

Darstellung und Reaktionen von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-cobalt(II)}$ und seinen Derivaten

Hans Nehl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 2. Dezember 1992

Key Words: Cobalt(II), $(\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ complexes / Cyclodimerisation and -trimerisation reactions / Cycloaddition reactions / Allyl complexes

Synthesis and Reactivity of $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ and its Derivatives

Reaction of $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ chloride (**1**) with allyllithium- or allylmagnesium compounds leads to new $(\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ complexes **2a–d**. Complex **2a** reacts with acetonitrile by oxidative addition of a methyl group to cobalt to form **5**. With alkynes complexes with cyclodimerized or -trimerized alkynes as ligands are formed, e.g. the tetraphenylcyclobutadiene complex **6** from **2a** and tolan and the hexamethylbenzene complex **8** from **2a** and 2-butyne. Reaction with phenyl-

ethyne catalytically leads to triphenylbenzene **10**. The complexes **2a–d** are oxidized by iodine and bromine to Co(III) iodides **12a–d** and bromides **14a** and **b**, and by ferricenium tetrafluoroborate to the tetrafluoroborates **13a–c**. The tetrafluoroborates give with nitriles stable complexes (nitrile-coordinated end-on to Co), with alkynes substituted cyclopentadienyl ligands coordinated to Co are formed by cycloaddition of the allyl group and the alkyne.

Organocobaltverbindungen spielen eine wichtige Rolle in der Organometallchemie und verschiedenartigen, katalytisch verlaufenden chemischen Reaktionen^[1]. Bei der Co-cyclisierung von Nitrilen und Alkinen zu Pyridinderivaten werden als Katalysatorvorläufer $\text{CpCo(I)-}\eta^2,\eta^2\text{-1,3-dien-Komplexe}$ eingesetzt, von denen man annimmt, daß sich zunächst durch Abspaltung oder Verdrängung des Diens der CpCo -Rumpf als eigentlicher Katalysator bildet^[1]. Elektronisch und koordinativ ungesättigte Co-Verbindungen, bei denen nicht durch stabilisierende Liganden wie Kohlenmonoxid, Phosphane oder Diene Folgeaktionen mit organischen Substraten erschwert werden, wurden bislang kaum untersucht. Hier wird über eine Reihe neuer reaktiver Organocobaltverbindungen berichtet, die sich von $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ (**2a**) ableiten.

Darstellung der $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{-cobalt(II)}$ -Verbindungen

Man erhält die Verbindungen **2a–d** durch Umsetzung des dimeren $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)-chlorids}$ (**1**)^[2] mit den entsprechenden Allyllithium- oder Allylmagnesiumverbindungen (Schema 1).

Die Verbindungen **2a–d** bilden in vielen Lösungsmitteln olivfarbene Lösungen, **2a** und **c** lassen sich aus Pentan kristallin als dunkle Feststoffe erhalten. Die äußerst luftempfindlichen **17e-Komplexe** sind paramagnetisch (**2a**: $g = 2.0023$, **2c**: $g = 2.0841$)^[3] und werden durch Massenspektren und Elementaranalysen charakterisiert. Von **2a** wurden für eine Kristallstrukturanalyse^[4] (Abb. 1 und Tab. 4) geeignete Kristalle erhalten.

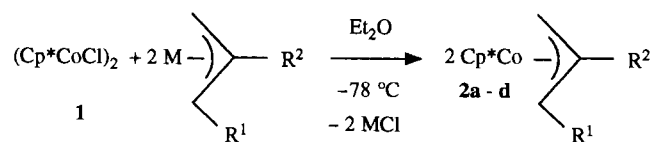
Man erkennt, daß der Cp^* -Ligand und die η^3 -gebundene Allylgruppe zueinander ungefähr parallel orientiert sind (Interplanarwinkel 7.6°). Der Mittelpunkt des Cp^* -Ringes, das Co-Atom und der Mittelpunkt (s. Abb. 1) des Allylrestes bilden einen Winkel von 165° .

Es gelingt nicht, in gleicher Weise nach Schema 1 die in 1-Stellung mit Methylgruppen substituierten Allylverbindungen **2e** und **2f** darzustellen, man isoliert stattdessen unter Verlust eines Wasserstoffatoms die **18e-Diolefin**komplexe **3a** und **3b** mit 100 bzw. 76% Ausbeute (Schema 2).

Reaktionen mit Nitrilen und Alkinen

Beim Erwärmen auf 50°C bildet sich aus **2a** durch C–C-Verknüpfung zweier Allylreste $(\eta^4\text{-1,3-Hexadien})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (**4**), das mit 47% Ausbeute isoliert wird. Es verbleibt ein nicht näher untersuchter Co-haltiger Rückstand (Schema 3).

