

Gerhard E. Herberich und Johann Schwarzer

Die Ringerweiterung der Cyclopentadienyl-[5-*exo*-halogenmethyl-cyclopentadien]-kobalt-Komplexe^{1,2)}

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 7. Oktober 1969 *)



Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Salze $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) werden bei 0–60° fast quantitativ aus den 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivaten $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{X})$ des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts erhalten und als Jodid ($\text{X} = \text{J}$), Hexafluorophosphat ($\text{X} = \text{PF}_6$) und Tetraphenylborat ($\text{X} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) charakterisiert. Diese Ringerweiterung gehorcht in Lösung dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und zeigt erhebliche Solvenseffekte; Aktivierungsparameter wurden bestimmt. Die für primäre Alkylhalogenide außerordentlich hohen Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch einen Synchronmechanismus erklärt, bei dem die Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung unter Beteiligung der Cyclopentadien-kobalt-Gruppierung erfolgt.

Ring Expansion of Cyclopentadienyl[5-*exo*-(halomethyl)cyclopentadiene]cobalt Complexes

The 5-*exo*-halomethyl derivatives $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) of cyclopentadienyl-(cyclopentadiene)cobalt rearrange at 0–60° to form cyclopentadienyl(cyclohexadienyl)cobalt salts $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{X}$ almost quantitatively. In solution this novel ring expansion reaction obeys a first-order rate law and the rates show considerable solvent effects. Activation parameters for the rearrangement have been determined. The very high rates, as compared to normal primary alkyl halides, are explained by a concerted mechanism whereby the heterolysis of the carbon-halogen bond is assisted by participation of the cyclopentadienecobalt moiety.



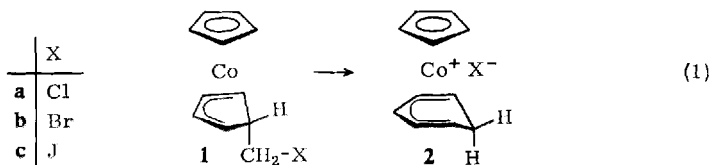
Die ungewöhnliche Stabilisierung von Carbonium-Ionen durch α -Ferrocenyl-Gruppen ist gut bekannt^{3–9)} und wird durch Metall-Beteiligung^{3,5)} oder durch Metall-Hyperkonjugation^{4,9)}

*) Endgültige Fassung am 23. 3. 1970.

- 1) IV. Mitteil. über „Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe“; III. Mitteil. siehe l. c.¹⁵⁾.
- 2) Vorgetragen auf der Fourth International Conference on Organometallic Chemistry, Bristol/England, 29. 7. 69.
- 3) *M. Cais*, Organometal. Chem. Reviews **1**, 435 (1966); Rec. chem. Progr. **27**, 177 (1966), C. A. **66**, 10973 b (1966).
- 4) *M. Rosenblum*, Chemistry of the Iron Group Metallocenes, Part 1, S. 129, Interscience Publishers Inc., New York 1965.
- 5) *E. A. Hill* und *J. H. Richards*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3484 (1959); **83**, 3840 (1961); **83**, 4216 (1961).
- 6) *E. A. Hill*, J. org. Chemistry **28**, 3586 (1963).
- 7) *R. Hester* und *M. Cais*, J. organometal. Chem. **16**, 283 (1969).
- 8) *E. A. Hill* und *R. Wiesner*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 509 (1969).
- 9) *T. G. Traylor* und *J. C. Ware*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1295; J. Amer. chem. Soc. **89**, 2304 (1964); *W. Hanstein* und *T. G. Traylor*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4451; *J. A. Mangravite* und *T. G. Traylor*, ebenda **1967**, 4457; **1967**, 4461; *T. T. Tidwell* und *T. G. Traylor*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3442 (1966).

gedeutet. α -Ferrocenyl-halogenide⁶⁾ und -ester⁵⁾ solvolysieren etwa so schnell wie die entsprechenden Triphenylmethyl-Verbindungen; Salze der intermediären Kationen sind in einigen Fällen isoliert worden¹⁰⁾. Ähnliche stabilisierte Carbonium-Ionen leiten sich von zahlreichen anderen Übergangsmetall- π -Komplexen ab, von denen nur Benzol-tricarbonylchrom¹¹⁾, Cyclopentadienyl-tricarbonylmangan¹²⁾, Cyclobutadien-tricarbonyl-eisen¹³⁾ und Butadien-tricarbonyl-eisen¹⁴⁾ genannt seien.

