

Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetall- π -Komplexe, V¹⁾

(Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-halogeno- und -amido-Komplexe

Ulrich Kölle* und Bernhard Fuss

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 29. April 1983

Oxidation und anschließende NH_4PF_6 -Metathese der Co(II)-Komplexe $[\text{CoCp}'\text{X}]_2$ (3)²⁾, X = Cl, Br, I, NH_2 , $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$, in polaren Lösungsmitteln führt zu ionischen Co(III)-Komplexen $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-X}, \text{Y})_3\text{CoCp}']\text{PF}_6$ (**I**), während die Valenzdisproportionierung der Verbindungen **3** in unpolaren Lösungsmitteln die molekularen Komplexe $[\text{CoCp}'\text{X}(\mu\text{-X})_2]$ (**II**)²⁾ liefert. Für X = Cl, Br, I, wird ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht **I** ⇌ **II** nachgewiesen. NH_2 - und OH-Brücken in den Komplexen **I** werden durch Einwirkung der betreffenden Säuren gegen Cl- bzw. CF_3CO_2^- -Gruppen ausgetauscht. Die Halogenbrücken in beiden Komplextypen **I** und **II** werden durch Donorliganden L unter Bildung einkerniger Neutralkomplexe $\text{CoCp}'\text{X}_2\text{L}$ (L = CO, Pyridin) oder von Kationen $[\text{CoCp}'\text{XL}_2]^+$ (L_2 = bipyridin) gespalten.

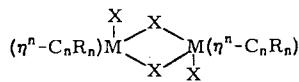
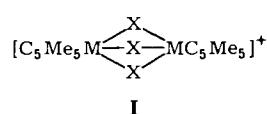
Pentamethylcyclopentadienyl Transition Metal π -Complexes, V¹⁾

(Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)-halogeno- and -amido Complexes

Oxidation of Co(II) complexes $[\text{CoCp}'\text{X}]_2$ (3)²⁾, X = Cl, Br, I, NH_2 , $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$, in polar solvents, followed by NH_4PF_6 metathesis, yielded Co(III) complexes of the general formula $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-X}, \text{Y})_3\text{CoCp}']\text{PF}_6$ (**I**), whereas the valence disproportionation of compounds **3** in unpolar solvents gave access to the molecular complex type $[\text{CoCp}'\text{X}(\mu\text{-X})_2]$ (**II**)²⁾. A solvent dependent equilibrium **I** ⇌ **II** is established when X = Cl, Br, I. NH_2 - and OH bridging ligands in type **I** complexes were substituted for Cl or CF_3CO_2^- by treatment with the respective acids. The halogen bridges in **I** or **II** were split with donor ligands L to yield mononuclear complexes $\text{CoCp}'\text{X}_2\text{L}$ (L = CO, pyridine) or $[\text{CoCp}'\text{XL}_2]^+$ (L_2 = bipyridine).

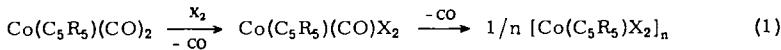
Die π -Liganden gemischt metallorganisch-klassischer Übergangsmetallkomplexe $\text{M}(\eta^n\text{-C}_n\text{R}_n)\text{L}_m\text{X}_p$ werden durch Häufung insbesondere harter, ionischer Gegenliganden X labilisiert. Demgemäß ist die Chemie derartiger gemischter Komplexe weit weniger umfangreich als die der reinen π -Komplexe, und Vertreter finden sich überwiegend bei den schwereren Übergangsmetallen. Halogenokomplexe treten in der Gruppe VIIIb in Form des ionischen Typs **I**^{3–8)} und des molekularen Typs **II**^{3,9–11)} auf, wobei ein π -cyclischer Ligand geeigneter Ringgröße dem d⁶- oder d⁸-Zentralmetall zu einer 18-Elektronen-Valenzschale verhilft.

Speziell für Cobalt ist lediglich der Komplex $[(\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}))_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{FeCl}_4$ ¹¹⁾ strukturell charakterisiert worden. Andererseits kennt man seit langem die nach Reaktion



$M = Rh, Ir$
 $X = Halogen, H^-, OH^-$ u. a.

n	M	X
6	Ru, Os	Halogen
5	Rh, Ir	Halogen, H^- u. a.
4	Ni, Pd, Pt	Halogen



1	a	b
R	H	Me

2	a ¹²⁾	b ¹³⁾
X	I	I
R	H	Me

(1) entstehenden (Cyclopentadienyl)cobalt-halogenide $CoCpX_2$, $X = Br, I^{12)}$ bzw. $CoCp'I_2$, $Cp' = \eta^5-C_5 Me_5^{13)}$, die in ihrer Zusammensetzung dem Typ II entsprechen, jedoch als Polymere $[CoCp(')X_2]_n$ formuliert werden. Die Iodide **2a** und **b** sind die gebräuchlichen Ausgangsverbindungen zur Darstellung einkerniger (Cyclopentadienyl)-^{14,15)} bzw. (Pentamethylcyclopentadienyl)-^{16,17)}cobalt-Komplexe $[CoCp(')L,X]_3^{In+}$.

