

Pentamethylcyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe, X¹⁾

Neue Co-Komplexe aus $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Co}$ -Fragmenten und Acetylenen

Ulrich Kölle* und Bernhard Fuss

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

Eingegangen am 29. April 1985

Ethylenabspaltung aus $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**2**) in siedendem Hexan in Gegenwart von Acetylenen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, **3a**; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, **3b**; $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$, **3c**; $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$, **3d**) liefert neben den Acetyltrimerisierungsprodukten (aus **3a–c**) für **3c** die Komplexe $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6]$ (**6**) und $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-(CH}_2)_2\text{C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4]$ (**7**) und für **3d** den neuen Komplextyp $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**8**). Ein etwas anderes Produktspektrum ergibt sich bei der Amalgamreduktion von $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$ (**1a**) in Gegenwart der Acetylene **3**. Neben **8** und der analogen Phenylverbindung $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ (**11**) wird die Bildung des Cobaltols $(\text{Cp}^*\text{Co})_2[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4]$ (**9**) und des Cyclobutadienkomplexes $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**10**) beobachtet. **6** ist bei Raumtemperatur fluktuierend. Die ¹H-NMR-spektroskopische Barriere für die 6-Ring-Verschiebung wird zu 53 kJ/mol bei 257 K gefunden. Elektrochemisch läßt sich **6** in zwei Schritten zum unbeständigen Dikation oxidieren, wobei die Einebnung des 6-Rings im Zuge der ersten Oxidation erfolgt. Die Dimetalltetrahedrane **8** und **11** lassen sich ebenfalls elektrochemisch zu Monokationen oxidieren. Ihr ungesättigter Charakter drückt sich in der irreversiblen Addition von CO und SO₂ an die Co=Co-Doppelbindung aus.

Pentamethylcyclopentadienyl Transition Metal Complexes, X¹⁾

Novel Co Complexes from $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Co}$ Fragments and Acetylenes

Thermal decomposition of $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**2**) in boiling *n*-hexane in the presence of acetylenes $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$, **3a**; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, **3b**; $\text{R} = \text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$, **3c**; $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$, **3d**) yields in addition to the acetylene trimerization products (from **3a–c**) the cobalt complexes $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6]$ (**6**) and $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-(CH}_2)_2\text{C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4]$ (**7**) (from **3c**) and from **3d** the novel complex type $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**8**). A somewhat different product pattern emerges from amalgam reduction of $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$ (**1a**) in the presence of acetylenes **3** where again **8** and the phenyl analog **11** are formed. Further products from this reaction are the cobaltole $(\text{Cp}^*\text{Co})_2[\eta^4\text{-C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4]$ (**9**) and the cyclobutadiene complex $\text{Cp}^*\text{Co}[\eta^4\text{-C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$ (**10**). Complex **6** is fluxional at room temperature with an activation barrier for the shift of the Cp^*Co unit along the six-membered ring of 53 kJ/mol at 257 K. It is oxidized electrochemically in two discrete one-electron steps to an unstable dication where, according to electrochemical reversibility criteria, the flattening of the six-membered ring occurs concomitant with the first oxidation. Dimetalltetrahedranes **8** and **11** are oxidized electrochemically to transient monocations. The unsaturated character of the compounds is evidenced by facile and irreversible addition of CO and SO₂ to the Co=Co double bond.

Die stöchiometrische und katalytische Umsetzung von CpCo-Fragmenten ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit Olefinen und insbesondere mit Acetylenen²⁾ wird seit einiger Zeit vielfältig untersucht. Die CpCo-Fragmente werden hierbei entweder durch Thermo- oder Photolyse der Komplexe CpCoL_2 ($\text{L} = \text{CO}^3)$, $\text{PR}_3^4)$, $\text{C}_2\text{H}_4^5)$ oder durch Reduktion der Iodokomplexe $(\text{CpCoI}_2)_n$ bzw. $\text{CpCoI}_2(\text{CO})^6)$ erzeugt. Mit Acetylenen entstehen in der Regel Cyclobutadienkomplexe $\text{CpCo}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)$ ($\text{R} = \text{Ph}^{3b)}$, $\text{SiMe}_3^7)$ oder Cobaltole $\text{CpCo}(\eta^2\text{-C}_4\text{R}_4)\text{L}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ u.a., $\text{L} = \text{PPh}_3^4)$, $\text{CpCo}^{6a)}$. Unter besonderen Bedingungen sind auch Monoacetylenkomplexe $\text{CpCo}(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{L}$, $\text{L} = \text{PPh}_3^4)$, sowie mehrkernige CpCo-Komplexe isoliert worden.

Wird $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ eingesetzt, so erfordert die thermische Ligandenabspaltung relativ drastische Bedingungen ($> 120^\circ\text{C}$, Rückfluß). Das bei der photolytischen Decarbonylierung stets im Reaktionsgemisch anwesende CO verändert andererseits durch Additions-⁷⁾ und Einschiebungsreaktionen^{3b)} das Produktmuster. Sperrige Liganden wie Triphenylphosphan stabilisieren Zwischenprodukte wie die einkernigen Monoacetylenkomplexe oder die Cobaltole.

