

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 2929 – 3196

Dieses Heft wurde am 3. September 1981 ausgegeben.

Permethylmetallocene, II¹⁾

Decamethylcobaltocen: Synthese und Umwandlung in methylierte (Aren)(cyclopentadienyl)cobalt-Kationen

Ulrich Kölle* und Fouad Khouzami

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

Eingegangen am 29. Januar 1981

Decamethylcobaltocen (**1b**) wird aus Dibromo(1,2-dimethoxyethan)cobalt und Pentamethylcyclopentadienyllithium dargestellt. **1b** zeigt erhöhte Reaktionsbereitschaft in oxidierenden Additionen mit Elektrophilen RX. Mit Chloriodalkanen führt diese Reaktion zu *exo*-Chloralkyl-Komplexen, **2c, e**, die – wiederum leichter als die entsprechenden Derivate des Cobaltocens (**1a**) – durch solvolytische Ringerweiterung in permethylierte (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt-Kationen, **[3]⁺**, übergehen. Deren Oxidation mit Salpetersäure führt erstmals zu in beiden Ringen methylierten (Aren)(cyclopentadienyl)cobalt-Dikationen, **[6]²⁺**.

Permethylmetallocenes, II¹⁾

Decamethylcobaltocene: Preparation and Transformation into Methylated (Arene)(cyclopentadienyl)cobalt Cations

Decamethylcobaltocene (**1b**) is obtained from dibromo(1,2-dimethoxyethane)cobalt and pentamethylcyclopentadienyllithium. **1b** shows enhanced reactivity in oxidative addition reactions with electrophiles RX. This reaction, when performed with chloriodoalkanes, leads to *exo*-chloroalkyl complexes, which undergo a solvolytic ring expansion reaction, again more smoothly than the analogous derivatives of cobaltocene (**1a**), to form permethylated (cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt cations **[3]⁺**. The latter are oxidized with nitric acid to yield for the first time (arene)(cyclopentadienyl)cobalt dications, **[6]²⁺**, methylated in both ligand rings.

Chem. Ber. **114**, 2929 – 2937 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009 – 2940/81/0909 – 2929 \$ 02.50/0

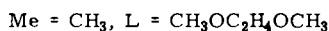
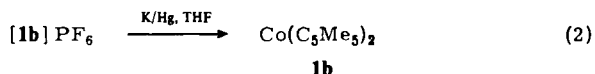
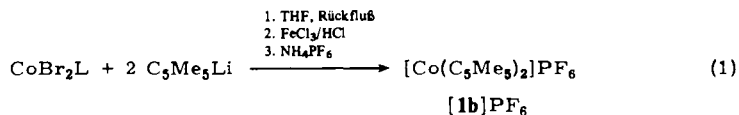
Permethylierte Metallocene zeigen in vieler Hinsicht ein von den unsubstituierten Grundkörpern abweichendes Verhalten. So scheint ein monomeres Decamethyltitanocen²⁾ im Gegensatz zu den polymeren Titanocenen $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_x$ ³⁾ zumindest bei tiefer Temperatur in einem Gleichgewicht in Lösung zu existieren. Decamethylmanganocen⁴⁾ liegt, anders als Manganocen⁵⁾, in einem magnetisch anomalen ²E-Grundzustand vor und läßt sich zu einem Monokation und einem Monoanion oxidieren bzw. reduzieren⁴⁾. Neben einer größeren Ligandenfeldaufspaltung⁴⁾ bewirkt der Permethylcyclopentadienyl-Ligand eine stärkere sterische Abschirmung des Zentralmetalls und eine kathodische Verschiebung der Redoxpotentiale $\text{Mc}^{+/0}$ ¹⁾ der Metallocene. Das größere Reduktionsvermögen der Permethylmetallocene sollte die Reaktivität insbesondere der Elektronenüberschuß-Komplexe Cobaltocen und Nickelocen beeinflussen. Nachfolgend beschreiben wir die Darstellung des Decamethylcobaltocens (**1b**) sowie einige seiner Reaktionen, welche den erwarteten Effekt belegen und zudem erstmals den Zugang zu permethylierten (Aren)(cyclopentadienyl)cobalt-Kationen eröffnen.

