

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XVI<sup>1)</sup>

## Synthese und Struktur von Fulvenkomplexen des Cobalts

Otto Koch<sup>\*)</sup>, Frank Edelmann und Ulrich Behrens<sup>\*</sup>Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Juli 1981

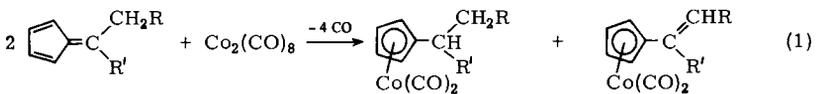
Unsubstituiertes Fulven reagiert mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Pentan zu einer Verbindung  $(\text{Fulven})_2\text{Co}_2(\text{CO})_3$  (**3**). Bei der Reaktion von 6,6-Diphenylfulven mit wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  und *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  sowie anschließender oxidativer Aufarbeitung entsteht das 1,1'-Bis(benzhydryl)cobaltocenium-Kation (**4**), das als  $\text{PF}_6^-$ -Salz isoliert wurde. Die Komplexe **3** und **4** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Transition Metal Fulvene Complexes, XVI<sup>1)</sup>

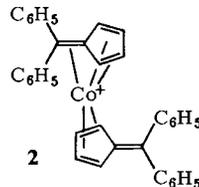
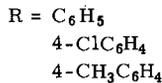
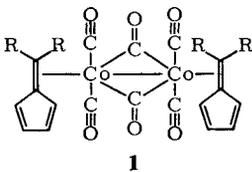
## Synthesis and Structure of Fulvene Complexes of Cobalt

Unsubstituted fulvene reacts with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in pentane to give a compound  $(\text{fulvene})_2\text{Co}_2(\text{CO})_3$  (**3**). The reaction of 6,6-diphenylfulvene with anhydrous  $\text{CoCl}_2$  and *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  followed by oxidation yields the 1,1'-bis(benzhydryl)cobaltocenium cation (**4**), which was isolated as  $\text{PF}_6^-$ -salt. The complexes **3** and **4** were characterized by an X-ray analysis.

6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvene zeigen gegenüber  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unterschiedliches Reaktionsverhalten. Dialkylsubstituierte Fulvene reagieren mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unter Disproportionierung zu Derivaten des  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ , die als destillativ nicht trennbare Gemische anfallen<sup>2)</sup> [Gl. (1)].



Echte Fulvenkomplexe wurden nur bei Umsetzungen mit Diarylfulvenen erhalten. Sie besitzen nach IR-Untersuchungen die Konstitution **1**.



<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Bayer AG, Zentralbereich Forschung und Entwicklung, D-5090 Leverkusen.

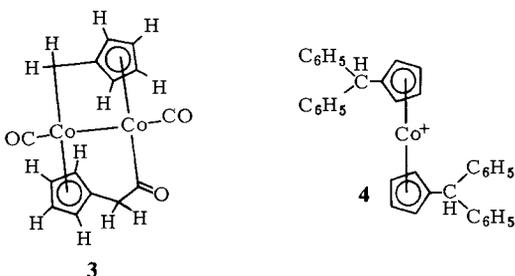
Die Koordination der exocyclischen Fulvendoppelbindung konnte allerdings nicht einwandfrei nachgewiesen werden, da NMR-Messungen wegen der extremen Luftempfindlichkeit der Verbindungen nicht durchführbar waren<sup>2)</sup>.

Daneben wurde in der Literatur nur noch ein weiterer, allerdings CO-freier Fulven-Cobalt-Komplex beschrieben, nämlich das Bis(6,6-diphenylfulven)cobalt(I)-Kation (2), das durch Umsetzung von wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  mit 6,6-Diphenylfulven in Gegenwart von Isopropylmagnesiumbromid und anschließende Oxidation erhalten wurde<sup>3)</sup>.

Röntgenographische Strukturuntersuchungen an Fulven-Cobalt-Komplexen lagen zu Beginn dieser Arbeit noch nicht vor.

## Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Das unsubstituierte Fulven sollte gegenüber  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ein von den 6,6-Dialkylfulvenen abweichendes Reaktionsverhalten zeigen, da hier keine Möglichkeit zur Disproportionierung gegeben ist. Eine in siedendem Pentan durchgeführte Umsetzung von Fulven und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bestätigte diese Annahme. Neben einem roten, bisher nicht charakterisierten Öl konnte eine dunkelgrüne, kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{Fulven})_2\text{Co}_2(\text{CO})_3$  (3) isoliert werden. (Methylcyclopentadienyl) $\text{Co}(\text{CO})_2$  oder ein Komplex des Typs  $(\text{Fulven})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  (1 mit  $\text{R} = \text{H}$ ) konnten im Reaktionsansatz nicht nachgewiesen werden.