Die von uns kürzlich gefundenen (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)-halogeno- und -amido-Komplexe $[CoCp'(\mu-X)]_2$, $X = Cl, Br, I, NH_2$ (**3**)²⁾, lassen sich durch Oxidation oder Valenzdisproportionierung in zweikernige Cobalt(III)-Komplexe der Konstitution I oder II überführen²⁾. Darstellung und Reaktionen der so erstmals auf einem allgemein anwendbaren Syntheseweg zugänglichen neuen Cobalt-Komplexe werden im folgenden beschrieben.

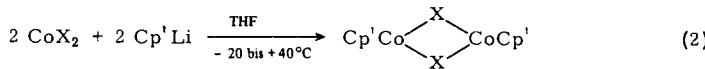
Ionische und molekulare Komplexe $[(CoCp')_2(\mu-X)_3]^+$ (I) und $[CoCp'(\mu-X)X]_2$ (II)

Darstellung

Unter Einhaltung der Stöchiometrie der Gl. (2) reagiert $Cp'Li$ mit den Cobalt(II)-Salzen $CoCl_2$, $CoBr_2 \cdot DME$ ($DME = 1,2$ -Dimethoxyethan), CoI_2 und $[Co(NH_3)_6](BF_4)_2$ in Tetrahydrofuran zu den Komplexen **3a** – **d**²⁾. Während **3a**, **b** unter Inertgas beständig sind und sich spektroskopisch und analytisch charakterisieren ließen²⁾, **3d** wenigstens massen- und ESR-spektroskopisch charakterisiert wurde²⁾, ließ sich **3c** nicht isolieren; der Pentanextrakt der Reaktionsmischung zersetzt sich auch bei $-10^\circ C$ unter Abscheidung von CoI_2 . Wie die anderen (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)-Komplexe lässt sich jedoch auch intermediär gebildetes **3c** in situ zur Cobalt(III)-Stufe oxidieren.

Die ionischen Komplexe $[4a, b]^+$ vom Typ I werden durch Oxidation von **3a**, **b** mit $FeCl_3$ bzw. $FeBr_3$ als Tetrahaloferrate aus Methylenchlorid oder als Hexafluorophosphate aus Aceton erhalten. Oxidation von **3c** mit Iod in situ liefert den molekularen Komplex **5c**, aus dem das Salz $[4c]PF_6$ durch Umsetzung mit einem Äquivalent $TlPF_6$ in Aceton gewonnen werden kann.

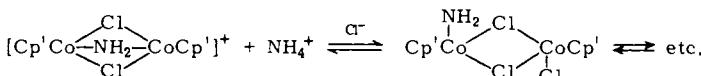
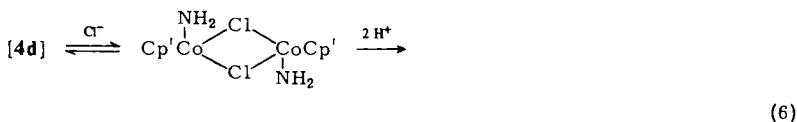
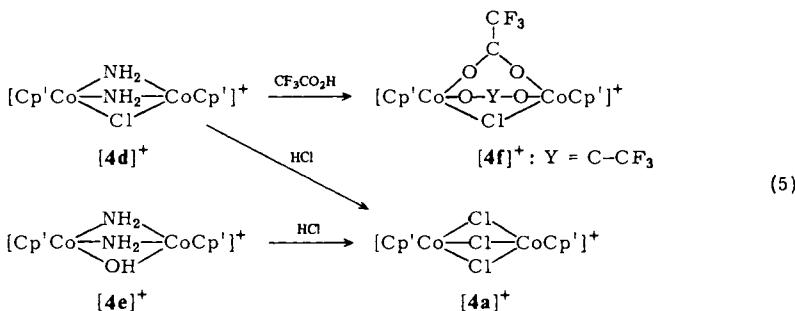
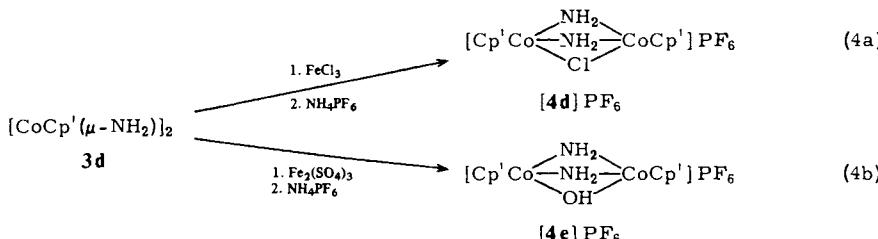
Der Amidokomplex **3d** wird mit FeCl_3 unter Einbau eines Chlorid-Ions als drittem Brückenanion zu $[\mathbf{4d}]^+$, mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure zum Bis(amido)hydroxo-Kation $[\mathbf{4e}]^+$ oxidiert.



