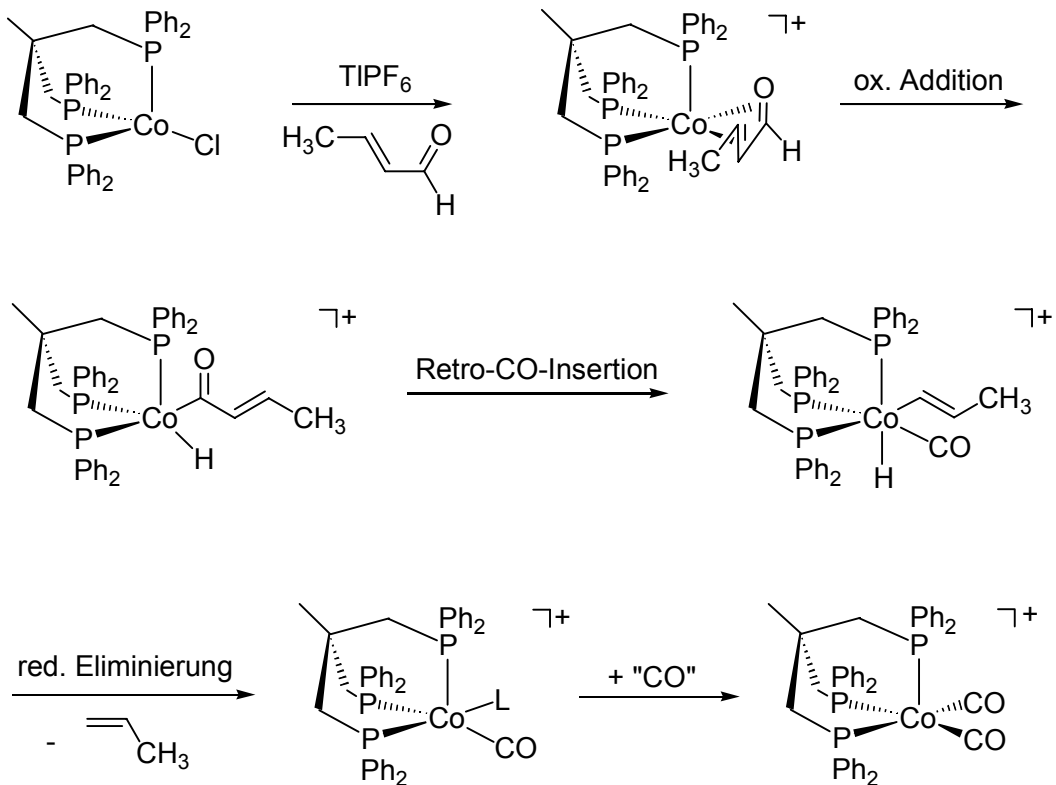
Bei Temperaturen um 193K wird diese Konformation auch in Lösung eingenommen, wie durch Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt wurde. Bei Raumtemperatur wird jedoch eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Rotation des Diens um die idealisierte  $C_3$ -Achse des *TripodCobalt(I)*-Templats festgestellt. Eine Ausnahme bildet Verbindung **11**, bei der mit einer Verschiebung des *TriphosCobalt(I)*-Templats entlang des vollständig konjugierten Systems des cyclischen Diens ein weiterer dynamischer Prozess aktiv ist. Diese Dynamik ist mit einer geringeren Aktivierungsbarriere verknüpft als die Rotation des Diens, sodass in diesem Fall auch bei 173K kein statisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erhalten wird. Durch Linienformanalyse der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1-6** konnten freie Aktivierungsenthalpien bei 298K um 45 kJ/mol ermittelt werden, wobei die geringen Aktivierungsentropien den intramolekularen Verlauf ohne Dissoziation eines Donors bestätigen.

### **Decarbonylierung am *TripodCobalt(I)*-Templat**

Die Reaktion von Acrolein und in  $\alpha$ -Position substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, wie Methacrolein und 2-Butylacrolein, mit enthalogenierten *TriphosCobaltchlorid* führt in THF bei 25°C zur Bildung stabiler  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Verbindungen. Dagegen werden in  $\beta$ -Position substituierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde unter den gleichen Reaktionsbedingungen decarbonyliert. Dabei bildet sich als einziges isolierbares Komplexprodukt die bekannte Verbindung  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})_2]^+$ . Die Nettoreaktion umfasst dabei die Decarbonylierung von zwei Äquivalenten Aldehyd pro Äquivalent *TriphosCobaltchlorid*.



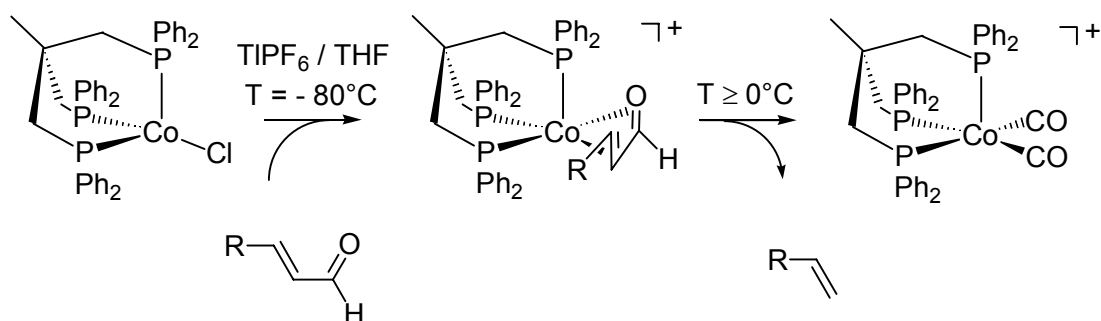
Für die Decarbonylierung von  $\beta$ -substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden am *Triphos*Cobalt(I)-Templat lässt sich ein Mechanismus formulieren.



Die der eigentlichen Decarbonylierung vorgelagerte Koordination des Aldehyds in einem  $[\text{TriphosCobalt}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplex scheint eine prinzipielle Voraussetzung für die folgende Aktivierung der aldehydischen CH-Bindung im Schritt der oxidativen Addition zu sein. So werden gesättigte aliphatische und aromatische Aldehyde, die nicht über die Möglichkeit einer chelatisierenden Koordination an das *Triphos*Cobalt(I)-Templat verfügen, selbst bei  $80^\circ\text{C}$  nicht decarbonyliert.



Als einziges Intermediat der Decarbonylierung in THF lässt sich ein  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplex  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Deshalb muss es sich bei dem folgenden Schritt der oxidativen Addition der aldehydischen CH-Bindung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handeln. Die Reaktion von Crotonaldehyd wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und Reaktion von Zimtaldehyd mit ATR-IR-Spektroskopie verfolgt. Der Verlauf der Konzentrationen der detektierbaren Verbindungen lässt auf eine Reaktion (pseudo)-1. Ordnung schließen, was ebenfalls im Einklang steht mit der Formulierung der oxidativen Addition als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.



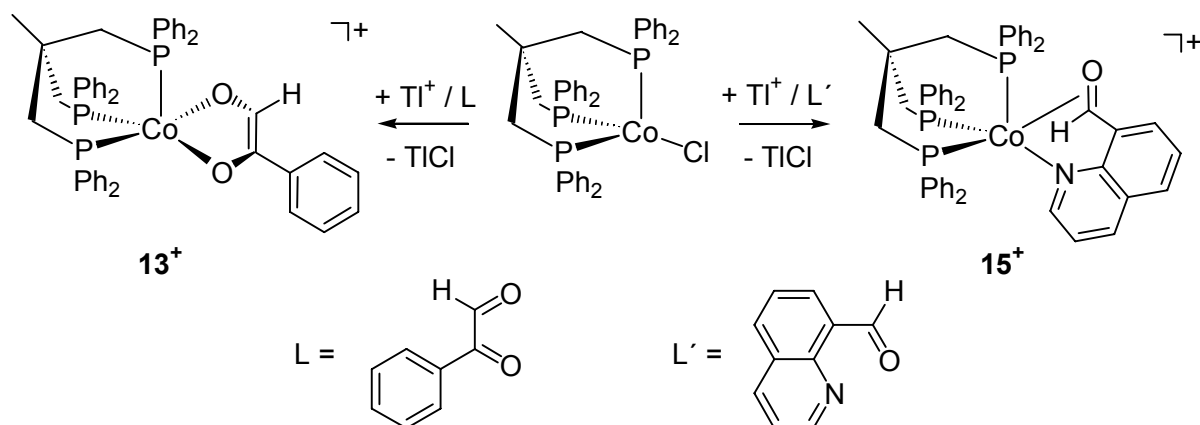
Die Stabilität der  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ -Komplexe der unterschiedlich substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde scheint der entscheidende Faktor dafür zu sein, ob die Decarbonylierung unter milden Reaktionsbedingungen abläuft. DFT-Rechnungen zu  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Methacrolein})]^+$  und  $[TriphosCobalt(\eta^4\text{-Crotonaldehyd})]^+$ , die sich in ihrem Reaktionsverhalten trotz der nur geringen Änderung am Substitutionsmuster drastisch unterscheiden, bestätigen die unterschiedliche Stabilität dieser Komplexe. Die geringere Stabilität des Addukts von Crotonaldehyd an das  $TriphosCobalt(\text{I})$ -Fragment kann dabei auf sterische Effekte zurückgeführt werden, die eine zu feste Koordination an das Metall verhindern. So wird verständlich, daß - unter sonst gleichen Bedingungen - Crotonaldehyd rasch decarbonyliert wird, während für Methacrolein der stabile  $\pi$ -Komplex isoliert werden kann.

Der abschließende Schritt der Decarbonylierung lässt sich als intermolekularer CO-Austausch zweier  $TriphosCobalt(\text{I})$ -Monocarbonylkomplexe interpretieren, gebildet jeweils durch Decarbonylierung eines Äquivalentes Aldehyd. Dadurch wird neben dem einzigen isolierbaren Komplexprodukt  $[TriphosCobalt(\text{CO})_2]^+$  ein Äquivalent ungesättigtes  $TriphosCobalt(\text{I})$ -Templat gebildet, das wieder zur Decarbonylierung des Aldehydes zur Verfügung steht. Die Freisetzung eines  $TriphosCobalt(\text{I})$ -Templats im Verlauf der Reaktion

zeigt sich bei der Verwendung lediglich eines Äquivalents Hexadienal. In diesem Fall bildet das freigesetzte *Triphos*Cobalt(I)-Templat mit dem organischen Decarbonylierungsprodukt 1,3-Pentadien einen  $\eta^4$ -Dien-Komplex.

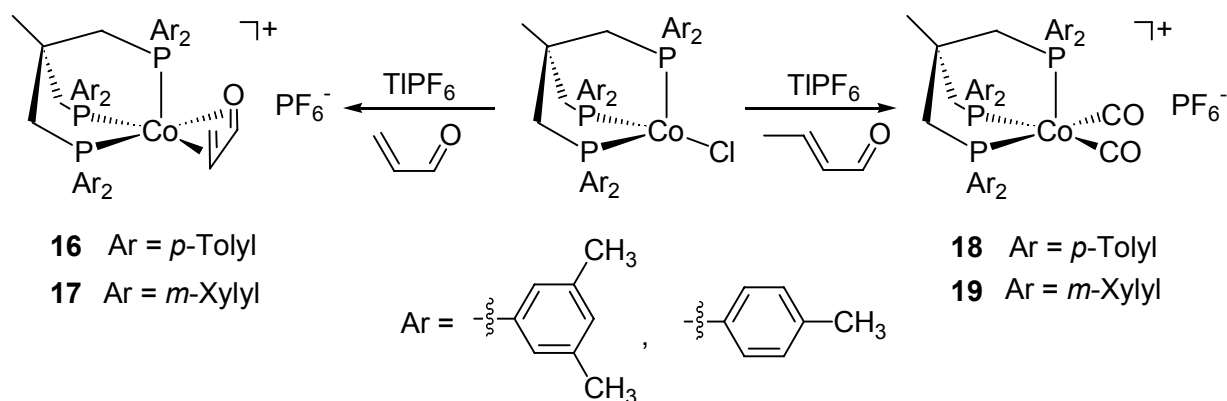
Die weitgehend auf sterische Effekte zurückzuführende Substratselektivität der Decarbonylierung zeigt sich bei der Reaktion des *Triphos*Cobalt(I)-Templats mit einer breiten Palette von Zimtaldehyden, die sich in der Art der Substituenten am Phenylring unterscheiden. Es wird keine Stabilisierung der primär gebildeten [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexe festgestellt, was den Schluss erlaubt, dass ein elektronischer Einfluss auf den Reaktionsverlauf von untergeordneter Bedeutung ist. Bei der Umsetzung mit Nitro-substituierten Zimtaldehyden kann allerdings keine Decarbonylierung festgestellt werden, was aber nicht auf eine verringerte Reaktivität des Aldehyds zurückzuführen ist. Vielmehr findet in diesen Fällen Koordination über die Nitrogruppe statt, wodurch die Decarbonylierung wirkungsvoll unterdrückt wird.

Die Reaktion von enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid mit Aldehyden, die eine chelatisierende Koordination über eine weitere Donorfunktion erlauben, führt im Fall des Oxalaldehyds Phenylgloxal zur Bildung eines [*Triphos*Cobalt(Endiolat)]<sup>+</sup>-Komplexes (**13**<sup>+</sup>), in dem der Coligand über die freien Elektronenpaare der Carbonylfunktionen an das Co(III)-Zentrum gebunden ist. Wird 8-Chinolincarbaldehyd mit enthalogeniertem *Triphos*Cobaltchlorid zur Reaktion gebracht, bildet sich [*Triphos*Cobalt( $\kappa$ -N- $\eta^2$ -(CO)-8-Chinolincarbaldehyd)]PF<sub>6</sub> (**15**). **15** ist ein seltenes Beispiel für einen bei Raumtemperatur nicht dynamischen fünffach koordinierten *Triphos*Cobalt(I)-Komplex, sodass im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung für alle drei Phosphordonoren des tripodalen Liganden diskrete Signale gefunden werden.



