

Über (Cyclopentadienyl)organylcobalt-Komplexe

Herbert Lehmkuhl* und Hans Friedrich Nehl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 12. Dezember 1983

Bei der Umsetzung von Cobalticiniumchlorid (**1**) mit Organyl-Verbindungen von Li, Mg, Al oder Zn entstehen, abhängig vom Metall, dem Organylrest, dem Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur die $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-5-organyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt-Komplexe } 4\mathbf{a-j}$ oder Cobaltocen (**2**) bzw. deren Mischungen. Aus der ausschließlichen Bildung der *exo*-5-Organylderivate **4** wird auf einen Reaktionsverlauf über Cobalticinium-chloroorganylmetallate **3** und/oder Cobalticinium-alkanide **C** geschlossen. Komplexe **3** konnten mit Aluminium- und Zinkverbindungen erhalten werden. Cobalticiniumsalze des Typs **C** wurden bei der Umsetzung von **1** mit Natriummethylat oder -ethylat als Solvat-Komplexe **5** nachgewiesen, die beim Entfernen des Solvatalkohols in $(\eta^4\text{-}exo\text{-5-Alkoxy-1,3-cyclopentadien})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt-Komplexe } 6$ übergehen. – Im Gegensatz zu den instabilen Bis(cyclopentadienyl)organylcobalt-Komplexen **B**, die unter Bildung von **2** zerfallen, können durch Umsetzung von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-cobaltbromid } (7)$ mit Organolithium oder -magnesiumhalogeniden entsprechende Organocobalt-Komplexe **8a–f** erhalten werden. **8d** isomerisiert bei 20°C unter Verknüpfung von Vinyl- und Allylgruppe zu den $(\eta^4\text{-1,3-Pentadien})\text{cobalt-Komplexen } 9\mathbf{a}$ und **b**.

(Cyclopentadienyl)organylcobalt Complexes

Reaction of cobalticinium chloride (**1**) with organometallic compounds of Li, Mg, Al, and Zn leads (depending upon the metal, the organic group, the solvent, and the reaction temperature) to the formation of the $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-5-organyl-1,3-cyclopentadiene})\text{cobalt complexes } 4\mathbf{a-j}$ or cobaltocene (**2**) or mixtures of both. The exclusive formation of the *exo*-5-organyl derivatives **4** suggests a mechanism involving a cobalticinium chloroorganometallate species **3** or a cobalticinium alkanide species **C**. Complexes **3** were isolated from the reaction with aluminium or zinc compounds. Solvated cobalticinium salts of type **C** were identified in the reactions of **1** with sodium methoxide or ethoxide. They react further to $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-}exo\text{-5-alkoxy-1,3-cyclopentadiene})\text{cobalt complexes } 6$ upon removing the solvating alcohol. – In contrast to the unstable bis(cyclopentadienyl)organylcobalt complexes **B** (which react further to **2**), the corresponding organylcobalt complexes **8a–f** were obtained from the reaction of $(\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt bromide } 7$ with organolithium or -magnesium halides. At 20°C **8d** isomerizes by coupling of the vinyl and the allyl group into the $(\eta^4\text{-1,3-pentadiene})\text{cobalt complexes } 9\mathbf{a}$ and **b**.

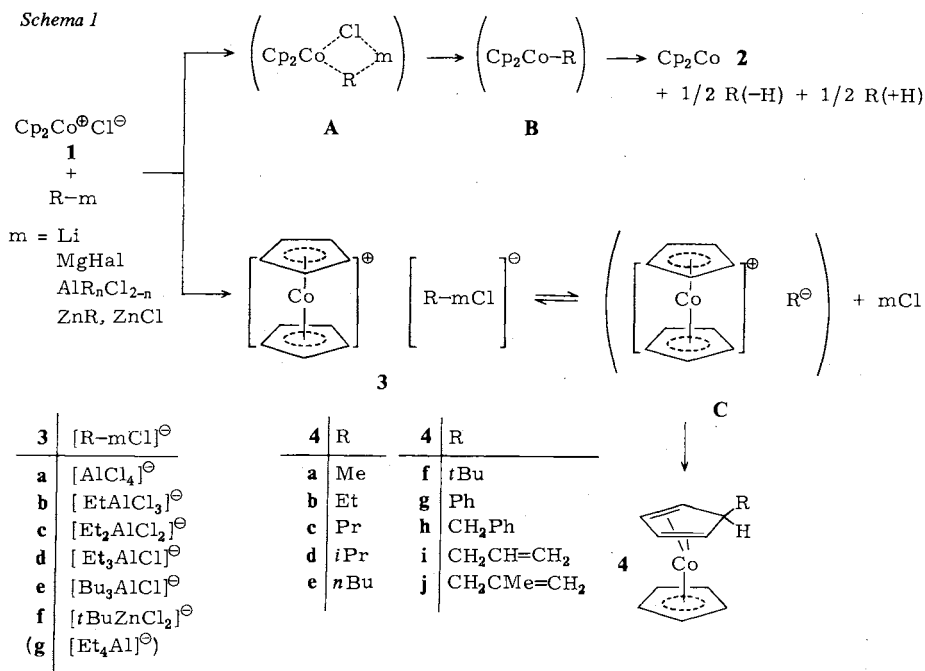
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Stabilität und Reaktivität von Alkyl- bzw. $(\eta^2\text{-Alken})\text{hydrido-Übergangsmetall-Komplexen}^{1-5}$ in Abhängigkeit von der koordinativen Absättigung und der Valenzelektronenzahl haben wir jetzt versucht, entsprechende Alkylcobaltverbindungen darzustellen. Fischer und Herberich⁶⁾ erhielten bei der Reaktion von Cobalticinium-perchlorat mit den *n*-Butylverbindungen von Li bzw. Mg sowie mit Phenyllithium die entsprechenden $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-}exo\text{-5-}$

organyl-1,3-cyclopentadien)cobalt(I)-Komplexe **4e** bzw. **g** und erwähnten, daß bei Einsatz der Organomagnesiumverbindungen neben **4** wechselnde Mengen Cobaltocen (**2**) entstehen. Diese Bemerkung läßt vermuten, daß bei der Reaktion von Cobalticiniumsalzen mit Organomagnesiumhalogeniden unter den Reaktionsbedingungen instabile Bis(cyclopentadienyl)cobaltalkyle gebildet werden, aus denen dann durch reduktive Eliminierung **2** entsteht.

Reaktionen von Cobalticiniumchlorid mit Organylmetallverbindungen von Li, Mg, Al und Zn

Bei der Umsetzung von Cobalticiniumchlorid (**1**) mit Organylverbindungen der Hauptgruppenmetalle Li, Mg, Al und Zn entstehen die Verbindungen **2–4** in sehr unterschiedlichen, vom Metall, dem organischen Rest R, den anderen an Metall gebundenen Gruppen, von Lösungsmittel und Temperatur abhängigen Verhältnissen, s. Tab. 1.