3	a	b	c	d
X	Cl	Br	I	NH_2



$[\mathbf{4}]^+$	a	b	c
X	Cl	Br	I
Ox	FeCl_3	FeBr_3	I_2
Y^-	PF_6^- FeCl_4^-	PF_6^- FeBr_4^-	PF_6^-



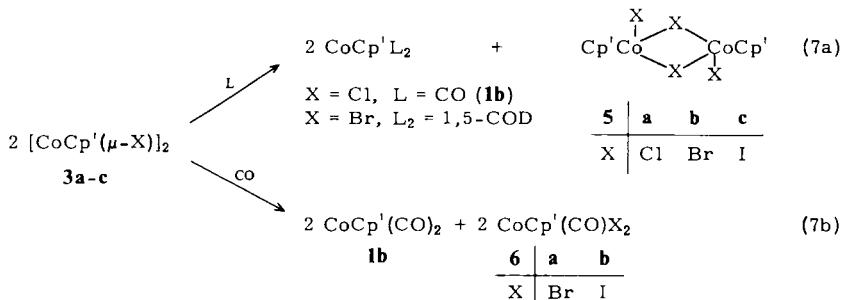
Mit halbkonzentrierter Salzsäure bzw. Trifluoressigsäure werden die lewisbasischen Brückenliganden in $[4d, e]^+$ ausgetauscht (Gl. (5)), wobei das Trichloro-Kation $[4a]^+$ bzw. das Bis(trifluoracetato)chloro-Kation $[4f]^+$ entstehen. Aus der Beobachtung, daß der Austausch nur mit Salzsäure, nicht mit HCl in Ether oder Methylchlorid abläuft, d. h. eine Protonierung der NH_2^- - bzw. OH-Gruppen erfolgen muß, schließen wir auf einen dissoziativen Mechanismus (Gl. (6)), bei dem ionische und kovalente Formen im Gleichgewicht stehen (s. u.).

Die Salze $[4a - f]\text{PF}_6^-$ sind luftstabile, diamagnetische Verbindungen von blaugrüner ($[4a - c, f]\text{PF}_6^-$), blauvioletter ($[4d]\text{PF}_6^-$) oder rotvioletter ($[4e]\text{PF}_6^-$) Farbe, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln lösen. Ihre spektroskopischen Daten enthalten die Tabellen 1 und 2.

Tab. 1. Spektroskopische Daten zweikerniger Co(III)-Komplexe $[\text{Cp}'\text{Co}(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-Y})\text{CoCp}']\text{PF}_6^-$

Nr.	X	Y	δ_{CH_3} (CD_3NO_2)	$\nu(\text{cm}^{-1})$ (KBr)	$\lambda(\text{nm})^a$	$\Lambda_c^{b)} \times 10^3$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) (c (mol/l))
$[4d]\text{PF}_6^-$	NH_2	Cl	1.38	3360, 3280 (NH)	534	$1.7 \cdot 10^{-2}$ ($6.4 \cdot 10^{-4}$)
$[4e]\text{PF}_6^-$	NH_2	OH	1.48	3380, 3300 (NH) 3570 (OH)	578	$6.3 \cdot 10^{-2}$ ($5.7 \cdot 10^{-4}$)
$[4f]\text{PF}_6^-$	CF_3CO_2	Cl	1.18	1690 (C = O) 1200 (C - F)	554	$6.3 \cdot 10^{-2}$ ($3.5 \cdot 10^{-4}$)

a) Längstwelliges Absorptionsmaximum in CH_2Cl_2 . – b) Molare Leitfähigkeit bei der Konzentration c in CH_2Cl_2 .



Die Oxidation der Cobalt(II)-Komplexe in weniger polaren Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Pentan) und in Abwesenheit großer, nicht komplexierender Anionen liefert die molekularen Komplexe $[\text{CoCp}'(\mu\text{-X})\text{X}]_2$ (**5**) des Typs II. Mit dem betreffenden Halogen als Oxidationsmittel führte die Reaktion nur im Falle von **3c** zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt, während die Oxidation von **3b** mit Brom bei -80°C neben **5b** in geringer Menge CoBr_2 , die von **3a** mit verschiedenen Oxidationsmitteln (Cl_2 , CuCl , CCl_4) stets in erheblichem Maße paramagnetische Nebenprodukte lieferte. **5a** und **b** werden rein durch die Valenzdisproportionierung mit Neutralliganden (Gl. (7)²⁾ erhalten. Im Falle von **3a** wird diese vorteilhaft mit CO durchgeführt, da der Chlorokomplex **5a** kein Carbonylhalogenid bildet (s. u.) und mit dem Dicarbonyl **1b** ein wei-

terer, präparativ vielseitig verwendbarer (Pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-Komplex anfällt. Die Valenzdisproportionierung von **3b** läuft am besten mit 1,5-Cyclooctadien ab.