Mit den (Pentamethylcyclopentadienyl)halogenocobalt(II)-Komplexen $[\text{Cp}^*\text{-Co}(\mu\text{-X})]_2$ ($1^8)$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hatten wir vor einiger Zeit leicht zugängliche Cyclopentadienylcobalt-Verbindungen dargestellt, die sich, ähnlich dem Co^{III} -iodo-Komplex Cp^*CoI_2 , durch Reduktion in Gegenwart von Neutral-liganden L nach Gl. (1) in Co^{I} -Komplexe Cp^*CoL_2 überführen lassen⁸⁾.

Wie im analogen Cyclopentadienylderivat $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^5)$ wird auch in **2** Ethylen ab ca. 60°C thermisch abgespalten. Damit stehen zwei Wege zur Verfügung, auf denen unter milden Bedingungen Cp^*Co -Fragmente in Lösung erzeugt werden können. Wir haben Umsetzungen von **1a** und **2** mit verschiedenen Acetylenen nach Gl. (2a) und (2b) durchgeführt. Dabei sollten die Unterschiede im Produktmuster, die sich einerseits durch den Ersatz des Cp- durch den Cp^* -Liganden, andererseits durch die Reaktionsführung, d.h. die Art, auf welche das Cp^*Co -Fragment erzeugt wird, ergeben, ermittelt werden. Als Acetylene wurden **3a**–**d** ausgewählt.

Ergebnisse

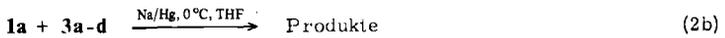
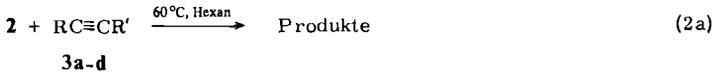
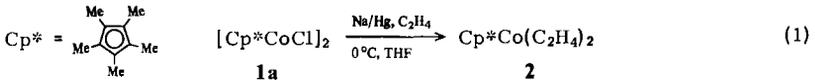
Reaktionen

In den thermischen Ansätzen (Gl. (2a)) wurde der Bis(ethylen)-Komplex **2** mit einem Überschuß des betreffenden Acetylens 5–12 Stunden in Hexan unter Rückfluß gekocht. Durch Filtrieren über Al_2O_3 wurden die löslichen Reaktionsprodukte in Cp^*Co -Komplexe und unumgesetztes bzw. oligomeres Acetylen aufgetrennt und die ersteren durch weitere Chromatographie oder Kristallisation gereinigt.

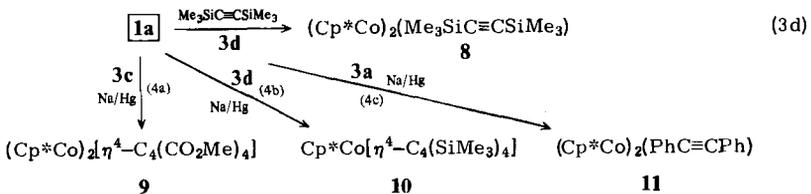
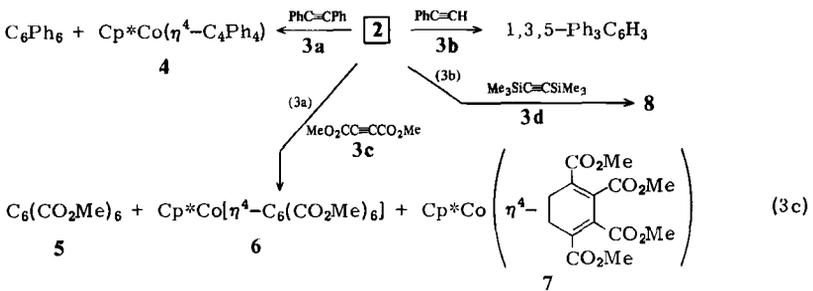
Bei der reduktiven Komplexbildung (Gl. (2b)) wurde das betreffende Acetylen im Überschuß mit dem Chloro-Komplex **1a** in Gegenwart von Na/Hg in Tetrahydrofuran mehrere Stunden bei 0°C gerührt und entsprechend aufgearbeitet. Die präparativen Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Mit Tolan (**3a**) entsteht bei der thermischen Umsetzung von **2** der Tetraphenylcyclobutadien-Komplex **4** nur in Spuren. An diesem Ergebnis vermochten auch

veränderte Reaktionsbedingungen, höhere Temperatur, d.h. Reaktion in einer Tolanschmelze bei 150°C, und ein größerer Überschuß an Tolan nichts zu ändern. In größerer Ausbeute (80%) hatten wir **4** früher bei der Valenzdisproportionierung von **1b** (X = Br) mit Tolan⁸ erhalten.



| | | | | | |
|----|-----------|----------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|
| | 3a | b | c | d | |
| R | Ph | H | CO ₂ Me | SiMe ₃ | [Cp*CoBr] ₂ 1b |
| R' | Ph | Ph | CO ₂ Me | SiMe ₃ | |



Phenylacetylen (**3b**) lieferte weder bei der thermischen, noch bei der reduktiven Komplexierung einen Cobaltkomplex, vielmehr trimerisiert das Acetylen mit einer Turnoverrate von 6.5 zu Triphenylbenzol, wobei laut Dünnschichtchromatogramm nahezu ausschließlich das 1,3,5-Isomere entsteht. Parallel dazu führt die Zersetzung von **2** zu unlöslichen Produkten.