In den 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivaten¹⁵⁾ **1** des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts ist die Halogenmethyl-Gruppe über ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom mit dem Komplexgerüst verknüpft. Daher ist eine Metall-Hyperkonjugation nicht möglich, und eine direkte Metall-Beteiligung ist aus sterischen Gründen nicht denkbar. Es überrascht deshalb, daß auch die Komplexe **1** unter solvolytischen Bedingungen sehr leicht heterolysieren; unter Ringerweiterung werden, wie bereits kurz berichtet¹⁶⁾, Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-halogenide **2** gebildet:



Ringerweiterungsreaktionen an Übergangsmetall- π -Komplexen sind bisher nur in wenigen Fällen bekannt geworden¹⁷⁻¹⁹⁾. Die Untersuchung der neuartigen Umlagerung (1) schien uns deshalb in präparativer wie in mechanistischer Hinsicht wertvoll.

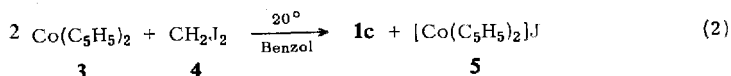
I. Präparative Ergebnisse

Die Geschwindigkeit der Ringerweiterung (1) hängt stark vom Medium ab. Sie ist nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan und Benzol gering. In polaren Solvenzen wie Aceton und Methanol oder Gemischen dieser Lösungsmittel mit Wasser lagern sich die Halogenmethyl-Verbindungen **1** sehr leicht und praktisch ohne Nebenreaktion zu den Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-halogeniden **2** um; Produkte alkoholischer oder ätherischer Natur, wie sie bei Reaktion mit dem Solvens

- ¹⁰⁾ M. Cais und A. Eisenstadt, *J. org. Chemistry* **30**, 1148 (1965); *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5468 (1967); A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, G. I. Zudkova und L. S. Isaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 2017, C. A. **66**, 76133 d (1967).
¹¹⁾ J. D. Holmes, D. A. K. Jones und R. Pettit, *J. organometal. Chem.* **4**, 324 (1965); W. S. Trahanovsky und D. K. Wells, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5870 (1969).
¹²⁾ W. E. McEwen, J. A. Manning und J. Kleinberg, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2195.
¹³⁾ J. D. Fitzpatrick, L. Watts und R. Pettit, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 1299.
¹⁴⁾ J. E. Mahler und R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3955 (1963); R. Pettit und G. F. Emerson, *Advances organometal. Chem.* **1**, 1 (1964); N. A. Clinton und C. P. Lillya, *Chem. Commun.* **1968**, 579.
¹⁵⁾ G. E. Herberich, E. Bauer und J. Schwarzer, *J. organometal. Chem.* **17**, 445 (1969).
¹⁶⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, *Angew. Chem.* **81**, 153 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 143 (1969).
¹⁷⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **75**, 167 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 100 (1963); *Chem. Ber.* **99**, 2213 (1966).
¹⁸⁾ J. Lewis und A. W. Parkins, *Chem. Commun.* **1968**, 1194.
¹⁹⁾ J. W. Kang, K. Mosley und P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* **1968**, 1304.

zu erwarten sind, treten nicht auf. Die Ausgangsmaterialien **1** sind schon im festen Zustand wesentlich labiler als in Benzol-Lösung. So lagert **1c** im festen Zustand bei 0° in zwei Tagen fast völlig um, während seine Benzol-Lösung in 4 Std. bei 20° zu mehr als 94% unzersetzt bleibt²⁰⁾. An Silicagel wird die Umlagerung von **1** fast augenblicklich bewirkt, und selbst die Oberfläche von Salzkristallen scheint katalytisch zu wirken.