In den Fällen, in denen Organometallat-Komplexe **3** nachgewiesen werden konnten, trat kein **2** auf. Aus IR-Untersuchungen an den von uns dargestellten (η^4 -5-Organyl-1,3-cyclopentadien)cobalt-Komplexen **4** geht hervor, daß sich der Organylsubstituent ausschließlich in *exo*-Position befindet⁸⁾. Wir schließen daraus für die Bildung von **4**, daß zunächst aus **1** und dem Organometall ein Cobalticinium-metallat **3** entsteht und dessen Stabilität vom Lewisäurecharakter des Organometalls abhängt. **3** kann dann über ein Dissoziationsgleichgewicht mit Cobalticinium-alkanid **C** und Metallchlorid und Angriff des Organyl-Anions von außen her auf einen Cyclopentadienylrest des Kations⁹⁾ zu **4** reagieren, s. Schema 1.

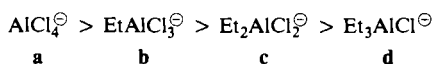


Tab. 1. Verteilung der Reaktionsprodukte **2**–**4** aus der Umsetzung von **1** mit verschiedenen Organylmetallen in Ether

R	Metall m	Temp. [°C]	Produktverhältnis			Ausb. [%] Σ 2 – 4
			2	3	4	
Me	Li ⁷⁾	20	85	0	15	quant.
		20 ^{a)}	55	0	45	86
		–80	64	0	36	quant.
	MgI	–80 ^{a)}	0	0	100	62
		20	99	0	1	82
Et	Li	–80	0	0	100	73
	MgBr	20	98	0	2	64
	AlEt ₂	20	0	80	20	93
	Al(Et)Cl	20	0	100	Spuren	65
	AlCl ₂	20	0	100	0	89
Pr	MgCl	20	80	0	20	75
<i>i</i> Pr	MgCl	20	Spuren	0	100	90
<i>n</i> Bu	Li	20	Spuren	0	100	79
	MgCl	20	52	0	48	90
	AlBu ₂	20	0	100	0	90
	ZnBu	20	100	0	0	84
<i>t</i> Bu	MgCl	20	0	0	100	quant.
	Al(<i>t</i> Bu) ₂	20	0	80	20	94
	Zn(<i>t</i> Bu)	20	0	20	80	88
Ph	Li	20 ^{a)}	0	0	100	83
	MgBr	20	100	0	Spuren	67
CH ₂ Ph	MgBr	20	Spuren	0	100	93
CH ₂ CH=CH ₂	MgBr	–80	Spuren	0	100	82
CH ₂ CMe=CH ₂	MgBr	20	Spuren	0	100	90

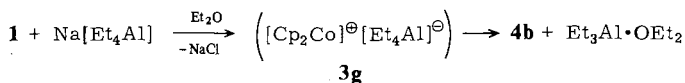
a) In THF.

Die zu **4** führende primäre Bildung der Cobalticinium-metallat-Komplexe **3** sollte in polaren Lösungsmitteln oder bei Verwendung stark lewissaure Organometalle begünstigt sein. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von **1** mit Methylolithium bei 20°C in Ether **4a** und **2** in jeweils hoher Ausbeute im Verhältnis von 15:85, in dem stärker polaren THF dagegen von 45:55. Bei –80°C wird in Ether ein Verhältnis von 36:64 erreicht, in THF entsteht ausschließlich **4a**. Bei Einsatz von Ethylaluminium-Verbindungen lassen sich die entsprechenden Cobalticinium-aluminat-Komplexe **3a**–**d** in guten Ausbeuten isolieren, s. Tab. 1. Entsprechend der abnehmenden Komplexstabilität der Aluminat-Anionen in der Reihe¹⁰⁾



werden mit Aluminiumtrichlorid und Ethylaluminiumdichlorid nur **3a** bzw. **b** erhalten, mit Diethylaluminiumchlorid entstehen neben **3c** ca. 0.3% **4b** und mit Triethylaluminium außer **3d** ca. 20% **4b**. Bei der Umsetzung von **1** mit Natrium-tetraethylaluminat in Ether kann der Cobalticinium-tetraethylaluminat-Komplex **3g** nicht gefaßt werden. Man isoliert mit 70% Ausbeute **4b**.

Schema 2

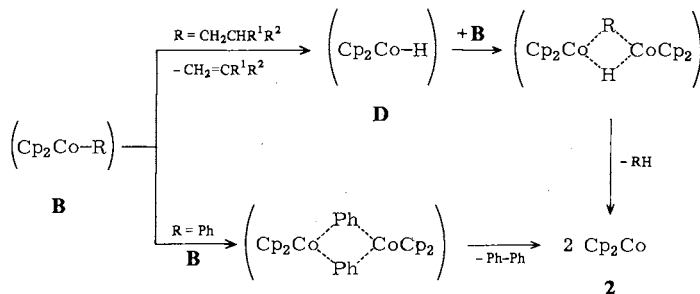


Die Bildung von **2** wird bei der Reaktion von **1** mit Alkylaluminium-Verbindungen nicht beobachtet.

Di-*tert*-butylzink und **1** bilden **4f**, das mit 69% Ausbeute isoliert wurde. Das entstehende *tert*-Butylzinkchlorid fängt als im Vergleich zur Diorganozink-Verbindung stärkere Lewisäure ca. 17% **1** als Zinkat-Komplex **3f** ab.

Bei der Bildung von Cobaltocen (**2**) aus **1** und solchen Alkylmetallen, deren Alkylreste β -H-Atome enthalten, entsteht außerdem ein äquimolares Gemisch von Alken und Alkan, z. B. bei R = Et von Ethylen und Ethan. Wir schließen daraus, daß die Bildung von **2** über ein intermediär durch Austausch von Halogen gegen Alkyl in **A** gebildetes instabiles Alkylbis(cyclopentadienyl)cobalt (**B**) erfolgt. Dieses kann dann durch β -H-Eliminierung zu Alken und einer ebenfalls instabilen Cp_2CoH -Spezies **D** und anschließende intermolekulare reduktive Eliminierung mit **B** Alkan und **2** bilden, s. Schema 3.

Schema 3



Ein homolytischer Bindungsbruch der Alkyl-Cobalt-Bindung unter Bildung freier Alkylradikale kann ausgeschlossen werden, da dann bevorzugt die Dimeren der Alkylradikale entstehen sollten. Bei R = Et würde man ein Verhältnis Ethylen:Ethan:Butan von 7:7:86¹¹⁾ erwarten. Organylreste ohne β -H-Atome verhalten sich anders: Bei der Reaktion von **1** mit Phenylmagnesiumbromid entsteht außer **2** Biphenyl, mit Methylmagnesiumiodid Methan und Ethan im Molverhältnis 2:3. Die Bildung der Dimeren der metallgebundenen organischen Reste läßt sich durch reduktive Eliminierung erklären, hier kann jedoch auch ein homolytischer Bruch der Organyl-Metall-Bindung nicht ausgeschlossen werden.