Im IR-Spektrum von 3 (in Ether) treten  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2005, 1963; 1645 und 1616  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man die in Tab. 1 aufgeführten Resonanzen.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 3 ( $\text{CDCl}_3$ -Lösung,  $\delta$ -Werte, bezogen auf  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7.24$ )

Fulvenring

5.52 (m, 1H), 5.29 (m, 1H), 5.13 (m, 3H), 4.48 (m, 1H), 3.81 (m, 1H), 2.64 (m, 1H)

$\text{CH}_2$ -Gruppen

3.63 (AB-q,  $\text{CH}_2\text{Co}$ ), 3.15 und 1.96 (2 d,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 5.3$  Hz)

Der Aufbau der Substanz konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden (Abb. 1). Danach enthält die Verbindung zwei unterschiedlich gebundene Fulvenmoleküle. Ein Fulven ist wie in den  $(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen<sup>4)</sup> über ein  $\eta^5$ -Cyclopenta-

dienyl-System und eine  $\sigma$ -Bindung zum exocyclischen C-Atom an beide Metallatome koordiniert. Beim zweiten Fulven erfolgt die Bindung des exocyclischen C-Atoms über eine eingeschobene CO-Gruppe.

Versuche zur Synthese von Bis(fulven)metall-Komplexen scheitern meist daran, daß sich stabilere Metalloccenderivate ausbilden. Neutralkomplexe dieses Typs konnten daher noch nicht isoliert werden. In der Literatur wurden bisher lediglich drei kationische Bis(fulven)metall-Verbindungen beschrieben. Es handelt sich dabei um die Bis(6,6-diphenylfulven)-Komplexe des Cobalts, Rhodiums und Iridiums. Sie wurden durch Umsetzung des entsprechenden Metallhalogenids mit 6,6-Diphenylfulven in Gegenwart von Isopropylmagnesiumbromid erhalten<sup>3,5</sup>. Um erstmals genaue Strukturinformationen über einen Bis(fulven)metall-Komplex zu erhalten, sollte eine röntgenographische Untersuchung der Cobaltverbindung durchgeführt werden.

Wider Erwarten konnte jedoch die Synthese des Bis(6,6-diphenylfulven)cobalt-hexafluorophosphats (**2**) trotz wiederholter, sorgfältiger Nacharbeitung nicht reproduziert werden. In allen Fällen wurde ein ebenfalls luftstabiler, gelber, kationischer Komplex isoliert, dessen physikalische Eigenschaften vollständig mit den für Bis(6,6-diphenylfulven)cobalt-hexafluorophosphat beschriebenen übereinstimmten. Auch dieser Komplex ließ sich mit Natriumdithionit zu einer roten Verbindung reduzieren, die ihrerseits zur Ausgangssubstanz reoxidiert werden konnte. Abweichungen von den Literaturdaten ließen sich jedoch, wie Tab. 2 zeigt, insbesondere im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum feststellen.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **2** und **4** ( $\delta$ -Werte)

<b>2</b> (in flüss. SO <sub>2</sub> , bez. auf TMS extern) <sup>5</sup> : 4.21 (2H), 4.37 (2H), 4.79 (4H), 6.61 (20H)
<b>4</b> (in flüss. SO <sub>2</sub> /CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3:1), bez. auf TMS intern): 4.91 (s, 2H), 5.41 und 5.51 (AA'BB', 8H), 7.08 – 7.41 (m, 20H)
<b>4</b> (in [D <sub>6</sub> ]Aceton, bez. auf TMS intern): 5.35 (s, 2H), 5.64 und 5.68 (AA'BB', 8H), 7.31 (m, 20H)

Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab schließlich, daß es sich bei der von uns synthetisierten Verbindung um das 1,1'-Bis(benzhydryl)cobaltocenium-hexafluorophosphat (**4**) handelte. Da die Synthese der Verbindung unter reduzierenden Bedingungen erfolgt, ist ihre Bildung aus 6,6-Diphenylfulven leicht verständlich. Gleiche Verhältnisse wurden bereits bei der analogen Reaktion von CoCl<sub>2</sub> mit 6,6-Dimethylfulven beobachtet<sup>5</sup>. Auch hier erfolgt Wasserstoffaddition am exocyclischen C-Atom.