Ebenfalls vorwiegend Trimerisierung wurde bei der thermischen Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**3c**) mit **2** beobachtet. Neben freiem Mellitester (**3c**) mit 60%) wurden nach Aufarbeitungsverlusten durch zweimalige Chromatographie 10% des eingesetzten Cp*Co in Form des Mellitester-Komplexes **6** und 15% als Methoxycarbonyl-η⁴-cyclohexadien-Komplex **7** isoliert. Beide Verbindungen

dungen sind, wenn auch ohne Charakterisierung, bei Versuchen zur reduktiven Komplexierung von **3d** mit dem Cp*Co-Rest als Produkte angegeben worden^{6b)}.

Tab. 1. Thermische und reduktive Erzeugung von Cp*Co-Fragmenten und deren Umsetzung mit Acetylen

| Nr. | Molverhältnis 2: Acetylen | Produkt | Ausb. (%) | ¹ H-NMR-Absorptionen (δ) |
|-------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|--|
| 1 | 1:5–1:10 | 4 C ₆ Ph ₆ | 50 | 1.42 (15H, s), 7.15 (20H, m) |
| 2 | 1:2–1:20 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Ph ₃ | | |
| 3 | 1:5 | 5 6 7 | 60 ^{a)} 10 15 | s. Text 1.60 (15H, s), 3.70 (6H, s), 3.77 (6H, s), 3.9 (4H, m) |
| 4 | 1:1.5 | 8 | 70 | 1.28 (30H, s), 0.28 (18H, s) |
| Molverhältnis 1a: Acetylen | | | | |
| 5 | 1:1 | 11 | 71 | 1.20 (30H, s), 7.6 (10H, m) |
| 6 | 1:10 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Ph ₃ | | |
| 7 | 1:5 | 6 5 | 20 62 | |
| 8 | 1:1 | 9 | 35 | 1.55 (15H, s), 1.70 (15H, s), 3.60 (6H, s), 3.70 (6H, s) |
| 9 | 1:4 ^{b)} | 10 | 50 | 1.70 (15H, s), 0.80 (36H, s) |
| 10 | 1:1 ^{c)} | 8 | 72 | |

^{a)} Bezogen auf eingesetztes **3c**. – ^{b)} Bei 0°C. – ^{c)} Bei 20°C.

Ähnliche Produktverteilung ergab sich mit Acetylendicarbonsäureester auch bei der reduktiven Umsetzung. Wird hier das Acetylen nicht im Überschuß, sondern stöchiometrisch eingesetzt, so resultiert als Hauptprodukt das Cobaltol **9**.

Da Bis(trimethylsilyl)acetylen (**3d**) nicht trimerisieren kann, wird die Bildung von π -Komplexen begünstigt. Mit **3d** im Überschuß ist das Hauptprodukt, zumindest bei der reduktiven Umsetzung, der Cyclobutadien-Komplex **10** (Versuch Nr. 9 in Tab. 1). Mit einer stöchiometrischen Menge **3d** und bei Raumtemperatur statt 0°C bildet sich in guten Ausbeuten ein Komplex der elementaranalytischen und massenspektrometrischen ($m/z = 558$, $I_{\text{rel.}} = 31\%$) Zusammensetzung **8**. Ein analoger Tolankomplex **11** wurde bei der reduktiven Komplexierung von **1a** mit Tolan erhalten.

Charakterisierung der Mellitesterkomplexe

NMR-Spektren

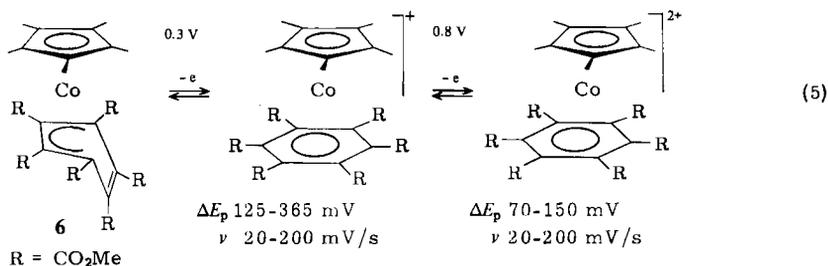
Von den beiden mit Acetylendicarbonsäureester **3c** entstehenden Komplexen folgt die Konstitution von **7**, dem Produkt der Ethyleneinschiebung, aus den $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen für den Cp^* -Liganden ($\delta = 1.60$), die inneren und äußeren Methoxygruppen ($\delta = 3.70, 3.77$) und die Methylengruppen ($\delta = 3.9, m$).

Der Mellitesterkomplex **6** ($m/z = 620$) zeigt bei Raumtemperatur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale, die dem Cp^* -Liganden ($\delta = 1.49$) und den Methoxyprotonen ($\delta = 3.70$) zugeordnet werden können. Der Diamagnetismus der Verbindung verlangt jedoch eine η^4 -Struktur, da CpCo -Komplexe mit η^6 -gebundenen Benzol-Liganden paramagnetisch sind⁹. Ein zu **6** analoger, ebenfalls diamagnetischer η^4 -Hexakis(trifluormethyl)-Komplex, $\text{CpCoC}_6(\text{CF}_3)_6$, ist in der Literatur⁹ angeführt worden.