Decamethylcobaltocen

Als komplexes Cobalt-Salz für die Cobaltocendarstellung wird üblicherweise das Hexaamin $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ eingesetzt⁶⁾. Mit Pentamethylcyclopentadienyllithium entstehen hieraus jedoch zweikernige Komplexe, in denen zwei (Cyclopentadienyl)cobalt-Einheiten über Amidogruppen verbrückt sind und über die an anderer Stelle berichtet werden soll⁷⁾. Dibromo(1,2-dimethoxyethan)cobalt⁸⁾ reagiert hingegen mit Pentamethylcyclopentadienyllithium in Tetrahydrofuran unter Rückfluß zu einer schwarzen Reaktionslösung, aus der nach in-situ-Oxidation mit salzsaurem Eisen(III)-chlorid durch Ammonium-hexafluorophosphat Decamethylcobaltocenium-hexafluorophosphat ($[\mathbf{1b}]\text{PF}_6$) mit über 80% Ausbeute gefällt werden kann. Die Amalgamreduktion des Salzes in Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan liefert nach Sublimation im Hochvakuum den Neutralkomplex **1b** mit etwa 70% Gesamtausbeute⁹⁾. Er ist sowohl in Lösung, als auch in fester Form extrem luftempfindlich.

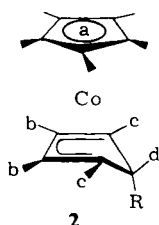
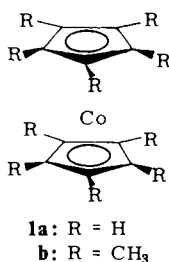
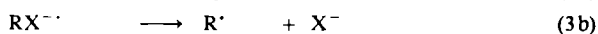
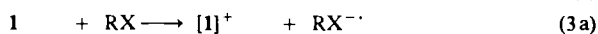
Der Festkörper zeigt auf der magnetischen Waage¹⁰⁾ zwischen 50 und 250 K Curie-Weiss-Verhalten. Das magnetische Moment ist mit 1.6 BM etwas kleiner, als für einen magnetisch anomalen d^7 -Komplex erwartet wird, was wir auf Kristalleffekte zurückführen.

Das Redoxpotential für den Elektronenübergang $[\mathbf{1b}]^{+/0}$ entspricht mit -1.48 V (Methylenchlorid, gesätt. Kalomelektrode¹⁾) recht genau dem, welches sich aus dem Wert für Cobaltocen, $[\mathbf{1a}]^{+/0}$, und seinem 1,1'-Dimethylderivat¹¹⁾ durch Extrapolation auf zehn Methylgruppen ergibt.



Oxidierende Additionen

Für Cobaltocen (**1a**) charakteristisch ist eine zweistufige oxidierende Addition von Elektrophilen RX nach der Bruttogleichung (3)¹², kurz „ RX -Reaktion“ genannt. Die Teilschritte (3a) – (3c), von denen die Elektronenübertragung (3a) geschwindigkeitsbestimmend ist, wurden von *Herberich* und *Schwarzer*¹³ aus kinetischen Untersuchungen gefolgert. Als gegenüber **1a** stärkeres Reduktionsmittel sollte **1b** im ersten Teilschritt (3a) schneller reagieren, wohingegen die Radikaladdition (3c) infolge der vollständigen Methylsubstitution verlangsamt werden könnte; ja es war denkbar, daß **1b** aus diesem Grunde keine RX -Reaktionen eingehen, sondern in eine Redoxreaktion ausweichen würde.



2	R	RX
a	CH ₃	CH ₃ I
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ I
c	CH ₂ Cl	CH ₂ ClI
d	CH ₃ OCH ₂	CH ₃ OCH ₂ Cl
e	CH ₃ CHCl	CH ₃ CHClI

Tatsächlich fanden wir, daß **1b** mit den wenig reaktiven Halogeniden Iodmethan und Iodbenzol, die sich mit **1a** nur unter wesentlich schärferen Bedingungen bzw. überhaupt nicht umsetzen, nach (3) reagiert. Iodmethan und **1a** liefern nach zwei Stunden bei 80 °C einen Komplex **2** mit 30% Ausbeute¹⁴. Hingegen führt die Umsetzung mit **1b** in einer halben Stunde bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu **2a**, und aus Iodbenzol und **1b** entsteht **2b** während 6 Stunden bei Raumtemperatur in ähnlich hoher Ausbeute.