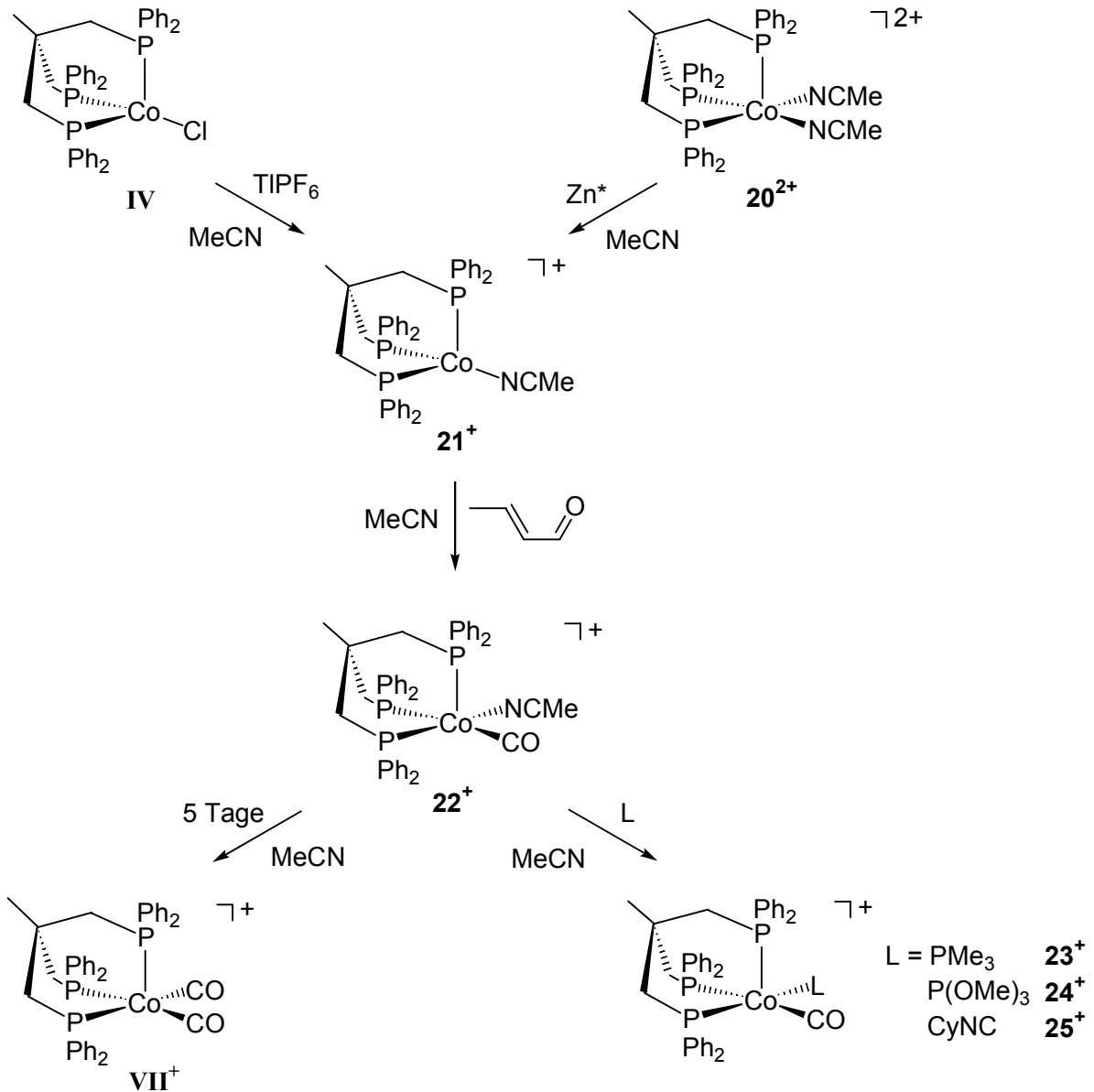
In beiden Fällen können jedoch keine Folgeprodukte einer Decarbonylierung der Aldehyde isoliert werden.

Im Gegensatz zur drastischen Reaktivitätsänderung bei kleinen Modifikationen am Substrat führt die Verwendung anderer tripodaler Liganden nicht zu einem veränderten Reaktionsverhalten. So verläuft die Reaktion mit Acrolein wie im Fall des Stammliganden *Triphos* auch mit den substituierten *Tripod*-Liganden *m*-Xylyl-*Triphos* und *p*-Tolyl-*Triphos* unter Bildung der [*Tripod*Cobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]<sup>+</sup>-Komplexe **16**<sup>+</sup> und **17**<sup>+</sup>, während die Reaktion mit Crotonaldehyd ebenfalls unter Decarbonylierung des Aldehyds zur Bildung der [*Tripod*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe **18**<sup>+</sup> und **19**<sup>+</sup> führt. Die Änderungen der sterischen Anforderungen der tripodalen Liganden sind nicht ausreichend, um ein abweichendes Reaktionsverhalten zu bewirken.



Der Wechsel des Lösungsmittels von THF zum stärker koordinierenden Acetonitril führt zu einer veränderten Reaktivität des *Tripod*Cobalt(I)-Templats gegenüber  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden. Sowohl die Enthalogenierung von *Triphos*Cobaltchlorid (**IV**) mit TIPF<sub>6</sub> in Acetonitril als auch die Reduktion von [*Triphos*Cobalt(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**20**<sup>2+</sup>) mit aktiviertem Zinkpulver in Acetonitril führt zu einem sehr luftempfindlichen *Triphos*Cobalt(I)-Komplex, in dem ein Molekül Acetonitril koordiniert ist (**21**<sup>+</sup>). Während die Synthese eines [*Triphos*Cobalt( $\eta^4$ -Acrolein)]<sup>+</sup>-Komplexes ausgehend von dieser Zwischenstufe problemlos gelingt, führt die Reaktion mit Crotonaldehyd in Acetonitril zur Bildung von [*Triphos*Cobalt(CO)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> (**22**<sup>+</sup>). Dieser Monocarbonylkomplex reagiert bei Raumtemperatur in Acetonitril innerhalb mehrerer Tage zu [*Triphos*Cobalt(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**VII**<sup>+</sup>) und damit zum selben Produkt wie es bei der Decarbonylierung in THF entsteht. In den schwächer koordinierenden Lösungsmitteln THF und Methylenchlorid läuft die Bildung von **VII**<sup>+</sup> aus **22**<sup>+</sup> dagegen innerhalb weniger Stunden vollständig ab. Der CO-Austausch ist in Acetonitril

für  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  ( $\mathbf{22}^+$ ) so stark verlangsamt, dass der Acetonitril-Ligand durch Zweielektronen-Donorliganden wie  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und Cyclohexylisonitril substituiert werden kann.



Die so erhaltenen  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -Verbindungen  $\mathbf{23}^+$ ,  $\mathbf{24}^+$  und  $\mathbf{25}^+$  können nach Salzmetathese mit  $\text{KPF}_6$  in Form ihrer  $\text{PF}_6^-$ -Salze in Ausbeuten zwischen 70 und 80% isoliert werden. Die Verbindungen wurden mit allen gängigen analytischen Methoden untersucht, einschließlich Röntgenstrukturanalyse.

Die Bildung von  $[\text{TriphosCobalt}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  ( $\mathbf{22}^+$ ) bei der Reaktion mit Crotonaldehyd und der nachfolgende CO-Austausch machen einen analogen Verlauf über einen

---

Monocarbonyl-Komplex im Mechanismus der Decarbonylierung in THF wahrscheinlich. Aufgrund des Fehlens eines weiteren guten Donorliganden verläuft die CO-Übertragung in THF jedoch sehr rasch.

Insgesamt ergeben die vorgestellten Untersuchungen ein schlüssiges und experimentell gut abgesichertes Bild zur stöchiometrischen Decarbonylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde durch das *TripodCobalt(I)*-Templat.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken, Geräte und Methoden

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Gefäßen unter gereinigter Argon-Atmosphäre durchgeführt (H<sub>2</sub>O-Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Firma Merck, O<sub>2</sub>-Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Die verwendeten Glasgeräte wurden im Hochvakuum evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Inertgasatmosphäre gekocht und direkt vor der Benutzung frisch destilliert (Zur Trocknung wurden verwendet: Calciumhydrid für Diethylether, Dichlormethan und Acetonitril; Kalium für Tetrahydrofuran).

Reaktionen unter Ultraschallbehandlung wurden in einem Ultraschallbad Labosan 200 der Firma Bender & Hobein durchgeführt.

#### Chromatographie

Für die Chromatographie wurde entgastes Kieselgel der Firma ICN Biochemicals GmbH (Korngröße 32-63 µm) und entgastes Kieselgur der Firma Riedel-de-Haen (gereinigt, geglüht, Erg. B.6) verwendet.

#### IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR-Gerät Excalibur der Firma Biorad. Die Substanzen wurden entweder als Kaliumbromid-Presslinge oder als Lösungen in einer Küvette mit Calciumfluorid-Fenstern vermessen. ATR-IR-Spektroskopie wurde mit einer ATR-Tauchsonde DPI-205 der Firma Axiom Analytical Inc. durchgeführt.

## Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan MAT 8230 aufgenommen. Ionisation erfolgte durch Fast Atom Bombardement (FAB) der Verbindung in einer Matrix aus 4-Nitrobenzylalkohol.

## UV/VIS/NIR-Spektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 19 der Firma Perkin-Elmer. Die Messungen wurden in Lösung in Küvetten der Schichtdicke 0.2 cm (Typ Hellma, 110 suprasil) durchgeführt.

## Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durch das Analytische Labor des Organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem CHN-Analysator der Firma Heraeus ausgeführt.

## Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einem „Universal Meß- und Titriergefäß“ mit Thermostatmantel (5-90 ml) der Firma Metrohm unter gereinigter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel Acetonitril und Dichlormethan (Uvasol der Firma Merck) wurden vor der Verwendung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert, mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb  $3 \text{ \AA}$  aufbewahrt. Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat verwendet, das durch Kristallisation aus Essigester/*n*-Pentan (5:1), waschen mit *n*-Pentan und anschließende Trocknung im Hochvakuum bei  $60^\circ\text{C}$  gereinigt wurde.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 der Firma EG&G Pinceton Applied Research an geregelt rotierbaren Glassy-Carbon-Scheibenelektroden aufgenommen. Die Potentiale werden in mV gegen gesättigte Kalomel-Elektroden (SCE) Typ Radiometer K401 angegeben.  $E_{1/2}$  bezeichnet das Halbstufenpotential.  $E_p^A$  und  $E_p^C$  bezeichnen das Oxidationspotential ( $E_p^A$ ) und das Reduktionspotential ( $E_p^C$ ) im Fall irreversibler Prozesse (Die Substanzen wurden in Konzentrationen von ca.  $10^{-3}$  mol/l in

0.1 molarer  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  Dichlormethan- bzw. Acetonitril-Lösung vermessen. Als Standardreferenzredoxpaar diente  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ .

### Kernresonanzspektren

Kernresonanzspektren wurden routinemäßig an einem NMR-Spektrometer Avance DPX 200 der Firma Bruker gemessen (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ : 200.131 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 50.323 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 81.015 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  sind in ppm angegeben. Für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurde auf das Lösungsmittel als internen Standard referenziert (Wert relativ zu externem Tetramethylsilan ( $\delta(^1\text{H}) = 0.0$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 0.0$ ) für  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta(^1\text{H}) = 5.32$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 53.5$ ). Für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren diente 85%ige Phosphorsäure als externer Standard ( $\delta(^{31}\text{P}) = 0.0$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden routinemäßig protonenentkoppelt als  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -Spektren gemessen.

Um eine Zuordnung und Unterscheidung der Signale von Methyl-, Methylen-, Methin- und quartären Kohlenstoffatomen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu ermöglichen, wurden DEPT-Experimente ( $135^\circ$ -Pulswinkel) durchgeführt.

Die Spektren wurden routinemäßig bei einer Proben temperatur von 303K aufgenommen. Bei Tieftemperaturmessungen erfolgte die Proben temperaturierung mit einem Temperaturkontrollenheit ER 4111 VT der Firma Bruker. Die Temperatur wurde mit Hilfe der NMR-Thermometerflüssigkeit  $\text{D}_4$ -Methanol (Deuterierungsgrad 99.8%) im Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  kalibriert. Entsprechend den Ergebnissen aus mehreren Kalibrierungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen ( $\text{N}_2$ -Gasstrom,  $\text{N}_2$ -Verdampferleistung) lässt sich die absolute Temperatur der NMR-Probe mit einer Genauigkeit von mindestens  $\pm 2\text{K}$  angeben.