Das Tieffeldsignal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** spaltet beim Abkühlen auf 258 K (270 MHz) in drei Singulets gleicher Intensität auf ($\delta = 3.87, 3.62, 3.55$, je 6H), entsprechend den inneren, äußeren und nicht komplexierten Methoxygruppen eines η^4 -gebundenen aromatischen Ringes. Da sich beim Aufwärmen alle drei Signale nach Maßgabe ihrer Verschiebungsdifferenzen gleichermaßen verbreitern, muß es sich bei dem Äquilibrierungsprozeß um eine Wanderung der Cp^*Co -Einheit um den substituierten Benzolring und nicht um eine Umklappbewegung (bei der die mittleren Methoxycarbonylprotonen ihre chemische Umgebung beibehalten würden) handeln. Aus der Koaleszenz bei 257 K (100 MHz) wird eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 53 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzt. Ähnliche fluktuierende Strukturen in Aromatenkomplexen wurden für $\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$ ¹⁰ gefunden.

Elektrochemische Oxidation

Die fluktuierende η^4 -Struktur von **6** legt die Frage nach einer Strukturänderung im Zuge der Oxidation des Komplexes zum Mono- und Dikation, Gl. (5), nahe. Da dikationische Komplexe $\text{CoCp}(\text{aren})^{2+}$ sich elektrochemisch in zwei Einelektronenschritten zu den, in polaren Lösungsmitteln allerdings wenig stabilen, Neutralkomplexen reduzieren lassen¹¹, ohne daß eine elektrochemisch nachweisbare Strukturänderung eintritt, wird man umgekehrt erwarten, daß die η^4 -Bindung des aromatischen Liganden im Zuge einer Oxidation des Komplexes in eine η^6 -Bindung übergeht.



Die cyclovoltammetrische Oxidation des Komplexes **6** in Acetonitril, Propylen-carbonat oder Methylenechlorid an einer Platin-Elektrode (Abb. 1) erfolgt in zwei Schritten, von denen in den beiden erstgenannten Lösungsmitteln der erste teil-reversibel, der zweite irreversibel (ECE) ist. In Methylenechlorid sind beide Oxidationen chemisch reversibel ($i_{pa}/i_{pk} = 1$) mit Mittelpotentialen ($(E_{pa} + E_{pk})/2$) von +0.3 und +0.8 V (gegen gesätt. Kalomelektrode). Da die Stufenhöhe für beide Oxidationen und die zugehörigen Reduktionen gleich ist, werden die beiden Elektronenübergänge den beiden Einelektronenschritten der Oxidation zum Mono- und Dikation zugeordnet. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist und durch die Daten der Tab. 2 belegt wird, ist die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential, ein Maß für die Geschwindigkeit des heterogenen Elektronentransfers¹²⁾, für die erste Oxidation nicht nur etwa doppelt so groß wie für die zweite, sondern ändert sich auch stärker mit der Durchlaufgeschwindigkeit v . Der Unterschied zwischen den beiden Redoxschritten wird noch ausgeprägter bei tiefer Temperatur (+2–0°C). Eine genauere Analyse der cyclovoltammetrischen Kurven zeigt, daß auch in Methylenechlorid die beiden Oxidationen nicht ganz frei von Folgereaktionen ablaufen. Für reproduzierbare Kurven muß die Elektrode nach jedem Durchlauf gereinigt werden. Diese Bedeckung dürfte für die Peakseparation der zweiten Oxidation verantwortlich sein. Sie nimmt für die zweite Oxidation mit sinkender Temperatur wegen der geringeren Zersetzung nur wenig, für die erste Oxidation hingegen stark zu und muß ihre Ursache hier in einem langsamen Elektronentransfer haben. Ähnliche Werte wie für Methylenechlorid werden für diesen Elektronenübergang auch in anderen Lösungsmitteln gefunden. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Einebnung des $C_6(CO_2Me)_6$ -Liganden, wie in

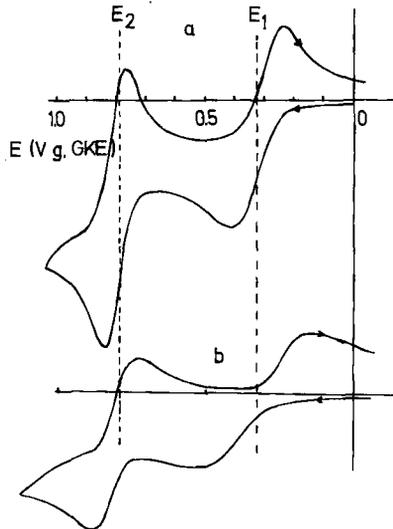


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von $Cp^*Co[C_6(CO_2Me)_6]$ (**6**) in Methylenechlorid (Leitsalz Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat, Referenz gesätt. Kalomelektrode) bei 2°C.
a) $v = 20$ mV/s, b) $v = 200$ mV/s

Gl. (5) angegeben, im Zuge des Übergangs vom Neutralkomplex zum Monokation stattfindet.