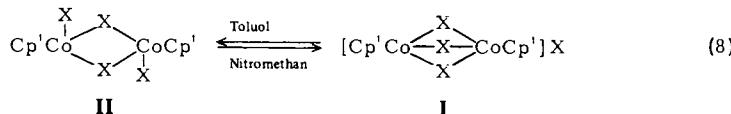
Die Halogenokomplexe **5a** – **c** sind im Unterschied zu den Salzen [**4a** – **c**]PF₆ auch in unpolaren Medien (Toluol) löslich und erweisen sich hier als Nichteletrolyten (Tab. 2). Im Massenspektrum von **5a** tritt als höchste Masse mit *m/e* = 458 die des dimeren Cobalt(II)-Komplexes **3a**^{2,18)} auf. Die extreme Luftempfindlichkeit von **3a** schließt den Cobalt(II)-Komplex als Verunreinigung aus, da die Valenzdisproportionalisierungsansätze an der Luft aufgearbeitet wurden. Offenbar erfolgt im Massenspektrometer Abspaltung von Cl₂ aus **5a**. Diese Beobachtung gibt einen weiteren Hinweis auf die dimere Konstitution von **5a** (und entsprechend **5b**, **c**), die für die homologen Rhodiumkomplexe röntgenographisch gesichert ist¹⁹⁾. Sie wird durch osmotometrische Molmassenbestimmungen gestützt (s. u.) und steht im übrigen mit den koordinativen Erfordernissen des Co(III)-Zentrums im Einklang.

In der (Cyclopentadienyl)cobalt-Reihe lassen sich die Halogenokomplexe CoCpX_2 nur für $\text{X} = \text{Br}$ und I erhalten; das betreffende Chlorid zersetzt sich bereits unter 0°C unter Abscheidung von CoCl_2 ^{12,13)} (nach eigenen Beobachtungen ist auch CoCpBr_2 bei Raumtemperatur nicht stabil). Eine analoge Stabilitätsabfolge ist bei den *Pentamethylcyclopentadienyl*-Derivaten zu beobachten. Während **5b** und **c** auch bei längerer Lagerung keine Anzeichen von Zersetzung zeigten, waren die Proben von **5a** nach einiger Zeit in Methylenchlorid nicht mehr vollständig löslich, und Lösungen in Methylenchlorid oder Toluol scheiden bei Raumtemperatur CoCl_2 aus. Eine zutreffende Elementaranalyse von **5a** (s. exp. Teil) gelang nur mit einer frisch bereiteten Probe.

Aufgrund übereinstimmender spektroskopischer Daten und Reaktionen, z. B. der Carbonylierung zu $\text{CoCp}'(\text{CO})\text{I}_2$ (**6b**) (s. u.) besteht kein Zweifel, daß der Iodokomplex **5c** identisch ist mit dem nach Reaktion (1) gebildeten, jedoch in Analogie zu den (Cyclopentadienyl)halogenocobalt-Komplexen polymer formulierten^{13, 16} Iodid **2c**. Die Unlöslichkeit der Cyclopentadienylderivate $[\text{CoCpX}_2]_n$ in allen Lösungsmitteln spricht hier für eine Aggregation $n > 2$. Dieser Unterschied im Aufbau der Cyclopentadienyl- und der Pentamethylcyclopentadienyl-Derivate hat, ebenso wie die von **5a** nach **5c** zunehmende Tendenz zur Ionisierung (s. u.), vermutlich sterische Gründe. Der mittlere $\text{X} - \text{Co} - \text{X}$ -Winkel muß in der Reihe **I** < **II** < Polymeres zunehmen. Dadurch bedingt, sollte der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand die Bildung polymerer Strukturen unterdrücken und die ionische Form **I** gegenüber der molekularen Form **II** umso mehr begünstigen, je größer die Brückengruppe X ist.

Gleichgewichte

Die Cobalt(III)-halogeno-Komplexe **5a – c** zeigen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität einen auffälligen Farbwechsel. Im festen Zustand und in Toluollösung sind sie grün, in polareren Lösungsmitteln lösen sie sich blaugrün bis blau, ähnlich der Farbe der ionischen Hexafluorophosphate [**4a, b**]PF₆. Diese Beobachtung legt ein Gleichgewicht (8) in Lösung nahe, das wir anhand der Absorptionsmaxima, der molaren Leitfähigkeiten und der ¹H-NMR-Absorptionen von **5a – c** in Toluol, Methylenechlorid und Nitromethan untersucht haben.



