

ERNST OTTO FISCHER, WERNER FELLMANN
und GERHARD EDWIN HERBERICH

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXII¹⁾

Über das anomale Reaktionsprodukt $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$
und NaC_5H_5

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. April 1962)

Die schon früher kurz untersuchte Umsetzung von NaC_5H_5 mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ führt unter nucleophiler Addition von $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ an das komplexe Kation zu einem zweikernigen, rotbraunen, in organischen Medien löslichen Komplex der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$. Die diamagnetische, praktisch dipollose Verbindung wird als Bis- $[\pi\text{-cyclopentadienyl-kobalt(I)-}\pi\text{-cyclopentadienyl-1-endo}]$ -cyclopentadien aufgefaßt. Ein Reaktionsmechanismus für ihre Bildung wird vorgeschlagen. Der verbrückende Mittelring erweist sich in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag als zumindest partiell hydrierbar. Na-Methylcyclopentadienyl reagiert mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ zu analogem $\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}$ mit methyliertem Mittelring. Dagegen ergibt Na-Indenyl in normaler Additionsreaktion nur mehr ein 1:1-Addukt $\pi\text{-Cyclopentadienyl-[1-endo-indenyl-}\pi\text{-cyclopentadien]-kobalt(I)}$, $\text{CoC}_{19}\text{H}_{17}$.

Vor einigen Jahren hatten wir uns kurz mit der Umsetzung von Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Salzen²⁾ mit Alkali-cyclopentadienyl in Tetrahydrofuran bzw. flüssigem Ammoniak befaßt, da wir ein „Kobalt-tri-cyclopentadienyl“ mit interessanten Bindungsverhältnissen erhofften. Statt dessen entstand ein anomales Produkt, dem wir zunächst die Formel $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{25}$ zuschrieben³⁾. Die Struktur blieb ungeklärt und erst unsere Arbeit über die nucleophile Addition der Alkaliorganyle an das $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ -Kation⁴⁾ führte uns zu einer eingehenden Neuuntersuchung.

Das Produkt aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ und NaC_5H_5 ⁵⁾

Setzt man Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-perchlorat mit Natrium-cyclopentadienyl in Tetrahydrofuran um, so entsteht in glatter und schneller Reaktion eine rote Lösung. Nach dem Abziehen des Solvens ergibt der Rückstand nach Waschen mit Methanol und Umkristallisieren aus Äthylacetat in sehr guter Ausbeute den schon früher erhaltenen, roten, kristallinen Komplex³⁾. Wir schreiben ihm nach sorgfältigster Wiederholung, zahlreichen Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung nunmehr die

¹⁾ LXI. Mitteil.: E. O. FISCHER und J. MÜLLER, *Revue de Chimie (rum.)*, im Erscheinen.

²⁾ a) G. WILKINSON, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6148 [1952]; b) E. O. FISCHER und R. JIRA, *Z. Naturforsch.* **8b**, 1 [1953].

³⁾ O. BECKERT, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957; E. O. FISCHER, Tagungsber. Chem. Ges. DDR, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

⁴⁾ E. O. FISCHER und G. E. HERBERICH, *Chem. Ber.* **94**, 1517 [1961].

⁵⁾ W. FELLMANN, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1961.

Bruttoformel $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ zu⁵⁾. Die gleiche Substanz bildet sich auch aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{NO}_3$ und LiC_5H_5 in flüssigem Ammoniak, wenn man das primäre NH_3 -Komplexaddukt im Hochvakuum abbaut³⁾.

$\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ zersetzt sich ab $\sim 100^\circ$ langsam und sublimiert i. Hochvak. nur in Spuren, während gleichzeitig schwarzviolette Kristalle von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁶⁾ in beträchtlicher Menge auftreten. Oxydation mit Brom führt zu $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ zurück, mit $2n$ HCl entsteht freies $\text{Co}^{2\oplus}$. Gegen Luft sind die Kristalle ziemlich beständig, Lösungen in üblichen organischen Medien, wie z. B. Benzol, werden in etwa einem Tag oxydiert.