Es lag daher nahe, die Verbindung **4** direkt aus Benzhydrylcyclopentadien zu synthetisieren. Die Umsetzung von Lithium-benzhydrylcyclopentadienid mit wasserfreiem CoCl<sub>2</sub> und anschließende oxidative Aufarbeitung lieferte nach Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> das gesuchte Bis(benzhydryl)cobaltocenium-hexafluorophosphat in 55proz. Ausbeute. Der auf diese Weise isolierte Komplex erwies sich als identisch mit der aus 6,6-Diphenylfulven nach der „Isopropyl-Grignardmethode“ dargestellten Verbindung.

## Röntgenstrukturanalysen\*)

(a) (Fulven)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub> (3)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer gesättigten Ether-Lösung erhalten werden, wobei die Substanz in großen dunkelgrünen Würfeln auskristallisiert.

Kristalldaten: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 797.9$  (7),  $b = 1183.6$  (14),  $c = 1430.4$  (9) pm,  $\beta = 97.71$  (6)°,  $\rho_{\text{rönt.}} = 1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Vermessen wurde ein Kristall der Größe  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung), wobei 1483 symmetrieeunabhängige, signifikante Reflexe [ $F > 3\sigma(F)$ ] im Bereich  $2^\circ < \theta < 25^\circ$  registriert wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (Programm SHELX<sup>6</sup>). Der abschließende, ungewichtete R-Wert beträgt 0.087. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet (Programm XANADU<sup>7</sup>).

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sind in Tab. 3, die wichtigsten Bindungslängen in Tab. 4 aufgeführt. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Tab. 3. Strukturparameter von 3\*)

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Co(1)	0.0761(3)	0.4044(2)	0.7487(1)	0.0402(12)	0.0339(11)	0.0281(10)	0.0083(9)	0.0044(8)	-0.0003(10)
Co(2)	-0.0288(2)	0.2695(2)	0.8689(1)	0.0384(11)	0.0284(10)	0.0302(10)	0.0030(9)	0.0045(8)	-0.0049(9)
C(1)	0.0371(22)	0.2812(16)	0.6485(10)	0.050(10)	0.069(12)	0.028(8)	-0.013(8)	0.020(7)	-0.007(10)
C(2)	0.0295(24)	0.3838(17)	0.6040(11)	0.064(11)	0.076(14)	0.035(9)	0.024(9)	0.021(8)	-0.013(11)
C(3)	-0.0687(22)	0.4600(14)	0.6224(10)	0.055(11)	0.050(10)	0.028(7)	0.011(7)	0.008(7)	0.002(9)
C(4)	-0.1762(21)	0.4061(14)	0.6741(11)	0.041(9)	0.038(9)	0.053(9)	0.005(8)	-0.014(8)	0.009(8)
C(5)	-0.1171(20)	0.2910(14)	0.6911(10)	0.043(9)	0.057(11)	0.029(8)	0.000(7)	-0.015(7)	0.000(8)
C(6)	-0.1856(24)	0.2107(16)	0.7541(11)	0.066(12)	0.056(12)	0.040(9)	0.004(8)	0.014(9)	-0.010(10)
C(7)	0.1615(20)	0.1549(14)	0.8749(10)	0.045(9)	0.042(9)	0.037(8)	0.003(7)	0.013(7)	0.021(8)
C(8)	0.0374(23)	0.1131(13)	0.9279(12)	0.066(12)	0.029(9)	0.052(10)	0.004(8)	-0.009(9)	0.005(8)
C(9)	0.0297(22)	0.1923(14)	1.0015(11)	0.055(11)	0.044(9)	0.046(9)	0.039(8)	0.010(8)	-0.010(8)
C(10)	0.1483(18)	0.2790(14)	0.9914(10)	0.030(8)	0.053(9)	0.030(7)	0.015(8)	0.005(6)	-0.002(7)
C(11)	0.2323(19)	0.2532(12)	0.9147(10)	0.038(8)	0.034(9)	0.043(9)	0.016(7)	-0.015(7)	0.002(7)
C(12)	0.3658(22)	0.3225(19)	0.8799(14)	0.034(10)	0.088(15)	0.069(12)	0.007(12)	0.010(9)	-0.010(10)
C(13)	0.3092(22)	0.3722(13)	0.7812(11)	0.034(10)	0.030(8)	0.042(9)	-0.003(7)	0.002(8)	-0.006(7)
C(14)	0.4187(16)	0.3879(13)	0.7307(9)	0.057(8)	0.106(12)	0.064(8)	0.040(8)	0.032(7)	-0.002(8)
C(14)	0.1026(20)	0.5240(15)	0.8196(10)	0.043(9)	0.062(12)	0.030(8)	0.010(8)	0.023(7)	-0.019(8)
C(15)	0.1171(22)	0.6014(12)	0.8664(10)	0.129(14)	0.047(8)	0.080(10)	-0.017(8)	0.029(9)	-0.003(9)
C(15)	-0.1636(21)	0.3734(15)	0.8944(10)	0.045(9)	0.059(11)	0.032(8)	0.006(7)	0.023(7)	0.001(9)
O(15)	-0.2950(16)	0.4438(12)	0.9168(9)	0.057(9)	0.073(9)	0.065(8)	-0.004(7)	0.025(6)	0.006(7)