Die Auswertung der Spektren erfolgte in der Regel nach 1.Ordnung (Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, bs = breites Singulett, b = breites Signal, m = Multiplett, sh = Signalhaufen, sept = Septett)

### Linienformanalyse

Die Simulation der dynamischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Linienformanalyse) erfolgte mit dem Programm WIN-DYNAMICS der Firma Bruker nach Importieren der gemessenen 1D-NMR-Spektren. Nach manueller Eingabe der statischen Parameter ( $\delta$ , Kopplungskonstanten und Linienbreiten) wird ein Austauschmodell für die einzelnen Kerne definiert. Die



Geschwindigkeit dieses Austausches wird anschließend so lange variiert, bis sich eine optimale Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ergibt. Um die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in den Simulationen berücksichtigen zu können, wurden jeweils mehrere NMR-Spektren im Bereich des langsamen Austausches gemessen, in dem keine signifikanten Auswirkungen des Austauschprozesses auf die Linienform zu beobachten ist. Die hierbei erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden gegen die Messtemperatur aufgetragen und mit Hilfe einer linearen Regression auf höhere Temperaturen extrapoliert. Die aus den Simulationen resultierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k$  dienten zur Aufstellung von Eyring-Diagrammen, aus denen durch lineare Regression die Aktivierungsparameter des dynamischen Prozesses ermittelt werden konnten. Verwendet wurde hierbei folgende Form der Eyring-Gleichung:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + 23.76 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Durch Auftragen von  $\ln \frac{k}{T}$  gegen  $\frac{1}{T}$  lässt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und aus dem Ordinatenabschnitt die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  ermitteln. Die quantitative Auswertung von  $\delta$  sowie die Berechnungen zur Ermittlung der Aktivierungsparameter erfolgten mit dem Programm MS EXCEL 2000.

## Reagenzien

Die nicht aufgeführten Verbindungen waren durch die Chemikalienausgabe der Chemischen Institute erhältlich.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden gemäß Literatur hergestellt:

1,1,1-Tis(diphenylphosphanylmethyl)ethan (*Triphos*)<sup>[2, 170]</sup>

1,1,1-Tis(di(4-methylphenyl)phosphanylmethyl)ethan (*p-Tolyl-Triphos*)<sup>[171]</sup>

1,1,1-Tis(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan (*m-Xylyl-Triphos*)<sup>[171]</sup>

CoCl<sub>2</sub> wasserfrei<sup>[172]</sup>

Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O<sup>[173]</sup>

8-Chinolincarbaldehyd<sup>[174]</sup>

2-Pyridinzimaldehyd<sup>[175, 176]</sup>

3-Pyridinzimaldehyd<sup>[175, 176]</sup>

4-Pyridinzimtaldehyd<sup>[175, 176]</sup>

Phenylglyoxal<sup>[177]</sup>

Folgende Verbindungen wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka)

Thalliumhexafluorophosphat (Strem)

2-Methylbutadien (Isopren) (Aldrich)

2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Aldrich)

Kaliumhexafluorophosphat (Fluka)

Propenal (Acrolein) (Schuchardt)

2-Buten-4-al (Crotonaldehyd) (Fluka)

Cyclohexylisonitril (Fluka)

1,3-Butadien (Aldrich)

1,3-Pentadien (Aldrich)

1,3-Cyclohexadien (Aldrich)

1,3-Cycloheptadien (Aldrich)

1,3-Cyclooctadien (Aldrich)

1,3,5,7-Cyclooctatetraen (Aldrich)

1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (Merck)

Trimethylphosphan (Strem)

Trimethoxyphosphan (Strem)

2-Methylpropen-1-al (Methacrolein) (Aldrich)

2-Pyridincarbaldehyd (Aldrich)

(2,6-Dimethyl)-nitrobenzol (Fluka)

2-Nitrozimtaldehyd (Aldrich)

4-Nitrozimtaldehyd (Aldrich)

4-Dimethylaminozimtaldehyd (Aldrich)

Zimtaldehyd (Fluka)

2-Methoxyzimtaldehyd (Aldrich)

4-Hydroxy-3,5-methoxy-Zimtaldehyd (Aldrich)

Furan (Aldrich)

Thiophen (Fluka)

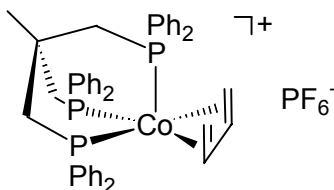
1,2-Dimethyl-1,3-butadien (Aldrich)

## 5.2 Synthese von [*TripodCobalt*( $\eta^4$ -Dien)]PF<sub>6</sub>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol (130 mg) wasserfreies Cobalt(II)chlorid und 1 mmol des tripodalen Liganden (*Tripfos*: 624 mg; *p-Tolyl-Tripfos*: 708 mg; *m-Xylyl-Tripfos*: 792 mg) werden mit 25 ml THF versetzt und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt (man erhält eine blau-grüne Lösung). Nach Zugabe eines 5-10-fachen Überschusses an aktiviertem Zinkpulver und 15 Minuten Behandeln im Ultraschallbad erhält man eine beige Lösung (Die Aktivierung des Zinkpulvers erfolgt durch magnetisches Rühren in einem Schlenk-Gefäß im Vakuum ( $p < 10^{-1}$  mbar) und Heizen mit einer Pilz-Heizhaube der Firma Heraeus-Wittmann auf Heizstufe 3 für 45 Minuten. Die dabei erreichten Temperaturen liegen über dem Schmelzpunkt von Zn ( $419^\circ\text{C}^{[178]}$ ). Das Zinkpulver verdampft und schlägt sich an den kälteren Stellen des Schlenk-Gefäßes in Form eines Metallspiegels wieder ab). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Der Überschuss an Zinkpulver und entstandenes Zinkchlorid werden über eine Fritte mit 3 cm Kieselgur abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt das *TripodCobaltchlorid* in Form eines beigen Pulvers zurück, das ohne weitere Aufarbeitung verwendet wird. *TripodCobaltchlorid* wird in 25 ml THF suspendiert und mit 1 mmol TIPF<sub>6</sub> (350 mg) versetzt. Man erhält eine beige-gelbe Lösung und es entsteht ein feiner weißer Niederschlag von TiCl<sub>4</sub>. Nach Zugabe des jeweiligen Diens im Überschuss und 15 Minuten im Ultraschallbad wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der erhaltene Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und anschließend über 3 cm Kieselgur filtriert, um entstandenes TiCl<sub>4</sub> abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert).

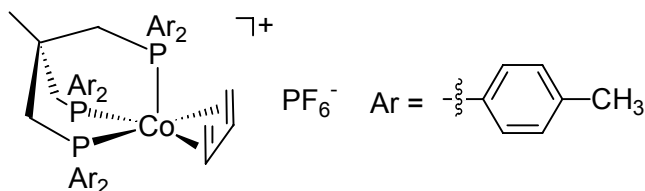
### 5.2.1 $[\eta^4\text{-(1,3-Butadien)}(1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (1)}$



|  |  |
|--|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 65 % (gelb-oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.43 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.72 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.75 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.54 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.62 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> ); 7.00 – 7.40 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 33.3 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 36.1 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 43.4 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 90.5 s ( <i>Ligand-CH</i> ); 129.4 – 135.9 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                          |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 193K: 14.6 t, 1P, $J_{\text{ab}} = 10$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 29.8 d, 2P, $J_{\text{ab}} = 10$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K: 24.4 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -146.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 838$ cm <sup>-1</sup> (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 348$ nm ( $\epsilon = 3630$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )<br>$\lambda_2 = 430$ nm ( $\epsilon = 1160$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 737 (80) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Butadien}$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |  |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_{1/2} = 932$ mV; $\Delta E = 135$ mV ( $\Delta E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 117$ mV)<br>$E_p^{\text{C}} = -1510$ mV  |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{CoF}_6\text{P}_4$   |
| <b>Molmasse</b>  | 882.7 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 61.23 / 60.69; H: 5.14 / 5.14; P: 14.04 / 13.74   |
| <b>ber. / gef.</b>   |  |

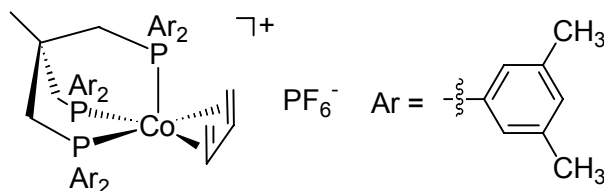
Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **1** in Methylenechlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### 5.2.2 $[\eta^4\text{-(1,3-Butadien)}(1,1,1\text{-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl)methyl)ethan)cobalt]^-$ hexafluorophosphat (2)



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 71% (gelb-oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.36 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.50 – 1.73 br, 5H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ; <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.38 s, 18H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.50 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.60 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> ); 6.99 br, 24H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.3 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 33.4 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 36.0 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 43.0 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 90.0 s ( <i>Ligand-CH</i> ); 129.9 – 141.0 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                   |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K 13.3 t, 1P, $J_{\text{ab}} = 10$ Hz ( <i>tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 28.5 d, 2P, $J_{\text{ab}} = 10$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K 23.0 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.2 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 842$ $\text{cm}^{-1}$ (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 354$ nm ( $\epsilon = 2210$ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 434$ nm ( $\epsilon = 720$ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )   |
| <b>MS (FAB, NIB)<br/>m/z (%) [Frag.]</b>   | 821 (30) [ $\text{M}^+$ ]; 767 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Butadien}$ ]   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_{1/2} = 940$ mV; $\Delta E = 320$ mV ( $\Delta E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 160$ mV)<br>$E_p^{\text{C}} = -1640$ mV   |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{51}\text{H}_{57}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 966.3 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse<br/>ber. / gef.</b>  | C: 63.34 / 63.30; H: 5.95 / 6.19; P: 12.82 / 12.73  |

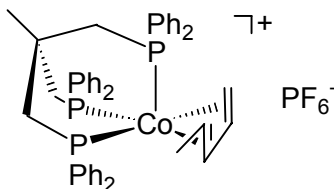
### 5.2.3 $[\eta^4\text{-(1,3-Butadien)}(1,1,1\text{-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanyl)methyl)ethan}\text{-cobalt}]\text{hexafluorophosphat (3)}$



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 70% (oranges Pulver)  |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.49 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.73 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.90 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.14 s, 36H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.52 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.60 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> ); 6.70 – 7.00 m, 18H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.4 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 32.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 35.8 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 37.6 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 42.6 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 90.6 s ( <i>Ligand-CH</i> ); 129.5 – 138.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                               |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 193K 13.3 t, 1P, $J_{\text{ab}} = 8$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 27.8 d, 2P, $J_{\text{ab}} = 8$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K 22.4 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.2 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 348 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 3800 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_1 = 419 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1450 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 905 (28) [ $\text{M}^+$ ]; 851 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Butadien}$ ]   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_p^{\text{A}} = 1315 \text{ mV}$ (Folgereduktion bei 350 mV)  |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 1050.4 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 65.12 / 64.94; H: 6.62 / 6.57; P: 11.80 / 11.34  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **3** in Methylenchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

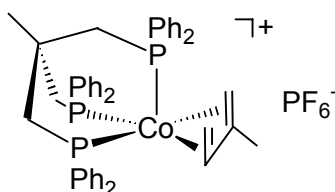
5.2.4  $[\eta^4\text{-(1,3-Pentadien)}(1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (4)}$



|  |  |
|--|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 85% (rotes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 0.20 d, 3H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.08 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.65 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.73 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.31 m, 1H ( <i>Ligand-CH=CHCH</i> <sub>3</sub> ); 2.56 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.50 m, 1H ( <i>Ligand-CH=CH</i> <sub>2</sub> ); 5.85 m, 1H ( <i>Ligand-CH=CHCH</i> <sub>3</sub> ); 7.0 – 7.4 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 19.6 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 36.0 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 37.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 39.3 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 42.9 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 64.6 s ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>3</sub> ); 83.7 s ( <i>Ligand-CH=CH</i> <sub>2</sub> ); 96.9 s ( <i>Ligand-CH=CHCH</i> <sub>3</sub> ); 131.3 – 138.1 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                                       |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K: 13.6 bs, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 22.8 d, 1P, $J_{\text{bb}} = 51$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 28.8 d, 1P, $J_{\text{bb}} = 51$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K: 21.9 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -146.0 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 837 \text{ cm}^{-1}$ (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 373 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2070 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 462 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 870 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)<br/>m/z (%) [Frag.]</b>   | 751 (18) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Pentadien}$ ]   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_p^{\text{A}} = 1025 \text{ mV}$<br>$E_p^{\text{C}} = -1270 \text{ mV}$  |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{CoF}_6\text{P}_4$   |
| <b>Molmasse</b>  | 896.7 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse<br/>ber./ gef.</b>   | C: 61.62 / 60.83; H: 5.28 / 5.28   |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **4** in Methylchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### 5.2.5 $[\eta^4\text{-}(2\text{-Methyl-1,3-butadien})(1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan-cobalt}]$ hexafluorophosphat (**5**)



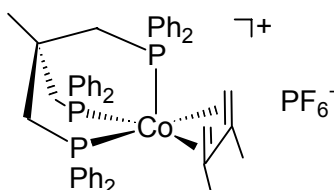
|   |   |
|---|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 75% (gelb-oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                  | 1.18 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CH); 1.48 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub> ); 1.68 d, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.70 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CH); 1.75 s, 3H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.80 s, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub> ); 2.53 s, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.52 t, 1H ( <i>Ligand-CH</i> ); 7.0 – 7.4 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR<br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 20.4 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 34.4 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 35.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 42.0 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CH); 43.1 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub> ); 88.6 s ( <i>Ligand-CH</i> =CH <sub>2</sub> ); 108.8 s ( <i>Ligand-C</i> <sub>q</sub> ); 129.2 – 135.5 sh ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                                      |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>               | 193K: 10.4 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 27.5 d, 1P, $J_{\text{bb}} = 44$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 29.2 d, 1P, $J_{\text{bb}} = 44$ Hz ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K: 22.4 s, 3P ( <i>tripod-P</i> ); -144.2 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 838$ cm <sup>-1</sup> (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>   | $\lambda_1 = 361$ nm ( $\epsilon = 2190$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )<br>$\lambda_2 = 447$ nm ( $\epsilon = 630$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 752 (20) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - (2\text{-Methylbutadien})$ ]   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |   |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>   | 896.7 g/mol   |