Die Molekel besitzt in Benzol kein merkliches Dipolmoment⁷⁾ und ist in fester Phase⁸⁾ wie auch in Benzol-Lösung⁹⁾ diamagnetisch. Die K-Kanten-Absorptionsspektren¹⁰⁾ von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{CNC}_5\text{H}_5)_5]\text{ClO}_4$ und $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ zeigen, daß das Kobalt ähnlich wie in anderen diamagnetischen Kobalt-Komplexen gebunden ist.

Setzt man im übrigen statt NaC_5H_5 das Methylderivat $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ein, so erhält man einen gleichfalls zweikernigen Komplex $\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}$, der aus Essigester in roten Nadelchen anfällt und dem Stammkörper $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ sehr ähnlich ist. Demgegenüber bildet sich mit Natriumindenyl das normale 1:1-Addukt, $\text{CoC}_{19}\text{H}_{17}$, das wir gemäß seiner Bildung durch nucleophile Addition analog zum π -Cyclopentadienyl-[1-*endo*-phenyl-cyclopentadien]-kobalt(I)⁴⁾ als π -Cyclopentadienyl-[1-*endo*-indenyl-cyclopentadien]-kobalt(I) auffassen.

Strukturvorschlag für $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ ¹¹⁾

Den früher diskutierten Strukturen³⁾ war stets die Formel „ $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_5$ “ zugrunde gelegen, welche mit der Analyse zunächst ebenfalls verträglich erschien. Zugleich hatten diese versucht, dem anfänglich in benzolischer Lösung gefolgerten Paramagnetismus (2.06 B. M.)¹²⁾ — er bestätigte sich bei der NMR-Messung nicht — gerecht zu werden. Aus einer Überlegung über den möglichen Reaktionsablauf, welche vom reaktiven Verhalten des $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ -Kations ausgeht, ergibt sich ein neuer, einfacher Strukturvorschlag, welcher ein diamagnetisches Produkt, $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$, fordert. Da inzwischen der Diamagnetismus der Verbindung durch die Aufnahme des NMR-Spektrums eindeutig gesichert ist, sei unser Vorschlag im folgenden dargelegt.

Die Synthese von $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die nucleophile Addition von Alkaliorganyle an Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation, welche zu roten 1-*endo*-substituierten π -Cyclopentadienyl- π -cyclopentadien-kobalt(I)-Körpern geführt hatte^{11,4)}. Es liegt daher nahe, den Primärschritt der Reaktion auch hier in der nucleophilen Addition des Cyclopentadienyl-Anions an das Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation zu suchen. Das Primärprodukt sollte dann das Cyclo-

6) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 8b, 327 [1953]; G. WILKINSON, Naturwissenschaften 42, 96 [1955]; G. WILKINSON, F. A. COTTON und J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nuclear Chem. 2, 95 [1956].

7) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 236 [1956]; H. LINDNER, Diplomarb. Univ. München 1962.

8) nach Messungen von U. PIESBERGEN, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule München.

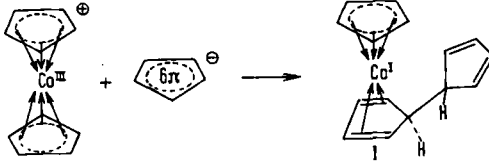
9) mit der NMR-Methode Diamagnetismus nachgewiesen; H. P. FRITZ und H. KELLER.

10) Nach Untersuchungen von K. BÖKE, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule München.

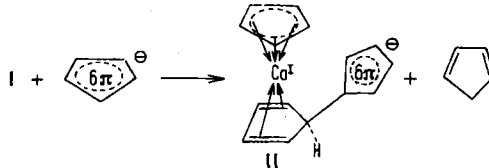
11) G. E. HERBERICH, Diplomarb. Univ. München 1960.

12) U. PIESBERGEN, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1956.

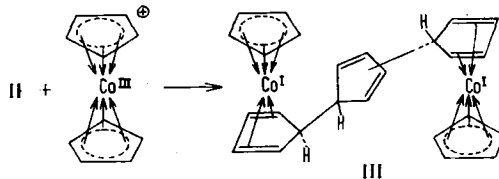
pentadienyl-[1-*endo*-cyclopentadienyl-cyclopentadien]-kobalt(I), I, d. h. ein substituiertes Cyclopentadien sein.



