

Elektronenüberschuß-Komplexe von Cobalt und Nickel mit Cyclobutadien-Liganden: Synthese, Cyclovoltammetrie und Reaktivität^[1]

Gerhard E. Herberich*, Wolfram Klein, Ulrich Kölle und Demetre Spiliotis

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Eingegangen am 18. Januar 1992

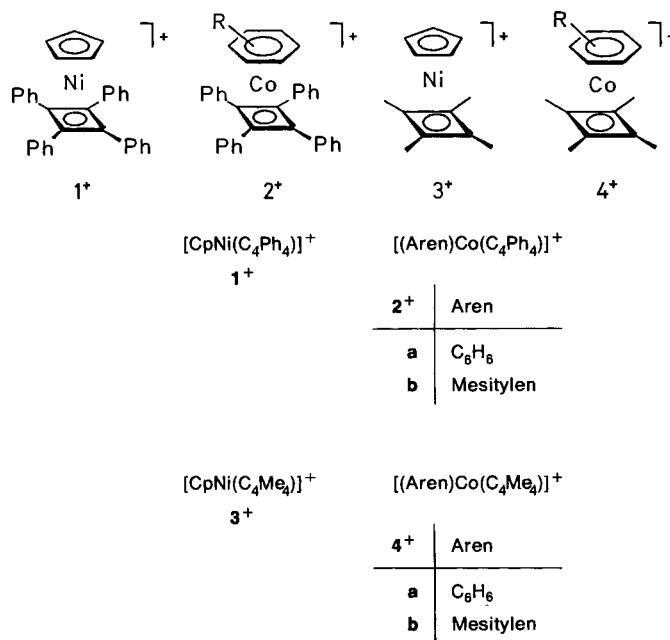
Key Words: (Arene)(cyclobutadiene)cobalt complexes / (Cyclobutadiene)(cyclopentadienyl)nickel complexes / Cyclic voltammetry / Radicals, organometallic / Cyclobutadiene ligands

Electron-Excess Complexes of Cobalt and Nickel with Cyclobutadiene Ligands: Syntheses, Cyclovoltammetry, and Reactivity^[1]

A cyclovoltammetric investigation of tetraphenylcyclobutadiene complexes $[\text{ML}(\text{C}_4\text{Ph}_4)]^+$ [1: $\text{ML} = \text{NiCp}$; 2a: $\text{ML} = \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)$; 2b: $\text{ML} = \text{Co}(\text{mesitylene})$] reveals a reversible reduction to paramagnetic complexes 1 and 2a,b with a 19-electron count, and a subsequent irreversible reduction to anions 1⁻ and 2a,b⁻ with a 20-electron shell. Preparative reduction by one equivalent of CpFe(HMB) (HMB = C₆Me₆) produces the novel 19-electron complexes 1 and 2b. Complex 1 can also be obtained by treatment of 1 · Br with one equivalent of CoCp₂ at room temperature while reduction at -20°C with two equivalents of CoCp₂ affords a novel C-C-linked adduct CpNi[μ ,η³: η⁴-(C₄Ph₄-C₅H₅)]CoCp (5). Above -10°C a slow equilibrium between 5 and its components 1 and CoCp₂ is observed with $\Delta H = 15 \text{ kJ/mol}$ for the dissociation process.

With an excess of the stronger reductant sodium amalgam the cations **1**⁺ and **2a**⁺ are reduced to give cyclobutenyl complexes $ML(\eta^3\text{-}1,2,3,\text{endo-}4\text{-C}_4\text{HPh}_4)$ [6: $ML = \text{NiCp}$; 7: $ML = \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)$]. **1** reacts with *p*-nitrobenzyl bromide to give **1** · Br and a *p*-nitrobenzyl addition product $\text{CpNi}[\eta^3\text{-exo-}4\text{-}(\text{p}\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{-}1,2,3,\text{endo-}4\text{-C}_4\text{Ph}_4]$ (**11**) while **2b** reacts with MeI to give **2b** · I and two isomeric methyl addition products $(\eta^5\text{-}1,3,5,\text{exo-}6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_4)\text{Co}(\text{C}_4\text{Ph}_4)$ (**12**) and $(\text{mes})\text{Co}(\eta^3\text{-exo-}4\text{-Me-}1,2,3,\text{endo-}4\text{-C}_4\text{Ph}_4)$ (**13**). Sodium-amalgam reduction of the tetramethylcyclobutadiene cations $[(\text{arene})\text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+$ (**4a**: arene = C_6H_6 ; **4b**: arene = mesitylene) affords diamagnetic dinuclear compounds of type **8**–**10** with C–C linkages between $\text{C}_4\text{Me}_4/\text{C}_4\text{Me}_4$, arene/ C_4Me_4 , and arene/arene rings, respectively.

Cobaltocen^[2], CoCp_2 , ist mit 19 Valenzelektronen das älteste Beispiel eines Elektronenüberschuß-Komplexes. Die Synthese und Reaktivität weiterer Elektronenüberschuß-Komplexe ist Gegenstand aktueller Forschung^[3]. In zahlreichen Arbeiten wird die reduktive Erzeugung von 19e- und



20e-Spezies aus entsprechenden 18e-Kationen behandelt und auf Zusammenhänge zwischen der Stabilität der Elektronenüberschuß-Komplexe und ihrem Substitutionsmuster hingewiesen^[3]. Wir behandeln hier im Anschluß an eine frühere Arbeit^[4] die Reduktionsprodukte der kationischen Cyclobutadien-Komplexe **1–4** von Nickel und Cobalt. Insbesondere können wir zwei neue Typen von 19e-Komplexen in Form von **1** und **2b** sowie ein neuartiges Addukt $\text{CpNi}[\mu, \eta^3: \eta^4-(\text{C}_4\text{Ph}_4 - \text{C}_5\text{H}_5)]\text{CoCp}$ (**5**) präparativ darstellen.

Cyclovoltammetrische Messungen

Um Aussagen über die Reduktion der Kationen, über die Stabilität der reduzierten Spezies und über Folgereaktionen zu machen, hat sich die Cyclovoltammetrie als eine schnelle und einfache Methode bewährt^[5]. Im Cyclovoltammogramm der Tetraphenylcyclobutadien-Komplexe **1**⁺ und **2**⁺ erkennt man vier Prozesse (Abb. 1 und Tab. 1). Der Prozeß (1) ist reversibel und entspricht der Reduktion des Kations zur Neutralverbindung. Eine zweite Reduktion (2) ist selbst bei Spannungsvorschüben von 100 V s⁻¹ irreversibel; als Folgepeak findet man eine quasireversible Reduktion (3) sowie eine irreversible Oxidation (4). Wir deuten den Prozeß (2) als Reduktion zu den Anionen **1**⁻ bzw. **2**⁻, die spontan zu den Cyclobutenyl-Komplexen $\text{CpNi}(\eta^3\text{-}1,2,3,endo\text{-}4\text{-C}_4\text{HPh}_4)$ (**6**) und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Co}(\eta^3\text{-}1,2,3,endo\text{-}4\text{-C}_4\text{HPh}_4)$ (**7**) pro-

toniert werden. Prozeß (3) ist entsprechend die Reduktion und Prozeß (4) die irreversible Oxidation der neu gebildeten Cyclobutenyl-Komplexe. In der Tat zeigen **6** und **7**, in Substanz wie unten beschrieben dargestellt, bereits beim ersten kathodischen Durchlauf als ersten Prozeß die Reduktion (3) mit der Oxidation (4) als Folgepeak.