**Elementaranalyse** C: 61.62 / 60.73; H: 5.28 / 5.46; P: 13.82 / 13.36  
ber./ gef.

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **5** in Methylenchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

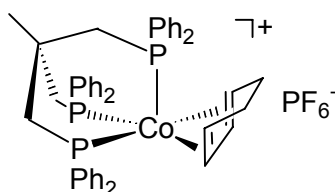
### 5.2.6 [ $\eta^4$ -(2,3-Dimethyl-1,3-butadien)(1,1,1-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan-cobalt]hexafluorophosphat (**6**)



|   |  |
|---|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 80% (oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                  | 1.52 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.65 sh, 9H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> , <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.97 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.55 bs, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 7.0 – 7.4 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> )                                 |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR<br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 18.2 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 35.1 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 35.5 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 43.6 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 104.6 s ( <i>Ligand-C</i> <sub>q</sub> ); 128.2 – 135.5 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>               | 173K: 7.4 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 28.5 bs, 2P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K: 21.0 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.2 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 839 \text{ cm}^{-1}$ (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>   | $\lambda_1 = 365 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2180 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 451 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 430 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 765 (21) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - (2,3\text{-Dimethylbutadien})$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |  |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{CoF}_6\text{P}_4$   |
| <b>Molmasse</b>   | 910.7 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>   | C: 61.99 / 59.20; H: 5.42 / 5.47   |
| <b>ber./ gef.</b>   |  |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **6** in Methylchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

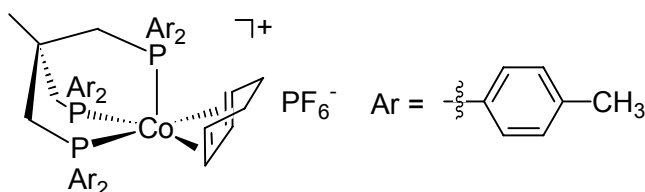
### 5.2.7 $[\eta^4\text{-(1,3-Cyclohexadien)}(1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan}]\text{cobalt-}$ hexafluorosphat (**7**)



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 74% (gelb-oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math></b><br><b>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 0.89 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.33 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.68 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.54 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 3.42 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 6.01 br, 2H 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 7.04 – 7.37 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math></b><br><b>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 23.9 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 36.3 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> , <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.4 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 65.4 s ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 85.6 s ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 129.0 – 138.0 ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )   |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b><br><b>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K: 22.7 s, 2P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 30.5 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> )<br>303K: 22.4 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 352 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 3160 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 408 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1630 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 764 (44) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cyclohexadien}$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $E_p^A = 1050 \text{ mV}$ (Folgereduktion bei 160 mV)   |
| <b>vs. SCE</b>   | $E_p^C = -1580 \text{ mV}$  |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 909.7 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 62.10 / 62.18; H: 5.22 / 5.39; P: 13.64 / 13.52  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

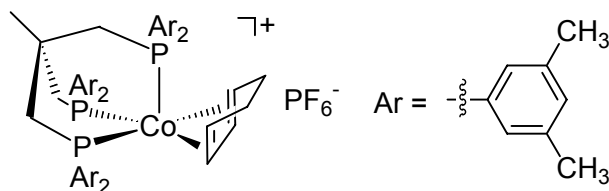
Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **7** in Methylchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### 5.2.8 $[\eta^4\text{-(1,3-Cyclohexadien)}(1,1,1\text{-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl)methyl)ethan-cobalt}]\text{hexafluorophosphat (8)}$



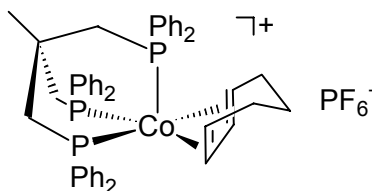
|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 78% (gelbes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 0.88 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.36 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.66 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.36 s, 18H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.51 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 3.35 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 5.99 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 6.90 – 7.10 m, 24H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.2 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 23.8 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 35.9 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 36.6 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ), 37.7 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 65.0 s ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 85.1 s ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 129.0 – 150.0 ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                                       |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K 19.0 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 28.2 s, 2P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K 21.2 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -146.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 357 \text{ nm}$ , ( $\epsilon = 2060 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_1 = 407 \text{ nm}$ , ( $\epsilon = 1230 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 841.1 (18) [ $\text{M}^+$ ]; 767.9 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cyclohexadien}$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_p^A = 1255 \text{ mV}$ (Folgereduktion bei 385 mV)   |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{53}\text{H}_{59}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 992.9 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 64.12 / 63.48; H: 5.99 / 5.90; P: 12.48 / 12.17  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

**5.2.9**  $[\eta^4\text{-(1,3-Cyclohexadien)}(1,1,1\text{-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanyl)methyl)\text{-ethan)cobalt}]\text{hexafluorophosphat (9)}$



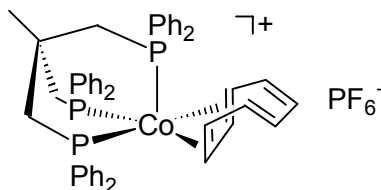
|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 71% (gelbes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.16 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.69 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.78 m, 2H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.13 s, 36H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.51 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 3.55 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 5.81 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 6.62 – 6.99 m, 18H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.5 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 24.1 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 35.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 36.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 37.7 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ), 64.0 s ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 92.1 s ( <i>Ligand-CHCH</i> ), 129.9 – 138.4 ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> )                                       |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K 18.7 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 22.8 s, 2P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K 22.1 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.2 sept. 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 353 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 3000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 411 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1530 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)<br/>m/z (%) [Frag.]</b>   | 932 (20) [ $\text{M}^+$ ]; 851 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cyclohexadien}$ ]  |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)<br/>vs. SCE</b>  | $E_{1/2} = 870 \text{ mV}$ ; $\Delta E = 120 \text{ mV}$ ( $\Delta E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 160 \text{ mV}$ )<br>$E_p^{\text{C}} = -2340 \text{ mV}$   |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{59}\text{H}_{71}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 1077.0 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse<br/>ber. / gef.</b>  | C: 65.80 / 65.73; H: 6.64 / 6.62; P: 11.50 / 11.54  |

**5.2.10  $[\eta^4\text{-(1,3-Cycloheptadien)}(1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (10)}$**



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 65% (gelbes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.30 – 1.80 sh, 6H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.62 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.50 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 3.50 br, 2H ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 5.66 br, 2H ( <i>Ligand-CH=CH</i> ), 7.00 – 7.41 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> )                                       |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 23.9 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 29.3 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 35.9 sh ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> , <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.5 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 60.1 s ( <i>Ligand-CHCH</i> <sub>2</sub> ); 90.0 s ( <i>Ligand-CH=CH</i> ), 129.0 – 135.0 ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K: 22.4 s, 2P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 34.7 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> )<br>303K: 22.9 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.2 sept. 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 839 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 361 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2770 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 455 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 800 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 683 (100) [ $\text{M}^+$ - Cycloheptadien]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |   |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{CoF}_6\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 922.7 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 62.48 / 61.16; H: 5.35 / 5.34; P: 13.43 / 12.89  |
| <b>ber./ gef.</b>  |   |

**5.2.11  $[\eta^4\text{-(1,3,5,7-Cyclooctatetraen)}](1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan-cobalt}]$ hexafluorophosphat (**11**)**

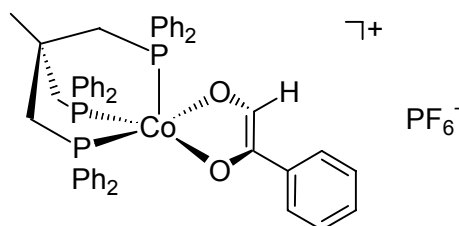


|   |  |
|---|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 79% (braunes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math></b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                  | 1.62 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.46 br, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.70 s, 8H ( <i>Ligand-CH</i> ), 6.93 – 7.41 m, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> )                       |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 34.9 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 35.8 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 37.2 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 101.2 ( <i>Ligand-CH</i> ); 129.3 – 136.7 ( <i>Tripod-C</i> <sub>arom</sub> ) |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math></b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )               | 193K: 27.4 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> )<br>303K: 26.8 s, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -145.0 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 841 \text{ cm}^{-1}$ (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                                 | $\lambda_1 = 354 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 12630 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 787 (10) [ $\text{M}^+$ ]; 683 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cyclooctatetraen}$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |  |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                                     | $E_p^A = 1076 \text{ mV}$  |
| <b>vs. SCE</b>  | $E_p^C = -998 \text{ mV}$  |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{CoF}_6\text{P}_4$   |
| <b>Molmasse</b>   | 932.7 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>   | C: 59.78 / 60.05; H: 4.89 / 5.13   |
| <b>ber. / gef.</b>  |  |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **11** in Methylenechlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

### 5.3 Synthese von [*Triphos*Cobalt(Aldehyd)]PF<sub>6</sub>

#### 5.3.1 [(κ,κ'-O,O'-Phenylglyoxal)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat (13)

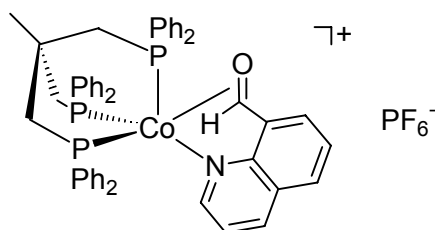


1 mmol frisch hergestelltes *Triphos*Cobaltchlorid (718 mg; Synthese erfolgt analog der unter 5.2 beschriebenen Methode) wird in 25 ml THF suspendiert und mit 1 mmol TlPF<sub>6</sub> (350 mg) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht und gleichzeitig ein feiner weißer Niederschlag von TlCl ausfällt. Man setzt 1 mmol Phenylglyoxal (134 mg) zu und behandelt 15 Minuten im Ultraschallbad. Dabei färbt sich die Reaktionslösung tiefblau. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und anschließend über 3 cm Kieselgur filtriert, um entstandenes TlCl abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert).

|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 62% (blaues Pulver)   |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                 | 1.84 d, 3H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.56 s, 6H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 7.07-7.39 sh, 30H ( <i>Tripod</i> -H <sub>arom</sub> ); 7.44 t, 2H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom(m)</sub> ); 7.70 t, 1H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom(p)</sub> ); 8.14 d, 2H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom(o)</sub> ); 10.52 m, 1H ( <i>Ligand</i> -CHO) |
| <b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 31.7 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 36.6 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 38.3 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>q</sub> ); 124.5-133.2 ( <i>Tripod</i> -C <sub>arom</sub> ); 164.8 s ( <i>Ligand</i> -CHO)   |
| <b><sup>31</sup>P-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                | 193K 36.2 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -144.3 sept, 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | 303 K 34.6 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -144.1 sept, 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )   |
|  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF)  |

|  |  |
|--|--|
| <b>UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b> | $\lambda_1 = 595 \text{ nm } (\epsilon = 3120 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$<br>$\lambda_2 = 701 \text{ nm } (\epsilon = 2770 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>                         | 817 (90) [M <sup>+</sup> ]; 683 (100) [M <sup>+</sup> - Phenylglyoxal]   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>                       |  |
| <b>CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>     | $E_p^A = 790 \text{ mV}$   |
| <b>vs. SCE</b>                               | $E_p^C = -580 \text{ mV}$<br>$E_p^C = -830 \text{ mV}$   |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>49</sub> H <sub>45</sub> CoF <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>   |
| <b>Molmasse</b>                              | 962.7 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>                      | C: 60.64 / 60.40; H: 4.77 / 4.77; P: 13.03 / 12.30   |
| <b>ber. / gef.</b>                           |  |

### 5.3.2 [( $\kappa$ -N, $\eta^2$ (CO)-8-Chinolincarbaldehyd)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)-ethan)cobalt]hexafluorophosphat (15)



1 mmol frisch hergestelltes *Triphos*Cobaltchlorid (718 mg; Synthese erfolgt analog der unter 5.2 beschriebenen Methode) wird in 25 ml THF suspendiert und mit 1 mmol TlPF<sub>6</sub> (350 mg) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht und gleichzeitig ein feiner weißer Niederschlag von TlCl ausfällt. Man setzt 1 mmol 8-Chinolincarbaldehyd (157 mg) zu und behandelt 15 Minuten im Ultraschallbad. Dabei färbt sich die Reaktionslösung intensiv rot-violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und anschließend über 3 cm Kieselgur filtriert, um entstandenes TlCl abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert).