Tab. 2. Absorptionsmaxima, molare Leitfähigkeiten und $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Komplexe $[4]^+$ und **5** in Toluol (T), Methylenchlorid (M) und Nitromethan (N)

Nr.	Lig. X	Solv- ens	δ_{CH_3}	λ_{max} (nm)	$\Lambda_c \times 10^3$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	c (mol/l) · 10^4 ^{a)}
5a	Cl	T	b)	660	c)	4.0
		M	1.06	660	6×10^{-4}	6.3
		N	1.20	550	3×10^{-1}	4.6
$[4\mathbf{a}]PF_6$	Cl	M	1.17	635	6.2×10^{-2}	3.4
		N	1.20	554	3.3×10^{-1}	3.9
5b	Br	T	b)	675	c)	4.0
		M	1.25	672	5.3×10^{-3}	3.9
		N	1.39	565	4.5×10^{-1}	4.1
$[4\mathbf{b}]PF_6$	Br	M	1.36	640	3.5×10^{-2}	3.9
		N	1.39	560	4.4×10^{-1}	4.1
5c	I	T	b)	700	c)	2.6
		M	1.75	680	6.6×10^{-3}	5.2
		N	1.80	635	3.5×10^{-2}	8.5
$[4\mathbf{c}]PF_6$	I	M	1.78	680	2.75×10^{-2}	4.0
		N	1.82	600	6.3×10^{-2}	5.2

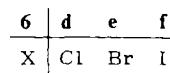
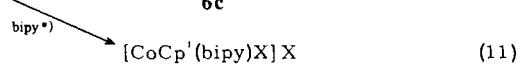
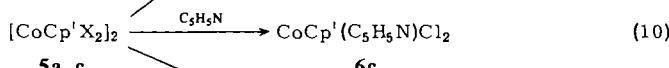
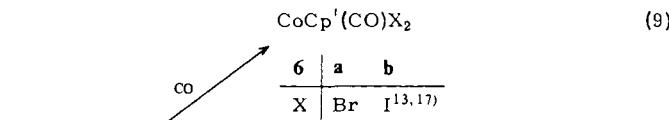
^{a)} Konzentration, bei der die molare Leitfähigkeit bestimmt wurde. – ^{b)} Für ein NMR-Spektrum nicht ausreichend löslich. – ^{c)} Die Leitfähigkeit unterscheidet sich nicht von der des reinen Lösungsmittels.

Die drei Lösungsmittel überstreichen einen Polaritätsbereich von $\epsilon = 2.4, 9$ und 36 , sind jedoch von ihrer Donizität ($< 3^{20})$ so schwache Lewisbasen, daß keine Ligandensubstitution zu erwarten ist. Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß sowohl das Absorptionsmaximum als auch Leitfähigkeit und chemische Verschiebung in Nitromethan für **5a**, **b** und die Hexafluorophosphate $[4\mathbf{a}, \mathbf{b}]PF_6$ übereinstimmen, d. h. in diesem Solvens liegen **5a** und **b** weitgehend dissoziiert in Form von $[4\mathbf{a}]Cl$ und $[4\mathbf{b}]Br$ vor. In Toluol sind die Halogenide **5a** – c nichtleitend und zeigen ein um ca. 110 nm langwellig verschobenes Absorptionsmaximum. In Methylenchlorid findet man eine vom Halogenbrückenatom abhängige Gleichgewichtslage. Obgleich nur jeweils ein Signal für die Methylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wird, d. h. die Umwandlung **I** \rightleftharpoons **II** auf der NMR-Zeitskala rasch erfolgt, zeigen die in diesem Lösungsmittel bestimmten osmometrischen Molmassen eine von **5a** nach **5c** zunehmende Dissoziation an. Für **5a** liegt der gemessene Wert mit $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ etwas niedriger als es dem undissoziierten dimeren Molekül entspricht (ber. $530 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha = 0.12$). Für **5b** wurde entsprechend $570 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ber. $708 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha = 0.39$) und für **5c** $650 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ber. $896 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\alpha = 0.55$) gefunden.

Brückenspaltung und Substitution zu Komplexen $[\text{CoCp}'\text{X}_{(3-n)}\text{L}_n]^{(n-1)+}$

Die Halogenokomplexe **5a** – c mit Halogenbrücken unterschiedlicher Härte/Weichheit gestatten es, Brückenspaltungsreaktionen in Abhängigkeit von der Härte des lewisbasischen Liganden L zu studieren. Beispiele hierfür bieten die Reaktionen (9) – (11), die mit **5a** – c in Methylenchlorid durchgeführt wurden. Im Unterschied zur (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Reihe, wo nur ein labiles Diiodocarbonyl $\text{RhCp}'(\text{CO})\text{I}_2^{21)}$ gebildet wird, reagieren die Cobaltkomplexe **5b** und **c**, nicht aber **5a**, zu den Dihalogenocarbonylen **6a**, **b**. Mit Pyridin entsteht als isolierbarer Komplex nur das Chloroderivat **6c**. Ein analoger Bromokomplex bildet sich in Lösung in Gegenwart von überschüs-

sigem Pyridin, beim Versuch der Isolierung wird jedoch das Ausgangsprodukt zurück erhalten. 2,2'-Bipyridin spaltet alle drei Halogenokomplexe zu den einkernigen Bipyridinkomplexen **6d-f**, die wir aufgrund ihrer Leitfähigkeit in Methylenchlorid als ionische Komplexe $[\text{CoCp}'(\text{bipy})\text{X}]\text{X}$ formulieren.