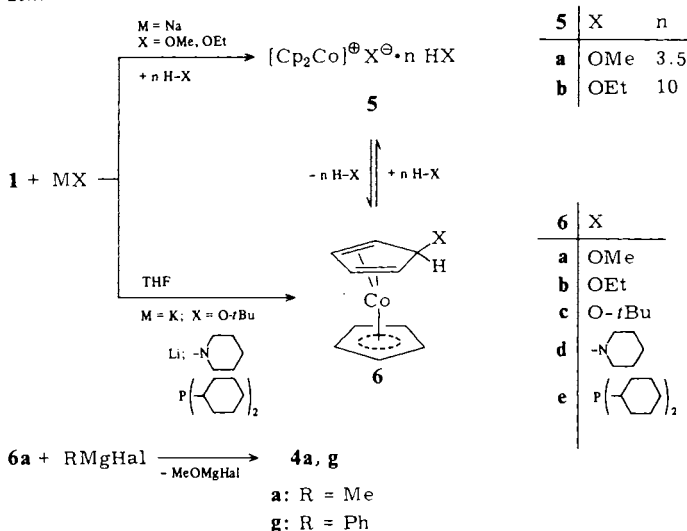
Die Fähigkeit zur Bildung der zu **2** führenden Zwischenstufe **A** sollte, außer vom Grad der Eigenassoziation des Organometalls, insbesondere von der unterschiedlichen Tendenz der Organylreste, Brückenbindungen zwischen zwei Metallatomen auszubilden, abhängen. Für die dimeren Alkylaluminium-Verbindungen ergibt sich folgende Reihe abnehmender Brückenbildungstendenz: Ph > Me > Et > Pr > *i*Bu \approx *i*Pr und *t*Bu¹²⁾. Nimmt man für Alkylbrücken zwischen Co und dem Metall *m* eine Reihe gleicher Tendenz an, so sollte die Neigung zur Bildung von **A** und damit von **2** bei gleichem

Metall *m* in dieser Reihenfolge abnehmen. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von **1** mit Organomagnesiumhalogeniden in Ether bei *R* = Ph und Me maximal 1% **4**, bei *R* = Et neben **2** nur ca. 2% **4**. Beim Übergang von der *n*-Propyl- über die *n*-Butyl- zur Isopropyl- und *tert*-Butylmagnesium-Verbindung steigt das Verhältnis **4**:**2** von 20:80 über 48:52 zur praktisch ausschließlichen Bildung von **4** an, s. Tab. 1. Abnehmender Assoziationsgrad α in Ether in der Reihenfolge Butyllithium ($\alpha = 4$)¹³, Butylmagnesiumchlorid ($\alpha = 2$)¹⁴ und Dibutylzink ($\alpha = 1$)¹⁵ scheint die Bildungstendenz von **A** und damit von **2** zu erhöhen. Man findet bei 20°C für das Verhältnis **4e**:**2** 99:1 (für Li), 48:52 (für Mg) bzw. <1:99 (für Zn). Infolge at-Komplexbildung bildet Tributylaluminium eine Ausnahme. 90% des eingesetzten **1** werden als **3e** isoliert.

Reaktionen von Cobalticiniumchlorid mit Alkalimetall-alkoxiden, -amiden und -phosphiden

Das im Reaktionsschema 1 als Zwischenstufe postulierte Cobalticinium-alkanid (**C**) ließ sich bisher nicht nachweisen. Dagegen werden analoge, durch Umsetzung von **1** mit Alkoxyalkalimetall erhaltene Cobalticinium-alkoxide **5a** und **b** durch Solvataion mit Alkohol stabilisiert. Diese Solvatkomplexe **5** sind bei 20°C stabile, viskose, grüne Flüssigkeiten. Sie wurden ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Schema 4



Bei $-78^\circ\text{C}/0.0001$ Torr läßt sich der Alkohol abziehen, **5a** und **b** lagern sich dabei in die (η^4 -*exo*-5-Alkoxy-1,3-cyclopentadien)cobalt-Komplexe **6a** bzw. **b** um. Diese Umlagerung ist reversibel. Beim Lösen in Alkohol entstehen wiederum die Komplexe **5**. Analoge Komplexe **6c** – **e** bilden sich bei der Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Alkalimetallverbindungen in THF, s. Schema 4. Beim Lösen von **6c** – **e** in Methanol beobachtet man einen Farbumschlag von Braun nach Grün, und im ¹H-NMR-Spektrum tritt das für Cobalticinium-Kationen charakteristische Resonanzsignal der

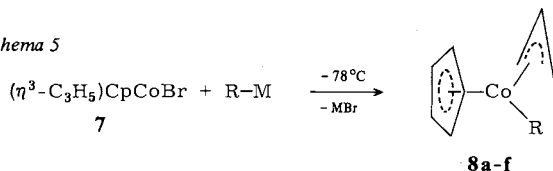
Cp-Protonen auf. Aus **6c** erhält man nach Abziehen des Alkohols bei -78°C **6a**. Analoge Reaktionen gelingen nicht mit den Komplexen **4**. Bei der Reaktion von **6a** mit Methyl- bzw. Phenylmagnesiumhalogenid erhält man **4a** bzw. **g**, die aus diesen Magnesiumverbindungen und **1** direkt nicht entstehen.

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{organycobalt-Komplexe}$

Die im ersten Abschnitt beschriebenen Versuche hatten gezeigt, daß ein Bis(cyclopentadienyl)alkylcobalt weder als Cobalticiniumsalz entsprechend **C**, Schema 1, noch als Verbindung **B** mit Alkyl-Cobalt- σ -Bindung oberhalb -78°C stabil ist. Je nachdem, ob einer der beiden Cp-Reste η^3 - oder η^5 -gebunden ist, könnte **B** ein 18- oder 20-Elektronensystem bilden. Wir haben daher versucht, die Valenzelektronenzahl um 2 zu vermindern und an Stelle eines Bis(cyclopentadienyl)cobalt- einen $(\eta^3\text{-Allyl})(\text{cyclopentadienyl})\text{cobalt-Rumpf}$ an Organylreste zu binden. Ein erster Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen, das bis ca. 10°C stabile $(\eta^1\text{-Allyl})(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$, ist von Pump¹⁶⁾ aus Bis($\eta^3\text{-allyl}$)cobaltiodid und Cyclopentadienyllithium dargestellt worden.

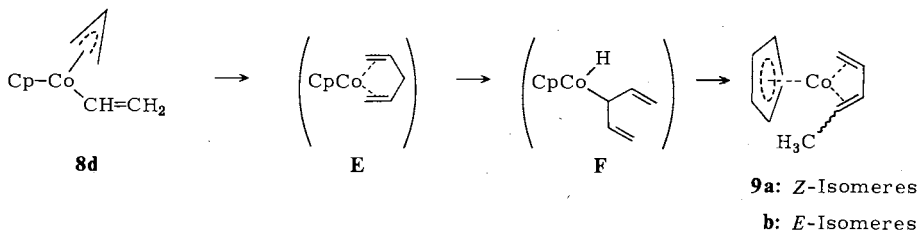
Durch Umsetzung von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobaltbromid}$ (**7**)¹⁷⁾ mit Organolithium- bzw. -magnesium-Verbindungen bei -78°C konnten wir die Komplexe **8a-f** erhalten. **8a** läßt sich bei $40^\circ\text{C}/0.0001$ Torr unzersetzt sublimieren, **8b** und **f** sind bei 20°C stabil, **8d** wurde bei -20°C isoliert. Bei den Komplexen **8c** und **e** sind tiefere Temperaturen erforderlich. **8e** konnte selbst bei -78°C nicht in reiner Form gewonnen werden, s. Schema 5.

Schema 5



8	a	b	c	d	e	f
R	Me	CH ₂ SiMe ₃	Et	CH=CH ₂	Ph	CH ₂ Ph
% Ausb.	63	44	89	84	- ^{a)}	92

^{a)} Nicht isoliert, durch ¹H-NMR identifiziert.