|   |  |
|---|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 51% (rot-violettes Pulver)   |
| <b><sup>1</sup>H-NMR<br/>(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                 | 2.04 d, 3H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.28 / 2.97 / 3.32 sh, 6H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> );<br>5.73 dd, 1H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom</sub> ); 6.16 d, 1H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom</sub> ); 7.29 1H<br>( <i>Ligand</i> -CHO); 7.63 / 7.67 / 7.69 sh, 3H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom</sub> ); 8.24 dd,<br>1H ( <i>Ligand</i> -H <sub>arom</sub> ); 6.30 - 8.00 sh, 30H ( <i>Tripod</i> -H <sub>arom</sub> ) |
| <b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR<br/>(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b> | 31.7 / 33.4 / 36.2 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 36.9 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>q</sub> ); 37.9 m<br>( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 90.7 m ( <i>Ligand</i> -CHO); 121.1 / 124.8 / 126.7 /<br>127.9 / 136.6 / 155.1 s, ( <i>Ligand</i> -CH); 146.8 / 148.2 s ( <i>Ligand</i> -<br>C <sub>q</sub> ); 124.5 - 133.2 sh ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 135.6 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>arom</sub> P)              |
| <b><sup>31</sup>P-NMR<br/>(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                | 303K 1.7 dd, $J_{ab} = 29$ Hz, $J_{ac} = 81$ Hz, 1P ( <i>Tripod</i> -P <sub>a</sub> ); 6.8 dd<br>$J_{ba} = 29$ Hz, $J_{bc} = 62$ Hz 1P ( <i>Tripod</i> -P <sub>b</sub> ); 33.4 $J_{cb} = 62$<br>Hz, $J_{ca} = 81$ Hz, 1P ( <i>Tripod</i> -P <sub>c</sub> ); -144.0 sept, 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )  |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 840$ cm <sup>-1</sup> (PF)  |
| <b>UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                                | $\lambda_1 = 385$ nm ( $\epsilon = 2270$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )<br>$\lambda_2 = 520$ nm ( $\epsilon = 1140$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 683 (50) [M <sup>+</sup> - (8-Chinolincarbaldehyd)]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |  |
| <b>Summenformel</b>   | C <sub>51</sub> H <sub>46</sub> CoF <sub>6</sub> NOP <sub>4</sub>  |
| <b>Molmasse</b>   | 985.8 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>   | C: 62.14 / 60.44; H: 4.70 / 4.74; N: 1.42 / 1.43 P: 12.57 / 12.37  |
| <b>ber. / gef.</b>  |  |

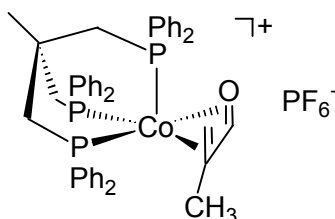
## 5.4 Synthese von [TriphosCobalt( $\eta^4$ -Heterodien)]PF<sub>6</sub>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol frisch hergestelltes *Triphos*Cobaltchlorid (718 mg; Synthese erfolgt analog der unter 5.2 beschriebenen Methode) wird in 25 ml THF suspendiert und mit 1 mmol TIPF<sub>6</sub> (350 mg) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht und gleichzeitig ein feiner weißer Niederschlag von TICl ausfällt. Man setzt einen Überschuss des jeweiligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyds zu und behandelt 15 Minuten im Ultraschallbad. Dabei färbt sich die Reaktionslösung intensiv weinrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und anschließend über 3 cm Kieselgur filtriert, um

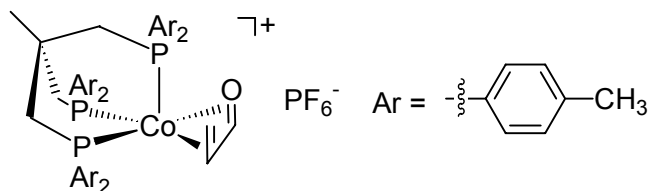
entstandenes  $\text{TiCl}_4$  abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert).

#### 5.4.1 $[\eta^4\text{-(2-Methylpropenal)(1,1,1-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (12)}$



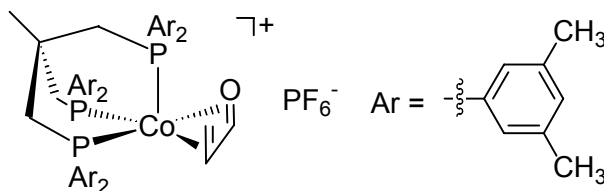
|   |   |
|---|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 65% (weinrotes Pulver)  |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>    | 1.55 s, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.65 s, 3H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>3</sub> ); 1.82 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.29 m, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.71 s, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 2.87 m, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 6.84 – 7.70 sh, 30H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 8.12 s, 1H ( <i>Ligand-CHO</i> ) |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 193K -9.7 d, $J_{\text{bb}} = 65$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 8.1 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 41.5 d, $J_{\text{bb}} = 65$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K -20.0 – 50.0 bs, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.9 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 838$ $\text{cm}^{-1}$ (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                             | $\lambda_1 = 340$ nm ( $\epsilon = 1840$ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 545$ nm ( $\epsilon = 630$ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 683 (100) [ $\text{M}^+ - (2\text{-Methylpropenal})$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |   |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                                 | $E_p^{\text{A}} = 1130$ mV  |
| <b>vs. SCE</b>  | $E_p^{\text{C}} = -965$ mV  |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{CoF}_6\text{OP}_4$   |
| <b>Molmasse</b>   | 898.7 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>   | C: 60.14 / 58.32; H: 5.05 / 4.98; P: 13.79 / 12.75  |
| <b>ber. / gef.</b>  |   |

5.4.2  $[\eta^4\text{-(Propenal)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl-methyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (16)}$



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 63% (weinrotes Pulver)  |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.16 d, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.84 d, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.30-2.36 sh, 22H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ; <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ; 2.77 m, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.82 dd, 1H ( <i>Ligand-CH</i> ); 6.76 bs, 6H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 6.99 m, 12H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 7.61 m, 6H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 8.30 s, 1H ( <i>Ligand-CHO</i> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.3 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 31.8 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 36.4 s ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.1 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 45.3 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 89.2 s ( <i>Ligand-CH</i> ); 129.9 / 131.5 / 132.4 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>arom</sub> ); 130.5 s ( <i>Ligand-CHO</i> ); 131.7 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromP</sub> ); 141.5 ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromCH<sub>3</sub>)</sub>                                     |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 173K    -4.8 dd, $J_{\text{bb}} = 70$ Hz, $J_{\text{ba}} = 6$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> ); 12.8 s, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); 46.1 dd, $J_{\text{bb}} = 70$ Hz, $J_{\text{ba}} = 11$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> )   |
|  | 303K    18.0 bs, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 841$ cm <sup>-1</sup> (PF)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda = 528$ nm ( $\epsilon = 1090$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 823 (70) [ $\text{M}^+$ ]; 767 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Propenal}$ ]   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |   |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{50}\text{H}_{55}\text{CoF}_6\text{OP}_4$   |
| <b>Molmasse</b>  | 968.8 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 61.99 / 61.66; H: 5.72 / 5.87; P: 12.79 / 12.23  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

### 5.4.3 $[\eta^4\text{-(Propenal)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)cobalt}]\text{-hexafluorophosphat (17)}$



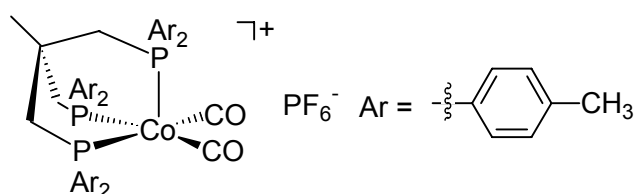
|  |  |
|--|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 37% (weinrotes Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                         | 1.40 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 1.89 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.16 / 2.18 s, 36H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.30 - 2.80 sh, 7H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> , <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 5.94 m, 1H ( <i>Ligand-CH</i> ); 6.48 bs, 6H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 6.99 d, 6H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 7.25 d, 6H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> ); 8.31 s, 1H ( <i>Ligand-CHO</i> ) |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b> | 21.4 d ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 31.2 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 36.1 s ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.2 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 45.0 s ( <i>Ligand-CH</i> <sub>2</sub> ); 89.0 s ( <i>Ligand-CH</i> ); 128.6 / 130.1 / 132.7 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>arom</sub> ); 131.5 s ( <i>Ligand-CHO</i> ); 132.8 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromP</sub> ); 139.0 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromCH</sub> <sub>3</sub> )        |
| <b><math>^{31}\text{P-NMR}</math><br/>(<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                      | 193K 45.3 dd, $J_{bb} = 67$ Hz, $J_{ab} = 10$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>basal</sub> );<br>12.8 d, $J_{ab} = 10$ Hz, 1P ( <i>Tripod-P</i> <sub>apical</sub> ); -6.8 $J_{bb} = 67$ Hz,<br>$J_{ab} = 3$ Hz, 1P ( <i>tripod-P</i> <sub>basal</sub> )<br>303K 16.0 bs, 3P ( <i>Tripod-P</i> ); -144.0 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840$ cm <sup>-1</sup> (PF)  |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>  | $\lambda_1 = 276$ nm ( $\epsilon = 13330$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )<br>$\lambda_2 = 530$ nm ( $\epsilon = 7390$ l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 908 (20) [ $\text{M}^+$ ]; 816 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Propenal}$ ]  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   |  |
| <b>Summenformel</b>  | $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{CoF}_6\text{OP}_4$  |
| <b>Molmasse</b>  | 1052.9 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 63.88 / 61.36; H: 6.41 / 6.29; P: 11.77 / 10.56   |
| <b>ber. / gef.</b>   |  |

## 5.5 Synthese von $[TripodCobalt(CO)_2]PF_6$

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol frisch hergestelltes *TripodCobaltchlorid* (*p-Tolyl-TriphosCobaltchlorid*: 802 mg; *m-Xylyl-TriphosCobaltchlorid*: 886 mg; Synthese erfolgt analog der unter 5.2 beschriebenen Methode) wird in 25 ml THF suspendiert und mit 1 mmol  $TIPF_6$  (350 mg) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht und gleichzeitig ein feiner weißer Niederschlag von  $TlCl$  ausfällt. Man setzt einen 2-3-fachen Überschuss Crotonaldehyd zu und behandelt 15 Minuten im Ultraschallbad. Dabei färbt sich die Reaktionslösung orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der erhaltene Feststoff in Methylenchlorid aufgenommen und anschließend über 3 cm Kieselgur filtriert, um entstandenes  $TlCl$  abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert).

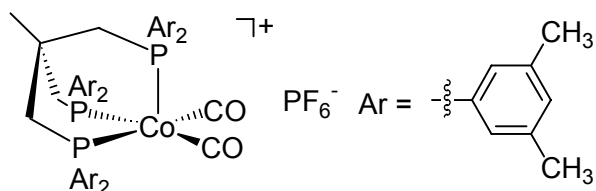
### 5.5.1 [(Dicarbonyl)(1,1,1-tris(di(4-methylphenyl)phosphanyl-methyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat (18)



|   |   |
|---|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>                              | 77% (oranges Pulver)  |
| <b><math>^1H</math>-NMR</b><br>( $CD_2Cl_2$ )           | 1.85 s, 3H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 2.33 s, 18H ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 2.62 s, 6H ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 6.97-7.09 sh, 24H ( <i>Tripod-H</i> <sub>arom</sub> )  |
| <b><math>^{13}C\{^1H\}</math>-NMR</b><br>( $CD_2Cl_2$ ) | 21.3 s ( <i>Tripod-ArCH</i> <sub>3</sub> ); 33.6 m ( <i>Tripod-CH</i> <sub>2</sub> ); 37.0 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>q</sub> ); 37.2 s ( <i>Tripod-CH</i> <sub>3</sub> ); 129.9 s ( <i>Tripod-CH</i> <sub>arom</sub> ); 131.5 s ( <i>Tripod-CH</i> <sub>arom</sub> ); 130.6 m ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromP</sub> ); 141.6 s ( <i>Tripod-C</i> <sub>aromCH</sub> <sub>3</sub> ); 206.5 m (CO) |

|   |  |
|---|--|
| <b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 303K 23.1 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -144.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )                         |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 843 \text{ cm}^{-1}$ (PF); 1951 $\text{cm}^{-1}$ (CO); 2017 $\text{cm}^{-1}$ (CO) |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                   | $\lambda_1 = 328 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 770 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )               |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 823 (28) [ $\text{M}^+$ ]; 768 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ]                               |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |  |
| <b>CV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                       | $E_p^A = 1150 \text{ mV}$  |
| <b>vs. SCE</b>  |  |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{49}\text{H}_{51}\text{CoF}_6\text{O}_2\text{P}_4$                                     |
| <b>Molmasse</b>   | 968.8 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b>   | C: 60.73 / 60.27; H: 5.31 / 5.33; P: 12.80 / 12.74   |
| <b>ber. / gef.</b>  |  |

### 5.5.2 [(Dicarbonyl)(1,1,1-tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl)ethan)cobalt]-hexafluorophosphat (19)



|   |  |
|---|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 68% (oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                  | 1.88 s, 3H ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_3$ ); 2.18 s, 36H ( <i>Tripod</i> - $\text{ArCH}_3$ ); 2.62 s, 6H ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_2$ ); 6.81 - 6.94 sh, 18H ( <i>Tripod</i> - $\text{H}_{\text{arom}}$ )  |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 21.4 s ( <i>Tripod</i> - $\text{ArCH}_3$ ); 33.5 m ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_2$ ); 37.7 m ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_3$ ); 37.7 m ( <i>Tripod</i> - $\text{C}_q$ ); 129.1 s ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 133.2 s ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_{\text{arom}}$ ); 133.8 m ( <i>Tripod</i> - $\text{C}_{\text{aromP}}$ ); 139.1 s ( <i>Tripod</i> - $\text{C}_{\text{aromCH}_3}$ ); 207.1 m (CO) |
| <b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )               | 303K 22.9 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -144.1 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )   |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF); 1958 $\text{cm}^{-1}$ (CO); 2009 $\text{cm}^{-1}$ (CO)   |
| <b>UV/VIS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>)</b>                                 | $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 480 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )   |

---

|  |  |
|--|--|
| <b>MS (FAB, NIB)</b>                     | 908 (48) [M <sup>+</sup> ]; 852 (100) [M <sup>+</sup> - 2CO]                   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>                   |  |
| <b>CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b> | E <sub>p</sub> <sup>A</sup> = 1350 mV  |
| <b>vs. SCE</b>                           |  |
| <b>Summenformel</b>                      | C <sub>55</sub> H <sub>63</sub> CoF <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> |
| <b>Molmasse</b>                          | 1052.9 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>                  | C: 62.74 / 62.62; H: 6.03 / 6.11; P: 11.77 / 11.75                             |
| <b>ber. / gef.</b>                       |  |

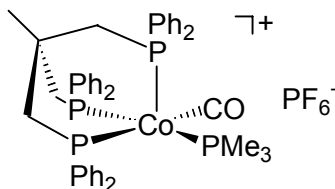
Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **19** in Methylenchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

## 5.6 Synthese von [*Triphos*Cobalt(CO)(L)]PF<sub>6</sub> (L = PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, CyNC)

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol (341 mg) Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und 1 mmol (624 mg) *Triphos* werden in 20 ml Acetonitril gelöst und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die grüne Lösung wird zu einem 5 - 10 fachen Überschuss von aktiviertem Zinkpulver (siehe Kapitel 5.2) gegeben und erneut 15 Minuten im Ultraschallbad belassen. Dabei färbt sich die Lösung hellblau. Die Lösung wird mithilfe einer Kanüle mit Filtrationsaufsatz von überschüssigen Zinkpulver abgetrennt. Nach Zugabe von 1 mmol (58 mg) Crotonaldehyd und Rühren für 1 Stunde bei Raumtemperatur wird die weinrote Lösung mit einem Überschuss des Coliganden versetzt, wodurch sie sich schlagartig verfärbt. Nach Zugabe von 3 mmol (555 mg) Kaliumhexafluorophosphat wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert) liefert das Produkt in Form eines mikrokristallinen Pulvers.