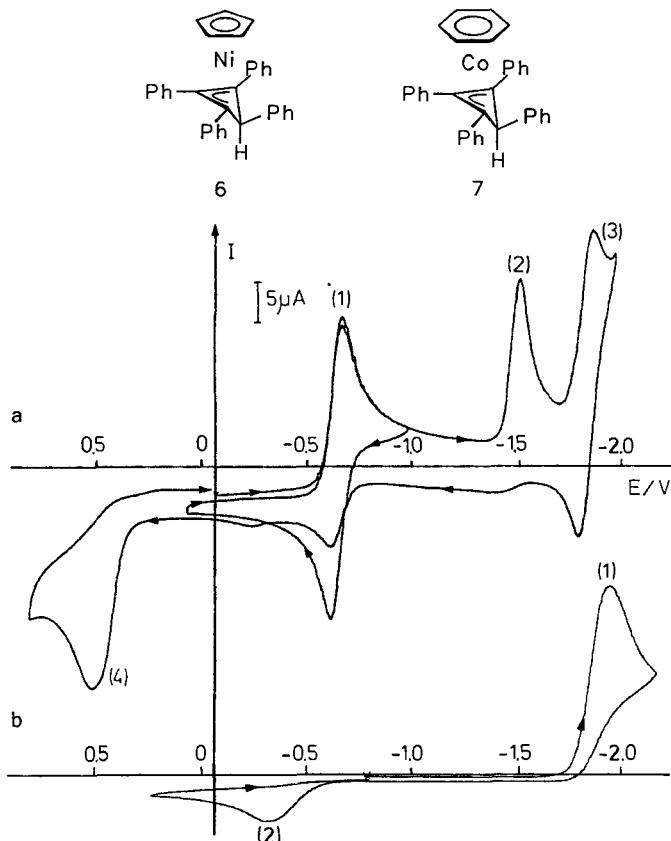


Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm (a) von $[\text{CpNi}(\text{C}_4\text{Ph}_4)]\text{Br}$ (**1** · Br) und (b) von $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4)]\text{PF}_6$ (**4a** · PF_6) (DME/TBAH, GKE, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$)

Tab. 1. Voltammetrische Parameter des Nickel-Kations $[\text{CpNi}(\text{C}_4\text{Ph}_4)]^+$ (**1** $^+$) und der Cobalt-Kationen **2a**, **b** $^+$ (TBAH/GKE, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$)

	$E_{\text{R}}^{\text{a}}(1)$ [V]	$E_{\text{P}}^{\text{a}}(2)$ [V]	$E_{\text{R}}^{\text{a}}(3)$ [V]	$E_{\text{P}}^{\text{a}}(4)$ [V]	Solvans
1 · Br	-0.74	-1.51	-1.74	+0.38	DMF
2a · PF_6	-1.22	-1.75	-2.06	-0.23	DMF
2b · PF_6	-1.29	-1.93	-2.16	-0.27	DMF

Völlig anders verhalten sich die entsprechenden Kationen **3** $^+$ und **4** $^+$ mit Tetramethylcyclobutadien-Liganden (Abb. 1 und Tab. 2). Hier ist schon die erste Reduktion (1) irreversibel; als Folgepeak findet man eine irreversible anodische Stufe (2). Ein solches Cyclovoltammogramm ist, wie für **3** $^+$ bereits diskutiert^[4], charakteristisch für eine Dimerisierung der bei (1) reduktiv erzeugten Spezies; das Dimer lässt sich anschließend bei (2) oxidativ in die monomeren Kationen spalten. Im Einklang mit dieser Deutung ergibt die präparative Reduktion von **4a** $^+$, wie weiter unten beschrieben, ein

rotes Kristallpulver von Dimeren **4a** $_2$, welches wie im Falle von **3** $_2$ ^[4] den Peak (2) bereits beim ersten anodischen Durchlauf zeigt; dabei tritt dann die Reduktion des Kations **4a** $^+$ als Folgepeak auf. Im Vergleich zu **3** sind bei **4a** sowohl der Peak für die Reduktion, als auch das Peakpotential für die spaltende Oxidation stark kathodisch verschoben.

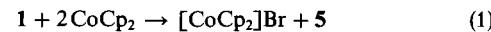
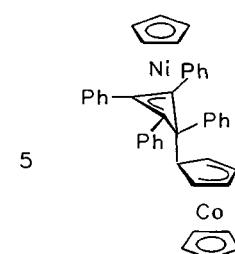
Tab. 2. Voltammetrische Parameter des Nickel-Kations $[\text{CpNi}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+$ (**3** $^+$) und der Cobalt-Kationen **4a**, **b** $^+$ (TBAH/GKE, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$)

	$E_{\text{R}}^{\text{a}}(1)$ [V]	$E_{\text{P}}^{\text{a}}(2)$ [V]	Solvans
3 · PF_6	-1.31	-0.09	CH_2Cl_2
4a · PF_6	-1.92	-0.80	DME
4b · PF_6	-2.04	-1.01	DMF

Präparative Reduktionen

Aus den Cyclovoltammogrammen lernt man, daß das Ergebnis präparativer Reduktionen stark durch die Wahl des Reduktionsmittels bestimmt sein muß. Für die Reduktion der Kationen **1** $^+$ und **2a**, **b** $^+$ in erster Stufe eignet sich der 19e-Komplex $\text{CpFe}(\text{HMB})$ ^[6] (mit einem Reduktionspotential von -1.580 V^[7]) als Reduktionsmittel (vgl. Tab. 1). Reduziert man **1** · Br in kaltem THF mit einem Äquivalent $\text{CpFe}(\text{HMB})$, so erhält man eine Fällung von $[\text{CpFe}(\text{HMB})]\text{Br}$ und eine mosgrüne Lösung, aus der **1** bei Temperaturen unter -30°C als mosgrünes Pulver isoliert werden kann. Der neue 19e-Komplex **1** wurde durch sein ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen charakterisiert (Tab. 3).