*) 2,2'-Bipyridin

Die vorstehend beschriebenen Experimente etablieren eine zu den (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)- und -iridium(III)-Halogenokomplexen analoge Chemie des Cobalts. Der Pentamethylcyclopentadienyl- anstelle des Cyclopentadienyl-Restes führt hier einerseits zur Ausbildung des ionischen Konstitutionstyps **I**, stabil für die Halogene Cl, Br und I, und ermöglicht andererseits die Isolierung des molekularen Typs **II** auch für $\text{X} = \text{Cl}$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bei 60 MHz: Varian EM 360, Jeol C60-HR; bei 270 MHz: Bruker WH-270. – Absorptionsspektren: Pye-Unicam SP 1750. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. – Osmometrische Molmassen: Knauer-Dampfdruck-Osmometer; Eichsubstanz Stearinsäure-methylester. – Leitfähigkeiten wurden bei 20 – 22 °C mit einer Leitfähigkeitsbrücke WTW Weilheim LF410 und einer mit zwei platinisierten Pt-Ringen arbeitenden Zelle, Philips PW9513, in welche die Lösung eingesaugt werden konnte, bestimmt. Die Leitwerte sind die Differenzen zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel, falls der Wert für dieses nicht vernachlässigbar war.

Alle Arbeiten, an denen Co(II)-Komplexe beteiligt sind, müssen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit stickstoffgesättigten, absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Aufarbeitung und Umsetzung der Co(III)-Komplexe wurde nicht mehr unter Luftauschluß, jedoch mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Analysendaten der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Zur Herstellung von *Pentamethylcyclopentadienyllithium* ($\text{Cp}'\text{Li}$) wurden Pentamethylcyclopentadien und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.5 M in Hexan) oder $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (ca. 1 M in Pentan) im Molverhältnis 1 : 1 bei – 70 °C in Pentan zusammengegeben. Unter Rühren wurde langsam auf Raumtemp. aufgewärmt und 24 h nachgerührt. Die weiße Suspension wurde in einer Schutzgasfritte abfiltriert, mit

Tab. 3. Analytische Daten der Co(III)-Komplexe

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	C	H	weitere
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ ([4a]PF ₆)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}$ (639.6)	Ber. 37.55 Gef. 37.78	4.73 4.76	Cl 16.62 16.47
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-Br})_3]\text{PF}_6$ ([4b]PF ₆)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{Co}_2\text{F}_6\text{P}$ (773.0)	Ber. 31.01 Gef. 30.85	3.91 3.82	Br 31.01 30.80
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-NH}_2)_2(\mu\text{-Cl})]\text{PF}_6$ ([4d]PF ₆)	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Cl}\text{Co}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ (600.8)	Ber. 39.98 Gef. 40.10	5.70 5.64	Cl 5.91 5.74
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-NH}_2)_2(\mu\text{-OH})]\text{PF}_6$ ([4e]PF ₆)	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{Co}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}$ (582.3)	Ber. 41.25 Gef. 41.17	6.05 5.99	
$[(\text{CoCp}')_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2]\text{PF}_6$ ([4f]PF ₆)	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{P}$ (794.7)	Ber. 36.27 Gef. 36.11	3.80 3.96	Cl 4.46 4.62
$[\text{CoCp}'\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5a)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Co}_2$ (530.1)	Ber. 45.31 Gef. 45.32	5.70 5.76	
$[\text{CoCp}'\text{Br}(\mu\text{-Br})]_2$ (5b)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{Co}_2$ (708.1)	Ber. 33.90 Gef. 33.70	4.27 4.22	Br 45.10 45.13
CoCp'(CO)Br ₂ (6a)	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{CoO}$ (383.0)	Ber. 34.58 Gef. 34.42	3.95 4.02	
CoCp'($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)Cl ₂ (6c)	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CoN}$ (344.2)	Ber. 52.33 Gef. 52.47	5.81 5.67	
$[\text{CoCp}'(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2)\text{Br}]\text{Br}$ (6e)	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{CoN}_2$ (510.1)	Ber. 47.09 Gef. 46.94	4.54 4.54	N 5.49 5.45

reichlich Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das so gewonnene Produkt enthält 90 – 95 % Cp'Li (acidimetrisch titriert). Es lässt sich unter Inertgas beliebig bei Raumtemp. lagern und ist im Unterschied zu ungetrockneten, THF-feuchten Proben reaktiver und luftempfindlich bis selbstentzündlich.

*Di- μ -chloro-bis(chloro(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt) (**5a**) und Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**1b**):* 1.42 g (10 mmol) Cp'Li und 1.32 g (11 mmol) wasserfreies CoCl_2 (durch Entwässern des Hexahydrates bei 100 °C im Hochvak.) werden in 20 ml THF 10 – 20 min bei Raumtemp. gerührt, bis die Mischung braun bis grünbraun geworden ist. Danach wird auf ein kleines Volumen eingeengt und dreimal mit 100 ml Pentan extrahiert. Durch die vereinigten braunen Pentanextrakte wird 10 min trockenes, luftfreies CO geleitet. Hierbei färbt sich die Lösung rotbraun, und **5a** fällt als grünes Pulver aus. Nach Abtrennen und Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan verbleiben 1.1 g (83 %). Aus dem Pentanfiltrat kristallisieren nach Einengen und Kühlen auf – 80 °C 1.1 g (88 %) **1b**.