Die roten, luftbeständigen Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Salze sind durch die Umlagerung (1) erstmals zugänglich geworden. Präparativ am einfachsten ist die Darstellung des Jodids **2c**. Dazu setzt man Dicyclopentadienylkobalt (**3**) in Benzol mit Dijodmethan (**4**) um und erhält die rote Lösung von **1c** neben festem Dicyclopentadienylkobalt-jodid (**5**):



Wegen der Labilität von **1c** bildet sich bereits in dieser Stufe etwas **2c**, das mit **5** abgetrennt wird und verlorengeht. Isolierung des rohen **1c** und Umlagerung in absol. Methanol ergibt nach zweimaligem Umkristallisieren noch 94% Ausbeute an analysenreinem **2c**. Zur analytischen Charakterisierung eignen sich neben **2c** das Hexafluorophosphat $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{PF}_6$ und das Tetraphenylborat $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]\text{[B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, während das Chlorid **2a** und das Bromid **2b** extrem hygroskopisch sind und deshalb nicht isoliert wurden²¹⁾. Die Konstitution des Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Kations kann aus ¹H-NMR- und IR-Daten vollständig abgeleitet werden¹⁶⁾. **2c** läßt sich im Zweiphasensystem Äther/Wasser mit Natriumborantat bei 20° zu 87% in das bekannte Cyclopentadienyl-cyclohexadien-kobalt²²⁾ überführen. Diese Synthese ist eine zusätzliche, chemische Sicherung der Konstitution von **2**.

Das Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Kation addiert am Cyclohexadienyl-Ring wie das Cyclohexadienyl-tricarbonyl-eisen-Kation²³⁾ sehr leicht Nucleophile wie Organolithium-Verbindungen, Hydrid, Ammoniak und Methylat²⁴⁾. Wenig additionsfreudige Nucleophile wie die Halogenid-Ionen werden nicht addiert, sondern bewirken langsame Zerstörung von **2**. Beim längeren Erhitzen von **2** in absol. Methanol auf 60° zeigt sich diese Zersetzung in einer Extinktionsabnahme im Sichtbaren ($\lambda < 500 \text{ nm}$) und Bildung von Co^{2+} -Ionen sowie farblosem organischem Material. Als Folge davon werden bei der Umlagerung von **1a** nicht ganz quantitative Ausbeuten erhalten²¹⁾.

II. Kinetische Messungen und Ergebnisse

Die Umlagerung (1) ist in polaren Medien wie absol. Methanol oder Aceton/Wasser-Gemischen spektrophotometrisch meßbar. Sie folgt dem Geschwindigkeits-

²⁰⁾ Vgl. die Darstellung von **2c**.

²¹⁾ Ausbeuten der Umlagerung von **1a** und **1b** wurden durch Fällung des Tetraphenylborats bestimmt; siehe Versuchsteil.

²²⁾ R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3593 (1961).

²³⁾ E. O. Fischer und R. D. Fischer, Angew. Chem. **72**, 919 (1960); M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson und J. M. Williamson, J. chem. Soc. [London] A, **1967**, 240.

²⁴⁾ G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil und R. Michelbrink, unveröffentlicht.

gesetz 1. Ordnung. Die Auswertung²⁵⁾ unter Verwendung der Endextinktionen^{26,27)} und die Auswertung nach dem *Guggenheim*-Verfahren²⁵⁻²⁸⁾ ergab bei **1b** und **1c** übereinstimmende Ergebnisse. Beim Chlorid **1a** wurden die Reaktionszeiten auf maximal 1.3 Halbwertszeiten beschränkt, so daß die erst gegen Ende der Reaktion merklich werdende Zersetzung von **2a** vernachlässigbar war.