Für die Reduktion des Kations **1** $^+$ ist nach seinem Redoxpotential auch Cobaltocen CoCp_2 (mit einem Reduktionspotential von -0.945 V^[8]) in strikt äquivalenter Menge geeignet. Wird **1** · Br jedoch mit zwei Äquivalenten Cobaltocen in THF oder Toluol umgesetzt, so resultiert neben einem Äquivalent $[\text{CoCp}_2]\text{Br}$ ein weiteres Produkt **5** (Gl. 1), das sich in seiner Löslichkeit und Farbe wesentlich von **1** unterscheidet. Das aus Toluol ausgefällte oder ausgefrorene grüne Kristallpulver zeigt jedoch im ^1H -NMR-Spektrum Signale im diamagnetischen Verschiebungsbereich. Neben den Phenyl-Signalen erscheinen zwei Cp-Singulets gleicher Intensität (δ 4.56, 4.24) und das Muster eines in 5-exo-Stellung substituierten Cyclopentadien-Ringes [δ = 4.56 (m, 2H), 2.66 (m, 2H), 3.23 (t, 1H)]. Nach dem NMR-Spektrum sowie der C,H-Analyse handelt es sich bei **5** um ein 1:1-Addukt von **1** an CoCp_2 . Die beiden Teile sind durch eine C-C-



Tab. 3. ^1H -NMR-spektroskopische Daten der paramagnetischen Sandwich-Komplexe **1** und **2b** (δ -Werte, in Klammern Halbwertsbreiten $w_{1/2}$ in Hz, 80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, ext. TMS)

$\text{CpNi}(\text{C}_4\text{Ph}_4)$ (1)		H_{meta}	H_{ortho}	H_{para}
T/K	Cp			
230	-85.0 (340)	22.7 (28)	-34.8 (192)	-43.4 (170)
260	-74.0 (300)	20.9 (16)	-29.9 (167)	-37.4 (160)
290	-65.2 (272)	19.6 (14)	-25.9 (145)	-32.6 (130)

$(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Co}(1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)$ (2b)		H_{meta}	H_{ortho}	H_{para}
T/K	CH (Mes)			
211	-34.1 (317)	-1.1 (72)	17.8 (14)	-26.4 (144)
233	-31.0 (288)	-1.1 (66)	16.8 (14)	-23.1 (144)
243	-29.7 (259)	-1.0 (58)	16.4 (9)	-21.8 (130)

Bindung zwischen dem (Cyclobutadien)nickel-Fragment und einem Cyclopentadienyl-Ring des Cobaltocens verknüpft.

Bei Raumtemperatur findet man im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Spektrum von **5** auch die Signale von **1** und von freiem Cobaltocen, d.h. das Assoziat **5** steht im Gleichgewicht mit seinen Komponenten (Gl. 2). Zugabe von überschüssigem Cobaltocen verringert dementsprechend die Intensität der paramagnetischen Signale von **1**, während diejenigen des Addukts **5** intensiver werden. Abkühlen der Probe im Spektrometer verschiebt das Assoziationsgleichgewicht auf die Seite des Adduktes, so daß unterhalb von -10°C die paramagnetischen Signale vollständig verschwunden sind. Dieser Vorgang ist völlig reversibel. Umgekehrt kann das Gleichgewicht durch Erwärmen weiter auf die Seite der Komponenten verschoben werden; eine vollständige Dissoziation von **5** läßt sich jedoch erst bei Temperaturen (ca. 80°C) erreichen, bei denen bereits Zersetzung eintritt. Im Cyclovoltammogramm (Raumtemperatur, ca. 10^{-3} M) erscheinen jedoch nur die Redoxübergänge von **1** und von Cobaltocen, da bei der geringen Konzentration das Assoziat sehr weitgehend dissoziiert ist.

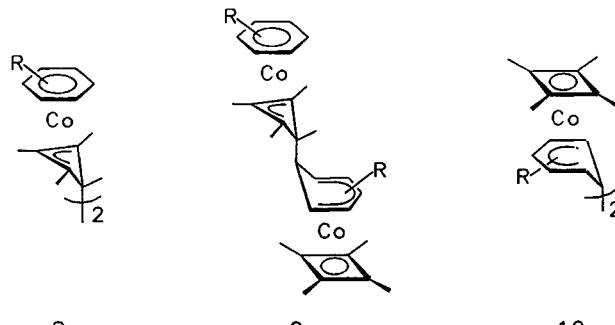


Bemerkenswerterweise scheint das Assoziationsgleichgewicht (2) bei allen erreichbaren Temperaturen kinetisch langsam zu sein. Diamagnetische und paramagnetische Signale der Komponenten und des Addukts erscheinen getrennt, wobei die Signale von **5** allenfalls geringfügig verbreitert sind, was auch auf eine Kontaktverschiebung durch die paramagnetischen Anteile zurückgeführt werden kann. Aus der Verschiebungsdifferenz eines der Cp-Signale in **5** und im freien Cobaltocen ($\delta \approx 53$, 4240 Hz bei 80 MHz, 30°C) ergibt sich mit der Gutowsky-Holm-Näherung^[9] ein oberer Grenzwert für $k_{\text{ass}} < 9.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, was einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^* > 53 \text{ kJ/mol}$ bei dieser Temperatur entspricht. Die Reaktionsenthalpie der Dissoziation wurde durch das temperaturabhängige Verhältnis $[\text{Addukt}]/[\text{Komponenten}] = \exp(-\Delta H/RT)$ im Temperaturbereich -10 bis 50°C durch Integration geeigneter NMR-Signale zu $\Delta H = 15 \text{ kJ/mol}$ bestimmt.

Das Cobalt-Salz **2b** · PF_6 läßt sich mit $\text{CpFe}(\text{HMB})$ in Dimethylether bei -78°C gut reduzieren; innerhalb weniger Minuten schlägt die Farbe der Lösung von Schwarzgrün nach Rotviolett um. Schnelle Aufarbeitung bei Temperaturen bis -40°C ergibt **2b** als thermisch sehr labiles, luftempfindliches, violettes Kristallpulver. Der neue paramagnetische 19e-Komplex **2b** wurde ebenfalls durch sein ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen (Tab. 3) charakterisiert.