### 5.6.1 [(Carbonyl)(trimethylphosphan)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat (23)

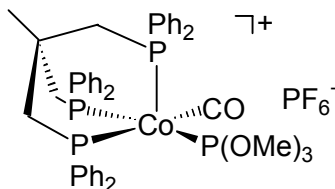


|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 70% (gelb-oranges Pulver)   |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                 | 0.83 d, 9H (P-CH <sub>3</sub> ); 1.93 s, 3H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.78 s, 6H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 7.17 - 7.39 m, 30H ( <i>Tripod</i> -H <sub>arom</sub> )  |
| <b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 19.1 m (P-CH <sub>3</sub> ); 35.5 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 36,3 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>q</sub> ); 37.9 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 129.0 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 130.4 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 132.0 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 135.8 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>arom</sub> P); 206.7 m (CO) |
| <b><sup>31</sup>P-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                | 178K 17.1 m, 2P ( <i>Tripod</i> -P); 21.0 m, 1P (PMe <sub>3</sub> ); 37.8 m; 1P ( <i>Tripod</i> -P)<br>303K 23.6 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); 17.5 s, 1P (PMe <sub>3</sub> ); -144.0 sept, 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )   |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF); 1899 $\text{cm}^{-1}$ (CO)  |
| <b>UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                                   | $\lambda_1 = 309 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 8500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 788 (8) [M <sup>+</sup> ]; 760 (10) [M <sup>+</sup> - CO]; 712 (45) [M <sup>+</sup> - PMe <sub>3</sub> ]; 684 (100) [M <sup>+</sup> - CO - PMe <sub>3</sub> ]   |
| <b>CV vs. SCE</b>  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : E <sub>p</sub> <sup>A</sup> = 941 mV (Folgereduktion bei 421 mV)<br>CH <sub>3</sub> CN: E <sub>p</sub> <sup>A</sup> = 743 mV; E <sub>p</sub> <sup>A</sup> = 1521 mV<br>E <sub>p</sub> <sup>C</sup> = - 1609 mV  |
| <b>Summenformel</b>  | C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> CoF <sub>6</sub> OP <sub>5</sub>  |
| <b>Molmasse</b>  | 932.7 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 57.95 / 57.83; H: 5.19 / 5.27; P: 16.60 / 14.32  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **23** in Methylenchlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



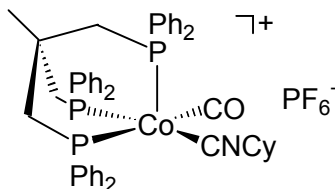
### 5.6.2 [(Carbonyl)(trimethoxyphosphan)(1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan)cobalt]hexafluorophosphat (24)



|  |   |
|--|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 75% (oranges Pulver)  |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                 | 1.86 s, 3H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.68 s, 6H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 3.35 d, 9H, (P(OMe) <sub>3</sub> ); 7.16-7.33 m, 30H ( <i>Tripod</i> -H <sub>arom</sub> )   |
| <b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 35.1 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 36.4 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>q</sub> ); 37.6 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 54.1 s (P(OMe) <sub>3</sub> ); 128.6 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 130.1 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 132.1 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 136.1 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>arom</sub> P); 206.5 m (CO) |
| <b><sup>31</sup>P-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                | 173K 22.4 bs, 3P ( <i>Tripod</i> -P); 144.5 s, 1P (P(OMe) <sub>3</sub> )<br>303K 23.2 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); 143.2 s, 1P (P(OMe) <sub>3</sub> ); -144.1 sept, 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )  |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF); $1924 \text{ cm}^{-1}$ (CO)   |
| <b>UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                                   | $\lambda_1 = 295 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 6300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<br>$\lambda_2 = 339 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 3200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>   | 836 (54) [M <sup>+</sup> ]; 808 (12) [M <sup>+</sup> - CO]; 712 (70) [M <sup>+</sup> - P(OMe) <sub>3</sub> ];   |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>   | 684 (100) [M <sup>+</sup> - CO - P(OMe) <sub>3</sub> ]  |
| <b>CV (CH<sub>3</sub>CN)</b>   | $E_p^A = 754 \text{ mV}$ (Folgereduktion bei 339 mV)  |
| <b>vs. SCE</b>   | $E_p^A = 1205 \text{ mV}$   |
| <b>Summenformel</b>  | C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> CoF <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>5</sub>  |
| <b>Molmasse</b>  | 980.7 g/mol   |
| <b>Elementaranalyse</b>  | C: 55.12 / 54.84; H: 4.93 / 4.87; P: 15.79 / 15.69  |
| <b>ber. / gef.</b>   |   |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **24** in Methylenechlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

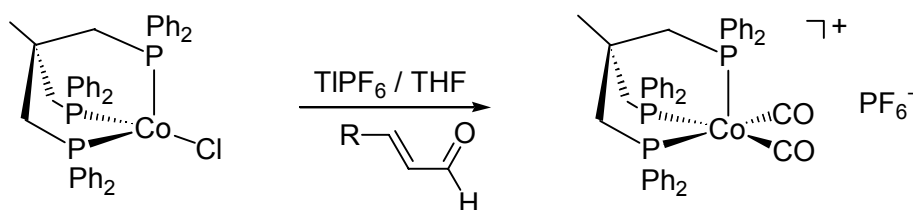
### 5.6.3 [(Carbonyl)(cyclohexylisonitril)(1,1,1-tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan]-cobalt]hexafluorophosphat (**25**)



|  |  |
|--|--|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>   | 79% (oranges Pulver)   |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                 | 0.90 - 1.60 sh, 10H (CNCy-CH <sub>2</sub> ); 1.83 s, 3H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 2.61 s, 6H ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 3.34 s, 1H (CNCy-CH); 7.17 - 7.29 sh, 30H ( <i>Tripod</i> -H <sub>arom</sub> )  |
| <b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 23.3 s (CNCy-CH <sub>2</sub> ); 25.1 s (CNCy-CH <sub>2</sub> ); 32.3 s (CNCy-CH <sub>2</sub> ); 34.3 m ( <i>Tripod</i> -CH <sub>2</sub> ); 37.2 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>q</sub> , <i>Tripod</i> -CH <sub>3</sub> ); 56.4 s (CNCy-CH); 129.0 s ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 130.4 s ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 131.8 s ( <i>Tripod</i> -CH <sub>arom</sub> ); 135.0 m ( <i>Tripod</i> -C <sub>arom</sub> P); 206.5 (CO) |
| <b><sup>31</sup>P-NMR</b><br>(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                | 173K 26.8 d, 1P ( <i>Tripod</i> -P <sub>apical</sub> ); 27.7 d, 2P ( <i>Tripod</i> -P <sub>basal</sub> )<br>303K 26.5 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -146.1 sept; 1P (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )   |
| <b>IR (KBr)</b>  | $\tilde{\nu}$ = 840 cm <sup>-1</sup> (PF); 1938 cm <sup>-1</sup> (CO); 2160 cm <sup>-1</sup> (CN)  |
| <b>UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>                                   | $\lambda_1$ = 288 nm ( $\epsilon$ = 11300 l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )   |
| <b>MS (FAB, NIB)</b><br><b>m/z (%) [Frag.]</b>                                 | 821 (76) [M <sup>+</sup> ]; 793 (100) [M <sup>+</sup> - CO]; 684 (70) [M <sup>+</sup> - CO - CNCy]   |
| <b>CV (CH<sub>3</sub>CN)</b><br><b>vs. SCE</b>                                 | $E_{1/2}$ = 38 mV; $\Delta E$ = 115 mV; $\Delta E_{Fc/Fc^+}$ = 171 mV<br>$E_p^A$ = 584 mV  |
| <b>Summenformel</b>  | C <sub>49</sub> H <sub>50</sub> CoF <sub>6</sub> NOP <sub>4</sub>  |
| <b>Molmasse</b>  | 965.8 g/mol  |
| <b>Elementaranalyse</b><br><b>ber. / gef.</b>                                  | C: 60.94 / 59.80; H: 5.22 / 5.42; N: 1.45 / 1.92; P: 12.83 / 12.06   |

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine verdünnte Lösung von **25** in Methylenechlorid wurden bei 25°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle erhalten, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

## 5.7 Allgemeine Vorschrift zur Decarbonylierung ungesättigter Aldehyde



Die Synthese von *Tripod*Cobaltchlorid erfolgt analog der in Kapitel 5.2 beschriebenen Methode. Die mit  $\text{TlPF}_6$  versetzte Suspension von *Tripod*Cobaltchlorid in THF wird mit dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd versetzt. Nach Behandlung im Ultraschallbad für 20 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und nach säulenchromatischer Aufarbeitung (Kieselgel als stationäre Phase, Konditionierung mit Diethylether; nach dem Auswaschen schwächer adsorbierender Verunreinigungen mit Diethylether wird das Produkt mit Methylenchlorid eluiert) wird die Identität des erhaltenen orangenen mikrokristallinen Pulvers als  $[\textit{Tripod}\text{Cobalt}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$  mit  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt.

|   |   |
|---|---|
| <b>Ausbeute (Aussehen)</b>  | 60-80% (oranges Pulver)   |
| <b><math>^1\text{H}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )                  | 1.76 s, 3H ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_3$ ); 2.60 s, 6H ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_2$ ); 6.9 - 7.4 sh, 30H ( <i>Tripod</i> - $\text{H}_{\text{arom}}$ )  |
| <b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) | 33.7 m ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_3$ ); 36.8 m ( <i>Tripod</i> - $\text{CH}_2$ ); 37.3 m ( <i>Tripod</i> - $\text{C}_q$ ); 122.1 - 136.4 m ( <i>Tripod</i> - $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 205.8 (CO) |
| <b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR</b><br>( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )               | 303K 23.8 s, 3P ( <i>Tripod</i> -P); -144.2 sept, 1P ( $\text{PF}_6^-$ )  |
| <b>IR (KBr)</b>   | $\tilde{\nu} = 840 \text{ cm}^{-1}$ (PF); $1996 \text{ cm}^{-1}$ (CO); $2025 \text{ cm}^{-1}$ (CN)  |
| <b>MS (FAB, NIB)</b>  | 739 (34) $[\text{M}^+]$ ; 711 (10) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ ; 683 (100) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$  |
| <b>m/z (%) [Frag.]</b>  |   |
| <b>Summenformel</b>   | $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{CoF}_6\text{O}_2\text{P}_4$  |
| <b>Molmasse</b>   | 884.6 g/mol   |

## 5.8 Röntgenstrukturanalyse

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten erfolgte für alle Verbindungen auf einem Nonius-Kappa-CCD-Flächendetektor mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.071 \text{ pm}$ ). Die Messdaten wurden mit der Standard-Nonius-Software bearbeitet.

Lösung und Verfeinerung der Daten wurde mit dem SHELXT-PLUS-Programmpaket (SHELXS-97<sup>[179]</sup> bzw. SHELXL-97<sup>[180]</sup>) durchgeführt. Die entsprechenden Atomfaktoren wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*<sup>[181]</sup> entnommen. Standardabweichungen der Bindungsabstände und –winkel werden in allen Tabellen in Klammern hinter dem entsprechenden Messwert in der Einheit der letzten Dezimalstelle angegeben.