Tab. 2. Elektrochemische Parameter der ersten (E_1) und zweiten (E_2) Oxidation von $\text{Cp}^*\text{Co}[\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6]$ (**6**) in Methylenchlorid

| E_p^a ^{a)} | E_p^k ^{b)} | ΔE_p ^{c)} | E_1 | $\frac{v}{(\text{mV/s})}$ ^{d)} | E_p^a | E_p^k | ΔE_p | E_2 | $\frac{v}{(\text{mV/s})}$ | t ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-------|---|---------|---------|--------------|-------|---------------------------|--------------------------|
| 370 | 245 | 125 | 308 | 20 | 870 | 800 | 70 | 835 | 20 | 20 |
| 410 | 235 | 175 | 323 | 20 | 840 | 763 | 77 | 801 | 20 | 2 |
| 390 | 225 | 165 | 308 | 50 | 880 | 785 | 95 | 832 | 50 | 20 |
| 435 | 208 | 223 | 320 | 50 | 850 | 752 | 98 | 801 | 50 | 2 |
| 420 | 210 | 210 | 315 | 100 | 890 | 780 | 120 | 840 | 100 | 20 |
| 450 | 190 | 260 | 320 | 100 | 865 | 745 | 120 | 805 | 100 | 2 |
| 460 | 180 | 280 | 320 | 200 | 920 | 750 | 180 | 840 | 200 | 20 |
| 510 | 145 | 365 | 327 | 200 | 875 | 725 | 150 | 800 | 200 | 2 |

^{a)} Anodisches Peakpotential. — ^{b)} Kathodisches Peakpotential. — ^{c)} Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential. — ^{d)} Durchlaufgeschwindigkeit. Alle Potentiale sind in mV gegen die gesätt. Kalomelektrode angegeben.

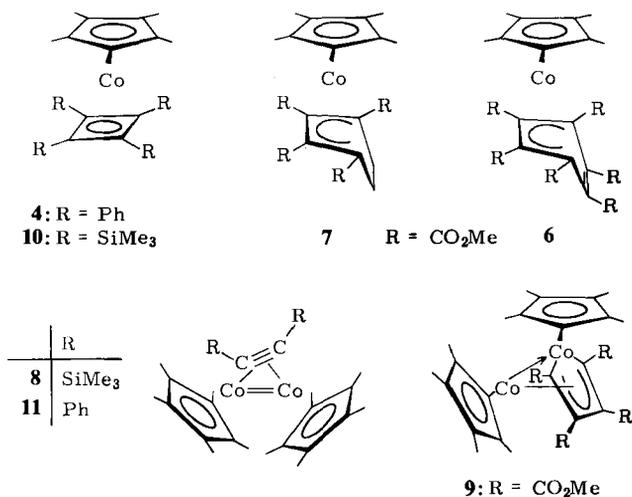
Hinsichtlich der Oxidation in zwei getrennten Schritten entspricht das elektrochemische Verhalten von **6** dem des Grundkörpers $\text{CpCo}(\text{C}_6\text{H}_6)^{0/+2/+}$ und der in den Ringen methylierten Derivate¹¹⁾. Demgegenüber werden Aren- und Cyclopentadien-Komplexe von 4d-Metallen, die eine mittlere Oxidationsstufe entsprechend der Elektronenkonfiguration d^7 nicht zu stabilisieren vermögen, entweder in einem Zweielektronenschritt ($\text{Cp}^*\text{Rh}[\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6]^{+/2+/13}$), oder auch, wie die Bis(aren)ruthenium-Dikationen¹⁴⁾, je nach Substitution in einem Zweielektronenschritt oder in zwei sehr nahe beieinander liegenden Eielektronenschritten reduziert, wobei im letzteren Fall ebenfalls der dem Redoxpaar $\text{Ru}(\text{aren})_2^{0/+}$ (entsprechend dem Konfigurationswechsel d^6/d^7) entsprechende Peak im Cyclovoltammogramm die Charakteristiken eines langsamen Elektronenübergangs aufweist.

Weder das Dikation noch das Monokation von **6** erwiesen sich als ausreichend stabil, um durch präparative Elektrolyse in Methylenchlorid, auch unterhalb Raumtemperatur, erzeugt werden zu können.

Charakterisierung der Dimetalltetrahedrane

Als neuer, bei derartigen Umsetzungen bisher nicht beobachteter Strukturtyp treten in den oben beschriebenen Reaktionen die Komplexe der Zusammensetzung $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\text{RC}\equiv\text{CR})$ (**8** und **11**) auf. Die kristallinen Verbindungen von rotvioletter bzw. rotbrauner Farbe sind mäßig luftempfindlich und in Lösung unter Inertgas einige Zeit, im festen Zustand länger, stabil. Die Zusammensetzung folgt neben den Elementaranalysen aus den NMR- und den Massenspektren. Als Massen größter Intensität treten neben den Molekülpeaks (**8** $I_{\text{rel.}}$ 30%; **11** $I_{\text{rel.}}$ 100%) die

Fragmente M – (RCH=CHR) (**8** 85%; **11** 70%) und M – (Cp*Co) (**8** 90%; **11** 30%) auf. Die analytischen und spektroskopischen Daten lassen für **8** und **11** nur die Struktur eines Dimetalltetrahedrans zu. Diese wurde für **8** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt¹⁵.



