

CLAUDIO FURLANI und INES COLLAMATI

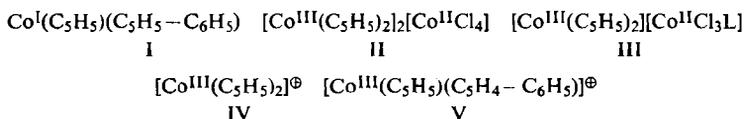
## Über einige Abkömmlinge des Dicyclopentadienylkobalts

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Rom

(Eingegangen am 9. Juni 1962)

Die Reaktion zwischen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  oder  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Tetrahydrofuran unter Luftausschluß ergibt die in organischen Lösungsmitteln löslichen Produkte 1-*endo*-Phenyl-cyclopentadien-cyclopentadienylkobalt(I) sowie dunkelrotes sublimierbares, leicht oxydierbares 1-Phenyl-dicyclopentadienyl-kobalt(II), das bei Luftoxydation in das wasserlösliche, sehr beständige rotorangefarbene Kation  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)]^{\oplus}$  übergeht. Befunde über das IR- und UV-Spektrum und über das polarographische Verhalten und sonstige Eigenschaften einiger Salze, insbesondere des Fluorophosphats und des Tetraphenylborats des phenylsubstituierten Kations werden mitgeteilt.

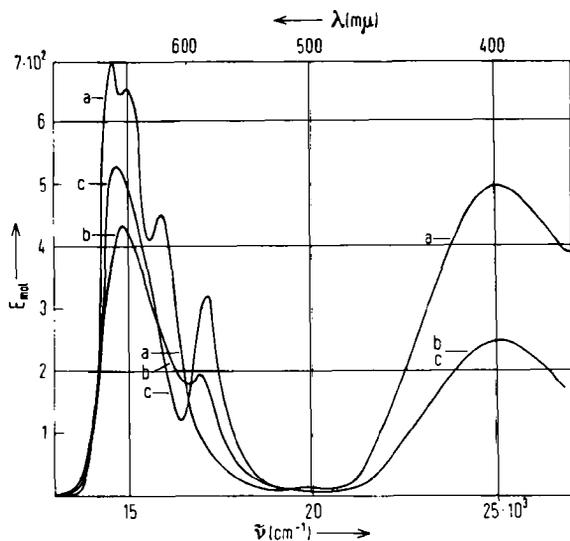
E. O. FISCHER und G. E. HERBERICH<sup>1)</sup> haben vor kurzem die wenig ausgeprägte elektrophile Reaktivität und die Neigung zu nucleophilen Additionsreaktionen des Dicyclopentadienylkobalt(III)-Kations diskutiert; es erwies sich dabei als schwierig, nucleophile Substitutionsreaktionen am  $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$ -Ring zu bewirken; so führt z. B. die Behandlung mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  nicht zu Substitutionsprodukten, sondern zu dem Additionsprodukt I. Während unserer Untersuchungen an organometallischen Co-Verbindungen haben wir in einigen Fällen feststellen können, daß Phenylderivate des Dicyclopentadienylkobalts, also Substitutionsprodukte, tatsächlich neben Additionsprodukten bei der Reaktion mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  entstehen, wenn auch in geringer Ausbeute; dieses Ergebnis bestätigt somit die allgemeine Vorstellung der Reaktivität des Dicyclopentadienylkobalts nach FISCHER und HERBERICH, und ergänzt gleichzeitig ihre experimentellen Beobachtungen.



In vorläufigen Versuchen suchten wir zu klären, ob Kobalt etwa wie Chrom und Mangan<sup>3,4)</sup> gemischte Sandwichkomplexe mit  $\text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  bilden kann. Obwohl die Elektronenstruktur des Kobalts solche Verbindungen für schwer zugänglich halten läßt (die Darstellung des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2\oplus}$ -Kations ist FISCHER<sup>2)</sup> nur auf einem indirekten Wege, und zwar durch Dehydrierung der entsprechenden Cyclohexadienverbindung gelungen), haben wir die Reaktionen von wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  in Tetrahydrofuran sowohl mit äquimolaren Mengen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  (etwa bei FISCHERS<sup>3)</sup> Darstellung von  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]$ ), als auch mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$