Mit dem stärkeren Reduktionsmittel Natriumamalgam nehmen die Reduktionen einen anderen Verlauf. Umsetzung des Nickel-Komplexes **1** · Br mit Natriumamalgam (1proz., 3facher Überschüß) bei -30°C in 1,2-Dimethoxyethan (DME) ergibt eine tiefgrüne Lösung des diamagnetischen Nickel-Komplexes **6**; dieser kann auch auf konventionelle Weise aus **1** · Br und NaBH_4 in Acetonitril dargestellt werden. In der Cobalt-Reihe reagiert **2a** · PF_6 ebenfalls mit Natriumamalgam bei -20°C in THF und ergibt eine bordeauxrote Lösung des Cobalt-Komplexes **7**. Offenbar wird in beiden Fällen mit dem überschüssigen, starken Reduktionsmittel eine zweifache Reduktion zum entsprechenden 20e-Anion bewirkt, das aufgrund seiner extremen Basizität protoniert wird; die Herkunft der Protonen bleibt dabei ungeklärt. Beide Komplexe **6** und **7** zeigen im IR-Spektrum eine intensive, langwellige $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung bei 2812 (für **6**) bzw. 2761 cm^{-1} (für **7**), welche beweist, daß die neu gebildete C–H-Bindung die *exo*-Stellung am Tetraphenylcyclobutenyli-Liganden einnimmt^[10].

Die Tetramethylcyclobutadien-Komplexe verhalten sich auch bei den präparativen Reduktionen wieder anders als die Komplexe der Tetraphenyl-Reihen. So ergibt das Nickel-



Kation 3^+ , wie bereits beschrieben^[4], bei der Reduktion mit Natriumamalgam direkt das diamagnetische Dimer 3_2 mit einer C–C-Verknüpfung der Vierringe der Molekülhälften. Nach dem gleichen Muster reagieren die blaßgelben Cobalt-Komplexe $4 \cdot \text{PF}_6$ mit Natriumamalgam (1proz. in THF) bei -20°C langsam zu einer kirschroten Lösung und bilden dabei in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch der drei möglichen, diamagnetischen Dimerisierungsprodukte **8–10**.

Aus der Potentialdifferenz zwischen kathodischer Dimerisierung und anodischer Spaltung (für **4a** – 1.1, für **4b** – 1.0 V) kann die Bindungsenergie der gebildeten C–C-Bindung nach Gl. (3) abgeschätzt werden^[4,11].

$$\Delta G = -nF[E_p^k - E_p^a] \quad (3)$$

Es werden damit für **4a, b** Werte um 200 kJ/mol erhalten (vgl. 250 kJ/mol für **1**^[4]), die für eine schwache C–C-Bindung sprechen. Die C–C-Verknüpfung scheint übrigens in allen drei Fällen von ähnlicher Stärke zu sein, so daß die oxidierende Spaltung des Isomerengemisches bei einem einzigen Potential erfolgt.

Die Trennung der sehr luftempfindlichen (vgl. das Peakpotential für die oxidierende Spaltung von -0.8 bzw. -1.0 V gegen GKE, oben) Dimeren **8–10** ist bisher nicht befriedigend gelungen, so daß wir uns im wesentlichen auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung beschränken mußten. Versuche zur chromatographischen Trennung an Aluminiumoxid (7% H_2O) bei -30°C mit Hexan als Eluens führten zur oxidativen Spaltung. Eine teilweise Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation bei den Dimeren von **4b**.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2b**

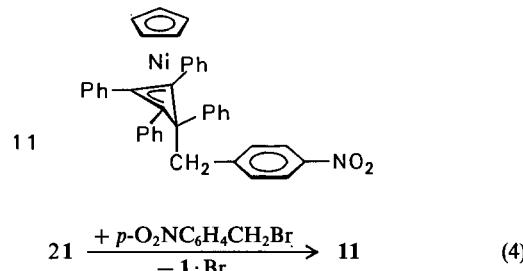
Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2b** erfolgte, soweit möglich, aufgrund relativer Intensitäten. Signale direkt an den Ringliganden gebundener Protonen werden nach hohem Feld verschoben (Tab. 3)^[12]. Die Signale der Methyl-Protonen des Mesitylen-Liganden in **2b** erscheinen ebenfalls leicht hochfeldverschoben bei $\delta = -1.1$, ähnlich wie im 19e-Komplex $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{Me}_6)$ ^[13]. Der C_4Ph_4 -Ligand ergibt für **1** und **2b** drei Signale der relativen Intensitäten 2:2:1. Die relativ scharfen Signale bei tiefem Feld sind H_{meta} zuzuordnen, während die von H_{para} und H_{ortho} aufgrund einer effektiveren dipolaren Relaxation im Vergleich zu H_{meta} stark verbreitert erscheinen^[14].

Reaktion der 19e-Komplexe **1** und **2b** mit organischen Halogeniden

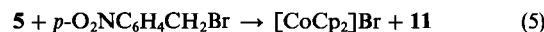
Zur typischen Reaktivität von 19e-Komplexen gehört die radikalisch verlaufende, oxidative Addition von organischen Halogeniden RX , die zuerst an CoCp_2 ^[15] und später an einigen anderen 19e-Komplexen realisiert wurde^[16]. Wir geben für die neuen 19e-Komplexe **1** und **2b** je ein Beispiel dafür, daß diese oxidative Addition auch hier möglich ist.

Da **1** nur mäßig reduzierend wirkt (vgl. Tab. 1), wurde als organisches Halogenid das besonders reaktive p -

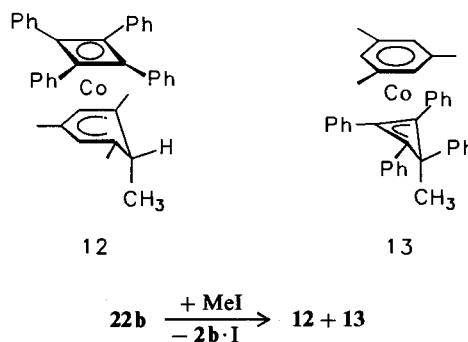
Nitrobenzylbromid^[15b] eingesetzt. Eine frisch hergestellte Lösung von **1** in THF reagiert mit $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ in zwei Tagen unter Abscheidung von **1 · Br** zum Additionsprodukt **11** (Gl. 4). Daneben beobachtet man geringe Mengen der bekannten Zersetzungprodukte $\text{CpNi}[exo\text{-}4\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}1,2,3,endo\text{-}4\text{-C}_4\text{Ph}_4]$ ^[4] von **1**, die sich chromatographisch leicht abtrennen lassen.



Für dieselbe Reaktion mit dem Addukt **5** sind insgesamt zwei Oxidationsprodukte, $[\text{CoCp}_2]\text{Br}$ und **1 · Br**, neben zwei Additionsprodukten, nämlich dem bekannten *exo*-5-(*p*-Nitrobenzyl)-Derivat von $\text{CpCo}(\text{C}_5\text{H}_6)$ ^[15b] und dem Addukt **11**, möglich. Wird diese Reaktion bei tiefer Temperatur (-20°C) durchgeführt, so findet man nach der üblichen Aufarbeitung ausschließlich die Kombination $[\text{CoCp}_2]^+/\text{11}$ (Gl. 5). Die Reaktion von organischen Halogeniden mit 19e-Komplexen verläuft nach einem zweistufigen Radikalmechanismus^[15b]. Im hier beschriebenen Fall wird der primäre Elektronen-Transfer vom Cobaltocen aus **5** bewirkt, entsprechend seinem negativeren Redoxpotential, während der Nickel-Komplex in der nachfolgenden Radikaladdition die Rolle des Radikalfängers übernimmt.