Geschwindigkeitskonstanten von einigen typischen Ansätzen sowie die aus allen Werten bestimmten²⁵⁾ Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die relativen Geschwindigkeiten betragen für **1a**, **1b** und **1c** bei 34° 1 : 53 : 139. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird in Tab. 2 verdeutlicht.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Umlagerung **1** → **2** mit Standardfehlern

	Temp.	k [sec ⁻¹]	$t_{1/2}$ [Min.]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol] ^{a)}	ΔS^\ddagger [cal/Grad · Mol] ^{a)}	$n^a)$
1a	40.7°	$(4.85 \pm 0.04) \times 10^{-5}$	238			
	50.6°	$(1.56 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	74.1	23.0 ± 0.3	-5.1 ± 0.9	11
	60.1°	$(4.54 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	25.4			
1b	23.6°	$(3.16 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	36.6			
	34.1°	$(1.17 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	9.9	21.8 ± 0.1	-1.1 ± 0.3	13
	44.3°	$(3.81 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	3.03			
1c	14.2°	$(2.62 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	44.1			
	23.8°	$(8.78 \pm 0.03) \times 10^{-4}$	13.1	21.2 ± 0.1	-1.2 ± 0.4	9
	33.7°	$(2.93 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	3.94			

^{a)} Die Aktivierungsparameter und ihre Standardfehler wurden aus n unabhängigen k -Werten berechnet.

Tab. 2. Lösungsmittelleffekte bei der Umlagerung **1b** → **2b**

Temp.	Lösungsmittel	$10^3 \times k$ [sec ⁻¹]
48.0°	Aceton	0.29
48.4°	90% Aceton/10% Wasser	1.74
48.4°	80% Aceton/20% Wasser	8.3
48.4°	Methanol	6.0 ^{a)}

^{a)} Extrapoliert.

III. Der Mechanismus der Umlagerung

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umlagerung (I) ist die monomolekulare Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in **1**. Das folgt aus der Reaktionsordnung, dem starken Solvenseffekt, der nur wenig schwächer als bei der Solvolyse der tert.-Butylhalogenide²⁹⁾ ist, und aus der Größenordnung der Aktivierungs-

²⁵⁾ Die Auswertung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

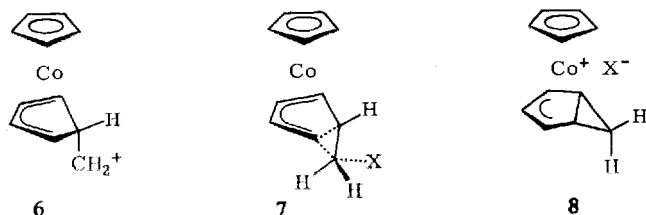
²⁶⁾ S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill Book Company, New York 1960.

²⁷⁾ A. A. Forst und R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, 2. Aufl., John Wiley and Sons, Inc., New York 1961.

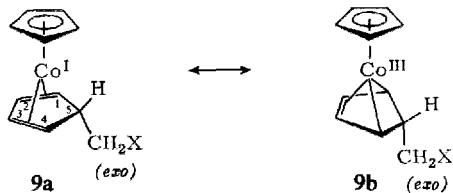
²⁸⁾ E. A. Guggenheim, Philos. Mag. **2**, 538 (1926).

²⁹⁾ E. Grunwald und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **70**, 846 (1948).

entropien. Die Umlagerung des prim. Alkylchlorids **1a** ist in Methanol bei 25° um den Faktor 8 schneller als die Solvolyse von tert.-Butylchlorid³⁰⁾. Diese ganz außerordentliche Reaktivität eines prim. Alkylhalogenids schließt die Bildung des Carbonium-Ions **6** als Zwischenprodukt der Umlagerung (1) aus und erweist die Nachbargruppenbeteiligung der Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt-Gruppierung. Daher muß ein Synchronmechanismus angenommen werden, bei dem die Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung und die Umordnung des Ligandengerüsts gleichzeitig eintreten. Dies könnte einstufig über einen aktivierten Komplex **7** erfolgen oder zweistufig, indem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein kurzlebiges Zwischenprodukt **8** gebildet würde. Die vorhandenen Daten, Geschwindigkeitskonstanten wie Aktivierungsparameter, stehen mit beiden mechanistischen Varianten im Einklang.