Elektrochemisches Verhalten

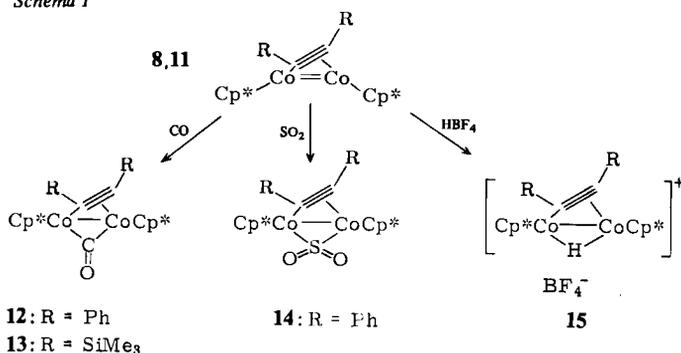
Gegenüber den analogen Nickel-Komplexen (CpNi)₂(μ-C₂R₂)¹⁶, welche in großer Zahl beschrieben worden sind, besitzen **8** und **11** zwei Valenzelektronen weniger. Trotzdem lassen sie sich nicht ohne weiteres zu den zu (CpNi)₂(μ-C₂R₂) isoelektronischen Anionen reduzieren. Die Cyclovoltammetrie in Methylencchlorid ergab vielmehr für beide Co-Komplexe eine ab Durchlaufgeschwindigkeiten $v \geq 100$ mV/s reversible Einelektronenoxidation (**8**: $E_{1/2} = -0.097$ V(GKE), $\Delta E_p = 75$ mV, $v = 50$ mV/s; **11**: $E_{1/2} = -0.075$ V(GKE), $\Delta E_p = 55$ mV, $v = 100$ mV/s), die offenbar wenig vom Acetylsubstituenten abhängt und derjenigen von (CpNi)₂(μ-C₂Ph₂) im gleichen Lösungsmittel entspricht, wenn für die Co-Komplexe die kathodische Potentialverschiebung durch den Cp*-Rest in Rechnung gebracht wird.

Eine Reduktion wird für **8** und **11** erst bei ca. -1.7 V(GKE) beobachtet und ist bei allen Durchlaufgeschwindigkeiten irreversibel.

Additionsreaktionen

Der ungesättigte Charakter von **8** und **11** drückt sich in leicht erfolgenden Additionsreaktionen (Schema 1) aus. Beide Komplexe nehmen stöchiometrisch CO auf, das sich durch Erhitzen und im Vakuum nicht mehr entfernen läßt. Der zu **13** analoge Cyclopentadienyl-Komplex ist früher durch Umsetzung von CpCo(CO)₂ mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**3d**) erhalten worden. Auch CO- und Hexafluorbutin-verbrückte analoge CpRh-Komplexe sind beschrieben worden¹⁷.

Schema 1



Tetrafluoroborsäure fällt aus einer Etherlösung von **11** ein protoniertes Kation **15**, dessen Konstitution aus dem unveränderten Protonenverhältnis Ph:Cp* (1:3) im ¹H-NMR-Spektrum, dem gegenüber dem Ausgangsprodukt um 0.3 ppm nach tieferem Feld verschobenen Cp*-Signal sowie einem Protonensignal bei $\delta = -8.1$ abgeleitet wird. Schließlich wird auch SO₂ leicht zu einem luftstabilen Komplex addiert, der nach Aussage des Infrarot- ($\nu\text{SO}_2 = 1280$ und 1125 cm^{-1}) und Massenspektrums ($m/z = 630, \text{M}^+$) η^2 -gebundenes, verbrückendes SO₂ enthält.

Die Addition einer Methylengruppe an **8** und **11** gelang nicht: die Pentanlösung der Komplexe katalysiert zwar die Stickstoffabspaltung aus Diazomethan, nach Aufarbeitung wird jedoch das Ausgangsprodukt nahezu vollständig zurückerhalten. Offenbar erlaubt das Acetylen als Brückenligand zusammen mit den Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen nur noch die Addition elektrophiler Zweielektronenbrücken¹⁸⁾.

Diskussion

Die Zusammenstellung in Tab. 1 zeigt, daß in den oben beschriebenen Reaktionen neben den Dimetalatetrahedranen **8** und **11** auch alle anderen unter diesen Bedingungen zu erwartenden Komplextypen gebildet werden.

Wird in jenen das verbrückende Acetylen als neutraler 4-Elektronen-Ligand gezählt, so erhält Co (d⁸) dann eine 18-Elektronen-Valenzschale, wenn zusätzlich 4 gepaarte Elektronen, entsprechend einer Co=Co-Doppelbindung, hinzugerechnet werden. Anwendung der Elektronenzählung für Cluster¹⁹⁾ zeigt, daß für das Tetrahedranerüst 10 Elektronen zur Verfügung stehen, was der idealen Besetzung für das *closo*-Gerüst entspricht¹⁹⁾. **8** und **11** sind isoelektronisch mit den zweikerigen acetylenverbrückten Komplexen M₂(COD)₂(μ -C₂R₂), M = Ni, Pd, und Fe₂(CO)₆(μ -C₂t-Bu₂)²⁰⁾. Wie in diesen und generell in diesem Konstitutionstyp mit den Metallfragmenten ML₃ und MCp (d_{x²-y²} und d_{xy} tiefliegende, wesentlich nichtbindende Donororbitale²⁰⁾) steht auch in **8** und **11** das verbrückende Acetylen senkrecht auf der Metall-Metall-Verbindungsline¹⁵⁾. Die leicht erfolgende elektrochemische Oxidation der beiden Komplexe erfolgt offenbar aus jenen tiefliegenden, nichtbindenden, überwiegend metallorientierten Orbitalen.

sein, wie durch den Vergleich der Experimente 9 und 10 in Tab. 1 angezeigt wird. Ferner müssen die Reaktionsbedingungen so beschaffen sein, daß ein Monoacylenkomplex **B**, der dann mit primär gebildetem **A** weiterreagiert, in genügender Konzentration entstehen kann. Sowohl die niedrige Reaktionstemperatur bei den reduktiven Umsetzungen (nur in diesen wird mit Tolan **8** gebildet), als auch die größere sterische Abschirmung des Co-Zentrums durch den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, die **A** und **B** gegenüber **C** und **D** begünstigen sollte, werden hierzu beitragen und die Bildung von Dimetalltetrahedranen ermöglichen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektrometer: 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WH 270, Jeol HR 60, Jeol PS 100. — IR: Perkin Elmer 580. — Elektrochemie: EG & G/PAR 175/173 Programmgeber/Potentiostat. Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode Metrohm EA 404 über eine Asbestfritte mit der Meßlösung verbunden. — Schmelzpunkte: in abgeschmolzenen Kapillaren unter N_2 , unkorrigiert.