Der Cobalt-Komplex **2b** reagiert in THF mit Iodmethan bereits ab -20°C . Praktisch ohne Nebenreaktion werden **2b · I** und die zwei strukturisomeren Methyl-Additionsprodukte **12** und **13** (nach Aufarbeitung im Verhältnis 2:1) gebildet (Gl. 6).



Diskussion

Die Cobalt-Kationen **2⁺** und **4⁺** sind durchweg schwerer als die entsprechenden Nickel-Verbindungen **1⁺** und **3⁺** zu reduzieren. Beim Wechsel vom (Cyclopentadienyl)nickel zum (Benzol)cobalt-Fragment hat man aufgrund der höhe-

ren energetischen Lage der Metall-d-Orbitale des Cobalts und des geringeren HOMO/LUMO-Abstands im Benzol-Ring eine schwächere Metall-Ligand-Wechselwirkung. Daraus resultiert andererseits beim Cobalt eine stärkere Wechselwirkung mit dem Cyclobutadien, insbesondere der e_g -Orbitale, und damit ein größerer HOMO/LUMO-Abstand in den Kationen^[17].

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Phenyl-substituierten Sandwichkomplexen zeigen^[18], daß die Substitution von H gegen Ph dann keine nennenswerte Potentialverschiebung bewirkt, wenn die Phenyl-Gruppen nicht coplanar zum komplexierten Ringliganden angeordnet sind^[19]. Die Substitution von H oder Ph gegen Me bewirkt dagegen eine kathodische Verschiebung, die als Maß für die Metall-Ligand-Wechselwirkung genommen werden kann^[4,20]. Tatsächlich ergeben sich für den Austausch von Ph gegen Me im Cyclobutadien-Ring kathodische Verschiebungen von 152 mV/Me für die CpNi-Komplexe^[4] und von 175–188 mV/Me für die (C₆H₆)Co-Komplexe. Ferner bewirkt die Substitution von H gegen Me im CpNi-Fragment eine kathodische Verschiebung von 52 mV/Me^[4] und von 27 mV/Me im (C₆H₆)Co-Fragment. Damit wird bestätigt, daß einer starken (Cyclobutadien)metall-Wechselwirkung eine vergleichsweise schwache (Cyclopentadienyl)nickel- und noch schwächere (Aren)cobalt-Wechselwirkung gegenübersteht.

Die durch die primäre Reduktion der Kationen gebildeten, neutralen 19e-Komplexe können auf zwei Wegen weiterreagieren: durch Dimerisierung oder durch eine zweite Reduktion zu 20e-Anionen.

Bei den *Methyl*-Verbindungen **4**⁺ sind die primären Reduktionsprodukte **4** durch die Methyl-Substitution elektro-nisch destabilisiert und sterisch nur mäßig geschützt. Die Dimerisierung ist, wie bei **3**⁺ erstmals gefunden^[4], so schnell, daß eine zweite Reduktion zu Anionen **4**[–] nicht mehr möglich ist.

Bei den *Phenyl*-Verbindungen **1**⁺ und **2a, b**⁺ ist der Einfluß der Phenyl-Gruppen rein sterischer Natur, da, wie oben gesagt, die Substitution von H gegen Ph bei diesen Komplexen keine nennenswerte Potentialverschiebung bewirkt. Der sterische Schutz der primären Reduktionsprodukte **1** und **2a, b** unterdrückt die Dimerisierung so weit, daß die Neutralverbindungen selbst auf der präparativen Zeitskala existieren und im elektrochemischen Experiment einem zweiten Elektronen-Transfer unter Bildung von 20e-Anionen **1**[–] und **2a, b**[–] zugänglich sind. Ein derartiger Prozeß ist von Cobaltocen schon bekannt; dieses zeigt im Cyclovoltammogramm z.B. in THF eine zweite, reversible Reduktionswelle, so daß eine Reihe von Synthesen mit elektrochemisch erzeugtem [CoCp][–] ausgearbeitet werden konnte^[21].

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. — Aluminium-oxid zur Chromatographie (Woelm, N-Super O) wurde bei 300°C

i. Vak. ausgeheizt und unter Stickstoff mit 7% sauerstofffreiem Was- ser desaktiviert. — NMR: WP-80 PFT (¹H, 80 MHz), Bruker; WH-270 PFT (¹³C, 67,88 MHz), Bruker; in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung. — MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). — IR: FT 780, Perkin Elmer. — Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit Hilfe eines Programmgebers, Modell 175, und eines Potentiostaten, Modell 173, jeweils von PAR, durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme (CV) wurden in einer Zelle mit einer Pt-Inlay-Elektrode als Arbeitselektrode, einer Pt-Blech-Gegenelektrode und einer gesättigten Kalomel-Elektrode (GKE) als Bezugselektrode gemessen, die gegen Ferrocen/Ferricenium kalibriert wurde $[E(\text{Fc}^{+/\circ}) \equiv 0.400 \text{ V gegen GKE}]$; die Lösungen waren ca. 10^{–3} M an elektroaktiver Substanz und ca. 0.1 M an Leitsalz [NBu₄]PF₆ (TBAH).

(Cyclopentadienyl)(tetraphenylcyclobutadien)nickel (1): Zu 218 mg (0.77 mmol) CpFe(C₆Me₆)^[6] und 428 mg (0.76 mmol) **1** · Br^[22] werden bei –60°C 30 ml gekühltes THF gegeben. Man erwärmt langsam auf –30°C, entfernt das Lösungsmittel bei derselben Temperatur i. Vak. und extrahiert den Rückstand bei –30°C mit Et₂O. Nach Einengen des Extraktes i. Vak. erhält man **1** als mosgrünes Kristallpulver, das oberhalb –20°C langsame Zersetzung zeigt; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr wenig löslich in Pentan, löslich in THF, Et₂O und Toluol.

(Mesitylen)(tetraphenylcyclobutadien)cobalt (2b): Zu 86.5 mg (0.31 mmol) CpFe(C₆Me₆)^[6] und 198 mg (0.29 mmol) **2b** · PF₆^[22] werden bei –78°C 10 ml Dimethylether kondensiert, wobei die Farbe von Schwarzgrün nach Dunkelviolett wechselt. Nach 30min. Röhren bei –78°C wird bei dieser Temp. das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand bei –60°C bis zum farblosen Ablaufen mit vorgekühltem Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wird bei –40°C i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Man erhält ein rotviolettes Pulver, das sich bei > –30°C unter Co-Abscheidung schnell zersetzt; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr wenig löslich in Pentan, löslich in Dimethylether und THF.