Der Nachbargruppeneffekt der Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt-Gruppierung läßt sich qualitativ aus den Bindungsverhältnissen von **1** erklären. Zwei mesomere Grenzformeln **9a** und **9b** sind zu betrachten:



Nach der Röntgenstrukturanalyse am Cyclopentadienyl-[5-*exo*-phenyl-cyclopentadien]-kobalt³¹⁾ kommt das größere Gewicht der Formel **9b** zu, welche C-1 und C-4 sp³-Hybridisierung und partiellen Carbanion-Charakter zuschreibt. Das folgt aus den C-C-Abständen des Cyclopentadien-Liganden und aus dem Diederwinkel von 36° zwischen der Ebene durch C-1, C-5 und C-4 und der Ebene durch C-1 bis C-4 dieses Liganden³¹⁾ und wird weiter durch die ¹H-NMR-Spektren^{32, 15)} der Cyclopentadienyl-[5-*exo*-organyl-cyclopentadien]-kobalt-Komplexe untermauert. Man erwartet deshalb, daß Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopentadienring und der Halogenmethylgruppe durch die π-Cyclopentadien-Metall-Bindung ebenfalls stark beeinflußt werden.

³⁰⁾ A. R. Olson und R. S. Halford, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2644 (1937).

³¹⁾ M. R. Churchill und R. Mason, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 112; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **279**, 191 (1964); für Daten verwandter Verbindungen siehe R. Mason und G. Wilkinson, Essays in Coordination Chemistry, S. 233, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964.

³²⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3753; H. P. Fritz und H. J. Keller, Chem. Ber. **95**, 2259 (1952); M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, Advances organometal. Chem. **3**, 1 (1965).

Anstelle des freien 5-Halogenmethyl-cyclopentadiens sei das *p*-Toluolsulfonat des 1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-hydroxymethyl-cyclopentadiens genannt, welches unter Beteiligung der Dien-Gruppierung sehr leicht solvolysiert³³). Im Komplex wird eine ähnliche Nachbargruppenbeteiligung durch Überlappung des überwiegend an C_{exo} lokalisierten σ^* -Orbitals der C_{exo}-X-Bindung mit dem bindenden Orbital zwischen dem Co-Atom und C-1 (oder C-4) ermöglicht. Die bei der Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung sich ausbildende positive Ladung kann im Komplex wohl noch wirksamer als im freien Liganden delokalisiert werden. Diese Erklärung wird sich prüfen lassen, wenn es gelingt, Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalt-Komplexe mit einer 5-*endo*-Halogenmethyl-Gruppe darzustellen, in denen eine Überlappung der beschriebenen Art nicht möglich ist. Solche Komplexe sollten nicht oder nur langsam umlagern.

Die Ringerweiterung (1) unterscheidet sich von Carbonium-Umlagerungen und Solvolysen nach dem S_N1-Mechanismus, auf die Bezug genommen wurde, wesentlich: Ein Carbonium-Ion im üblichen, strengen Sinn³⁴) tritt nicht auf, und der Assoziationsschritt fehlt in nichtbasischem Medium ganz. Über weitere Reaktionen dieses Typs werden wir an anderer Stelle berichten.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für Personal- und Sachmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Neutralkörper wurden unter Luftausschluß gehandhabt. Die Lösungsmittel waren sauerstoff-frei und trocken. Die Umlagerung kann an Luft durchgeführt werden, und die Salze sind luftbeständig.

1. Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-jodid, $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]J$ (**2c**): Zu 600 mg (3.17 mMol) Dicyclopentadienylkobalt in 100 ccm Benzol werden bei 20° 0.2 ccm (2.5 mMol) Dijodmethan getropft. Man rührt 4 Stdn., filtriert dann über eine G4-Fritte, wäscht mit Pentan nach und engt das Filtrat i. Ölpumpenvak. ein, wobei die Badtemp. nur kurze Zeit bis 30° gesteigert werden darf. Die Lösung des öligen, rotbraunen Rückstands in 5 ccm Methanol wird 30 Min. bei 35° gerührt. Man filtriert über eine G4-Fritte und wäscht dreimal mit 1 ccm Methanol nach. Durch tropfenweise Zugabe von 100 ccm Äther läßt sich **2c** quantitativ ausfällen. Zweimaliges Umfällen aus 6 ccm Methanol mit 100 ccm Äther ergibt 492 mg ziegelrotes **2c** (94%). Zers. ab 100°.

CoC₁₁H₁₂J (330.1) Ber. C 40.03 H 3.66 Co 17.86 Gef. C 40.21 H 3.63 Co 17.76

2. Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-hexafluorophosphat, $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]PF_6$, wird aus konz. wäßrigen Lösungen von **2** mit NH₄PF₆-Lösung gefällt und aus Aceton/Äther zweimal umgefällt. Schmp. 180°(Zers.).

CoC₁₁H₁₂]PF₆ (348.1) Ber. C 37.93 H 3.47 Co 16.93 Gef. C 38.12 H 3.51 Co 17.03

³³) S. Winstein und M. Battiste, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5244 (1960).

³⁴) Ionen der Art von **2** und **8** sind gelegentlich als stabilisierte Carbonium-Ionen bezeichnet worden. Siehe I. c.³) und D. F. Hunt, C. P. Lillya und M. D. Rausch, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2561 (1968).

3. *Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-tetraphenylborat*, $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]B(C_6H_5)_4$, wird wie $K[B(C_6H_5)_4]^{35)}$ quantitativ gefällt und aus Aceton/Äther umgefällt. Schmp. 160° . $CoC_{11}H_{12}C_{24}H_{20}B$ (522.4) Ber. C 80.47 H 6.17 Co 11.28 Gef. C 80.46 H 6.20 Co 11.45

4. *Umlagerung von Cyclopentadienyl-[5-exo-chlormethyl-cyclopentadien]-kobalt (1a) in Methanol*: 88.0 mg (0.369 mMol) **1a** in 2 ccm Methanol werden 110 Min. (4.1 Halbwertszeiten; berechneter Umsatz 94%) auf 59.6° erhitzt. Das Methanol wird i. Vak. entfernt. Man löst in Eiswasser, filtriert über eine G4-Fritte und fällt als *Tetraphenylborat*, wie unter 3. angegeben. Ausb. 169,5 mg (94%, bezogen auf den Umsatz).

5. *Umlagerung von Cyclopentadienyl-[5-exo-brommethyl-cyclopentadien]-kobalt (1b) in Methanol*: 69.4 mg (0.245 mMol) **1b** in 2 ccm Methanol werden 18 Min. (5.8 Halbwertszeiten; berechneter Umsatz 98%) auf 44.0° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 4. ergibt 122.9 mg *Tetraphenylborat* (98%, bezogen auf den Umsatz).