Geminale Dihalogenide und α -Halogenether reagieren als reaktionsfreudige Elektrophile mit **1b** ebenso wie mit **1a**¹² rasch auch bei tiefen Temperaturen.

Die Konstitution der diamagnetischen Neutralkomplexe **2a** und **b** sowie der Verbindungen **2c** und **d** mit einer funktionalisierten *exo*-Methylgruppe, die Ausgangsprodukte für die Ringerweiterungsreaktion (4) (s. u.) sind, folgt aus ihren ¹H-NMR-(Tab. 1) und Massenspektren. Der *exo*-Chlorethyl-Komplex **2e** erwies sich als zu reaktiv für eine vollständige Charakterisierung. Neben einem Molekülpeak im Massenspektrum ist jedoch seine Umlagerung zu **[3b]Cl** (s. u.) strukturbeweisend.

Die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der ¹H-NMR-Absorptionen zu den Methylgruppen CH₃-a bis CH₃-d der Komplexe **2** wurde aus den relativen Signalintensitäten und in Analogie zu entsprechenden kationischen Nickelkomplexen¹⁾ abgeleitet. Z. B. wird im (1,2,3,4,*endo*-5-Pentamethylcyclopentadien)(cyclopentadienyl)nickel-Kation das zu zwei Methylgruppen gehörige Signal bei

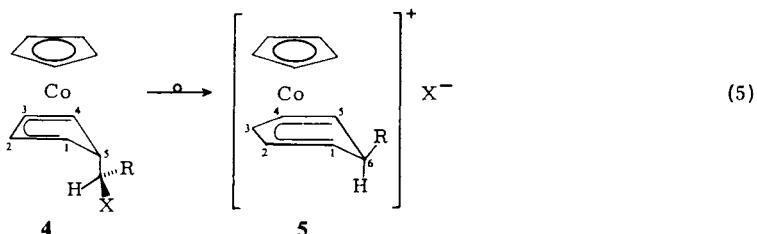
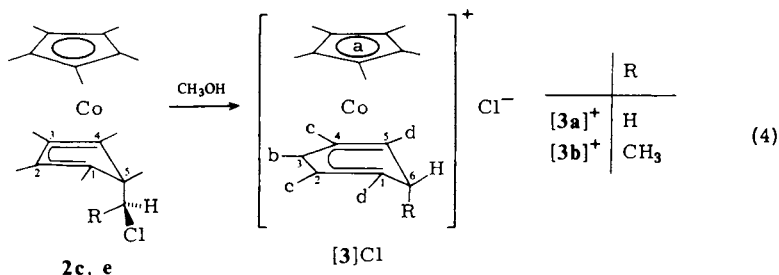
höherer Feldstärke durch eine 2-Hz-Kopplung zu H_{exo} dublettiert und kommt damit den Methylgruppen c zu.

Elektrochemisch lassen sich die methylierten Neutralkomplexe **2a** und **b**, im Unterschied zu ihren unmethylierten Analoga, leicht reversibel zu Monokationen oxidieren¹⁵, die zu den ersten Cobalt-Sandwich-Komplexen mit einer 17-Elektronen-Valenzschale gehören.

Ringerweiterungen

Die *exo*-Halogenmethyl-Komplexe **4**, die aus **1a** mit geminalen Dihalogalkanen $RCHXY$, $X, Y = Cl, Br, I$, entstehen¹², erleiden in polaren Lösungsmitteln eine spontane solvolytische Ringerweiterung zu (Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt-Kationen $[5]^+$ ^{16,17}. Wie bei der RX -Reaktion nimmt auch in der Reaktion **4** \rightarrow **5** die Geschwindigkeit von I zu Cl hin ab, so daß der Einsatz eines Chloridmethans in die Reaktion (3) am ehesten zur Bildung eines isolierbaren, aber noch ringerweiterungsfähigen Neutralkomplexes **2** führt.