$[\eta^4\text{-Hexakis(methoxycarbonyl)benzol}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt}$ (**6**), $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,2,3,4-tetrakis(methoxycarbonyl)-1,3-cyclohexadien}]cobalt$ (**7**) und *Mellitsäure-hexamethylester* (**5**): Die Lösung von 1.00 g (4.00 mmol) **2**^{6b,8} und 2.84 g (20 mmol) **3c** in 40 ml Hexan wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene dunkle Suspension wurde filtriert und der Filtrückstand mit Pentan bis zum farblosen Abfließen gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden eingeeengt und daraus **7** durch Kühlen auf $-80^\circ C$ auskristallisiert. Ausb. 0.30 g (15%) rote Kristalle vom Schmp. $175^\circ C$. — MS: $m/z = 506$ (83%; M^+), 446 (85; $M - HCO_2Me$), 387 (100; $M - H - 2CO_2Me$).

$C_{23}H_{31}CoO_8$ (506.4) Ber. C 56.92 H 6.17 Gef. C 56.92 H 6.04

Der nach der Pentanextraktion verbleibende Rückstand wird mit Ether ausgewaschen, **6** durch Verdünnen mit Pentan ausgefällt und anschließend bei $10^\circ C$ über Al_2O_3 (4% Wasser) chromatographiert. Ausb. 0.25 g (10%) rotbraune Kristalle vom Schmp. $95^\circ C$ (Zers.). — MS: $m/z = 620$ (26%; M^+), 561 (10; $M - CO_2Me$), 503 (10; $M - CO_2Me - CO_2CH_2$), 426 (5; $C_6(CO_2Me)_6 = M^*$), 395 (100; $M^* - OMe$).

$C_{28}H_{33}CoO_{12}$ (620.5) Ber. C 54.20 H 5.36 Gef. C 54.06 H 5.46

Aus dem etherunlöslichen Rückstand wurden durch Extraktion mit Methylenechlorid und Fällen mit Ether 1.70 g (61%) **5** gewonnen, Schmp. $186^\circ C$ (Lit.²¹ $189^\circ C$).

$(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})[1-5-\eta\text{-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)-1-}[(\text{pentamethylcyclopentadienyl})cobalta]cyclopentadien]cobalt(Co-Co)$ (**9**): 1.15 g (2.5 mmol) **1a** und 0.71 g (5.0 mmol) **3c** wurden mit 10 g 2.5proz. Na/Hg (10 mmol Na) bei $0^\circ C$ 2 h in 40 ml THF gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand unumgesetztes **3c** mit Pentan und anschließend das Produkt mit Methylenechlorid extrahiert. Nach Verdünnen mit Ether kristallisierte **9** beim Kühlen auf $-80^\circ C$. Ausb. 0.59 g (35%) schwarze Kristalle vom Schmp. $250^\circ C$ (Zers.). — MS: $m/z = 672$ (100%; M^+), 537 (2; $M - Cp^*$), 395 (5; $M - Cp^* - (CCO_2Me)_2$), 194 (2; Cp^*Co).

$C_{32}H_{42}Co_2O_8$ (672.5) Ber. C 57.06 H 6.24 Gef. C 57.15 H 6.29

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)/[η^4 -tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien]cobalt (**10**): 2.3 g (5.0 mmol) **1a** wurden in Gegenwart von 6.8 g (40 mmol) **3d** in 30 ml THF 12 h bei 0°C (bei höherer Temp. entsteht Verbindung **8**) mit 15 g 2.5proz. Na/Hg (15 mmol Na) reduziert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der braune Rückstand mit Pentan extrahiert und die Pentanlösung über Silicagel filtriert. Nach Einengen kristallisierte das Produkt beim Kühlen auf -80°C aus. Ausb. 2.7 g (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. 110°C. — MS: m/z = 534 (5%; M⁺), 519 (4; M - Me), 364 (100; M - (Me₃SiC)₂), 291 (12; Cp*CoCH₂-CSiMe₃), 194 (80; Cp*Co).

C₂₆H₅₁CoSi₄ (535.0) Ber. C 58.16 H 9.36 Gef. C 58.37 H 9.36

μ -[η^4 -Bis(trimethylsilyl)acetylen]-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dibcobalt (Co = Co) (**8**)

a) Durch Reduktion von **1a** in Gegenwart von **3d** s. Lit.¹⁵⁾

b) Die Lösung von 1.00 g (4.00 mmol) **2** und 1.03 g (6.00 mmol) **3d** in 40 ml Hexan wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde sie über 1.5 × 3 cm Al₂O₃ (4% Wasser) filtriert. Beim Kühlen auf -80°C fiel das Produkt in Form schwarzvioletter Nadeln aus. Ausb. 0.78 g (70%), Schmp. 270°C (Zers.). Analytische Daten s. Lit.¹⁵⁾.