1) Chem. Ber. **94**, 1517 [1961].2) E. O. FISCHER und R. D. FISCHER, Z. Naturforsch. **16b**, 557 [1961].3) E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Z. Naturforsch. **13b**, 197 [1958].4) T. H. COFFIELD, V. SANDELL und R. D. CLOSSEN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5826 [1957].

und mit  $C_6H_5MgBr$  (etwa wie bei COFFIELDS<sup>4)</sup> Darstellung der analogen Mn-Verbindung) untersuchen wollen, jedoch erfolglos. Aus  $CoCl_2$  und  $NaC_5H_5$  entsteht immer  $[Co^{II}(C_5H_5)_2]$ ; falls ein Überschuß an  $CoCl_2$  vorhanden ist, bleibt ein Teil davon unverändert, und bei Luftzutritt bildet sich ein grünes Produkt, das in organischen Lösungsmitteln (Acetonitril, Nitromethan, Dimethylformamid) löslich ist, von Wasser dagegen zersetzt wird, und dessen Bruttoformel der Struktur II entspricht; im Absorptionsspektrum überlagern sich die Banden des Kations  $[Co(C_5H_5)_2]^{2+5)}$  und des tetraedrischen Anions  $[Co^{II}Cl_4]^{2-6)}$  (s. Abbild. 1, a). II ist



Abbild. 1. Absorptionsspektren von  $[Co^{III}(C_5H_5)_2]_2[Co^{II}Cl_4]$  (II) (Kurve a),  $[Co^{III}(C_5H_5)_2][Co^{II}Cl_3L]$  (III) in Nitromethan (Kurve b) und in Acetonitril (Kurve c), L = Lösungsmittelmolekül

nicht sehr stabil und wird beim Umkristallisieren aus komplexbildenden Lösungsmitteln, wenn kein Überschuß an  $Cl^-$  vorhanden ist, teilweise unter Choridabspaltung zersetzt. So erhält man z. B. aus Acetonitril ohne  $Cl^-$ -Überschuß ein Rohprodukt, das in zwei Fraktionen trennbar ist, von denen die eine aus hellgrünen Blättchen der Verbindung II, die andere aus dunkelgrünen Nadeln III mit einem geringeren Gehalt an  $[Co(C_5H_5)_2]^{2+}$  besteht. In der allgemeinen Formel  $[Co(C_5H_5)_2][CoCl_3L]$  (III) ist L ein Molekül des Lösungsmittels (z. B. Acetonitril oder auch Wasser); sein Absorptionsspektrum im Gebiet um  $600 \mu$  (s. Abbild. 1, b, c) hat tatsächlich die für einen verzerrten tetraedrischen  $Co^{2+}$ -Komplex erwartete Gestalt.

Bei diesen Darstellungsversuchen wurde  $C_6H_5MgBr$  hauptsächlich in Biphenyl umgewandelt, während das komplexgebundene Kobalt fast ausschließlich als Dicyclopentadienylderivat auftrat; bei der Trennung der Hydrolyseprodukte wurden allerdings auch Spuren einer oder zweier anderer metallorganischer Co-Verbindungen beobachtet; diese Tatsache veranlaßte uns, die Reaktion zwischen Dicyclopentadienylkobalt(II) oder -(III) und phenylierenden Reagenzien systematisch zu untersuchen.

Die Behandlung von  $Co^{II}(C_5H_5)_2$  oder  $[Co^{III}(C_5H_5)_2]^{2+}$ (IV) mit Phenyl-Grignard-Reagenz oder Phenyllithium in wasserfreien organischen Lösungsmitteln unter Luft-

<sup>5)</sup> G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6148 [1952].