Wir fanden, daß auch die Ringerweiterung der methylierten Cobaltkomplexe **2c** und **e** unter milderen Bedingungen und schneller abläuft, als dies für die entsprechenden Derivate des Cobaltocens beobachtet worden war. Z. B. wurde für [(*exo*-Chlormethyl)cyclopentadien](cyclopentadienyl)cobalt (Formel **4**, $R = H, X = Cl$) die Halbwertszeit für die Umlagerung zu [(Cyclohexadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt]-chlorid (**5**, $R = H, X = Cl$) in Methanol bei 40°C zu 4 Stunden bestimmt¹⁶, während **2c** bei Raumtemperatur in Methanol spontan in $[3a]Cl$ übergeht. **2e** schließlich weitet den Ring bei Raumtemperatur in Chloroform oder Benzol innerhalb einer Minute, so daß vom Neutralkomplex kein NMR-Spektrum erhalten werden konnte.



Wie in den Neutralkomplexen **2** wird auch in den Kationen $[3]^+$ die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale durch Intensitäten und Kopplungsmuster gegeben. Die relative Lage der Methylgruppen entspricht in beiden Fällen derjenigen der Protonen in den unmethylierten Komplexen.

Aus der Hochfeldlage des dublettierten Signals der relativen Intensität einer Methylgruppe in $[3b]^+$ ($\delta = 0.31$, $J_{\text{CH}_3\text{-Hendo}} = 7$ Hz), die sich an C-6 des Cyclohexadienylringes befindet, muß auf eine *exo*-Konfiguration dieser Methylgruppe geschlossen werden. Diese ist insofern unerwartet, als die Ringerweiterungen der unmethylierten Komplexe **4** mit einem *exo*-5 Substituenten RCHX nach Gleichung (5) stets zu den Cyclohexadienyl-Kationen $[5]^+$ mit der *endo*-6-R-Konfiguration führen¹⁷⁾. Offenbar erzwingen die Methylgruppen an C-1 und C-4 in **2** eine Konformation des *exo*-Substituenten wie in Gleichung (4), in welcher R auf der Ringseite steht und durch die Umlagerung in die *exo*-6-Stellung gelangt. Das Verhalten von $[3b]^+$ gegen Hydridabzugsreagenzien (s. u.) steht mit der angenommenen Stereochemie im Einklang.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der diamagnetischen Cobaltkomplexe (δ -Werte gegen int. TMS)

Verbindung	CH ₃ -a ^{a)}	CH ₃ -b	CH ₃ -c	CH ₃ -d	R	Lösungsmittel
[1b]PF ₆	1.82					CD ₃ COCD ₃
2a	1.70	1.90	0.71	1.28	0.24	CDCl ₃
2b	1.72	1.95	0.77	1.25	≈ 7 (m)	CCl ₄
2c	1.57	1.75	0.75	1.50	2.58	C ₆ D ₆
2d	1.64	1.83	0.83	1.55	2.45 (CH ₂) 2.91 (CH ₃)	C ₆ D ₆
[3a]PF ₆	1.68	2.38	1.91	1.40 (d)	$J_{\text{CH}_3\text{-d-Hexo}} = 1.5$ Hz	CD ₃ NO ₂
[3b]PF ₆	1.68	2.36	1.90	1.50	0.31 (d, CH ₃ - <i>exo</i>) 2.72 (q, H- <i>endo</i>) $J_{\text{CH}_3\text{-Hendo}} = 6.6$ Hz	CD ₃ NO ₂
[6b](PF ₆) ₂	1.92	2.45	2.55	2.48	6.85 (H-e)	CD ₃ NO ₂
[6c](PF ₆) ₂	1.82	—	—	2.42	—	CD ₃ NO ₂

a) Bezeichnung der Methylgruppen s. Formel 2.

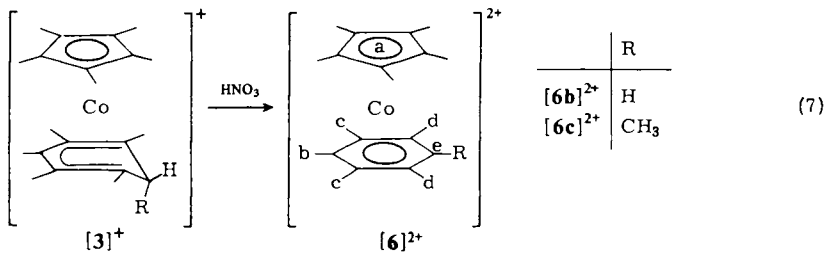
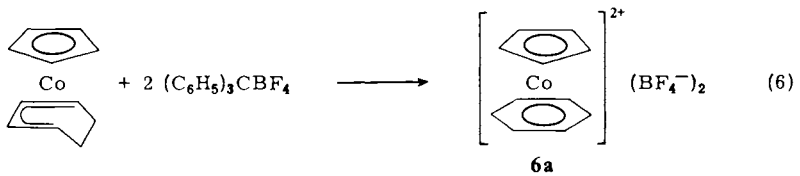
Methylierte (Aren)(cyclopentadienyl)cobalt-Kationen