(Cyclopentadienyl)f(cyclopentadienyl)nickel- μ -fexo-4-(2,4-cyclopentadien-1-yl)-1,2,3,4-tetraphenylcyclobutenyl-cobalt (5): In 30 ml Toluol werden 400 mg (0.715 mmol) **1** · Br und 270 mg (1.43 mmol) CoCp₂ 2 h bei –30°C gerührt. Dann wird bei –20°C das [CoCp₂]Br abfiltriert und die grüne Lösung bei –20°C eingeengt. Bei –50°C scheidet sich innerhalb von 2 d ein grünes Kristallpulver aus, welches bei –78°C mit vorgekühltem Toluol/Pentan (1:4) und danach mehrmals mit auf –78°C vorgekühltem Pentan gewaschen und anschließend im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 355 mg (75%). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, int. TMS): δ = 6.8–8.0 (m, 4 Ph), 4.68 (s, Cp), 4.24 (s, Cp), AA'BB'C-System: 4.56 (m, 2-/3-H), 2.66 (m, 1-/4-H), 3.23 (m, 5-H).

C₄₃H₃₅CoNi (669.0) Ber. C 77.15 H 5.27 Gef. C 76.91 H 5.39

(Cyclopentadienyl)(1,2,3,endo-4-tetraphenylcyclobutenyl)nickel (6):

Variante A: Eine Suspension von 459 mg (0.82 mmol) **1** · Br in 10 ml DME wird bei –30°C mit 7.0 g 1proz. Natriumamalgam (2.5 mmol Na) gerührt. Sofort beginnt sich die Lösung tiefgrün zu färben. Man läßt 1 h bei –30°C röhren, dann auf Raumtemp. erwärmen, entfernt das Solvens i. Vak. und extrahiert den Rückstand bis zum farblosen Ablaufen mit Toluol. Die auf ca. 10 ml eingeengte, tiefgrüne Lösung wird mit 30 ml Pentan überschichtet und bei –30°C gelagert. Man erhält **6** (220 mg, 56%) in grünen, luftstabilen Würfeln.

Variante B: Zu einer Suspension von 252 mg (0.45 mmol) **1** · Br in 10 ml Acetonitril gibt man unter Röhren 43 mg (1.13 mmol) NaBH₄. Nach 45 min ist die Lösung tiefgrün. Man entfernt i. Vak.

alles Flüchtige, extrahiert den Rückstand mit Toluol und erhält nach Entfernen des Solvens i. Vak. **6** (212 mg, 98%) als grünes Pulver; Schmp. 138°C (ab 200°C Zers.). In Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß luftbeständig; wenig löslich in Hexan und Pentan, gut löslich in Toluol, Benzol, CH_2Cl_2 , CDCl_3 , THF, DMF und Aceton. — MS: m/z (%) = 480 (65) [M^+], 414 (100) [$\text{Ni}(\text{C}_4\text{Ph}_4)^+$], 358 (50) [$\text{C}_4\text{Ph}_4\text{H}_2^+$], 278 (58) [$\text{C}_{22}\text{H}_{14}^+$]. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, ext. TMS): δ = 7.49 (m, 4 Ph), 5.09 (s, Cp), 4.96 (s, *exo*-4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, ext. TMS): Ph: δ = 142.4 (s, C₁-2), 140.3 (s, C₁-1/-3), 136.7 (s, C₁-4), 127.1 (d, 160), 128.1 (d, 166), 129.1 (d, 161), 130.7 (d, 166), $\text{C}_o/\text{C}_m/\text{C}_p$ teilweise überlagert; $\eta^3\text{-C}_4\text{Ph}_4$: 105.4 (s, C-2), 71.1 (s, C-1/-3), 56.8 (d, 139, C-4); 92.5 (dquin, 174, 6, Cp). — IR (KBr): $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}})$ = 2812 cm^{-1} m. — CV (GKE, DMF, TBAH, v = 100 mV s⁻¹): E_p^a = +0.38 V, irrev. Oxidation; $E_{1/2}^a$ = -1.74 V, quasirev. Reduktion.

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Ni}$ (481.3) Ber. C 82.36 H 5.45 Gef. C 82.21 H 5.59

(Benzol)(1,2,3,endo-4-tetraphenylcyclobutenyl)cobalt (**7**): Eine Suspension von 425 mg (0.67 mmol) **2a** · $\text{PF}_6^{[22]}$ in 10 ml THF wird bei -20°C mit 0.4 ml 0.8proz. Na/Hg (1.88 mmol Na) gerührt. Nach wenigen min tritt ein Farbwechsel von Gelb nach Dunkelrot ein. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird i. Vak. alles Flüchtige entfernt und der Rückstand bis zum farblosen Ablauen mit Hexan extrahiert. Aus dem eingeengten Filtrat kristallisiert bei -30°C 7 in schwarzen, büschelförmigen Kristallen; Schmp. 123–127°C (Zers.). Luftbeständig; löslich in Aceton, Hexan und THF. — MS m/z (%) = 415 (7) [$\text{CoC}_4\text{Ph}_4^+$], 358 (45) [$\text{C}_4\text{Ph}_4\text{H}_2^+$], 356 (64) [C_4Ph_4^+], 78 (100) [C_6H_6^+]. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, ext. TMS): δ = 7.43 (m, 4 Ph), 5.61 (s, C_6H_6), 4.75 (s, *exo*-4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton, ext. TMS): Ph: δ = 145.2 (s, C₁-2), 144.3 (s, C₁-1/-3), 137.1 (s, C₁-4), 130.6 (dd, 160, 7), 129.4 (d, 157), 129.0 (d, 163), 128.7 (dd, 158, 6), 127.9 (dd, 159, 8), 127.6 (d, 161), 127.2 (dt, 160, 7), 126.4 (dt, 158, 7), 125.2 (dt, 162, 7), $\text{C}_o/\text{C}_m/\text{C}_p$ teilweise überlagert; $\eta^3\text{-C}_4\text{Ph}_4$: 78.6 (s, C-2), 69.8 (s, C-1/-3), 57.8 (d, 133, C-4); 93.3 (d, 171.6, C_6H_6). — IR (KBr): $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{exo}})$ = 2761 cm^{-1} w. — CV (GKE, DMF, TBAH, v = 100 mV s⁻¹): E_p^a = -0.23 V, irrev. Oxidation.