μ -(η^4 -Diphenylacetylen)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dibcobalt (Co = Co) (**11**): 2.30 g (5.00 mmol) **1a** wurden in Gegenwart von 0.90 g (10 mmol) **3a** in 30 ml THF mit 15 g 2.5proz. Na/Hg (15 mmol Na) 12 h bei 0°C reduziert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt über Al₂O₃ filtriert. Nach Entfernen des Solvens wurde der zurückbleibende Feststoff aus über K₂CO₃ destilliertem Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (71%) braunrote Kristalle vom Schmp. 300°C (Zers.). — ¹³C-NMR: δ = 11.3 (CH₃), 93.9 (C₅Me₅), 125.6 ((PhC)₂), 128–131 (m, Ph). — MS: m/z = 566 (100%; M⁺), 387 (68; M - Ph₂C₂H₂), 372 (29; M - Cp*Co), 329 (20; Cp*Co).

C₃₄H₄₀Co₂ (566.2) Ber. C 72.28 H 7.21 Gef. C 72.08 H 7.12

Carbonylierung von **8** und **11**: Je 100 mg (ca. 180 μ mol) **8** bzw. **11** wurden in 10 ml Hexan gelöst und in das mit einem Septum verschlossene Schlenkrohr mit einer Spritze 100 ml (4.5 mmol) CO gegeben. Die CO-Aufnahme ist spontan und quantitativ. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, die Produkte verblieben spektroskopisch rein und in quantitativer Ausbeute. — IR (KBr): 1740 cm⁻¹ (CO). — MS: wie die Ausgangsprodukte mit einem um 28 Masseneinheiten höheren Molekülpeak.

μ -(η^4 -Diphenylacetylen)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)- μ -(schwefeldioxid)-dibcobalt (Co - Co) (**14**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.35 mmol) **11** in 50 ml Pentan wurden wie oben 10 mmol SO₂ gegeben. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert. — IR (KBr): 1280, 1125 cm⁻¹ (SO₂). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.32 (30H, s, Cp*), 7.5 (10H, m, Ph). — MS: wie **11** mit einem um 64 Masseneinheiten höheren Molekülpeak.

C₃₄H₄₀Co₂O₂S (630.2) Ber. C 64.59 H 6.74 Gef. C 64.75 H 6.39

¹⁾ IX. Mitteil.: U. Kölle, B. Fuss und M. Belting, Organometallics, im Druck.

²⁾ Übersicht: T. Fumabiki, Rev. Inorg. Chem. **4**, 329 (1982).

³⁾ ^{3a)} M. D. Rausch und R. A. Genetti, J. Org. Chem. **35**, 3888 (1970) — ^{3b)} S. Otsuka und A. Nakamura, Inorg. Chem. **5**, 2059 (1966). — ^{3c)} M. Rosenblum, B. North, D. Wells und W. P. Giering, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1239 (1972). — ^{3d)} H. Brintzinger und W.-S. Lee, J. Organomet. Chem. **127**, 93 (1977). — ^{3e)} J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3643 (1978). — ^{3f)} J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson und V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6768 (1979). — ^{3g)} R. I. Duclos, K. P. C. Vollhardt und L. S. Yee, J. Organomet. Chem. **174**, 109 (1979).

- ⁴⁾ H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **139**, 157 (1977); *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1123 (1979).
- ⁵⁾ K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.* **95**, 729 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 716 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- ⁶⁾ ^{6a)} W.-S. Lee und H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **209**, 401 (1981). — ^{6b)} R. G. Beevor, S. A. Frith und J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **221**, C25 (1981).
- ⁷⁾ H. Sakurai und J. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **39**, 365 (1972).
- ⁸⁾ U. Kölle, F. Khouzami und B. Fuss, *Angew. Chem.* **94**, 132 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 131 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230.
- ⁹⁾ R. S. Dickson und P. J. Frazer, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 323 (1974).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} E. O. Fischer und C. Elschenbroich, *Chem. Ber.* **103**, 162 (1970). — ^{10b)} M. Y. Darensbourg und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7425 (1978).
- ¹¹⁾ U. Kölle, B. Fuss, B. L. Ramakrishna, M. V. Rajasekharan, J. H. Ammeter und M. C. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4152 (1984).
- ¹²⁾ R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).
- ¹³⁾ W. E. Geiger, Univ. Burlington, Vermont, U.S.A., private Mitteilung.
- ¹⁴⁾ R. G. Finke, R. H. Voegeli und V. Boekelheide, *Organometallics* **2**, 347 (1983).
- ¹⁵⁾ U. Kölle, B. Fuss, E. Raabe, J. Korp und I. Bernal, Manuskript in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ Siehe P. W. Jolly und H. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, S. 309ff., Academic Press, New York 1974.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} R. S. Dickson, G. N. Pain und M. F. Mackay, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 2321 (1979). — ^{17b)} R. S. Dickson und G. N. Pain, *J. Chem. Soc. D* **1979**, 277.
- ¹⁸⁾ Siehe die Diskussion bei W. A. Herrmann, Chr. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.* **117**, 1271 (1984).
- ¹⁹⁾ K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- ²⁰⁾ D. M. Hoffman, R. Hoffmann und C. R. Fiesel, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3858 (1982), und dort zusammengestellte Literatur.
- ²¹⁾ Beilstein, *Handbuch d. Org. Chemie*, 3. Erg. Werk, S. 4915.

[90/85]