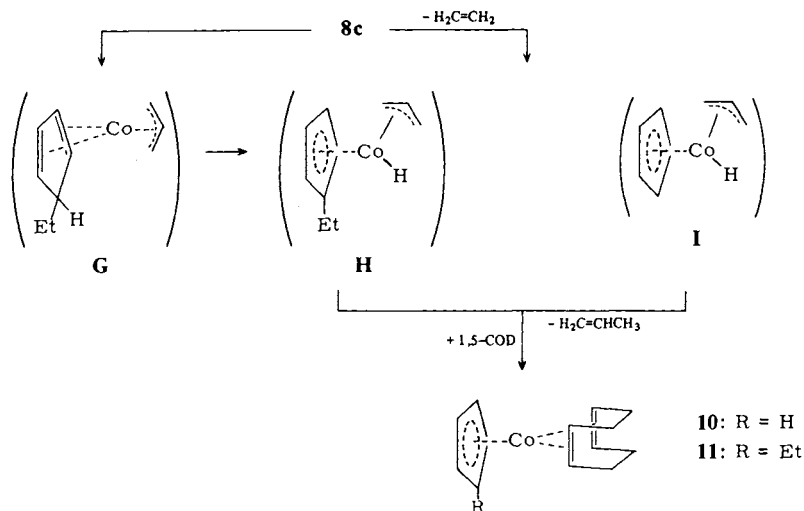


Nach ¹H-NMR-Untersuchungen liegen der Allylrest η^3 - und die Cyclopentadienylgruppe η^5 -gebunden vor, s. Tab. 7.

8d lagert sich bei 20°C (12 h) in eine Mischung von **9a** und **b** um. Durch Destillation bei 80°C/0.0001 Torr kann man das Isomerenmischung von **9** im Molverhältnis 23:77 analysenrein mit 40% Ausbeute isolieren. Offenbar entsteht primär durch Verknüpfung von Vinyl- und Allylgruppe die Zwischenstufe **E**, die dann über **F** zu den (η^4 -1,3-Pentadien)cobalt-Komplexen **9a** und **b** isomerisiert.

8c spaltet zwischen 30 und 80°C Ethylen, Ethan und Propen ab. Eine Bildung von Penten durch Verknüpfung von Ethyl- und Allylgruppe wird nicht beobachtet. Bei Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien zum Abfangen des CpCo-Rumpfes entstehen neben Ethylen und Propen die Komplexe **10** und **11**, s. Schema 6. Als Zwischenstufen vermuten wir die Allylhydridocobalt-Komplexe **H** und **I**.

Schema 6



Experimenteller Teil

Die Versuche wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter Argon in getrockneten Apparaturen ausgeführt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 400.

1 erhielten wir nach Lit.¹⁸⁾ mit 93% Ausb. aus **2** und C_2Cl_6 in THF. Tri-*tert*-butylaluminium wurde nach Lit.¹⁹⁾ dargestellt, Di-*tert*-butylzink nach Lit.²⁰⁾.

Umsetzungen von **1** mit Organometall-Verbindungen

a) Mit Organolithium (Methode 1): Zu einer Suspension von 10–40 mmol **1** in 25–50 ml Ether bzw. THF (s. Tab. 1) ließ man bei der angegebenen Temp. 25–50 ml einer Lösung von 10–40 mmol Organolithium in Ether bzw. THF tropfen. Nach ca. 3 h filtrierte man das LiCl ab und zog vom Filtrat das Lösungsmittel bei 20°C/0.1 Torr ab. Der Rückstand wurde in 30 ml Pentan aufgenommen, und nach Filtrieren zog man bei 20°C/0.1 Torr das Pentan ab. Die nach dieser Methode erhaltenen Komplexe **4a**, **b**, **e** und **g** wurden durch Destillation oder Sublimation isoliert.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-methyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (**4a**): Aus 3.4 g (15.5 mmol) **1** und 15 mmol Methyllithium in 100 ml THF bei –80°C. Nach Destillation bei 50°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 1.9 g (9.3 mmol), orangefarbenes Öl.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-ethyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (**4b**): Aus 3.3 g (14.5 mmol) **1** und 0.53 g (14.7 mmol) Ethyllithium in 100 ml Ether bei -80°C . Nach Destillation bei 50°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 2.3 g (10.6 mmol) als Öl.

(η^4 -*exo*-5-Butyl-1,3-cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4e**): Aus 2.3 g (10.2 mmol) **1** und 10.2 mmol Butyllithium in 46 ml Ether bei 20°C . Nach Destillation bei 60°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 2.0 g (8.1 mmol) als orangefarbenes Öl.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-phenyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (**4g**): Aus 8.6 g (38.2 mmol) **1** und 38.2 mmol Phenyllithium in 120 ml THF bei 20°C . Nach Sublimation bei 130°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 8.4 g (31.6 mmol), orangefarbener Feststoff.

b) Mit Organomagnesiumhalogeniden zu **4d**, **f** und **h** – **j** (Methode 2): Es wurde wie unter a) beschrieben verfahren, an Stelle des Organolithiums wurden etherische Lösungen der Organomagnesiumhalogenide eingesetzt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-isopropyl-1,3-cyclopentadien)cobalt (**4d**): Aus 1.6 g (7.2 mmol) **1** und 7.2 mmol Isopropylmagnesiumchlorid in 26 ml Ether bei 20°C . Nach Sublimation bei 60°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 1.5 g (6.5 mmol), orangefarbener Feststoff.

(η^4 -*exo*-5-*tert*-Butyl-1,3-cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4f**): Aus 1.7 g (7.4 mmol) **1** und 6.9 mmol *tert*-Butylmagnesiumchlorid in 25 ml Ether bei 20°C . Nach Sublimation bei 60°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 1.7 g (6.9 mmol), orangefarbener Feststoff.

(η^4 -*exo*-5-Benzyl-1,3-cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4h**): Aus 3.2 g (14.2 mmol) **1** und 14.4 mmol Benzylmagnesiumbromid in 60 ml Ether. Nach Kristallisation aus Pentan bei -78°C Ausb. 3.7 g (13.2 mmol).

(η^4 -*exo*-5-Allyl-1,3-cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4i**): Aus 3.6 g (16.4 mmol) **1** und 16.4 mmol Allylmagnesiumbromid in 127 ml Ether bei -80°C . Nach Abziehen des Ethers, dreimaliger Extraktion des Rückstands mit Pentan und Abziehen des Pentans bei -80°C Ausb. 3.1 g (13.5 mmol), orangefarbenes Öl.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -*exo*-5-(2-methylallyl)-1,3-cyclopentadien)cobalt (**4j**): Aus 7.7 g (34.2 mmol) **1** und 37.1 mmol 2-Methylallylmagnesiumbromid in 50 ml Ether bei 20°C . Nach Destillation bei 80°C (Bad)/0.0001 Torr Ausb. 7.5 g (30.7 mmol), orangefarbene Flüssigkeit.

c) Mit Organomagnesiumhalogeniden, die Mischungen von **2** und **4** ergeben (Methode 3): Zu einer Suspension von 15 – 30 mmol **1** in 20 ml Ether wurden bei -78°C 20 ml einer etherischen Lösung von 15 – 30 mmol Organomagnesiumhalogenid gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde an einen Gasometer angeschlossen und nach Erwärmen auf 20°C 6 h bei dieser Temp. gehalten. Ausgefallenes Magnesiumdihalogenid wurde abfiltriert. Das **2** und **4** enthaltende Filtrat wurde nach zwei Varianten aufgearbeitet. Bei geringem Gehalt an **2** gab man zum Filtrat Hexachlorethan (Co: $\text{C}_2\text{Cl}_6 \approx 0.5$) und überführte **2** in unlösliches **1**, filtrierte **1** ab und isolierte **4** aus dem Filtrat nach Abziehen des Ethers durch Destillation bzw. Sublimation. Bei höheren Gehalten an **2** wurde das etherische Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat auf ca. 20 ml eingeengt. Bei -78°C fiel weitgehend **2** aus. Aus der Mutterlauge wurde **4** isoliert.