Das diamagnetische (Benzol)(cyclopentadienyl)cobalt-Dikation, $[6a]^{2+}$, wurde erstmals von *Fischer* und *Fischer*¹⁸⁾ durch doppelten Hydridabzug aus (Cyclohexadien)(cyclopentadienyl)cobalt (Gleichung (6)) in Form schwerlöslicher, gegen Nucleophile empfindlicher Salze erhalten. Kürzlich konnten *Fairhurst* und *White*¹⁹⁾ zeigen, daß in siedender Trifluoressigsäure der Benzol-Ligand in $[6a]^{2+}$ gegen Mesitylen oder Hexamethylbenzol ausgetauscht werden kann. Auf diesem Wege sind allerdings keine Kationen $[6]^{2+}$ erhältlich, die einen *Pentamethylcyclopentadienyl*-Liganden enthalten¹⁹⁾. Den Weg zu in beiden Ringen methylierten Komplexen eröffnet vielmehr erst die Oxidation der Cyclohexadienyl-Kationen $[3]^+$.

Das Pentamethylcyclohexadienyl-Kation $[3a]^+$ liefert mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Methylenchlorid glatt das Dikation $[6b]^{2+}$. Dasselbe Kation kann auch

direkt aus dem *exo*-Methoxymethylkomplex **2d** erhalten werden. Die Etherspaltung an **2d** mit Bortribromid bei -70 bis -20°C führt nämlich nicht nur zur spontanen Ring-erweiterung $\mathbf{2d} \rightarrow [\mathbf{3a}]^+$, sondern im lewissauren Medium wird unter Hydridabspaltung direkt $[\mathbf{6b}]^{2+}$ gebildet.

Aus $[\mathbf{3b}]^+$ war ein Hydridabzug wegen der *endo*-Stellung des Wasserstoffs an C-6 nicht mehr möglich. Wir fanden jedoch, daß die Monokationen $[\mathbf{3}]^+$ auch mit Salpetersäure leicht und in guten Ausbeuten zu den Dikationen $[\mathbf{6}]^{2+}$ oxidiert werden können (Gleichung (7)), wobei auch die Oxidation von $[\mathbf{3b}]^+$ keiner sterischen Behinderung mehr unterliegt. Die Dikationen $[\mathbf{6}]^{2+}$ wurden als Bis(hexafluorophosphate) aus Wasser gefällt und geringe Mengen miteständenes Cobalthomologes Cobaltocenium-hexafluorophosphat durch Auswaschen mit Methylchlorid entfernt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Tab. 1) und die elementaranalytischen Daten der beiden Salze beweisen deren Identität.



Die Dikationen $[\mathbf{6}]^{2+}$ sind die Cobalthomologen der seit längerem bekannten (Aren)(cyclopentadienyl)eisen-Monokationen²⁰, welche sich zu neutralen Sandwich-Komplexen mit einer 19-Elektronen-Valenzschale reduzieren lassen²¹. *Astruc* und Mit-arbb.²² berichteten vor kurzem über die Synthese einer Reihe von im Fünf- und im Sechsring methylierter Derivate. Sie zeigten, daß die zugehörigen Elektronenüberschuß-Neutralkomplexe insbesondere durch den Ersatz des Benzol- durch einen Hexamethylbenzol-Liganden stabilisiert werden. Es lag daher nahe, nach dem Redox-verhalten der Cobaltsalze $[\mathbf{6}]X_2$ zu fragen.

Die elektrochemische Untersuchung²³ der Salze $[\mathbf{6a}](\text{PF}_6)_2 - [\mathbf{6c}](\text{PF}_6)_2$ ergab jeweils zwei reversible Einelektronen-Reduktionsschritte (cyclische Voltammetrie in Propylencarbonat, gesätt. Kalomelektrode), die auf die Existenz stabiler Monokationen $[\mathbf{6}]^+$ hinweisen. Erste präparative Versuche bestätigten diese Vermutung. Über Darstellung und Eigenschaften dieser neuen „19-Elektronen“-Sandwich-Komplexe soll in Kürze berichtet werden.