*Di- μ -bromo-bis(bromo(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt) (**5b**) und (1,5-Cyclooctadien)-(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (CoCp'COD)^{2,17}:* Aus 3.4 g (11 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 1,2\text{-Di}-\text{methoxyethan}$ und 1.42 g (10 mmol) Cp'Li wird, wie bei **5a** beschrieben, eine Pentanlösung von **3b** hergestellt. Zu dieser gibt man 2.16 g (20 mmol) luftfreies 1,5-Cyclooctadien, röhrt 20 min bei Raumtemp. und arbeitet wie oben beschrieben auf. Ausb. 1.6 g (90 %) **5b**, dunkelgrünes Pulver. Der nach Abziehen des Pentans verbleibende Rückstand wird bei 80 °C/1 Pa sublimiert und ergibt 1.36 g (85 %) CODCoCp' in Form orangebrauner Kristalle vom Schmp. 122 °C. – MS (*m/e*, *I*_{rel.} %): 302 (100, M^+), 287 (100, $\text{M} - \text{CH}_3$), 272 (100, $\text{M} - 2\text{CH}_3$), 194 (80, $\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{12}$).

Tri- μ -chloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4a]PF₆)

a) Durch Oxidation von **3a**: Die THF-Lösung von **3a**, dargestellt wie für **5a** beschrieben, wird mit 5.5 g (28 mmol) FeCl_3 in 10 ml 10proz. Salzsäure versetzt. Nach kurzem Röhren wird das Lö-

sungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, die Lösung über CaCl_2 getrocknet und wiederum bis fast zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen, NH_4PF_6 zugegeben und **[4a]** PF_6 durch Zugabe von Ether ausgefällt. Aus Methylenchlorid/Ether umgefällt verbleiben 3.5 g (54 %) grünes Kristallpulver. Zur Darstellung von **[4a]FeCl₄** wird die nach der Oxidation erhaltene Methylenchloridlösung eingeengt und mit etwas Pentan oder Toluol versetzt, worauf das Produkt auskristallisiert.

b) Aus **[4d]** PF_6 : 0.50 g (0.80 mmol) **[4d]** PF_6 werden mit 10 ml konz. Salzsäure 20 min gerührt. Die Lösung wird dann mit Methylenchlorid extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 350 mg (68 %).

Tri- μ -bromo-bis/(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4b] PF_6): Wie unter **[4a]** PF_6 beschrieben aus $\text{CoBr}_2 \cdot 1,2\text{-Dimethoxyethan}$ und FeBr_3 in verd. wäßriger HBr-Lösung als Oxidationsmittel. Ausb. 48 % grünes Kristallpulver.

Di- μ -iodo-bis[iodo(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4c] PF_6): Zu 0.90 g (6.4 mmol) $\text{Cp}'\text{Li}$ in 20 ml THF werden bei -20°C unter Rühren 2.18 g (7.0 mmol) CoI_2 gegeben. Nach 10 min beginnt man, eine etherische Lösung von 0.80 g (3.15 mmol) I_2 langsam zuzutropfen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, die Lösung filtriert und **5c** durch Zugabe von Ether gefällt. Ausb. 2.4 g (74 %) schwarzgrünes Pulver.

180 mg (0.20 mmol) hiervom, gelöst in 10 ml Aceton, werden mit 70 mg (0.2 mmol) TIPF_6 12 h gerührt. Danach wird ausgefallenes TII abfiltriert, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Ether gefällt. Ausb. 180 mg (98 %) grünes Pulver. Zur analytischen Charakterisierung wurde je eine Probe **5c** und **[4c]** PF_6 in Wasser mit TIPF_6 im Überschub gerührt, wobei das gesamte Iod als TII ausfällt. I (% ber./gef.) **5c**: 56.69/57.29; **[4c]** PF_6 : 41.67/41.77.

Di- μ -amido- μ -chloro-bis/(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4d] PF_6): Eine Suspension aus 3.12 g (22 mmol) $\text{Cp}'\text{Li}$ und 7.3 g (22 mmol) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2^{22)}$ wird 2 h bei $40 - 50^\circ\text{C}$ gerührt, wobei sie grün wird. Nach Einengen kann **3d** mit Pentan extrahiert werden. Zur Oxidation werden 4.4 g (22 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml verd. Salzsäure langsam zur THF-Lösung von **3d** bzw. zur Reaktionsmischung zugegeben, wobei die Farbe nach Violett umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Aceton aufgenommen, mit NH_4PF_6 versetzt, mit Ether gefällt und der Niederschlag aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 2.8 g (48 %) violettblaues Kristallpulver. – IR (KBr): 3360, 3280 cm^{-1} (ν_{NH}).