Aus der Umsetzung von 6.3 g (28.1 mmol) **1** mit 27 mmol Methylmagnesiumiodid wurden durch Kristallisation bei -78°C 4.2 g (22.2 mmol) Cobaltocen (**2**) erhalten. Das abgespaltene Gas wurde massenspektrometrisch untersucht (MS); es enthielt 2.2 mmol Methan und 3.1 mmol Ethan. – Aus 7.7 g (34.4 mmol) **1** und 33.8 mmol Ethylmagnesiumbromid wurden 4.0 g (21.2 mmol) **2** isoliert. Die Mutterlauge der Kristallisation von **2** enthielt 0.34 mmol **4b** ($^1\text{H-NMR}$). Das abgespaltene Gas bestand aus Ethan und Etylen (Molverhältnis 1 : 1; 23.6 mmol; 70%). – Aus 7.2 g (32.2 mmol) **1** und 32.1 mmol Propylmagnesiumbromid wurden 3.6 g (19.1 mmol) **2** isoliert.

Tab. 2. Ausbeuten und Elementaranalysen der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-organylcyclopentadien})\text{cobalt-Komplexe } \mathbf{4a-j}$

4	Methode	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			
				C	H	Co	
a	1 ^{a)}	62	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Co}$ (204.2)	Ber.	64.71	6.42	28.87
				Gef.	64.76	6.50	28.01
b	1 ^{b)}	73	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Co}$ (218.2)	Ber.	66.06	6.92	27.01
				Gef.	66.01	6.90	27.01
c^{c)}	3 ^{d)}	16	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Co}$ (232.2)	Ber.	67.24	7.38	25.38
				Gef.	65.95	6.76	27.01
d	2 ^{d)}	90	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Co}$	Gef.	67.36	7.37	25.29
e	1 ^{d)}	79	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Co}$ (246.3)	Ber.	68.29	7.78	23.94
				Gef.	68.24	7.68	24.03
f	2 ^{d)}	quant.	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Co}$	Gef.	67.90	7.56	24.41
g	1 ^{e)}	83	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Co}$ (266.2)	Ber.	72.18	5.68	22.14
				Gef.	72.26	5.67	22.23
h	2 ^{d)}	93	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Co}$ (280.3)	Ber.	72.86	6.11	21.03
				Gef.	72.71	6.19	21.13
i	2 ^{b)}	82	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Co}$ (230.2)	Ber.	67.83	6.57	25.60
				Gef.	67.76	6.66	25.50
j	2 ^{d)}	90	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Co}$ (244.2)	Ber.	68.85	7.02	24.13
				Gef.	68.79	7.11	24.16

a) – 80 °C, THF. – b) – 80 °C, Ether. – c) **4c** ist mit **2** verunreinigt. – d) 20 °C, Ether. – e) 20 °C, THF.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen $\delta^{\text{a) 23)}$ von **4a–j** und **6a–d**

Nr.	Cp	1-H	2-H	5-H	Organylrest
4a	4.66	2.66	5.13	2.50	0.15 (CH ₃)
4b	4.63	2.65	5.11	2.42	0.44 (CH ₂ , CH ₃)
4c	4.63	2.68	5.10	2.21	0.44 (1-H, CH ₃), 0.79 (2-H)
4d	4.70	2.76	5.17	2.27	0.33 (CH), 2.01 (CH ₃)
4e	4.65	2.64	5.13	2.44	0.39 (1-H), 1.0 (2-, 3-H), 0.75 (CH ₃)
4f^{c)}	4.60	2.57	5.13	2.60	0.40 (CH ₃)
4g	4.76	2.85	5.23	3.79	7.0, 6.72 (Ph)
4h^{c)}	4.60	2.63	5.16	2.83	1.68 (CH ₂), 6.79 und 7.0 (Ph)
4i^{b)}	4.67	2.69	5.16	2.59	1.15 (1-H), 5.42 (2-H), 4.75 und 4.67 (3-H)
4j	4.67	2.67	5.14	2.61	1.10 (1-H), 4.34 und 4.53 (3-H), 1.51 (CH ₃)
6a^{c)}	4.73	3.06	4.93	3.86	2.73 (CH ₃)
6b^{c)}	4.73	3.08	4.93	3.93	2.95 (CH ₂), 0.83 (CH ₃)
6c^{c)}	4.73	2.96	4.88	3.96	1.00 (CH ₃)
6d^{c)}	4.66	2.83	5.03	3.83	1.93 (2-H), 1.16 (3-, 4-H)
6e^{c)}	4.63	2.56	5.31	3.11	1.70 (2-H), 1.16 (3-, 4-H)

a) 80 MHz; [D₈]THF; TMS ($\delta \equiv 0$). – b) 400 MHz. – c) 60 MHz.

Die Mutterlauge enthielt 1.15 g (5.0 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-exo-5-propyl-1,3-cyclopentadien})\text{cobalt (4c)}$. Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tab. 2 und 3. Während der Reaktion wurden 5.2 mmol Propan und 5.6 mmol Propen (MS) abgespalten. – Aus 3.2 g (14.4 mmol) **1** und 29.8 mmol Butylmagnesiumchlorid wurden nach Umsetzung mit C_2Cl_6 6.7 mmol **1** und 1.54 g (6.3 mmol) **4e** ($^1\text{H-NMR}$) erhalten. Es entstanden 1.7 mmol Butan und

1.2 mmol Buten (MS). – Aus 3.4 g (15.2 mmol) **1** und 15.6 mmol Phenylmagnesiumbromid wurden 10.2 mmol **2**, 3.0 mmol Biphenyl und 0.1 mmol **4g** ($^1\text{H-NMR}$) erhalten.

Elementaranalysen von **4** s. Tab. 2, $^1\text{H-NMR}$ -Daten Tab. 3.

d) *Mit Organoaluminium-Verbindungen:* Zu einer Suspension von 10–20 mmol **1** in 20 ml Ether tropfte man bei 20°C 20 ml einer etherischen Lösung von 10–20 mmol Aluminiumverbindung. Die Cobalticinium-aluminat-Komplexe **3** fielen entweder als gelbe Kristalle an oder schieden sich als zweite, in Ether unlösliche olivgrüne Phase ab. Die Etherlösungen enthielten teilweise **4**.

Cobalticinium-tetrachloroaluminat (3a): Aus 1.2 g (5.2 mmol) **1** und 0.83 g (6.2 mmol) Aluminiumtrichlorid in 40 ml Ether; Ausb. 1.5 g (4.2 mmol, 81%), gelber Feststoff.