Herrn Professor *P. Jutzi*, Universität Bielefeld, möchten wir für die freundliche Überlassung einer Vorschrift für die Synthese von Pentamethylcyclopentadien herzlich danken. Unser Dank

gilt weiter Herrn Dr. *H. Lueken* und seinen Mitarbeitern vom hiesigen Institut für die Durchführung der magnetischen Messungen. Herrn Professor *G. E. Herberich* danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für viele nützliche Diskussionen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für eine Sachbeihilfe zur Beschaffung der elektrochemischen Ausrüstung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen, an denen die Komplexe **1** und **2** beteiligt waren, wurden unter gereinigtem Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Bis 250 °C im Siliconbad, über 250 °C im Al-Block bestimmt, unkorrigiert. – ¹H-NMR-Spektren: Bei 60 MHz mit Jeol C-60HL-, bei 270 MHz mit Bruker WH-270-Gerät. – Massenspektren: Varian CH-5 DF Massenspektrometer, 70 eV.

Decamethylcobalticenium-hexafluorophosphat ([**1b**]PF₆): Zu 20 g (24.4 ml, 147 mmol) Pentamethylcyclopentadien²⁴) in 350 ml THF werden bei –70 °C unter Rühren langsam 10.4 g (160 mmol entsprechend 108 ml einer 1.5 M Lösung in Hexan) *tert*-Butyllithium gegeben. Beim langsamen Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. geht die anfänglich gelbe Lösung in eine weiße Suspension über. Nach 4 h bei Raumtemp. werden 24.8 g (80 mmol) CoBr₂ · 1,2-Dimethoxyethan⁹) zugesetzt. Wenn die anfänglich blaue Lösung olivgrün geworden ist, wird 12 h unter Rückfluß gekocht. Die nun schwarze Reaktionsmischung läßt man abkühlen und gibt 13 g FeCl₃ in 30 ml verd. Salzsäure zu. Das Lösungsmittel wird weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung zweimal mit 50 ml Ether extrahiert, filtriert und aus dem Filtrat das Cobalticeniumpulver durch Zugabe von 13.5 g NH₄PF₆ gefällt. Ausb. 30.6 g (88 %) gelbes Pulver vom Zers.-P. ≈ 350 °C.

C₂₀H₃₀CoF₆P (474.3) Ber. C 50.64 H 6.37 Co 12.42 Gef. C 50.43 H 6.21 Co 12.25

Decamethylcobaltocen (**1b**): 15 g (31.6 mmol) [**1b**]PF₆ in 300 ml 1,2-Dimethoxyethan suspendiert, werden mit 120 g 2.5-proz. Kaliumamalgam (75 mmol K) ca. 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die jetzt schwarzgrüne Lösung wird über eine G2-Fritte, die mit etwa 1 cm Aktivkohle belegt ist, filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand bei 130–140 °C/13 Pa sublimiert. Ausb. 8.5 g (82 %) schwarze Kristalle vom Schmp. 300 °C. – MS: *m/e* = 329 (100 %, M⁺), 343 (7, M + CH₂), 314 (10, M – CH₃), 299 (3, M – 2 CH₃), 194 (2.5, M – C₅Me₅).

C₂₀H₃₀Co (329.4) Ber. C 72.93 H 9.18 Co 17.89 Gef. C 73.04 H 9.27 Co 17.96

Oxidierende Additionen

(Hexamethylcyclopentadien)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**2a**): Die Mischung von 1.5 g (4.5 mmol) **1b** in 15 ml Pentan und 0.42 g (3.0 mmol) Iodmethan wird 1/2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird vom ausgefallenen [**1b**]I über eine G4-Fritte abfiltriert, das rote Filtrat eingeeengt und der Rückstand aus Methanol/Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (97 %) [**1b**]I und 0.75 g (96 %) **2a**, rote Kristalle vom Schmp. 198–200 °C. – MS: *m/e* = 344 (94 %, M⁺), 358 (5, M + CH₂), 329 (100, M – CH₃), 314 (85, M – 2 CH₃), 299 (19, M – 3 CH₃), 194 (14, M – C₅Me₅).