\*) Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*{}^2h^2 + U_{22}b^*{}^2k^2 + U_{33}c^*{}^2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$ .

Komplex 3 enthält eine Fulveneinheit, die wie der Ligand im (Fulven)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub><sup>4</sup> fixiert ist. Über den Fünfring ist sie an das eine Cobaltatom (Abstand von der Ringebene 172 pm) und über eine Co-C- $\sigma$ -Bindung (205 pm) an das zweite Metallatom gebunden. Hieraus läßt sich der kovalente Einfachbindungsradius des Cobaltatoms berechnen, indem man den Radius des sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atoms (77 pm) abzieht. Der so gewonnene Wert von 128 pm ist auch für das andere Co-Atom anzunehmen, da sich dieses in sehr ähnlicher Umgebung befindet. Für die Co-Co-Einfachbindung errechnet sich somit ein Wert von 256 pm, der sehr gut mit den gefundenen 256.7 pm übereinstimmt. Im (Fulven)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub><sup>4</sup> wird für die Fe-C- $\sigma$ -Bindung 212 pm gefunden, was einem kovalenten Metallradius von 135 pm entspricht. Der Bindungsradius des Cobalts ist also um 7 pm kleiner als der von Eisen. Entsprechend sind im Co-Komplex 3 die Co-C-Bindungslängen etwas kürzer als die analogen Abstände im (Fulven)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50108, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Abstände in 3 und 4 (pm)

Atome	Verbindung 3		Verbindung 4		
	Abstand	Atome	Abstand	Atome	
Co(1) – Co(2)	256.7 (3)			Co – C(1)	205.3 (13)
Co(1) – C(1)	204 (2)	Co(2) – C(6)	205 (2)	Co – C(2)	201.6 (12)
Co(1) – C(2)	207 (2)	Co(2) – C(7)	203 (2)	Co – C(3)	203.9 (13)
Co(1) – C(3)	211 (2)	Co(2) – C(8)	208 (2)	Co – C(4)	202.2 (13)
Co(1) – C(4)	215 (2)	Co(2) – C(9)	210 (2)	Co – C(5)	206.8 (11)
Co(1) – C(5)	213 (2)	Co(2) – C(10)	210 (2)	C(1) – C(2)	148 (2)
Co(1) – C(13)	190 (2)	Co(2) – C(11)	211 (2)	C(2) – C(3)	143 (2)
Co(1) – C(14)	174 (2)	Co(2) – C(15)	170 (2)	C(3) – C(4)	142 (2)
C(1) – C(2)	139 (2)	C(7) – C(11)	138 (2)	C(4) – C(5)	139 (2)
C(1) – C(5)	145 (2)	C(8) – C(9)	142 (2)	C(1) – C(5)	144 (2)
C(2) – C(3)	140 (3)	C(9) – C(10)	142 (2)	C(5) – C(6)	152 (2)
C(3) – C(4)	138 (2)	C(10) – C(11)	139 (2)	C(6) – C(7)	153 (2)
C(4) – C(5)	145 (2)	C(11) – C(12)	148 (2)	C(6) – C(13)	148 (2)
C(5) – C(6)	147 (2)	C(12) – C(13)	154 (2)	C – C(Phenyl) Mittelwert: 138	
C(7) – C(8)	141 (2)	C(13) – O(13)	122 (2)	P – F(1)	155.3 (7)
C(14) – O(14)	113 (2)	C(15) – O(15)	119 (2)	P – F(2)	156.4 (7)
				P – F(3)	158.8 (7)