Cobalticinium-trichloroethylaluminat (3b): Mit 1.6 g (7.3 mmol) **1** und 0.97 g (7.6 mmol) Ethylaluminiumdichlorid in 40 ml Ether; Ausb. 2.3 g (6.5 mmol, 90%), gelber Feststoff.

Cobalticinium-dichlorodiethylaluminat (3c): Aus 2.2 g (9.7 mmol) **1** und 1.2 g (10.0 mmol) Diethylaluminiumchlorid in 40 ml Ether entstanden 1.8 g (5.2 mmol, 54%) **3c** als olivgrünes viskoses Öl. Daneben wurden geringe Mengen **4b** (≈ 0.03 mmol; $^1\text{H-NMR}$) gebildet.

Cobalticinium-chlorotriethylaluminat (3d): Aus 1.1 g (4.8 mmol) **1** und 0.64 g (5.6 mmol) Triethylaluminium in 40 ml Ether fielen 1.2 g (3.5 mmol; 74%) **3d** als olivgrünes viskoses Öl an. Daneben entstanden ca. 0.9 mmol (19%) **4b** ($^1\text{H-NMR}$).

Cobalticinium-tributylchloroaluminat (3e): Aus 4.8 g (21.2 mmol) **1** und 4.2 g (21.2 mmol) Tributylaluminium in 60 ml Ether; Ausb. 8.1 g (19.2 mmol; 90%), olivgrünes viskoses Öl.

e) *Mit Natrium-tetraethylaluminat:* Aus 2.0 g (9.0 mmol) **1** und 1.6 g (9.6 mmol) Natrium-tetraethylaluminat ließen sich 2.56 g eines Gemisches aus **4b** und Triethylaluminium-etherat (Molverhältnis 1:1; $^1\text{H-NMR}$) erhalten.

f) *Mit Diorganozink-Verbindungen:* Aus 3.5 g (15.4 mmol) **1** und 2.6 g (14.5 mmol) Dibutylzink in 50 ml Ether wurden 2.3 g (12.2 mmol; 84%) **2** erhalten. Bei der Reaktion entstanden 3.9 mmol Butan und 3.1 mmol Buten (MS) (50%).

Cobalticinium-tert-butylchlorozinkat (3f): Aus 3.6 g (14.9 mmol) **1** und 2.6 g (14.5 mmol) Di-tert-butylzink in 50 ml Ether wurden 1.0 g (2.6 mmol) **3f** als gelber Feststoff isoliert. Durch fraktionierende Destillation der etherischen Phase konnten 2.5 g (10.2 mmol; 70%) **4f** erhalten werden.

Elementaranalysen der Komplexe **3** s. Tab. 4.

Tab. 4. Ausbeuten und Elementaranalysen der Cobalticinium-metallat-Komplexe **3a**, **b**, **e** und **f**

3	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse					
			C	H	Co	Cl		
a	81	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AlCl}_4\text{Co}$ (357.9)	Ber.	33.56	2.82	16.47	39.62	Al 7.54
			Gef.	33.63	2.84	16.41	39.58	7.42
b	90	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{AlCl}_3\text{Co}$ (351.5)	Ber.	41.00	4.30	16.77	30.26	Al 7.67
			Gef.	41.20	3.83	16.74	30.49	7.65
e	90	$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{AlClCo}$ (422.9)	Ber.			13.94	8.38	Al 6.37
			Gef.			12.90	8.30	6.90
f	18	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{CoZn}$ (382.5)	Ber.	43.96	5.01	15.41	18.54	Zn 17.09
			Gef.	44.08	5.08	15.24	18.48	16.94

Umsetzungen von 1 mit Alkalimetall-alkoxiden, -amiden und -phosphiden

a) *Mit Alkoxiden in Alkohol (Methode 4):* Lösungen von je 10 mmol **1** und Natrium-alkoxid in 30 ml Alkohol wurden 12 h bei 20°C gehalten, filtriert (NaCl) und die dunkelgrünen Filtrate bei

20°C und zuletzt 0.1 Torr soweit eingengt, bis eine Farbänderung nach Oliv sichtbar wurde. Es lagen dann Solvatkomplexe des Cobalticinium-methoxids mit ca. 3.5 mol Methanol (**5a**) bzw. des Cobalticinium-ethoxids mit ca. 10 mol Ethanol (**5b**) vor ($^1\text{H-NMR}$, 60 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, TMS ($\delta \equiv 0$): **5a**: $\delta = 5.76$ (Cp), 3.36 (OCH₃), 5.10 (OH); **5b**: $\delta = 6.16$ (Cp), 3.66 (OCH₃), 1.70 (OH)). Von **5** wurde der Alkohol bei $-78^\circ\text{C}/0.0001$ Torr abgezogen. Es blieben die orange-farbenen Feststoffe **6** zurück, die bei 20°C in Pentan aufgenommen wurden. Bei -78°C fielen **6a** und **6b** kristallin aus und wurden von der Mutterlauge getrennt.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-methoxy-1,3-cyclopentadien)cobalt (**6a**): Aus 2.4 g (10.6 mmol) **1** und 0.63 g (11.7 mmol) NaOCH₃ in 25 ml Methanol, nach Kristallisation aus Pentan: 2.2 g (10.0 mmol).

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-ethoxy-1,3-cyclopentadien)cobalt (**6b**): Aus 2.0 g (8.7 mmol) **1** und 13.4 mmol NaOC₂H₅ in 40 ml Ethanol; Ausb. 1.7 g (7.5 mmol) nach Kristallisation aus Pentan.

b) Mit Alkoxiden, Amiden und Phosphiden in THF (Methode 5): Es wurde, wie bei der Reaktion mit Organolithium beschrieben, verfahren.

(η^4 -exo-5-tert-Butoxy-1,3-cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadien)cobalt (**6c**): Aus 2.3 g (10.3 mmol) **1** und 1.1 g (9.8 mmol) Kalium-tert-butoxid in 70 ml THF; nach Umkristallisieren aus Pentan Ausb. 1.9 g (7.2 mmol), orangefarbener Feststoff.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-piperidino-1,3-cyclopentadien)cobalt (**6d**): Aus 1.5 g (6.5 mmol) **1** und 0.57 g (6.3 mmol) Lithiumpiperidid in 40 ml THF; nach Kristallisation aus Pentan Ausb. 1.1 g (4.0 mmol), braunorangefarbener Feststoff.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo-5-(dicyclohexylphosphino)-1,3-cyclopentadien)cobalt (**6e**): Aus 2.5 g (11.5 mmol) **1** und 2.3 g (11.3 mmol) Lithium-dicyclohexylphosphid in 40 ml THF bei -80°C ; nach Kristallisation aus Pentan Ausb. 4.0 g (10.4 mmol), braunorangefarbener Feststoff.

Elementaranalysen der Komplexe **6** s. Tab. 5, $^1\text{H-NMR}$ -Daten Tab. 3.