C₂₁H₃₃Co (344.4) Ber. C 73.23 H 9.66 Gef. C 73.34 H 9.70

(Pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,3,4,endo-5-pentamethyl-exo-5-phenylcyclopentadien)cobalt (**2b**): Wie **2a** aus **1b** und Iodbenzol in Pentan. Reaktionszeit 6 h bei Raumtemp. Ausb. 97 % [**1b**]I und 95 % **2b**, braunrote Kristalle vom Schmp. 170–172 °C. – MS: *m/e* = 406 (96 %, M⁺), 343 (25, M – C₆H₅ + CH₂), 329 (100, M – C₆H₅), 314 (43, M – C₆H₅ – CH₃), 299 (11, M – C₆H₅ – 2 CH₃).

C₂₆H₃₅Co (406.5) Ber. C 76.82 H 8.68 Gef. C 76.51 H 8.86

[exo-5-(Chlormethyl)-1,2,3,4,endo-5-pentamethylcyclopentadienyl]cobalt (2c): Zu 1.0 g (3.04 mmol) **1b** in 10 ml Pentan werden bei 0°C unter Rühren 0.35 g (2.0 mmol) CH₂ClI gegeben, wobei sich die Lösung sofort rot färbt und [**1b**]I als gelber Niederschlag ausfällt. Nach 10 min bei 0°C wird über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand bei 90°C/13 Pa sublimiert. Ausb. 0.65 g (95 %) [**1b**]I und 0.50 g (88 %) **2c**, rotes Pulver vom Schmp. 172–175°C. Als Sublimationsrückstand bleibt eine geringe Menge [**3a**]Cl zurück. – MS: *m/e* = 378 (3.5 %, M⁺, bez. auf ³⁵Cl), 343 (5, M – Cl), 342 (20, M – HCl), 329 (51, M – CH₂Cl = Co(C₅Me₅)₂⁺), 328 (100, M – CH₃Cl).

C₂₁H₃₂ClCo (378.9) Ber. C 66.57 H 8.51 Gef. C 66.36 H 8.31

[exo-5-(Methoxymethyl)-1,2,3,4,endo-5-pentamethylcyclopentadienyl]cobalt (2d): Wie **2c** aus **1b** und CH₃OCH₂Cl bei Raumtemperatur. Ausb. 91 % [**1b**]I und 90 % **2d**, Schmp. 170°C. – MS: *m/e* = 374 (11 %, M⁺), 357 (5, M – OH), 344 (100, M – CH₂O), 329 (80, M – CH₂OCH₃ = Co(C₅Me₅)₂⁺).

C₂₂H₃₅CoO (374.4) Ber. C 70.57 H 9.42 Gef. C 70.59 H 9.27

[exo-5-(1-Chlorethyl)-1,2,3,4,endo-5-pentamethylcyclopentadienyl]cobalt (2e): Wie **2c** aus **1b** und CH₃CHCl bei –70 bis –20°C. Ausb. 91 % [**1b**]I, Rohausb. an **2e** entsprechend dem nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand 90%. – MS: *m/e* = 392 (1.3 %, M⁺, bez. auf ³⁵Cl), 357 (13, M – Cl), 356 (32, M – HCl), 342 (14, M – CH₃Cl), 329 (100, M – CH₂CHCl = Co(C₅Me₅)₂⁺). – Wegen der großen Reaktivität von **2e** (s. Text) gelang keine zutreffende Elementaranalyse.

Ringerweiterungen

(1,2,3,4,5-Pentamethylcyclohexadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-hexafluorophosphat ([3a]PF₆): 0.50 g (1.32 mmol) **2c** werden in 5 ml Methanol 10 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von hell- nach dunkelrot ändert. Anschließend wird das entstandene Salz durch Zugabe von Ether ausgefällt, in Wasser übergeführt, als Hexafluorophosphat ausgefällt und aus Methylenchlorid/Ether umgefällt. Ausb. 0.58 g (92 %).

C₂₁H₃₂CoF₆P (488.4) Ber. C 51.65 H 6.60 Gef. C 51.52 H 6.59

(1,2,3,4,5,exo-6-Hexamethylcyclohexadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-hexafluorophosphat ([3b]PF₆): Wie vorstehend aus **2e**. Ausb. 90%.