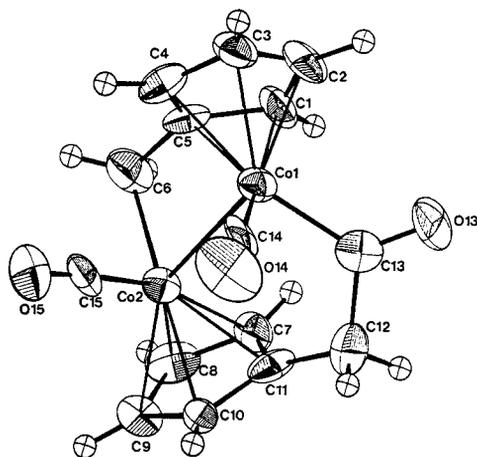


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 3

Den zweiten organischen Liganden kann man sich aus einem Fulvenmolekül durch CO-Einschub in die Co – C-Einfachbindung entstanden denken. Der Cobalt-Fünfringabstand beträgt 171 pm. Die Flächennormalen der beiden Fünfringebenen sind 127,7° gegeneinander geneigt. Der Abstand Cobalt – Acylgruppe ist mit 190 pm um 12 pm kleiner als für eine reine Einfachbindung zu erwarten wäre. Dies kann durch einen Mehrfachbindungsanteil aufgrund einer Rückbindung von d-Elektronendichte des Cobalts in leere  $\pi^*$ -Orbitale der Ketogruppe erklärt werden.

**b) 1,1'-Bis(benzhydryl)cobaltocenium-hexafluorophosphat (4)**

Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine gesättigte Aceton-Lösung der Verbindung erhalten.

Kristalldaten:  $C_{36}H_{30}CoF_6P$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 904.2$  (4),  $b = 1629.9$  (7),  $c = 1075.5$  (5) pm,  $\beta = 108.41$  (2)°,  $\rho_{\text{rönt.}} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Vermessen wurde ein Kristall der Größe  $0.1 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$  auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung), wobei 800 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe [ $F > 3\sigma(F)$ ] im Bereich  $2^\circ < \theta < 20^\circ$  registriert wurden. Die Struktur wurde durch die Patterson-Methode gelöst (Programm SHELX<sup>6</sup>). Der abschließende, ungewichtete  $R$ -Wert beträgt 0.059. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet (Programm XANADU<sup>7</sup>).

Tab. 5 enthält die Strukturparameter; die wichtigsten Bindungslängen sind in Tab. 4 aufgeführt. Abb. 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Cobaltocenium-Kations.