<sup>6)</sup> F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME und M. GOODGAME, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4690 [1961].

ausschluß führt zu drei Reaktionsprodukten, deren Ausbeuten und Verhältnisse von der Wertigkeitsstufe des Kobalts im Anfangsprodukt und von den Hydrolysebedingungen, z. T. aber auch vom Lösungsmittel und vom Phenylreagenz (ob Grignard- oder Lithium-Verbindung) abhängt, nämlich: 1) nicht umgesetztem oder regeneriertem Dicyclopentadienylkobalt, 2) 1-Phenyl-dicyclopentadienylkobalt(II) oder -(III) (V), 3) 1-*endo*-Phenyl-cyclopentadienyl-cyclopentadienylkobalt(I)<sup>1)</sup>.

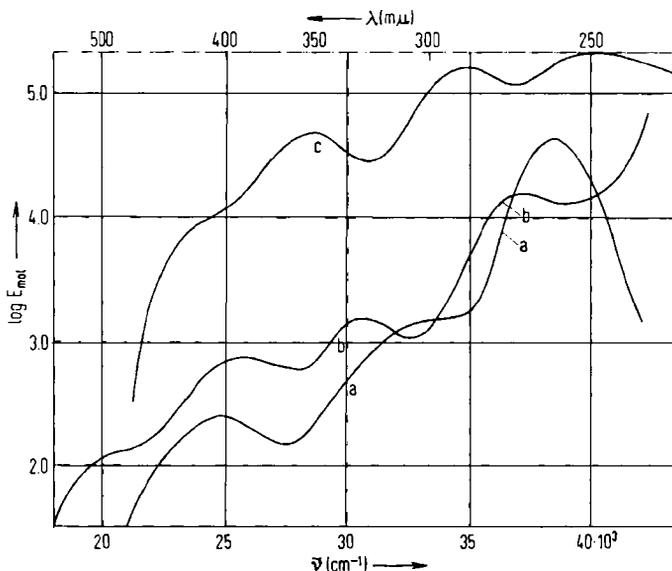
Die Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Äther und Zersetzung des Reagenz-überschusses mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bietet, wie schon FISCHER<sup>1)</sup> zeigte, die besten Bedingungen zur Gewinnung von I mit fast quantitativer Ausbeute. Andererseits erfolgt die Substitution eines Phenylrestes in einem  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden am besten durch Einwirkung eines Überschusses an Phenyl-Grignard-Reagenz in wasserfreiem Tetrahydrofuran auf  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und darauffolgende Hydrolyse mit Schwefelsäure, obwohl mit geringer Ausbeute: nach der Hydrolyse bekommt man eine wäßrige Schicht, aus welcher, durch Zugabe von  $\text{NH}_4$ -Fluorophosphat oder Na-Tetraphenylborat, eine Mischung der entsprechenden Salze der Kationen IV und V ausfällt (Trennung und Identifizierung s. weiter unten), und eine organische Phase, die mehrere sublimierbare Substanzen enthält, die aber schwer zu trennen sind. Darunter findet man unzersetztes  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , Spuren von rotem I, und eine rotviolette sublimierbare, sehr luftempfindliche Substanz, wahrscheinlich ungeladenes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)]$ , das wir aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolieren und analysieren konnten. Läßt man die organische Schicht sich an der Luft oxydieren, extrahiert man sie mit Wasser und fällt man mit  $\text{PF}_6^\ominus$  oder  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ , so bekommt man weitere Mengen von  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$ - und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)]^\ominus$ -Salzen.

Auch die Umsetzung von  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Tetrahydrofuran führt zu wesentlich ähnlichen Resultaten, jedoch mit kleinerer Ausbeute an Phenylkobalticinium; wenn man den  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ -Überschuß mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nach längerem Stehenlassen der Reaktionsmischung hydrolysiert, gewinnt man aus der wäßrigen Schicht fast ausschließlich  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$ ; die organische Schicht ist intensiv rot gefärbt, gibt aber keine nennenswerten Mengen der roten 1-*endo*-Phenylverbindung des einwertigen Kobalts (I), und nach Luftoxydation und Extraktion mit Wasser erhält man nur Spuren von V.