Di- μ -amido- μ -hydroxo-bis/(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4e] PF_6): Wie unter **[4d]** PF_6 beschrieben mit 10.72 g (22 mmol) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml verd. Schwefelsäure zur Oxidation. Ausb. 2.4 g (37 %) rotviolettes Kristallpulver. – IR (KBr): 3570 (ν_{OH}), 3300, 3380 cm^{-1} (ν_{NH}).

μ -Chloro-bis(μ -trifluoracetato- O , O')-bis/(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt]-hexafluorophosphat ([4f] PF_6): Die Lösung von 0.20 g (0.33 mmol) **[4d]** PF_6 in 10 ml Trifluoressigsäure wird 4 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Aceton aufgenommen und wie oben durch Fällen des PF_6 -Salzes und Umfällen aus Methylenchlorid/Ether aufgearbeitet. Ausb. 0.19 g (74 %). – IR (KBr): 1690 (ν_{CO}), 1200, 1150 cm^{-1} (ν_{CF}).

Dibromocarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (6a): Durch eine Methylenchloridlösung von **5b** wird 1/2 h CO geleitet, wobei die Farbe von Grün nach Violett umschlägt. Anschließend wird das Produkt durch Verdünnen mit Pentan ausgefällt, abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Es ist analysenrein, Ausb. praktisch quantitativ. – IR (KBr): 2075 cm^{-1} (ν_{CO}).

Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)(pyridin)cobalt (6c): Zu einer Lösung von 530 mg (1.0 mmol) **5a** in 20 ml Methylenchlorid werden 2 ml Pyridin und 20 ml Ether gegeben. Aus der blauen

Lösung wird bei -80°C zunächst das violette Bis(pyridin)-Addukt ausgefroren. Abfiltrieren und Trocknen liefert das blaue Monopyridinderivat **6c**. Ausb. 670 mg (97 %).

(2,2'-Bipyridin)bromo(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-bromid (6e): Die Lösung von 0.50 g (0.70 mmol) **5b** in 20 ml Methylenechlorid wird mit 300 mg (1.92 mmol) 2,2'-Bipyridin versetzt und das violette Reaktionsprodukt durch Einengen und Verdünnen mit Ether gefällt, abfiltriert und mit reichlich Ether gewaschen. Ausb. 610 mg (85 %). – ${}^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.41$ (s, 15 H, CH_3), ≈ 8.2 (m, 6 H), 9.5 (d, 2 H). – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_c = 47 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (5×10^{-4} M in CH_2Cl_2).

Auf dieselbe Weise wird **6d** ($\delta = 1.45$ (CDCl_3)) und **6f** ($\delta = 1.55$ (CDCl_3)) erhalten.

¹⁾ IV. Mitteil.: s. Lit.²⁾.

- ²⁾ U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, Angew. Chem. **94**, 132 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 131 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 230.
- ³⁾ Übersicht: P. M. Maitlis, Chem. Soc. Rev. **1981**, 1.
- ⁴⁾ J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **30**, 127 (1971).
- ⁵⁾ C. White, A. J. Oliver und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1901.
- ⁶⁾ D. S. Gill und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **87**, 359 (1974).
- ⁷⁾ a) C. White, S. J. Thompson und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **134**, 319 (1977). – b) S. J. Thompson, P. M. Bailey, C. White und P. M. Maitlis, Angew. Chem. **88**, 506 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 490 (1976).
- ⁸⁾ W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 371.
- ⁹⁾ R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959).
- ¹⁰⁾ H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2194 (1961).
- ¹¹⁾ M. L. H. Green und B. A. Pardy, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 355.
- ¹²⁾ R. F. Heck, Inorg. Chem. **4**, 855 (1965).
- ¹³⁾ D. M. Roe und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. A **1971**, 3173.
- ¹⁴⁾ R. F. Heck, Inorg. Chem. **7**, 1513 (1968).
- ¹⁵⁾ U. Kölle, J. Organomet. Chem. **184**, 379 (1980).
- ¹⁶⁾ G. Fairhurst und C. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1524.
- ¹⁷⁾ R. G. Beevor, S. A. Frith und J. L. Spencer, J. Organomet. Chem. **221**, C25 (1981).
- ¹⁸⁾ Der analoge Chromkomplex liefert das dem Dimeren $[\text{CrCp}(\text{Cl}_2)]_2$ entsprechende Molekül-Ion; U. Kölle und L. Marquet, unveröffentlicht.
- ¹⁹⁾ M. R. Churchill, S. A. Julis und F. J. Rotella, Inorg. Chem. **16**, 1137 (1977).
- ²⁰⁾ W. B. Jensen, The Lewis Acid-Base Concepts, S. 237, J. Wiley, New York 1980.
- ²¹⁾ J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).
- ²²⁾ E. Willke-Dörfert und G. Balz, Z. Anorg. Allg. Chem. **159**, 205 (1927).

[155/83]