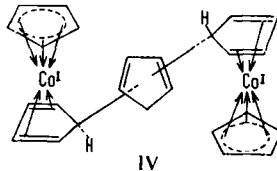
Dieses kann dann mit weiterem Natriumcyclopentadienyl in einer Säure-Basen-Reaktion das Anion II bilden.



In I ist die sterische Wechselwirkung zwischen dem addierten Fünfring und dem *exo*-Wasserstoff sowie dem $(C_5H_5)Co$ -Molekülteil größer als im Anion II, so daß die überraschend leichte Protonenabspaltung bei dessen Bildung verständlich wäre. Das Anion II kann dann ein weiteres $[Co(C_5H_5)_2]^{\ominus}$ addieren zum Produkt III der Zusammensetzung $Co_2C_{25}H_{24}$.



Aus dem hier postulierten Reaktionsgang kann allerdings nicht auf die gegenseitige Stellung der Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Bausteine am mittleren Cyclopentadienring geschlossen werden, obwohl aus sterischen Gründen das 1.3-Produkt besonders wahrscheinlich sein sollte. Aus den gleichen Gründen, die zuvor für die Bildung des Anions II angeführt wurden, könnte auch eine Tautomerisierung des Mittelringes eintreten, während eine erneute Addition von $[Co(C_5H_5)_2]^{\ominus}$ sterisch nicht



mehr möglich ist. Die von uns vorgeschlagene allgemeine Struktur IV für $Co_2C_{25}H_{24}$, die man als Bis- $[\pi$ -cyclopentadienyl-kobalt(I)- π -cyclopentadienyl-1-*endo*]-cyclopentadien bezeichnen kann, steht also für mehrere mögliche Isomere, zwischen denen mit chemischen Mitteln wohl kaum unterschieden werden kann.

Der geschilderte Strukturvorschlag steht unseres Erachtens im Einklang mit allen angeführten Daten und erklärt insbesondere die große chemische Ähnlichkeit des $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ mit den 1-*endo*-substituierten Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt(I)-Derivaten. Zum Nachweis der olefinischen Doppelbindungen des Brückenringes versuchten wir zu hydrieren. Die Normaldruckhydrierung mit Platin in Essigester blieb erfolglos. Mit Raney-Nickel bei 100–160 at Wasserstoff wurden jedoch glatt zwei und in schleppender Reaktion vier Atome Wasserstoff aufgenommen. Deshalb läßt sich in dem erhaltenen Tetrahydroderivat IR-spektroskopisch (ν_{CC} bei 1626/cm) meist eine kleine Beimengung von Dihydroprodukt nachweisen. Eine Diels-Alder-Addition von Maleinsäureanhydrid mißlang hingegen, wie ja auch die Substanz selbst nicht zur Dimerisierung neigt. Diese Befunde stimmen überein mit der hohen sterischen Abschirmung des olefinischen Mittelringes durch die beiden „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_6$ “-Bausteine.

Von besonderem Interesse ist weiterhin das vorläufige Ergebnis einer Fourier-Analyse¹³⁾ des $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$, die liebenswürdigerweise von O. V. STAROVSKIJ und JU. T. STRUČKOV in Angriff genommen wurde. Ihrem gegenwärtigen Stand zufolge „besteht das Molekül aus zwei „sandwich“-artigen Teilen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und einem fünften Ring C_5H_5 , welcher jedoch mit den „sandwich“-artigen Teilen keine C–C-Bindung des herkömmlichen Typs aufweist“. Die in Aussicht gestellte Fortführung der röntgenographischen Untersuchungen bis zur Feststellung der Koordinaten aller Atome bleibt abzuwarten, bevor zur besonders schwierigen Frage der Bindung des Mittelringes Endgültiges geäußert werden kann. Uns scheint seine homöopolare Bindung an die beiden „sandwich“-Reste vom chemischen Verhalten des $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ her sicher.