Substituierte Phenylverbindungen gewinnt man auch, obwohl in geringerer Ausbeute als aus  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und Grignard-Reagenz, und neben I als Hauptprodukt, wenn man das Verfahren nach FISCHER<sup>1)</sup> leicht modifiziert, indem man  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in Tetrahydrofuran statt in Äther umsetzt. Wie schon FISCHER<sup>1)</sup> bemerkt hat, ist die rote Verbindung I des einwertigen Kobalts etwas unbeständig gegen Säuren und bei längerem Stehenlassen in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ . Obwohl die Zersetzung von I zu keinem definierten Hauptprodukt führt, haben wir feststellen können, daß unter den Zersetzungsprodukten neben regeneriertem IV auch kleinere Mengen von V vorkommen. Mischungen solcher Zersetzungsprodukte bekommt man z. B., wenn man bei dem Darstellungsverfahren von I nach FISCHER und HERBERICH<sup>1)</sup>, die Reaktionsmasse längere Zeit in Anwesenheit des Reagenzüberschusses stehenläßt, oder wenn man  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\ominus$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  umsetzt und mit Schwefelsäure hydrolysiert; im letzteren Fall ist der Gehalt an V der wäßrigen Extrakte der Hydrolyseprodukte kleiner als im ersteren.

Die Eigenschaften des 1-Phenyl-dicyclopentadienylkobalts sind erwartungsgemäß denjenigen des unsubstituierten Dicyclopentadienylkobalts sehr ähnlich. Die ungeladene  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Verbindung konnte man nicht, wie schon erwähnt, in reinem Zustand

isolieren; das entsprechende Kation V konnte aber besser charakterisiert werden: es fällt mit denselben Reagenzien, die mit dem unsubstituierten Kation IV unlösliche Salze bilden, und ist ebenso wie IV gegen Säuren und Oxydationsmittel beständig. V unterscheidet sich von IV vor allem durch die rotorange Farbe (IV ist hellgelb), und durch das charakteristische Absorptionsspektrum im Sichtbarem und im UV, wo Banden bei 350, 285 und 255  $m\mu$  auftreten, die sich weder im Spektrum von IV noch im Spektrum von I finden (s. Abbild. 2).



Abbild. 2. Absorptionsspektren von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$  als Fluorophosphat in Äthanol (Kurve a),  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5)]$  in n-Pentan (Kurve b), und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5)]^{\oplus}$  als Fluorophosphat in Äthanol (Kurve c)

Genauso wie IV wird auch V quantitativ von  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\ominus}$  aus den wässrigen Lösungen gefällt; doch ist das Tetraphenylborat von V etwas löslicher in Acetonitril als das von IV, wodurch die Trennung von IV und V ermöglicht wird. Bei den Fluorophosphaten ist das V-Salz viel leichter löslich in Äthanol als das IV-Salz; aus einer Acetonlösung beider Fluorophosphate wird IV durch Zugabe von Äther quantitativ gefällt, während das Salz von V in Lösung bleibt.

Die Zusammensetzung der von uns dargestellten Phenylderivate mit dem Kation V ist vor allem durch die Elementaranalysen sichergestellt, nach denen dem Kation die Formel  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5)]^{\oplus}$  zukommt. Die Ähnlichkeit mit dem unsubstituierten Kation IV ergibt sich auch aus dem polarographischen Verhalten, denn neutrale wässrige Lösungen von V in 0.1 *m* NaClO<sub>4</sub> zeigen eine polarographische Stufe mit  $E_{1/2} = -1.11_0$  V gegen die gesätt. Kalomel-Elektrode, während IV unter denselben Bedingungen ein Halbstufenpotential bei  $-1.11_4$  V aufweist; bei gleichen Molkonzentrationen beider Stoffe ist die Stufenhöhe etwas größer für IV als für V, in Übereinstimmung mit dem für ein größeres Molekül kleineren erwarteten Diffusi-

onskoeffizienten. Die polarographische Stufe von V beginnt mit einem fast rechtwinkligen Stromanstieg, anstatt eine normale S-förmige Gestalt, wie bei IV, aufzuweisen; dieser Umstand deutet auf geringere Wasserlöslichkeit der reduzierten Form von V hin.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen wurden in wasserfreien und entlüfteten Lösungsmitteln unter trockenem und sorgfältig gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

*Umsetzung von  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in Tetrahydrofuran:* Zunächst wird  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  nach G. WILKINSON und Mitarbb.<sup>7)</sup> dargestellt. 200 ccm Tetrahydrofuran, die 0.2 Mol  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  (aus bei 40° frisch dest. Cyclopentadien und granuliertem Natrium) enthalten<sup>8)</sup>, werden mit Trockeneis gekühlt; dazu werden 0.1 Mol wasserfreies  $\text{CoCl}_2$  unter ständigem Rühren langsam zugegeben, wobei die Lösung zuerst rot, dann tiefrotbraun wird.