## 5.8.1 Kristallstrukturdaten

| Verbindung  | 1  | 3  | 4  |
|---|--|--|--|
| Interner Name   | JSBU   | JSOM   | JSAK   |
| Summenformel  | C <sub>45</sub> H <sub>45</sub> CoF <sub>6</sub> P <sub>4</sub>                                      | C <sub>57</sub> H <sub>69</sub> CoF <sub>6</sub> P <sub>4</sub> ·0.8<br>CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0.35 Et <sub>2</sub> O | C <sub>46</sub> H <sub>47</sub> CoF <sub>6</sub> P <sub>4</sub>                                      |
| Molmasse [g/mol]  | 882.620  | 1106.51  | 896.640  |
| Kristallsystem  | monoklin   | monoklin   | monoklin   |
| Raumgruppe  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   | <i>C</i> 2/ <i>c</i>   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   |
| Zellkonstanten  | <i>a</i> = 1151.1(2) pm<br><i>b</i> = 1620.9(3) pm<br><i>c</i> = 2213.5(4) pm<br>$\beta$ = 93.33(3)° | <i>a</i> = 4099.1(8) pm<br><i>b</i> = 1211.8(2) pm<br><i>c</i> = 2370.9(5) pm<br>$\beta$ = 106.42(3)°                          | <i>a</i> = 1142.5(2) pm<br><i>b</i> = 1640.3(3) pm<br><i>c</i> = 2212.1(4) pm<br>$\beta$ = 93.42(3)° |
| Zellvolumen [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]                        | 4123.0   | 11297.0  | 4138.2   |
| Formeleinheit pro Zelle   | Z = 4  | Z = 8  | Z = 4  |
| Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]                                    | 1.422  | 1.301  | 1.438  |
| Messtemperatur [K]  | 200  | 200  | 200  |
| Messbereich   | 3.1° < 2 $\theta$ < 55.0°  | 3.6° < 2 $\theta$ < 55.0°  | 3.1° < 2 $\theta$ < 55.0°  |
| Messverfahren   | $\omega$ - scan $\Delta\omega$ = 0.5°  | $\omega$ - scan $\Delta\omega$ = 0.5°  | $\omega$ - scan $\Delta\omega$ = 1°  |
| Scangeschwindigkeit<br>[sec/frame]                                    | 30   | 30   | 30   |
| Zahl der gemessenen<br>Reflexe  | 17426  | 22961  | 17972  |
| Zahl der unabhängigen<br>Reflexe                                      | 9440   | 12284  | 9466   |
| Zahl der beobachteten<br>Reflexe ( <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ )            | 5389   | 8046   | 6475   |
| Zahl der verfeinerten<br>Parameter                                    | 455  | 624  | 472  |
| Max. Restelektronendichte<br>[10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]   | 1.38   | 1.06   | 0.81   |
| R <sub>1</sub> / R <sub>w</sub> [%]<br>(F <sup>2</sup> -Verfeinerung) | 7.9 / 15.2   | 6.7 / 18.1   | 6.0 / 12.2   |

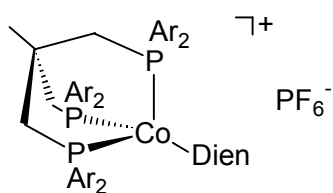
| Verbindung  | 5   | 6   | 7  |
|---|---|---|--|
| Interner Name   | JSIL  | JSDO  | JSIP   |
| Summenformel  | $C_{46}H_{47}CoF_6P_4$  | $C_{47}H_{49}CoF_6P_4$  | $C_{47}H_{47}CoF_6P_4$   |
|   | $\cdot 0.8 CH_2Cl_2$  |   |  |
| Molmasse [g/mol]  | 964.646   | 910.670   | 908.660  |
| Kristallsystem  | monoklin  | monoklin  | monoklin   |
| Raumgruppe  | $P2_1/c$  | $P2_1/n$  | $P2_1/n$   |
| Zellkonstanten  | $a = 1383.6(3)$ pm<br>$b = 2151.4(4)$ pm<br>$c = 1741.4(4)$ pm<br>$\beta = 111.07(3)^\circ$ | $a = 1427.5(3)$ pm<br>$b = 1815.1(4)$ pm<br>$c = 1634.4(3)$ pm<br>$\beta = 101.52(3)^\circ$ | $a = 1061.7(2)$ pm<br>$b = 1778.4(4)$ pm<br>$c = 2247.1(5)$ pm<br>$\beta = 90.52(3)^\circ$ |
| Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]                        | 4837.1  | 4149.5  | 4242.6   |
| Formeleinheit pro Zelle                                       | $Z = 4$   | $Z = 4$   | $Z = 4$  |
| Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]                            | 1.328   | 1.458   | 1.423  |
| Messtemperatur [K]  | 200 K   | 200 K   | 200  |
| Messbereich   | $3.7^\circ < 2\theta < 54.9^\circ$  | $3.4^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$  | $2.9^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$   |
| Messverfahren   | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1^\circ$  | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1^\circ$  | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1^\circ$   |
| Scangeschwindigkeit<br>[sec/frame]                            | 10  | 5   | 2  |
| Zahl der gemessenen<br>Reflexe                                | 19285   | 17814   | 15119  |
| Zahl der unabhängigen<br>Reflexe                              | 10938   | 9504  | 9525   |
| Zahl der beobachteten<br>Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ )         | 7960  | 7425  | 7542   |
| Zahl der verfeinerten<br>Parameter                            | 535   | 469   | 559  |
| Max. Restelektronendichte<br>[ $10^{-6}$ e pm <sup>-3</sup> ] | 1.46  | 0.62  | 0.62   |
| $R_1 / R_w$ [%]<br>( $F^2$ -Verfeinerung)                     | 6.7 / 19.9  | 4.0 / 9.7   | 3.7 / 9.0  |

| Verbindung  | 11  | 19   | 23   |
|---|---|--|--|
| Interner Name   | JSUR  | JSIT   | JS02   |
| Summenformel  | $C_{49}H_{47}CoF_6P_4$  | $C_{55}H_{63}CoF_6O_2P_4$  | $C_{45}H_{48}CoF_6OP_5$  |
|   | ·0.8 $CH_2Cl_2$   | ·0.9 $CH_2Cl_2$  |  |
| Molmasse [g/mol]  | 1000.620  | 1129.339   | 932.610  |
| Kristallsystem  | triklin   | triklin  | monoklin   |
| Raumgruppe  | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$   | $P2_1/n$   |
| Zellkonstanten  | $a = 1109.3(2)$ pm<br>$b = 1466.7(3)$ pm<br>$c = 1486.5(3)$ pm<br>$\alpha = 105.36(3)^\circ$<br>$\beta = 92.48(3)^\circ$<br>$\gamma = 95.91(3)^\circ$ | $a = 1570.4(3)$ pm<br>$b = 1962.1(4)$ pm<br>$c = 1963.6(4)$ pm<br>$\alpha = 97.14(3)^\circ$<br>$\beta = 100.83(3)^\circ$<br>$\gamma = 107.75(3)^\circ$ | $a = 1115.2(2)$ pm<br>$b = 1756.7(4)$ pm<br>$c = 2238.1(5)$ pm<br>$\beta = 95.52(3)^\circ$ |
| Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]                        | 2313.5  | 5552.30  | 4364.30  |
| Formeleinheit pro Zelle                                       | Z = 2   | Z = 4  | Z = 4  |
| Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]                            | 1.436   | 1.349  | 1.419  |
| Messtemperatur [K]  | 200   | 200  | 200  |
| Messbereich   | $3.5^\circ < 2\theta < 55.2^\circ$  | $2.8^\circ < 2\theta < 54.9^\circ$   | $3.0^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$   |
| Messverfahren   | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1^\circ$  | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 0.1^\circ$   | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1.0^\circ$   |
| Scangeschwindigkeit<br>[sec/frame]                            | 30  | 5  | 16   |
| Zahl der gemessenen<br>Reflexe                                | 9174  | 37129  | 17075  |
| Zahl der unabhängigen<br>Reflexe                              | 7418  | 24904  | 9832   |
| Zahl der beobachteten<br>Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ )         | 4671  | 17517  | 3656   |
| Zahl der verfeinerten<br>Parameter                            | 525   | 1219   | 530  |
| Max. Restelektronendichte<br>[ $10^{-6}$ e pm <sup>-3</sup> ] | 0.84  | 0.98   | 0.66   |
| $R_1 / R_w$ [%]<br>( $F^2$ -Verfeinerung)                     | 7.3 / 22.3  | 5.6 / 15.3   | 7.8 / 18.4   |

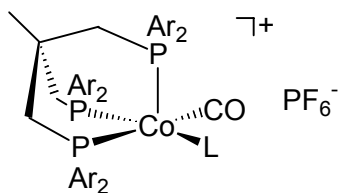
| Verbindung  | 24   | 25   |
|---|--|--|
| Interner Name   | JS00   | JS01   |
| Summenformel  | $C_{45}H_{48}CoF_6O_4P_5$  | $C_{49}H_{50}CoF_6NOP_4$<br>·0.6 Et <sub>2</sub> O   |
| Molmasse [g/mol]  | 980.61   | 1025.173   |
| Kristallsystem  | $P2_1/n$   | $P2_1/n$   |
| Raumgruppe  | monoklin   | monoklin   |
| Zellkonstanten  | $a = 1096.8(2)$ pm<br>$b = 1824.3(4)$ pm<br>$c = 2250.9(5)$ pm<br>$\beta = 95.88(3)^\circ$ | $a = 1791.7(4)$ pm<br>$b = 2271.3(5)$ pm<br>$c = 2349.6(5)$ pm<br>$\beta = 93.73(3)^\circ$ |
| Zellvolumen [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]                        | 4480.10  | 9541.00  |
| Formeleinheit pro Zelle                                       | $Z = 4$  | $Z = 8$  |
| Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]                            | 1.454  | 1.371  |
| Messtemperatur [K]  | 200  | 200  |
| Messbereich   | $2.9^\circ < 2\theta < 54.9^\circ$   | $2.5^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$   |
| Messverfahren   | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1.0^\circ$   | $\omega$ - scan $\Delta\omega = 1.0^\circ$   |
| Scangeschwindigkeit<br>[sec/frame]                            | 20   | 16   |
| Zahl der gemessenen<br>Reflexe                                | 10227  | 35489  |
| Zahl der unabhängigen<br>Reflexe                              | 10227  | 21407  |
| Zahl der beobachteten<br>Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ )         | 4158   | 7527   |
| Zahl der verfeinerten<br>Parameter                            | 557  | 1144   |
| Max. Restelektronendichte<br>[ $10^{-6}$ e pm <sup>-3</sup> ] | 0.37   | 1.16   |
| $R_1 / R_w$ [%]<br>( $F^2$ -Verfeinerung)                     | 7.8 / 15.5   | 9.3 / 26.0   |



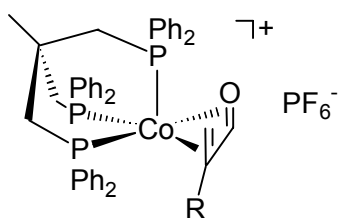
## 6 Formelverzeichnis



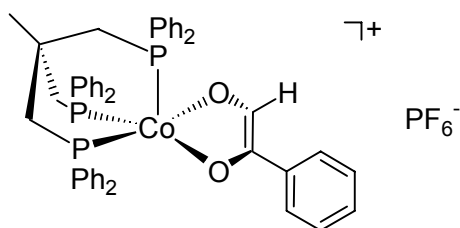
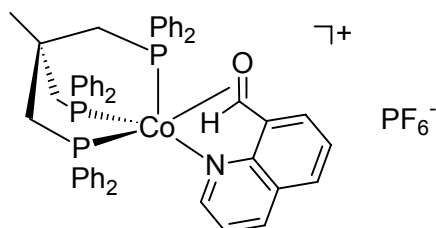
|           | Ar              | Dien                     |
|-----------|-----------------|--------------------------|
| <b>1</b>  | Ph              | Butadien                 |
| <b>2</b>  | <i>p</i> -Tolyl | Butadien                 |
| <b>3</b>  | <i>m</i> -Xylyl | Butadien                 |
| <b>4</b>  | Ph              | Pentadien                |
| <b>5</b>  | Ph              | Isopren                  |
| <b>6</b>  | Ph              | 2,4-Dimethylbutadien     |
| <b>7</b>  | Ph              | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>8</b>  | <i>p</i> -Tolyl | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>9</b>  | <i>m</i> -Xylyl | 1,3-Cyclohexadien        |
| <b>10</b> | Ph              | 1,3-Cycloheptadien       |
| <b>11</b> | Ph              | 1,3,5,7-Cyclooctatetraen |



|           | Ar              | L                   |
|-----------|-----------------|---------------------|
| <b>18</b> | <i>p</i> -Tolyl | CO                  |
| <b>19</b> | <i>m</i> -Xylyl | CO                  |
| <b>23</b> | Ph              | PMe <sub>3</sub>    |
| <b>24</b> | Ph              | P(OMe) <sub>3</sub> |
| <b>25</b> | Ph              | CyNC                |



|           | Ar              | R               |
|-----------|-----------------|-----------------|
| <b>12</b> | Ph              | CH <sub>3</sub> |
| <b>16</b> | <i>p</i> -Tolyl | H               |
| <b>17</b> | <i>m</i> -Xylyl | H               |

**13****15**

## 7 Literatur

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, **2003**.
- [2] G. Huttner, J. Strittmatter, S. Sandhöfner, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, *1*, 297.
- [3] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 641.
- [4] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, V. Jacob, B. Antelmann, A. Driess, B. Schiemenz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, *55*, 638.
- [5] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5457.
- [6] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1183.
- [7] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi, P. Schober, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 732.
- [8] V. Körner, S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1107.
- [9] K. Heinze, S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 115.
- [10] C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, V. I. Nefedov, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2454.
- [11] C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 201.
- [12] C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3683.
- [13] A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 929.
- [14] S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 303.
- [15] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 353.
- [16] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 1707.
- [17] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1643.
- [18] R. Rupp, G. Huttner, P. Kircher, R. Soltek, M. Büchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1745.
- [19] V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, O. Walter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 243.