Unabhängig hiervon wurde mittels IR- und NMR-spektroskopischer Methoden eine weitere Aufklärung der Struktur der Molekel wie insbesondere ihres Mittelringes und seiner Bindung in Angriff genommen. Über die Ergebnisse berichtet die nachfolgende Arbeit.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung der Untersuchungen durch Gewährung eines Stipendiums und wertvoller Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$: In einen mit Stickstoff gefüllten 100-ccm-Zweihalskolben mit Magnetrührer und N_2 -Aufsatz gibt man ca. 50 ccm Tetrahydrofuran und löst darin im N_2 -Gegenstrom 2.1 g (0.024 Mol) farbloses *Natrium-cyclopentadienyl*. Zu der hellgelben Lösung gibt man 3.5 g (0.012 Mol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$. Es tritt sofort eine rote Farbe auf. Man rührt noch einige Minuten bei Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab und trocknet den Kolbeninhalt bei ca. 40° i. Hochvak. Man digeriert den Rückstand mit ca. 10 ccm kaltem Methanol, zentrifugiert und dekantiert das tiefbraun gefärbte Lösungsmittel vom Rohprodukt. Nach 6–8facher Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein ziemlich reines, kräftig rotes Produkt, während das zur Reinigung verwendete Methanol sich nicht mehr verfärbt. Ausb. 2.4 g (90% d. Th.). Umkristallisation aus Essigester ergibt derbe, rote Nadeln. Ein Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden, da schon ab ca. 100° Zersetzung eintritt.

$\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ (442.3) Ber. C 67.88 H 5.47 Co 26.65

Gef. C 67.84 H 5.49 Co 26.57 Mol.-Gew. 444 (kryoskop. in Benzol)

¹³⁾ O. V. STAROVSKIJ und JU. T. STRUČKOV, *Ž. strukt. Chim.* 2, 612 [1961].

2. $\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}$: In einer Apparatur, wie unter 1. beschrieben, gibt man zu der hellgelben Lösung von 2.9 g (0.028 Mol) *Natrium-methylcyclopentadienyl* in 50 ccm Tetrahydrofuran 4.1 g (0.014 Mol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$. Man verfährt weiter wie oben, muß jedoch den Kolbeninhalt nach dem Abziehen des Lösungsmittels einige Stunden bei ca. 50° trocknen, bis der Rückstand spröde wird und sich gut mit Methanol digerieren läßt. Nach dem Reinigungsprozeß mit Methanol erhält man 2.2 g (69% d. Th.) rotes Produkt, das nach Umkristallisation aus Essigester rote Nadelchen gibt.

$\text{Co}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}$ (456.4) Ber. C 68.43 H 5.74 Co 25.83

Gef. C 68.54 H 5.77 Co 25.71 Mol.-Gew. 480 (kryoskop. in Benzol)

3. $\text{CoC}_{19}\text{H}_{17}$: In der Versuchsanordnung wie unter 1. gibt man zu der hellgrünen Lösung von 3.3 g (0.024 Mol) *Natrium-indenyl* in 50 ccm Tetrahydrofuran 3.4 g (0.012 Mol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ und arbeitet genau wie dort auf. Man erhält aus Essigester rote Kristalle, die ab 105° i. Hochvak. sublimieren. Bei wenig höherer Temperatur zersetzen sie sich jedoch bereits, weshalb Sublimation zur Reinigung nicht geeignet ist. Ausb. 2.9 g (81% d. Th.).

$\text{CoC}_{19}\text{H}_{17}$ (304.3) Ber. C 75.00 H 5.63 Co 19.37

Gef. C 75.12 H 5.76 Co 19.30 Mol.-Gew. 304 (kryoskop. in Benzol)

4. *Hydrierung von $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$* : Im Glaseinsatz eines Autoklaven löst man 300 mg (0.00067 Mol) $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ in 25 ccm trockenem Essigester und gibt dazu ~ 1 g Raney-Nickel. Nachdem man die Luft aus dem Autoklaven verdrängt hat, preßt man 150 at *Wasserstoff* auf und läßt 16 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren. Die rote Lösung wird durch eine G4-Fritte vom Raney-Nickel abfiltriert, auf 10 ccm eingengt und die Substanz bei -20° zur Kristallisation gebracht. Man dekantiert von den roten Kristallen, wäscht diese mit Alkohol und trocknet sie i. Hochvak.

$\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{28}$ (446.4) Ber. C 67.27 H 6.32 Gef. C 67.36 H 6.35