Verwendet man  $\text{CoCl}_2$  im Überschuß, anstatt in den von WILKINSON<sup>7)</sup> angegebenen Verhältnissen, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, und zwar in größerer Ausbeute, wenn man die Lösung der Luft aussetzt. Er löst sich in Acetonitril, Nitromethan und Dimethylformamid mit grüner Farbe, in Wasser mit gelber Farbe. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewinnt man zunächst hellgrüne Blättchen von II.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}$  (578.5) Ber. C 41.6 H 3.5 Cl 24.2 Co (gesamt) 30.7 Co (frei) 10.2  
Gef. C 41.5 H 3.9 Cl 23.7 Co (gesamt) 30.2 Co (frei) 9.8

Das IR-Spektrum zeigt sämtliche für das Kation IV charakteristischen Frequenzen, insbesondere bei 3100, 1610 und 1560, 1420, 1165, 1115, 1060, 1010, 985 bis 940, 855 und 810/cm, das UV-Spektrum in Nitromethanlösung (Abbild. I) hat Maxima bei 14500, 15000, 15900/cm ( $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ) und bei 25000/cm ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ ), während das UV-Spektrum in wäbr. Lösungen (gelb) sämtliche für das  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ -Kation schon bekannte Banden in guter Übereinstimmung mit der Literatur<sup>5)</sup> zeigt. Später kristallisieren aus Acetonitril auch dunkelgrüne Nadeln von III (L = Nitromethan; sonst kann L =  $\text{H}_2\text{O}$  oder Dimethylformamid sein).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{N}$  (395.3) Ber. C 36.4 H 3.3 Cl 27 Co (gesamt) 29.7 Co (frei) 14.8 N 3.5  
Gef. C 35.5 H 4.1 Cl 27 Co (gesamt) 29.8 Co (frei) 14.4 N 3.6

Das IR-Spektrum von III ist qualitativ gleich demjenigen der Verbindung II plus die Banden des Liganden L, das UV-Spektrum von III hat Maxima bei 14700, 15100, 16000 (Schulter), 17000 und 25000/cm in Acetonitril.

Bei weiterer Verarbeitung des nach WILKINSON<sup>7)</sup> erhaltenen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , kühlt man die Lösung mit Eis/Kochsalz-Gemisch und fügt tropfenweise unter ständigem Rühren 0.6 Mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  in ca. 400 ccm Tetrahydrofuran hinzu. Man rührt weitere 2–3 Stdn., destilliert das meiste Tetrahydrofuran ab und ersetzt es durch entlüftetes Benzol. Alsdann hydrolysiert man durch Zugabe von 100 ccm Wasser und 130 ccm 4n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kleinen Portionen bis zu schwach saurer Reaktion, wobei zwei flüssige Phasen (a) und (b) entstehen. Die gelbe wäbr. Phase (a) wird mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gefällt, der Niederschlag wird zweimal in Aceton gelöst, mit Äther wieder gefällt und schließlich aus absol. Äthanol umkristallisiert; man erhält gelbe Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CoF}_6\text{P}$  (334.9) Ber. C 36.0 H 3.0 Co 17.7 Gef. C 35.9 H 3.2 Co 17.5

Das IR-Spektrum gleicht demjenigen der Verbindung II, das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 25000, 33000 und 38500/cm, wie für  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$  schon bekannt war<sup>5)</sup>;  $E_{1/2} = -1.114\text{ V}$

<sup>7)</sup> G. WILKINSON, F. A. COTTON und G. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nuclear Chem. 2, 95 [1956].