6. *Cyclopentadienyl-cyclohexadien-kobalt*, $Co(C_5H_5)(C_6H_8)$: Ein Schlenk-Rohr mit Quecksilber-Überdruckventil wird mit 590 mg (1.79 mMol) **2c**, 10 ccm Wasser und 20 ccm Äther beschickt. Unter kräftigem Rühren bringt man kleine Portionen von *NaBH₄* in Abständen von 10–15 Min. ein. Wenn die Wasserphase hellgelb geworden ist, pipettiert man die jetzt rote Ätherphase ab und extrahiert nochmals mit 10 ccm Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden über eine G3-Fritte mit einer Schicht von 3 cm Al_2O_3 (neutral, luftfrei, mit 6% Wasser desaktiviert) filtriert. Man wäscht mit Äther nach und entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Das Rohprodukt wird bei 35° Badtemp. i. Hochvak. an einen mit Methanol/Trockeneis gekühlten Finger sublimiert, dann aus 5 ccm Pentan durch vorsichtiges Kühlen auf -78° auskristallisiert. Man dekantiert die Mutterlauge, wäscht mit einigen Tropfen Pentan von -78° nach und trocknet die roten Kristalle bei -30° i. Ölpumpenvak. Ausb. 317 mg (87%). Schmp. 42° (Lit.²²⁾: $40-42^\circ$).

Massenspektrum: *m/e* 204 (55%; M^+), 202 (43%; $-H_2$), 137 (40%; $-H_2, -C_5H_5$), 124 (100%; $-H_2, -C_6H_6$), 98 (10%; $-H_2, -C_6H_6, -C_2H_2$), 59 (52%; Co^+).

¹H-NMR (in C_6D_6 , bezogen auf $Si(CH_3)_4$ als äußeren Standard): $m\tau = 5.80$ (2H), s 6.03 (5H), m 7.58 (2H), AA'BB'-System 9.1 (2H) und 9.7 ppm (2H).

$CoC_{11}H_{13}$ (204.2) Ber. C 64.71 H 6.42 Co 28.87 Gef. C 64.73 H 6.49 Co 28.78

7. *Ausgangsmaterialien 1 für die kinetischen Messungen*: Teilweise umgelagerte Proben der Ausgangsmaterialien¹⁵⁾ **1** lassen sich reinigen, indem man sie in Pentan bei 20° löst, über eine G4-Fritte in ein auf 0 bis -20° vorgekühltes Schlenk-Rohr filtriert und dann durch Kühlen auf -78° auskristallisiert.

a) **1a** ist bei -20° monatelang haltbar.

b) **1b** ist bei -78° beständig; bei -20° ist die Umlagerung nach etwa vier Wochen merklich.

c) **1c** kann bei -78° einige Wochen aufbewahrt werden. Proben für die kinetischen Messungen werden zweckmäßig wie folgt erhalten: 378 mg (2.00 mMol) $Co(C_5H_5)_2$ in 50 ccm Pentan werden mit einem Eisbad gekühlt und unter intensivem Rühren mit 0.081 ccm (1.0 mMol) CH_2J_2 versetzt. Dann wird 4 Std. bei 0° und noch 15 Std. bei 20° gerührt. Die folgenden Operationen müssen möglichst rasch durchgeführt werden. Man filtriert über eine G3-Fritte, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., trocknet i. Hochvak. bei 20° und reinigt, wie oben angegeben.

³⁵⁾ W. Geilmann und W. Gebuhr, Z. analyt. Chem. 139, 161 (1953).

8. *Kinetische Messungen:* Die Umlagerung wird in der thermostatisierten 1-cm-Küvette des Photometers verfolgt („Eppendorf“, Fa. Netheler und Hinz, Hamburg). Die mit Stickstoff gespülte Küvette wird mit 2.5 cm Lösungsmittel gefüllt und etwa 15 Min. temperiert. Die Temp. schwankt an einem in der Nachbarküvette stehenden Thermometer während der Messungen um weniger als 0.05°. Am Reaktionsbeginn wurden 2–4 mg Ausgangsmaterial zugegeben. Während der Umlagerung erhöht sich die Extinktion im gesamten Bereich von 330–500 nm. Spektrum von **1a** in Methanol: Maximum bei 396 nm ($\epsilon = 670$), Schulter bei 480 nm ($\epsilon = 145$). Spektrum von **2c** in Methanol: Maxima bei 346 ($\epsilon = 1900$), 380 nm (1250). Meßwellenlänge: 366 nm; Extinktion von **1a**: $\epsilon = 190$, von **2c**: $\epsilon = 1390$.

[376/69]