Tab. 5. Strukturparameter von 4

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co	1/2	1/2	1/2	0.6555(19)	0.0363(14)	0.0416(15)	0.0049(14)	0.0011(12)	-0.0048(17)
P	1/2	1/2	0	0.053(3)	0.046(3)	0.043(3)	-0.004(3)	0.002(3)	0.010(4)
F(1)	0.5151(14)	0.4071(5)	0.0337(10)	0.189(10)	0.057(6)	0.128(9)	0.014(5)	0.043(7)	0.015(7)
F(2)	0.3517(8)	0.5060(6)	0.0447(6)	0.077(5)	0.123(7)	0.059(5)	-0.011(5)	0.010(4)	0.015(6)
F(3)	0.6054(9)	0.5212(6)	0.1450(7)	0.086(6)	0.145(9)	0.064(5)	-0.021(5)	-0.003(6)	-0.009(6)
C(1)	0.4327(19)	0.6142(8)	0.5420(13)	0.093(13)	0.045(9)	0.052(10)	-0.010(7)	0.024(10)	0.004(9)
C(2)	0.5698(24)	0.5823(8)	0.6470(13)	0.129(17)	0.035(9)	0.031(9)	-0.006(7)	-0.018(10)	-0.007(10)
C(3)	0.6942(19)	0.5660(9)	0.5956(16)	0.069(13)	0.066(11)	0.076(12)	0.005(10)	-0.022(11)	-0.024(10)
C(4)	0.6373(16)	0.5878(8)	0.4612(13)	0.045(9)	0.067(10)	0.054(9)	0.030(7)	0.000(8)	0.019(8)
C(5)	0.4873(16)	0.6187(7)	0.4297(13)	0.067(11)	0.020(7)	0.067(10)	0.009(7)	0.021(9)	0.003(7)
C(6)	0.3924(16)	0.6521(7)	0.2965(11)	0.062(10)	0.036(8)	0.045(8)	-0.003(7)	0.002(7)	-0.004(8)
C(7)	0.4657(14)	0.7329(7)	0.2727(12)	0.057(10)	0.045(8)	0.036(8)	-0.001(7)	0.007(7)	0.001(7)
C(8)	0.4641(17)	0.7559(8)	0.1494(13)	0.086(12)	0.049(9)	0.045(9)	-0.004(8)	0.024(9)	-0.006(9)
C(9)	0.5270(17)	0.8277(9)	0.1231(14)	0.076(11)	0.058(10)	0.071(11)	0.029(9)	0.031(9)	-0.005(9)
C(10)	0.5980(19)	0.8802(9)	0.2288(17)	0.102(13)	0.055(11)	0.074(12)	0.014(10)	0.012(10)	-0.024(10)
C(11)	0.5999(19)	0.8592(9)	0.3475(16)	0.114(14)	0.048(10)	0.063(12)	-0.007(9)	-0.006(10)	-0.028(10)
C(12)	0.5329(18)	0.7882(9)	0.3758(13)	0.106(13)	0.054(9)	0.041(10)	0.003(8)	0.012(8)	-0.017(9)
C(13)	0.2225(16)	0.6605(7)	0.2739(12)	0.055(10)	0.031(8)	0.050(8)	0.013(7)	0.008(7)	0.008(8)
C(14)	-0.1134(18)	0.6021(7)	0.1981(12)	0.064(11)	0.041(9)	0.057(9)	0.006(7)	0.004(8)	-0.002(9)
C(15)	-0.0429(19)	0.6085(10)	0.1700(14)	0.057(11)	0.075(12)	0.067(11)	0.002(9)	0.002(9)	-0.008(11)
C(16)	-0.1065(22)	0.6738(12)	0.2188(16)	0.080(17)	0.082(13)	0.074(12)	0.019(11)	0.007(10)	0.006(12)
C(17)	-0.0033(26)	0.7324(10)	0.2949(17)	0.103(16)	0.064(12)	0.089(14)	0.019(10)	0.047(14)	0.024(13)
C(18)	0.1521(22)	0.7255(9)	0.3205(13)	0.092(14)	0.055(10)	0.060(9)	-0.001(8)	0.024(10)	-0.005(11)

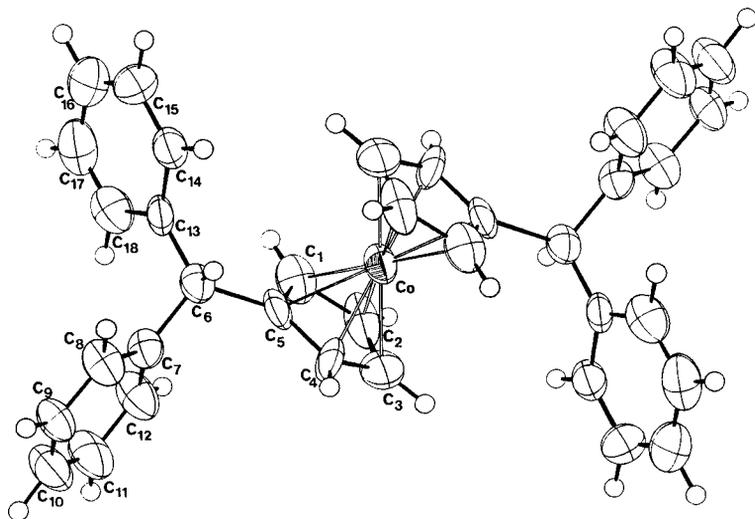


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von 4

Cobaltocenium-Kation und  $\text{PF}_6^-$ -Anion besitzen strenge, durch das kristallographische Inversionszentrum geforderte  $C_7$ -Eigensymmetrie. Die Cyclopentadienylringe sind eben und wie im Cobaltocen<sup>8)</sup> gestaffelt angeordnet. Der Co – Ring-Abstand beträgt 163.7 pm, der mittlere Co – C(Cp)-Abstand 204.0 pm. Diese Werte weichen nicht signifikant von den Abständen ab, die vor kurzem im Carboxycobaltocenium-Kation<sup>9)</sup> gefunden worden sind. Das exocyclische C-Atom C(6) ist aus sterischen Gründen um 8.2 pm aus der Cyclopentadienylringebene vom Co-Atom weggeklappt.