<sup>8)</sup> Org. Syntheses 36, 31.

in neutraler wäßriger  $\text{NaClO}_4$ -Lösung. Die Aceton/Äther-Mutterlaugen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in Äthanol gelöst und dann eingengt, wobei sich orangeföhlige Nadeln der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)]\text{PF}_6$  bilden.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CoF}_6\text{P}$  (410.2) Ber. C 46.7 H 3.4 Co 14.4 Gef. C 46.7 H 3.8 Co 14.1

Das IR-Spektrum zeigt mehrere neue Banden bzw. die für IV festgestellten Banden sind verschoben: 3100, 1610—1580—1560 schwaches Triplett, 1470—1420—1400 starkes Triplett, 1300—1250—1215 schwaches Triplett, 1070, 1040, 1030, 1015, 1000 stark, 975, 922, 770 stark, 740, 695 stark (in  $\text{cm}^{-1}$ ). Auch das UV-Spektrum ist verschieden von dem der Salze des Kations IV, es hat nämlich eine Schulter bei 25000/cm und Maxima bei 28600, 35000 und 39200/cm (s. Abbild. 2), und die Intensität der Absorption ist viel größer.  $E_{1/2} = -1.11_0$  V in wäßr. Lösung unter denselben Bedingungen wie oben.

Die Benzolschicht (b) wird zur Trockne verdampft; aus dem Rückstand erhält man durch Vakuumsublimation zunächst Biphenyl ( $\sim 70^\circ$ ), dann eine neue kristalline dunkelrote oder rotviolette Substanz ( $\sim 140$ — $170^\circ$ ), die sich an der Luft rasch unter Braunfärbung zersetzt und deren Benzollösungen, wenn entlüftet, anfangs rot sind, dann aber rasch braun und trübe werden. Wenn man solche Lösungen an der Luft vollständig oxydieren läßt, kann man aus ihnen durch Extraktion mit Wasser eine Lösung erhalten, deren Spektrum, obwohl zusammengesetzter Natur, die Maxima von V deutlich erkennen läßt. Diese wäßr. Lösung kann man mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  oder mit  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  fällen; im letzteren Fall gibt der Niederschlag, aus Acetonitril umkristallisiert, zunächst hellgelbe Blättchen der Verbindung  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (VI), dann prismatische dunkelorange Kristalle der entspr. 1-Phenyl-Verbindung  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (VII). VI und VII können nicht nur durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril, sondern auch wegen des stark verschiedenen Kristallhabitus der festen Substanzen mechanisch getrennt werden.

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BCo}$  (508.4) Ber. C 80.5 H 5.9 Co 11.6 Für VI: Gef. C 79.8 H 6.1 Co 11.4

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{BCo}$  (584.5) Ber. C 82.2 H 5.8 Co 10.1 Für VII: Gef. C 82.2 H 5.9 Co 9.8

Umsetzung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Tetrahydrofuran: 10 mMol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Tetrahydrofuran<sup>9)</sup> werden unter Rühren mit 1 g  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$  versetzt. Nach 30 Sek. wird die Reaktion durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  und Wasser beendet. Man verdampft den größten Teil des Tetrahydrofurans und ersetzt durch Äther, wobei zwei flüssige Phasen entstehen; die wäßr. Phase enthält nur  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$  (IV), die ätherische Schicht hinterläßt nach Verdampfung einen roten Rückstand, der sich nur teilweise in heißem n-Pentan löst. Der in Pentan unlösliche Anteil wird mit Wasser extrahiert und mit  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  gefällt, wobei sich krist.  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  ausscheidet. Die Pentanlösung wird verdampft und der rote Rückstand sublimiert; die so gewonnene kristalline rote Substanz ist reines I. Schmp. 126—128°; IR-Banden bei 1610—1600—1560 (Triplett), 1480—1450—1410 (Triplett), 1205, 1175, 1103, 1076, 1065, 1024, 1000, 981, 855, 802, 753 und 702/cm, UV-Spektrum mit Maxima bei 25800, 30600 und 37300/cm (Abbild. 2).

<sup>9)</sup> Dargestellt nach H. GILMAN und B. J. GAJ, J. org. Chemistry 22, 1167 [1957].