Tab. 5. Ausbeuten und Elementaranalysen der Komplexe **6a-e**

6	Methode	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse				
				C	H	Co		
a	4	94	C ₁₁ H ₁₃ CoO (220.2)	Ber.	60.01	5.95	26.77	O 7.27
				Gef.	59.88	5.88	26.68	
b	4	86	C ₁₂ H ₁₅ CoO (234.2)	Ber.	61.54	6.46	25.17	O 6.82
				Gef.	61.38	6.20	25.26	
c	5	74	C ₁₄ H ₁₉ CoO (262.3)	Ber.	64.12	7.30	22.48	O 6.10
				Gef.	64.04	7.32	22.34	
d	5	64	C ₁₅ H ₂₀ CoN (273.3)	Ber.	65.93	7.38	21.57	N 5.13
				Gef.	65.86	7.19	21.69	5.19
e	5	92	C ₂₂ H ₃₂ CoP (386.4)	Ber.	68.38	8.35	15.25	P 8.02
				Gef.	68.26	8.33	15.46	7.92

Darstellung von **7** und dessen Umsetzung mit Organolithium- bzw. -magnesium-Verbindungen

a) (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)cobaltbromid (**7**)²¹: 3.0 g (24.8 mmol) Allylbromid in 10 ml Ether wurden zu einer Lösung von 4.25 g (23.6 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)bis(η^2 -ethylen)cobalt²² in 100 ml Ether gegeben. Es wurde 3 h bei 20°C gehalten. Der unter Abspaltung von Ethylen entstandene Kristallbrei wurde nach Filtrieren in 100 ml THF aufgenommen, die Lösung

von ungelösten hellgrünen Kristallen eines Nebenproduktes getrennt und nach Abdampfen des THF i. Vak. in dem durch Zugabe von 1 l Ether verdünnten 1. Filtrat aufgenommen. Nach erneutem Filtrieren wurde das Filtrat auf 100 ml i. Vak. eingengt, mit 100 ml Pentan versetzt und bei -80°C gehalten. Dabei kristallisierte **7** als dunkelroter Feststoff aus, der bei dieser Temp. filtriert und mit 50 ml kaltem Pentan gewaschen wurde. Nach Trocknen bei $20^{\circ}\text{C}/0.0001$ Torr Ausb. 4.95 g (20.3 mmol; 86%).

b) Umsetzungen von **7** mit Organolithium- bzw. -magnesium-Verbindungen

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)methylcobalt (**8a**): Zu einer Suspension von 333.3 mg (1.36 mmol) **7** in 10 ml Ether wurde bei -78°C die Lösung von 1.58 mmol Methylolithium in 10 ml Ether getropft. Nach 3 h ließ man auf 20°C erwärmen, zog i. Vak. den Ether ab, nahm den Rückstand in 20 ml Pentan auf und filtrierte LiBr ab. Nach Abziehen des Pentans vom Filtrat ließen sich durch Sublimation bei 40°C (Bad)/0.0001 Torr 154.1 mg (0.86 mmol; 63%) **8a** als orangefarbener Feststoff erhalten.

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)[(trimethylsilyl)methyl]cobalt (**8b**): Zu 1.19 g (4.86 mmol) **7** in 30 ml Ether ließ man bei -78°C 4.86 mmol (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid in 10 ml Ether tropfen. Nach Erwärmen auf 20°C wurde der Ether i. Vak. abgezogen. Den Rückstand nahm man in 25 ml Pentan auf und filtrierte Magnesiumdihalogenid ab. Aus dem Filtrat kristallisierten bei -78°C 543.7 mg (2.16 mmol; 44%) **8b** in roten Nadeln.

Tab. 6. Elementaranalysen der (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)organylcobalt-Komplexe **8a–d** und **f** sowie von (η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)cobaltbromid (**7**)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse				
		C	H	Co		
7	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrCo}$ (245.0)	Ber.	39.22	4.11	24.05	Br 32.61
		Gef.	39.27	4.12	24.10	32.43
8a	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Co}$ (180.1)	Ber.	60.01	7.27	32.72	
		Gef.	60.07	7.36	32.64	
8b	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{CoSi}$ (252.3)	Ber.	57.12	8.39	23.36	Si 11.13
		Gef.	57.08	8.32	23.54	10.88
8c	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Co}$ (194.2)	Ber.	61.86	7.79	30.36	
		Gef.	61.83	7.86	30.35	
8d	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Co}$ (192.2)	Ber.	62.51	6.82	30.67	
		Gef.	62.42	6.85	30.78	
8f	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Co}$ (256.2)	Ber.	70.31	6.69	23.00	
		Gef.	70.20	6.70	23.32	

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{23) a)} von **8a–f**, δ -Werte

8	Cp	Allylteil			Organylteil
		1-H(<i>syn</i>)	1-H(<i>anti</i>)	2-H(<i>meso</i>)	
a ^{b)}	4.01 (s)	3.44 (d)	0.71 (d)	4.63 (m)	0.11 (CH ₃)
b ^{c)}	4.36 (s)	3.40 (d)	0.56 (d)	4.63 (m)	0.13 (1-H, CH ₃)
c ^{d)}	4.26 (s)	3.32 (d)	0.54 (d)	4.53 (m)	0.60 (1-H) 1.38 (CH ₃)
d ^{c)}	4.56 (s)	2.83 (d)	0.53 (d)	5.00 (m)	1.26 (CH=), 1.66 (=CH ₂)
e ^{e)}	4.22 (s)	3.60 (d)	1.55 (d)	4.54 (m)	7.7–7.1 (Ph)
f ^{b)}	4.09 (s)	3.45 (d)	0.82 (d)	4.52 (m)	1.61 (1-H) 7.2 (Ph)

a) 80 MHz. – b) [D₆]Benzol ($\delta \equiv 7.15$); 308 K. – c) 60 MHz; [D₆]Benzol ($\delta \equiv 7.15$); 308 K. – d) [D₈]Toluol ($\delta \equiv 2.08$); 233 K. – e) [D₈]Toluol ($\delta \equiv 2.08$); 193 K.

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ethylcobalt (**8c**): Zu einer Lösung von 1.77 g (7.3 mmol) **7** in 70 ml THF wurde bei -78°C die Lösung von 278 mg (7.7 mmol) Ethyllithium in 10 ml THF getropft. Nach 3 h bei -78°C wurde bei dieser Temp. aufgearbeitet. Nach Abziehen des THF i. Vak. nahm man den Rückstand in 10 ml Pentan auf, filtrierte LiBr ab und zog das Lösungsmittel vom Filtrat i. Vak. ab. Ausb. 1.26 g (6.5 mmol; 89%), rotes Öl.

(η^3 -Allyl)(η^5 -cyclopentadienyl)vinylcobalt (**8d**): Zu einer Lösung von 1.52 g (6.20 mmol) **7** in 20 ml THF wurde bei -78°C die Lösung von 255 mg (7.5 mmol) Vinylolithium in 20 ml THF getropft. Nach 2 h wurde bei dieser Temp. das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei -20°C in Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren zog man Pentan i. Vak. ab und wiederholte diese Operation zur restlosen Entfernung des LiBr zweimal. Aus dem Filtrat fielen bei -78°C 1.0 g (5.2 mmol; 84%) **8d** in Form roter Kristalle.

(η^3 -Allyl)benzyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**8f**): Wie bei **8b** beschrieben wurden 1.0 g (4.1 mmol) **7** mit 4.1 mmol Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt. Aus dem Pentanextrakt kristallisierten bei -78°C 964 mg (3.76 mmol; 92%) **8f** als rote Nadeln.

Elementaranalysen der Komplexe **8a–d** und **f** s. Tab. 6, $^1\text{H-NMR}$ -Daten Tab. 7.