- 
- [20] C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 531.
- [21] J. Ellermann, J. F. Schindler, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1095.
- [22] D. L. DuBois, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3076.
- [23] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C5.
- [24] D. L. Dubois, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, L29.
- [25] R. Davis, J. E. Fergusson, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 23.
- [26] P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2768.
- [27] M. Peruzzini, I. De los Rios, A. Romerosa, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 593.
- [28] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 1147.
- [29] U. Winterhalter, L. Zsolnai, P. Kircher, K. Heinze, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 89.
- [30] K. Heinze, G. Huttner, O. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 593.
- [31] K. Heinze, G. Huttner, P. Schober, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 183.
- [32] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1393.
- [33] V. Körner, G. Huttner, S. Vogel, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 489.
- [34] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, B. Janssen, M. Büchner, C. Emmerich, O. Walter, L. Zsolnai, D. Günauer, T. Seitz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 1638.
- [35] B. C. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Buechner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 63.
- [36] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 305.
- [37] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, T. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 155.
- [38] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 301.
- [39] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2377.
- [40] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1790.
- [41] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2550.
- [42] P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Crystal Structure Communications* **1976**, *5*, 163.
- [43] C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2552.

- [44] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C23.
- [45] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 279.
- [46] R. Rupp, G. Huttner, H. Lang, K. Heinze, M. Büchner, E. R. Hovestreydt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1953.
- [47] V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, L. Zsolnai, T. Seitz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 193.
- [48] W. Bauer, J. Ellermann, M. Dotzler, D. Pohl, F. W. Heinemann, M. Moll, *Z. anorg. allgem. Chem.* **2000**, 626, 574.
- [49] J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 201.
- [50] J. Ellermann, J. F. Schindler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1975**, 30B, 914.
- [51] R. Rupp, A. Frick, G. Huttner, P. Rutsch, U. Winterhalter, A. Barth, P. Kircher, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 523.
- [52] C. Bianchini, P. Dapporto, A. Meli, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 117.
- [53] R. Rupp, *TriphosCobalt-Komplexe mit organischen  $\pi$ -Liganden - Synthese, Struktur, Dynamik* -, Dissertation, Universität Heidelberg **1999**.
- [54] A. Barth, *Reaktionen von Tripod-Metall-Komplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg **1990**.
- [55] D. C. Dittmer, K. Takahashi, M. Iwanami, A. I. Tsai, P. L. Chang, B. B. Blidner, I. K. Stamos, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2795.
- [56] K. Takahashi, M. Iwanami, A. Tsai, P. L. Chang, R. L. Harlow, L. E. Harris, J. E. McCaskie, C. E. Pfluger, D. C. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6113.
- [57] J. Strittmatter, *Koordination und Decarbonylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen am TriphosCobalt(I)-Templat*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **2000**.
- [58] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 365.
- [59] J. R. Shapley, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 305.
- [60] P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5751.
- [61] J. P. Jesson, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5760.
- [62] P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7272.
- [63] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- [64] P. Gillespie, P. Hoffman, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 687.
- [65] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

- 
- [66] J. Zemann, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1963**, 324, 241.
- [67] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3318.
- [68] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1748.
- [69] H.-J. Knölker, *Transition Metals for Organic Synthesis* **1998**, 1, 534.
- [70] H.-J. Knölker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 151.
- [71] H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2941.
- [72] H.-J. Knölker, A. Braier, D. J. Brocher, S. Cammerer, W. Frohner, P. Gonser, H. Hermann, D. Herzberg, K. R. Reddy, G. Rohde, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1075.
- [73] M. F. Semmelhack, J. W. Herndon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, C15.
- [74] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, 34, 3047.
- [75] M. F. Semmelhack, H. T. M. Le, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2715.
- [76] M. F. Semmelhack, J. W. Herndon, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2497.
- [77] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* **1985**, 4, 2214.
- [78] B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1958**, 642.
- [79] Y. Shvo, E. Hazum, *Chem. Comm.* **1975**, 829.
- [80] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krueger, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3300.
- [81] G. Erker, K. Engel, U. Korek, P. Czisch, H. Berke, P. Caubere, R. Vanderesse, *Organometallics* **1985**, 4, 1531.
- [82] G. Erker, K. Engel, C. Krueger, A. P. Chiang, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3311.
- [83] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1953**, 2939.
- [84] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71.
- [85] R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 305.
- [86] C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, 4, 215.
- [87] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723.
- [88] J. C. Green, P. Powell, J. E. Van Tilborg, *Organometallics* **1984**, 3, 211.
- [89] J. Moraczewski, W. E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3407.
- [90] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 89.
- [91] C. E. Keller, G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1388.
- [92] F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4507.
- [93] P. Sautet, O. Eisenstein, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1987**, 6, 1845.
- [94] J. Rodriguez, P. Brun, B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1989**, 799.
- [95] F. A. Cotton, D. L. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1413.

- 
- [96] C. Chardon, O. Eisenstein, T. Johnson, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 781.
- [97] P. McArdle, J. Skelton, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 9.
- [98] M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
- [99] L. Kruczynski, J. Takats, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3140.
- [100] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7546.
- [101] R. Hoffmann, *Science* **1981**, *211*, 995.
- [102] R. Hoffmann, T. A. Albright, D. L. Thorn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1.
- [103] T. H. Whitesides, R. A. Budnik, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 664.
- [104] J. A. S. Howell, G. Walton, M. C. Tirvengadum, A. D. Squibb, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. Gottlieb, G. Strul, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 91.
- [105] J. K. Burdett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1974**, *70*, 1599.
- [106] J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 375.
- [107] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 20.
- [108] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 26.
- [109] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 31.
- [110] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 592.
- [111] E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2570.
- [112] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148.
- [113] M. Bressan, R. Ettore, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 215.
- [114] P. Rigo, M. Bressan, A. Morvillo, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, C15.
- [115] L. C. A. De Carvalho, Y. Peres, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. L. Beauchamp, *Organometallics* **1985**, *4*, 2021.
- [116] L. C. Ananias de Carvalho, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 187.
- [117] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.
- [118] J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2173.
- [119] J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3969.
- [120] K. Ohno, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 99.
- [121] J. Tsuji, K. Ohno, *Synthesis* **1969**, 157.
- [122] M. C. Baird, C. J. Nyman, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1968**, 348.

- [123] H. M. Walborsky, L. E. Allen, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 823.
- [124] J. A. Kampmeier, S. H. Harris, D. K. Wedegärtner, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 315.
- [125] K. S. Y. Lau, Y. Becker, F. Huang, N. Bänziger, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5664.
- [126] J. A. Kampmeier, S. H. Harris, I. Mergelsberg, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 621.
- [127] C. Chapuis, B. Winter, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6135.
- [128] A. P. Kozikowski, H. F. Wetter, *Synthesis* **1976**, 561.
- [129] J. Tsuji, K. Ono, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3452.
- [130] J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 640.
- [131] D. Milstein, *Organometallics* **1982**, *1*, 1549.
- [132] J. M. O'Connor, J. Ma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5075.
- [133] J. M. O'Connor, J. Ma, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1866.
- [134] R. M. Belani, B. R. James, D. Dolphin, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2072.
- [135] G. Domazetis, B. Tarpey, D. Dolphin, B. R. James, *Chem. Comm.* **1980**, 939.
- [136] R. H. Prince, K. A. Raspin, *J. Chem. Soc. [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 612.
- [137] B. R. James, C. G. Young, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 321.
- [138] D. H. Doughty, L. H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7083.
- [139] C. M. Beck, S. E. Rathmill, Y. J. Park, J. Chen, R. H. Crabtree, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5311.
- [140] A. Frick, *Quantitative NMR-Untersuchungen zur Dynamik und Konformation von Chelatkomplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg **2001**.
- [141] S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 83.
- [142] G. Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1304.
- [143] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411.
- [144] E. A. Braude, *Chem. Ind. (London, United Kingdom)* **1954**, 1557.
- [145] M. Traetteberg, *Acta Chem. Scan.* **1970**, *24*, 2285.
- [146] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225.
- [147] J. J. Rack, P. K. Hurlburt, P. J. Kellett, J. S. Luck, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 71.
- [148] P. K. Hurlburt, P. J. Kellett, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Comm.* **1990**, 576.

- [149] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **2003**.
- [150] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785.
- [151] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [152] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [153] T. H. J. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York* **1976**.
- [154] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [155] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [156] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [157] J. Friedrich, *Kraftfeldrechnungen an fünffach koordinierten Kobaltkomplexen mit tripodalen Phosphanliganden*, Dissertation, Universität Heidelberg **2003**.
- [158] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, J. A. Ramirez, A. Vacca, F. Vizza, F. Zanobini, *Organometallics* **1989**, *8*, 337.
- [159] P. J. Alaimo, B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5269.
- [160] P. J. Alaimo, B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Organometallics* **2000**, *19*, 2130.
- [161] E. F. Landvatter, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1982**, *1*, 506.
- [162] K. Heinze, *Über die elektronische Struktur von zweikernigen Triphos-Cobalt-Komplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg **1998**.
- [163] B. Müller, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2089.
- [164] B. Müller, A. Schneider, M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1900.



- 
- [165] B. Müller, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 137.
- [166] E. P. Kelson, P. P. Phengsy, A. M. Arif, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.* **2001**, C57, 517.
- [167] J. W. Suggs, M. J. Wovkulich, S. D. Cox, *Organometallics* **1985**, 4, 1101.
- [168] Y. H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 298.
- [169] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [170] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [171] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, 149.
- [172] A. J. P. Domingos, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorganic Syntheses* **1990**, 28, 52.
- [173] H. Funk, F. Binder, *Z. anorg. allgem. Chem.* **1926**, 155, 327.
- [174] S. Muvaffak, W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 217.
- [175] O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 463.
- [176] I. Hagedorn, W. Hohler, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 488.
- [177] H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. C. Friend, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1932**, 1875.
- [178] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hrsg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zn, System-Nummer 32*, Verlag Chemie, **1924**.
- [179] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen **1997**.
- [180] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [181] *International Tables for X-Ray Crystallography, Volume 4*, Kynoch Press, Birmingham, U.K. **1974**.

## 8 Dank

Ich möchte allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG's Huttner, Heinze, Limberg und Meyer danken, die mir die Zeit während meiner Doktorarbeit zu einer solch vergnüglichen gemacht haben, nicht nur bei der Arbeit, sondern auch bei mancher Freizeitaktivität.

Meinen Forschungspraktikanten *Ulrike Blumbach, Jürgen Mautz, Olivia Körner, Grazia Marano, Thorsten Staudt* und *Daniel Aydin* danke ich ganz besonders für ihren großen Einsatz.

*Volker Jacob, Jutta Knuppertz, Steffen Sandhöfner, Simone Bostel, Heike Herrmann, Klaus Hempel, Jürgen Mautz, Ralf Faißner, Sven Reinhardt, Christian Feige* und *Anja Reinhart* danke ich für die tolle Stimmung in der DoFa.

*Jutta Knuppertz* und *Volker Jacob* danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

*Elisabeth Kaißer* und *Steffen Sandhöfner* danke ich für die Aufnahme der Röntgenstrukturen. *Thomas Jannack* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. *Sven Reinhardt* und *Kenta Fried* danke ich für die Hilfe bei DFT-Rechnungen. *Axel Frick* danke ich für die Einführung in die NMR-Spektrensimulation und wichtige Hinweise zum Messen von  $^{31}\text{P}$ -TT-NMR-Spektren. *Steffen Sandhöfner* und *Manuela Beckmann* danke ich für die Hilfe beim Messen von NMR-Spektren. *Diethelm Günauer* und *Christian Feige* danke ich für die Messung der CV's.

Ohne die Mitarbeiter der Chemischen Institute wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür ein ganz besonderer Dank.

*Nils Braun* danke ich ganz besonders für seine Geduld bei allen computertechnischen Problemen, für die prima Zeit in Berlin und für seine gelungene Beweisführung, dass auch Chemie aus dem letzten Jahrhundert spannend sein kann. *Johan Friedrich* danke ich dafür, dass sich wenigstens er über die Dien-Komplexe gefreut hat.

---

*Elisabeth Kaifer* und *Karin Gissmann* danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Fragen, aber nicht nur, denn ihr Beitrag zu einem angenehmen Klima in der Arbeitsgruppe geht weit darüber hinaus.

*Ute Wild*, *Rolf Rupp* und *Axel Frick* danke ich dafür, dass ich ihre Ergebnisse in verschiedenen Vorträgen verwenden durfte.

*Volker Jacob* und *Katja Heinze* danke ich für viele wertvolle Tipps zur *Tripod*-Chemie.

*Heike Herrmann*, *Klaus Hempel*, *Sven Reinhardt*, *Jürgen Mautz* und *Jens Röder* danke ich für ihre Freundschaft auch außerhalb des Labors, selbst wenn wir häufig nicht über das Kaffeezimmer oder den Balkon herausgekommen sind.

*Sven Reinhardt* und *Jürgen Mautz* danke ich für die drei tollen Wochen in Mexiko (sí claro).

*Jürgen Mautz* danke ich dafür, dass nicht ich das Licht in der DoFa ausmachen muss. Ohne ihn wäre es zum Ende hin doch ziemlich einsam geworden.

*Dipl. Ing. (FH) Christian Weiche*, *Dr. rer. nat. Sascha Herrwerth* und *Dipl. Medienberater & Second Level Support Daniel Deckert* danke ich für ihre langjährige Freundschaft.

Meinen Eltern danke ich für ihre Geduld und die finanzielle und moralische Unterstützung.