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{Co}$ (494.2) Ber. C 82.58 H 5.50 Gef. C 82.38 H 5.70

Reduktive Dimerisierung von (Benzol)(tetramethylcyclobutadien)-cobalt-hexafluorophosphat: Zu 500 mg (1.27 mmol) **4a** · $\text{PF}_6^{[23]}$, suspendiert in 10 ml THF, werden bei -20°C 0.8 ml 0.8proz. Na/Hg (3.76 mmol Na) gegeben. Die Farbe schlägt sofort von Gelb nach Rot um. Man erwärmt im Verlauf von 3 h langsam auf Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den roten Rückstand mit Hexan bis zum farblosen Ablauen. Dann filtriert man und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach Kühlen auf -22°C kristallisiert ein Gemisch von **8a** und **9a** (Isomerenverhältnis 1:2, Ausb. 91%) aus; Zers. ab 120°C; sehr lufstempfindlich, thermisch nicht beständig, löslich in Aceton, THF und Hexan. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , ext. TMS), **8a**: δ = 5.15 (s, 2 C_6H_6), 2.25 (s, 2-2-Me), 1.39 (s, 2 *endo*-4-Me), 0.91 (s, 2 1-Me/3-Me). **9a**: δ = 5.15 (s, C_6H_6 und m, 3-H), 4.33 (m, 2-4-H), 2.57 (m, 1-5/-endo-6-H), 2.43 (s, 2-Me), 1.18 (s, *endo*-4-Me), 1.00 (s, 1-3-Me), 1.48 (s, C_4Me_4).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Co}_2$ (490.5) Ber. C 68.57 H 7.40 Gef. C 68.30 H 7.28

Reduktive Dimerisierung von (Mesitylen)(tetramethylcyclobutadien)-cobalt-hexafluorophosphat: Man reduziert **4b** · $\text{PF}_6^{[23]}$ wie oben beschrieben. Nach Einengen der Hexan-Lösung bis zur beginnenden Kristallisation, Zugabe von 3 ml Toluol und Kühlen auf -22°C kristallisieren die Isomeren **8b** (dunkelrote Würfel) und **10b** (mikrokristallines gelbes Pulver) aus; in der Mutterlauge reichert sich **9b** an. Isomerenverhältnis und Ausbeuten wurden nicht bestimmt; sehr lufstempfindlich, löslich in Aceton, THF und Hexan. Reine Proben von **8b** und **10b** wurden durch Verlesen der Kristalle

gewonnen. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , ext. TMS), **8b**: δ = 4.87 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.99 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$); 2.18 (s, 2 2-Me), 1.50 (s, 2 *endo*-4-Me), 0.82 (s, 2 1-3-Me). **9b**: δ = 4.87 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.96 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$); 3.94 (s, 2-4-H), 2.08 (s, 3-Me), 1.93 (s, *endo*-6-H); 1.76 (s, 1-5-Me); 2.27 (s, 2-Me), 1.20 (s, *endo*-4-Me), 0.94 (s, 1-3-Me); 1.39 (s, C_4Me_4). **10b**: δ = 3.90 (s, 2 2-4-H), 2.12 (s, 2 3-Me), 1.93 (s, 2 *endo*-6-H), 1.74 (s, 2 1-5-Me); 1.36 (s, 2 C_4Me_4).

8b:

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Co}_2$ (574.6) Ber. C 71.07 H 8.42 Gef. C 70.85 H 8.21

(Cyclopentadienyl)/*exo*-4-(4-nitrobenzyl)-1,2,3,4-tetraphenylcyclobutenyl/nickel (**11**): Zu einer frisch bereiteten Lösung von 0.93 mmol **1** in 50 ml Toluol werden bei -78°C 205 mg (0.95 mmol) 4-Nitrobenzylbromid gegeben. Man erwärmt auf Raumtemp. und führt 2 d bei Raumtemp. Dann filtriert man vom gelben **1** · Br ab, engt das Filtrat auf ca. 20 ml ein und filtriert über eine 5-cm-Schicht von Al_2O_3 . Nach einem geringen hellgrünen Vorlauf wird **11** mit Toluol eluiert. Entfernen des Solvens i. Vak. gibt **11** als dunkelgrünes Pulver; Schmp. 196°C (Zers.). Lösen in wenig CH_2Cl_2 und Überschichten mit Hexan ergibt große schwarze Kristalle eines Solvats **11** · CH_2Cl_2 ; Schmp. 135°C, ab 200°C Zers.; in kristallinem Zustand luftbeständig, in Lösung mäßig lufstempfindlich; gut löslich in Toluol, Benzol, CH_2Cl_2 , CDCl_3 , THF und DMF, wenig löslich in Hexan. — MS: m/z (%) = 615 (13) [M^+], 479 (100) [$\text{CpNi}(\text{C}_4\text{Ph}_4)^+$], 136 (81) [$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$], 123 (59) [CpNi^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ext. TMS): 4-Nitrobenzyl: δ = 7.79 (d, 8.8, 3-5-H), 6.90 (d, 8.8, 2-6-H), 3.27 (s, CH_2); 7.28 (m, 4 Ph); 4.76 (s, Cp). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ext. TMS): 4-Nitrobenzyl: δ = 151.7 (s, C_p), 146.5 (s, C_i), 50.5 (t, 129, CH_2); $\eta^3\text{-C}_4\text{Ph}_4$: 103.5 (s, C-2), 72.1 (s, C-1/-3), 67.5 (s, C-4), 136.0 (s, C_i -4), 138.2 (s, C_i -1/-3), 144.2 (s, C_i -2); übrige C_Ar als Dubletts zwischen 131.0 und 122.9; Cp: 92.2 (dquin, 174, 6). — CV (DMF, TBAH, Ag/AgCl , v = 100 mV s⁻¹): E_p^a + 0.38 V, irrev. Oxidation; $E_{1/2}^a$ = -1.14 V (0/-), rev. Reduktion; E_p^k = -1.86 V (-2/-) irrev. Reduktion.

(1,3,5,exo-6-Tetramethylcyclohexadienyl)(tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**12**) und (Mesitylen)(*exo*-4-methyl-1,2,3,endo-4-tetraphenylcyclobutenyl)cobalt (**13**): Zur frisch bereiteten Lösung von 0.39 mmol **2b** in 15 ml THF werden bei -78°C 0.1 ml (1.6 mmol) Iodmethan gegeben. Danach wird auf Raumtemp. erwärmt und alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Extraktion des ölichen Rückstandes mit Hexan liefert ein Gemisch von **12** und **13** (70:30). Die Trennung erfolgt durch Chromatographie (Al_2O_3 , Säule 15 cm lang, 2 cm weit) mit Hexan als Eluens.