Umlagerung von **8d** in **9**: Bei -80°C wurden 1.582 g (6.5 mmol) **7** in 20 ml Ether mit 0.222 g (6.5 mmol) Vinylolithium versetzt. Man hielt 12 h bei 20°C . Nach Abziehen des Ethers i. Vak. wurde der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen, das Lithiumhalogenid abfiltriert, Pentan i. Vak. vom Filtrat abgezogen und der Rückstand bei 0.0001 Torr auf 80°C erhitzt. Dabei destillierten 492 mg (2.56 mmol; 40%) **9** ab, die laut $^1\text{H-NMR}$ aus einem Gemisch der *Z,E*-Isomeren **9a** und **b** im Verhältnis 23:77 bestanden.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(4*Z*)-1,3-pentadien]cobalt (**9a**): $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz; $[\text{D}_6]$ Benzol ($\delta \equiv 7.15$); 300 K] 23 : $\delta = 4.56$ (s, Cp), 2.59 (m, 4-H, $^3J_{3,4}$ ca. 7.4 Hz), 1.80 [m, 1-H (*E*, bez. Substituenten höchster Priorität), $^3J_{1(E),2}$ ca. 7.2 Hz], 0.78 [m, 1H (*Z*), $^3J_{1(Z),2} = 9.4$ Hz], 0.59 (d, 5-H).

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(4*E*)-1,3-pentadien]cobalt (**9b**): $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz; $[\text{D}_6]$ Benzol ($\delta \equiv 7.15$); 300 K] 23 : $\delta = 4.80$ (m, 2-H, $^3J_{2,3} = 4.5$, $^3J_{2,1(E)} = 6.5$, $^3J_{2,1(Z)} = 9.3$ Hz), 4.64 (m, 3-H, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz), 4.53 (s, Cp), 1.63 (m, 1-H (*E*)), 0.93 (d, 5-H), 0.32 (m, 4-H), -0.43 (m, 1-H (*Z*)).

9: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Co}$ (192.2) Ber. C 62.51 H 6.82 Co 30.67 Gef. C 62.68 H 6.65 Co 30.55

Thermolyse von **8c**

a) Bei Abwesenheit von 1,5-Cyclooctadien: 984 mg (5.06 mmol) **8c** in 5.1 g Benzol wurden 2 h bei 45°C gehalten. Die rotbraune Lösung färbte sich rasch schwarz. Entstehende Gase wurden mit Argon in eine Gasbürette getrieben: 1.8 mmol (36%) Propen, 0.28 mmol (6%) Ethan und 0.20 mmol (4%) Ethylen (MS). Im anschließend abkondensierten Lösungsmittel konnten keine Pentene (GC) nachgewiesen werden. Aus dem schwarzen Reaktionsprodukt ließen sich 11.8 mg (0.05 mmol; 1%) **4b** ($^1\text{H-NMR}$) abdestillieren.

b) Bei Anwesenheit von 1,5-Cyclooctadien: 784 mg (4.04 mmol) **8c** und 838 mg (7.8 mmol) 1,5-COD in 3.2 g Benzol wurden 18 h bei 50°C gehalten. 0.18 mmol (4%) Propen und 0.14 mmol (3%) Ethylen (MS) wurden mit Argon in eine Gasbürette gespült. Das anschließend bei $40^\circ\text{C}/1$ Torr abgezogene Lösungsmittel enthält 4.0 mmol 1,5-COD, 0.02 mmol 1,4-COD, 0.17 mmol 1,3-COD und 0.17 mmol Cycloocten, entsprechend 56% des eingesetzten 1,5-COD. Aus dem dunklen Rückstand ließen sich durch Destillation bei $80-100^\circ\text{C}/0.0001$ Torr 724 mg einer Mischung aus 1.6 mmol (41%) **10** und 1.4 mmol (35%) **11** ($^1\text{H-NMR}$) erhalten.

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (10): $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz; $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta \equiv 7.15$); 300 K]²³⁾: $\delta = 4.35$ (s, Cp), 3.40 (m, 1-, 2-, 5-, 6-H (COD)), 2.42 (m, 3-, 4-, 7-, 8-H (COD)), 1.63 (m, 3-, 4-, 7-, 8-H' (COD)).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)(η^5 -ethylcyclopentadienyl)cobalt (11): $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz; $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ($\delta \equiv 7.15$); 300 K]²³⁾: $\delta = 4.28$ und 4.24 (m, 2-, 5- und 3-, 4-H (Cp)), 3.27 (m, 1-, 2-, 5-, 6-H (COD)), 2.42 (m, 3-, 4-, 7-, 8-H (COD)), 1.88 (q, 1-H (Et)), 1.68 (m, 3-, 4-, 7-, 8-H' (COD)), 1.12 (t, 2-H (Et)).

- 1) H. Lehmkuhl, Y. L. Tsien, E. Janssen und R. Mynott, Chem. Ber. **116**, 2426 (1983).
- 2) H. Lehmkuhl, E. Janssen und R. Schwickardi, J. Organomet. Chem. **258**, 171 (1983).
- 3) H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, Chem. Ber. **116**, 159 (1983).
- 4) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffiriska und G. Schroth, J. Organomet. Chem. **228**, C1 (1982).
- 5) H. Lehmkuhl, C. Naydowski und M. Bellenbaum, J. Organomet. Chem. **246**, C5 (1983).
- 6) E. O. Fischer und G. Herberich, Chem. Ber. **94**, 1517 (1961).
- 7) N. El Murr, J. Organomet. Chem. **208**, C9 (1981), erwähnt ohne nähere Angaben über Bedingungen und Ausbeuten die Darstellung von **4a** aus **1** und Methyllithium.
- 8) Es fehlen die verhältnismäßig intensiven C–H-Absorptionen bei 2715–2750 cm^{-1} , die für *exo*-H-Atome in (η^4 -Cyclopentadien)metall-Verbindungen charakteristisch sind, s. M. R. Churchill und R. Mason, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **279**, 191 (1964); P. H. Bird und M. R. Churchill, Chem. Commun. **1967**, 777; J. W. Faller, Inorg. Chem. **19**, 2857 (1980); S. G. Davies, S. D. Moon, S. J. Simpson und S. E. Thomas, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 1805.
- 9) S. G. Davies, M. L. H. Green und D. M. P. Mingos, Tetrahedron **34**, 3047 (1978).
- 10) H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3, S. 111, Thieme, Stuttgart 1970.
- 11) M. J. Gibian und R. C. Corley, Chem. Rev. **73**, 441, 451 (1973).
- 12) Lit.¹⁰⁾, S. 19.
- 13) M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, S. 8, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1973.
- 14) E. C. Ashby, Organomet. Chem. Rev., Sect. B – Annual Surveys, Vol. 6, 84 (1970).
- 15) K. Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 560, Thieme, Stuttgart 1973.
- 16) W. Pump, Dissertation, Univ. Bochum 1974, S. 55.
- 17) K. Jonas und G. Koepe, unveröffentlichte Arbeiten.
- 18) K. Jonas und D. Habermann, unveröffentlichte Arbeiten.
- 19) H. Lehmkuhl, O. Olbrysch und H. Nehl, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 708.
- 20) H. Lehmkuhl und O. Olbrysch, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1162.
- 21) Die Vorschrift der Autoren¹⁷⁾ wurde optimiert.
- 22) K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1005.
- 23) NMR-spektroskopische Datensammlung des MPI für Kohlenforschung.

[404/83]