C₂₂H₃₄CoF₆P (502.4) Ber. C 52.59 H 6.82 Gef. C 52.50 H 6.77

Oxidationen

(Pentamethylbenzol)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-bis(hexafluorophosphat) ([6b][PF₆]₂)

a) Aus [**3a**]⁺: 0.50 g (1.32 mmol) rohes [**3a**]Cl, das nach Abziehen des Lösungsmittels bei der Ringerweiterung von **2c** zurückbleibt, wird in einem kleinen Becherglas in 5 ml Wasser gelöst, und 5 ml konz. Salpetersäure werden zugegeben. Während 10 min bei 40°C wird die anfänglich rote Lösung gelb. Danach wird die Säure i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit NH₄PF₆ versetzt. Die gelbe Fällung wird abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft, und aus Aceton/Ether umgefällt. Ausb. 0.77 g (93 %).

b) Aus **2d**: Zu 0.50 g (1.34 mmol) **2d** in 10 ml Methylenchlorid werden bei –70°C 0.20 g (0.80 mmol) BBr₃ gegeben, wobei die Farbe der Lösung innerhalb von 10 min von Rot nach Gelbrot umschlägt. Danach wird auf 0°C erwärmt, mit etwas wäßrigem Methanol hydrolysiert, eingengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und als Hexafluorophosphat gefällt. Ausb. 0.70 g (82 %).

C₂₁H₃₁CoF₁₂P₂ (632.3) Ber. C 39.89 H 4.94 Gef. C 39.72 H 4.91

(Hexamethylbenzol)(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-bis(hexafluorophosphat) ($[6c][PF_6]_2$):
Wie vorstehend aus $[3b]Cl$ mit halbkonz. Salpetersäure in 30 min bei 50–60°C. Ausb. 83%.

$C_{22}H_{33}CoF_{12}P_2$ (646.3) Ber. C 40.88 H 5.14 Gef. C 40.64 H 4.99

- 1) 1. Mitteil.: U. Kölle und F. Khouzami, *Angew. Chem.* **92**, 658 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 640 (1980).
- 2) J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5087 (1974).
- 3) G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8072 (1976), und dort angegebene Lit.
- 4) J. C. Smart und J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3936 (1978).
- 5) J. H. Ammeter, *J. Magn. Reson.* **30**, 299 (1978).
- 6) C. F. Cordes, *Chem. Ber.* **95**, 3084 (1962).
- 7) U. Kölle und F. Khouzami, Manuskript in Vorbereitung.
- 8) Durch Bromierung von Co-Pulver in 1,2-Dimethoxyethan.
- 9) Aus Anmerkungen in der Lit. – Fußnote²³) in A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **12**, 415 (1979), und Fußnote¹¹) in T. R. Halbert, M. E. Leonowicz und D. J. Maydonovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5101 (1980) – ist zu entnehmen, daß Smart und Robbins⁴) Decamethylcobaltocen auf einem ähnlichen Wege wie wir erhalten haben.
- 10) Faraday-Methode.
- 11) N. ElMurr und E. Laviron, *Can. J. Chem.* **54**, 3350 (1976).
- 12) G. E. Herberich, E. Bauer und J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **17**, 445 (1969), und dort zitierte Lit.
- 13) G. E. Herberich und J. Schwarzer, *J. Organomet. Chem.* **34**, C 43 (1972).
- 14) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.
- 15) U. Kölle, *Inorg. Chim. Acta* **47**, 13 (1981).
- 16) G. E. Herberich und J. Schwarzer, *Chem. Ber.* **103**, 2016 (1970).
- 17) G. E. Herberich, G. Greiss und H. F. Heil, *J. Organomet. Chem.* **22**, 723 (1970).
- 18) E. O. Fischer und R. D. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B* **16**, 556 (1961).
- 19) G. Fairhurst und C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1531.
- 20) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 989.
- 21) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shiloviseva und V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **61**, 329 (1973).
- 22) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J.-P. Mariot, F. Varret und D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5445 (1979).
- 23) U. Kölle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24) U. Burger, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2106 (1974), modifiziert und verbessert von P. Jutzi, Universität Bielefeld, Privatmitteilung.

[26/81]