a) Als Hauptfraktion wird eine rote Zone eluiert, die bei -30°C das Isomere **12** in schwarzroten, luftstabilen Kristallen ergibt; Schmp. 150°C (Zers.); gut löslich in Benzol, THF und Hexan. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , ext. TMS): Ph: δ = 7.74 (m, 8 H_o), 7.17 (m, 8 H_m /4 H_p); $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$: 4.00 (s, 2/4-H), 2.73 (q, 6.2, *endo*-6-H), 2.09 (s, 3-Me), 1.27 (s, 1-5-Me), 0.43 (d, 6.3, *exo*-6-Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , int. TMS): Ph: δ = 137.2 (s, 4 C_i), 129.2 (m, 8 C_o), 128.2 (m, 8 C_m), 126.1 (m, 4 C_p); C_4Ph_4 : 75.9 (s); $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$: 92.3 (s, C-3), 91.4 (d, 162, C-2/-4), 61.0 (s, C-1/-5), 43.7 (d, 132, C-6), zwei Quartetts gleicher Intensität bei 19.6 (q, 126) und 18.6 (q, 125) für 3-/6-Me (zufällig isochron) und 1-5-Me.

b) Die zweite, rotviolette Fraktion ergibt nach Entfernen des Hexans i. Vak. **13** als rotes, lufstempfindliches Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , ext. TMS): δ = 7.20 (m, 4 Ph), 1.75 (s, *exo*-4-Me); $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$: 4.75 (s, 3 H), 1.58 (s, 3 Me).

[1] [1a] W. Klein, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1991. — [1b] D. Spiliotis, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1990.

[2] E. O. Fischer, R. Jira, Z. Naturforsch., Teil B, 1953, 8, 327–328.

- [³] D. Astruc, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1189–1216.
- [⁴] U. Kölle, T.-Z. Ding, H. Keller, B. L. Ramakrishna, E. Raabe, C. Krüger, G. Raabe, J. Fleischhauer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 227–235.
- [⁵] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831.
- [⁶] D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5445–5447; D. Astruc, J.-R. Hamon, M. Lacoste, M.-H. Desbois, A. Madonik, E. Román in *Organometallic Synthesis* (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1988**, Bd. IV, S. 172.
- [⁷] $E_1(\text{CpFe}(\text{HMB})^{+/\circ}) = -1.580$ V gegen GKE (in DME, TBAH), eigene Messung.
- [⁸] U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 225–228.
- [⁹] $k_{Tc} = 2\sqrt{2} (v_a - v_b)$, H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228–1234.
- [¹⁰] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024–2030.
- [¹¹] V. D. Parker, K. L. Handoo, F. Roness, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7493–7498.
- [¹²] Vgl. hierzu F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 235–246; F. H. Köhler, K. H. Doll, W. Prössdorf, *ibid.* **1982**, *224*, 341–353.
- [¹³] $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , ext. TMS, $T = 305$ K) von $\text{Fe}(\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6))$: $\delta = -39.1$ ($w_{1/2} = 216$ Hz, Cp), -6.8 ($w_{1/2} = 148$ Hz, C_6Me_6), eigene Messung. Vgl. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, T nicht angegeben): $\delta = 35.01$ (Cp), -2.15 (C_6Me_6): J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758–766.
- [¹⁴] J.-M. Grosselin, H. Le Bozec, C. Moinet, L. Toupet, F. H. Köhler, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1988**, *7*, 88–98.
- [¹⁵] [^{15a}] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753–3767; G. E. Herberich, E. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 301–307; G. E. Herberich, E. Bauer, J. Schwarzer, *ibid.* **1969**, *17*, 445–452. — [^{15b}] G. E. Herberich, J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, C43–C47. — [^{15c}] J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Library* **1979**, *7*, 461–521. — [^{15d}] $\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$: U. Kölle, F. Khouzami, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2929–2937.
- [¹⁶] [^{16a}] $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^{+}$: U. Kölle, F. Khouzami, H. Lucken, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178–1196. — [^{16b}] $\text{CpFe}(\text{aren})$: A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 363–370; G. E. Herberich, W. Klein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2125–2128.
- [¹⁷] D. W. Clack, K. D. Warren, *Structure Bonding* **1980**, *39*, 1–41.
- [¹⁸] $\text{CpCo}(\text{C}_4\text{H}_4)^{0/+}$, $E_p^a = 1.0$ V: vgl. Lit. [⁴¹], $\text{CpCo}(\text{C}_4\text{Ph}_4)^{0/+}$, $E_p^a = 0.91$ V: U. Kölle, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 13–18. — $\text{NiCp}_2^{+/\circ}$, $E = -0.02$ V; $\text{CpNi}(\text{C}_5\text{Ph}_5)^{+/\circ}$, $E = 0.085$ V: W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 107–108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 97–98.
- [¹⁹] In $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{Ph}_4)$ z. B. sind die Ph-Gruppen um $28.6–60.8^\circ$ aus der coplanaren Rotationsstellung herausgedreht und ferner um $6.9–16.7^\circ$ nach außen abgeknickt: R. P. Dodge, V. Schomaker, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 614–617.
- [²⁰] U. Kölle, B. Fuss, M. V. Rajasekharan, B. L. Ramakrishna, J. H. Ammeter, M. C. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4152–4160.
- [²¹] [^{21a}] N. El Murr, E. Laviron, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3350–3356 und 3357–3363; N. El Murr, Y. Dusausoy, J. E. Sheats, M. Agnew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 901–905; W. E. Geiger Jr., W. L. Bowden, N. El Murr, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2358–2361. — [^{21b}] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 295.
- [²²] P. M. Maitlis, A. Efraty, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 719–724; A. Efraty, P. M. Maitlis, *ibid.* **1967**, *89*, 3744–3750.
- [²³] M. R. Cook, P. Härter, P. L. Pauson, J. Šraga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2757–2760.

[25/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 123307-73-3 / 1^+ : 51155-47-6 / $1 \cdot \text{Br}$: 1277-98-1 / 2a^+ : 12102-74-8 / $2\text{a} \cdot \text{PF}_6$: 12243-55-9 / 2b : 140901-26-4 / 2b^+ : 68868-76-8 / $2\text{b} \cdot \text{PF}_6$: 68868-77-9 / 3^+ : 97638-60-3 / $3 \cdot \text{PF}_6$: 97638-61-4 / 4a^+ : 85025-95-2 / $4\text{a} \cdot \text{PF}_6$: 85025-96-3 / 4b^+ : 115707-07-8 / $4\text{b} \cdot \text{PF}_6$:

115707-08-9 / 5 : 140901-27-5 / 6 : 140901-28-6 / 7 : 140901-29-7 / 8a : 140925-91-3 / 8b : 140901-30-0 / 9a : 140925-92-4 / 9b : 140925-93-5 / 10b : 140925-94-6 / 11 : 140901-32-2 / 12 : 141017-56-3 / 13 : 140901-31-1 / $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{Me}_6)$: 70414-92-5 / CoCp_2 : 1277-43-6 / $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$: 100-11-8