Das  $\text{PF}_6^-$ -Anion besitzt oktaedrische Symmetrie (Abweichung in den F – P – F-Winkeln weniger als  $0.5^\circ$ ) mit einem mittleren P – F-Bindungsabstand von 156.8 pm.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Firma Perkin-Elmer. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90.

Fulven wurde nach Lit.<sup>10)</sup> aus 5-(Acetoxymethyl)-1,3-cyclopentadien erhalten. 5-Benzhydryl-1,3-cyclopentadien<sup>11)</sup> wurde durch Reduktion von 6,6-Diphenylfulven mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt und als Rohprodukt eingesetzt.

1) *Dicarbonyl- $\mu$ -[( $\eta^5$ -2,4-cyclopentadien-1,1-diyl)acetyl]- $\mu$ -(1-5- $\eta$ ,6- $\eta$ -fulven)-dicobalt-(Co – Co), „(Fulven)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>“ (3):* 1.0 ml (11.5 mmol) Fulven und 2.0 g (5.8 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in 150 ml Pentan 4 h unter Rückfluß gekocht. Dabei färbt sich die Lösung tiefbraun. Nach Einengen zur Trockne wird der Ansatz in 40 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: l = 20 cm,  $\varnothing$  = 4 cm). Zunächst wird mit Toluol eine braune ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ), eine schwarze ( $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ) sowie eine rote Zone eluiert, die ein öliges, nicht charakterisiertes Produkt enthält. **3** wird mit Toluol/Ether (1:1) als tiefgrüne Fraktion eluiert. Nach weitgehendem Einengen und Abkühlen auf  $-35^\circ\text{C}$  werden 190 mg (9%) dunkelgrüne, würfelförmige Kristalle erhalten, die aus Toluol/Hexan umkristallisiert werden können. Schmp.  $185^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{O}_3$  (358.1) Ber. C 50.31 H 3.38

Gef. C 50.17 H 3.42 Molmasse 358 (MS)

2) *1,1'-Bis(benzhydryl)cobaltocenium-hexafluorophosphat (4):* Zu 8.1 g (35.0 mmol) 5-Benzhydryl-1,3-cyclopentadien in 150 ml Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  40 mmol Butyllithium in Hexan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der ausgefallene farblose Niederschlag mit 100 ml THF in Lösung gebracht und anschließend eine Suspension von 4.8 g (37.0 mmol) wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  in 30 ml THF zugegeben. Der nun tief rotbraune Ansatz wird 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend an der Luft (!) auf eine Mischung von 200 g Eis und 50 ml konz. Salzsäure gegossen. Dabei entsteht ein graugrüner Niederschlag, der abgesaugt, mit Ether gewaschen und in Methanol gelöst wird. Bei Zugabe von festem  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  fällt gelbbraunes **4** aus. Nach Umfällen aus Aceton/Ether werden 6.4 g (55%) eines zitronengelben Pulvers erhalten. – Schmp.  $175^\circ\text{C}$  (Zers.) – IR (KBr): 3120, 1598, 1491, 1451, 1398, 1159, 1080, 1030, 869, 832, 740, 698,  $557\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CoF}_6\text{P}$  (666.5) Ber. C 64.87 H 4.54 Gef. C 64.72 H 4.50

- 1) XV. Mitteil.: F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. **113**, 3120 (1980).
- 2) J. Altmann und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964**, 5654.
- 3) E. O. Fischer und B. J. Weimann, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 84 (1966).
- 4) J. Meunier-Piret, P. Piret und M. van Meerssche, Acta Crystallogr. **19**, 85 (1965).
- 5) E. O. Fischer und B. J. Weimann, J. Organomet. Chem. **8**, 535 (1967).
- 6) G. Sheldrick, SHEL-X, Cambridge, 1975.
- 7) P. Roberts und G. Sheldrick, XANADU, Cambridge, 1975.
- 8) W. Bünder und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **92**, 65 (1975).
- 9) P. E. Riley und R. E. Davis, J. Organomet. Chem. **152**, 209 (1978).
- 10) M. Neuenschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta **60**, 1061 (1977).
- 11) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 (1928).

[272/81]