Schema 1. Darstellung der $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ -Verbindungen **2a–d**



M = Li, MgX
X = Cl, Br

$\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$

	R ¹	R ²	Ausb. %
2a	H	H	93
b	H	Me	78
c	Ph	H	98
d	SiMe ₃	H	89

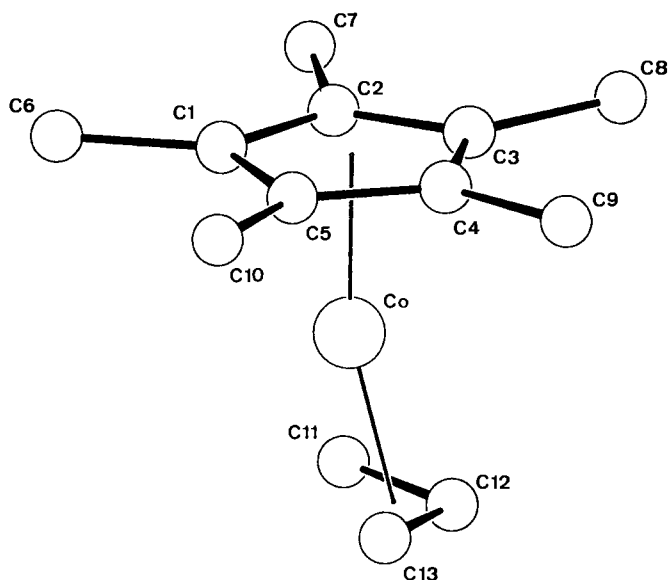
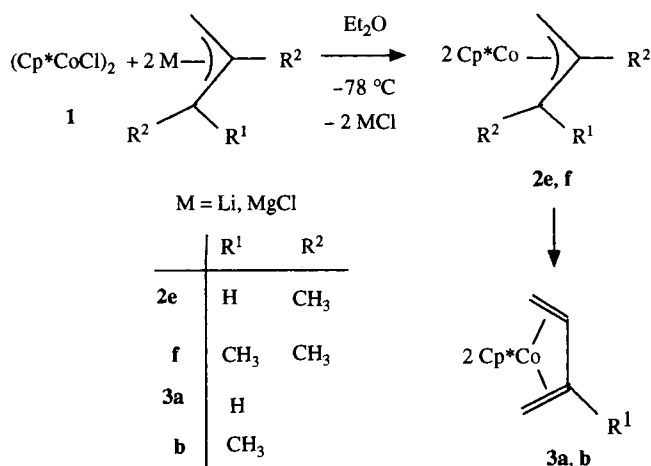
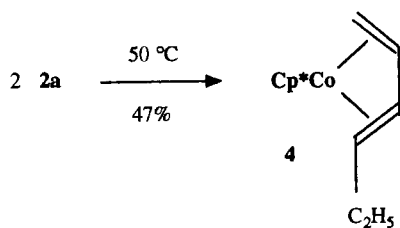


Abb. 1. Kristallstruktur von **2a**; Ausgewählte Abstände [\AA]: Co—C1 2.07(1), Co—C2 2.07(1), Co—C3 2.09(1), Co—C4 2.08(1), Co—C5 2.05(1), Co—C11 1.93(2), Co—C12 1.95(2), Co—C13 1.92(2), C1—C2 1.44(2), C1—C5 1.42(2), C2—C3 1.39(2), C3—C4 1.40(1), C4—C5 1.40(2), C1—C6 1.51(2), C2—C7 1.48(2), C3—C8 1.53(2), C4—C9 1.51(2), C5—C10 1.51(2), C11—C12 1.32(3), C12—C13 1.35(2); ausgewählte Winkel [$^\circ$]: D1—Co—D2 165.3, C11—C12—C13 105(2) (D1: Schwerpunkt des Cp*-Ringes, D2: Schwerpunkt der Ebene C11—C12—C13)

Schema 2. Darstellung der Diolenkomplexe **3a** und **b**



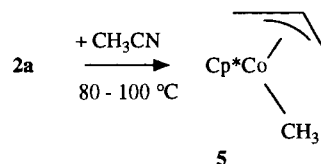
Schema 3. Bildung des 1,3-Hexadienkomplexes **4**



Mit Acetonitril erhält man aus **1** in Hexan bei 80–110 °C in Ausbeuten von 40% nach der Destillation $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{methylcobalt}$ (**5**) (Schema 4). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung ist identisch mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von nach Schema 8 dargestelltem

5 (s. u.). Daneben wird ein Cluster unbekannter Struktur mit der Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{CN})_2\text{Cp}^*]_n$ (Elementaranalyse) isoliert. Bei der Reaktion von **2a** mit $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ in Hexan bei 85–90 °C bildet sich der $([\text{D}_3]\text{Methyl})\text{cobaltkomplex}$ **5a**, der nach Destillation mit 30% Ausbeute isoliert wird. Dies zeigt, daß die Methylgruppe aus dem Acetonitril stammt. In der Literatur findet man nur wenige Beispiele für oxidative Additionen von Nitrilen an Metallkomplexe^[5].

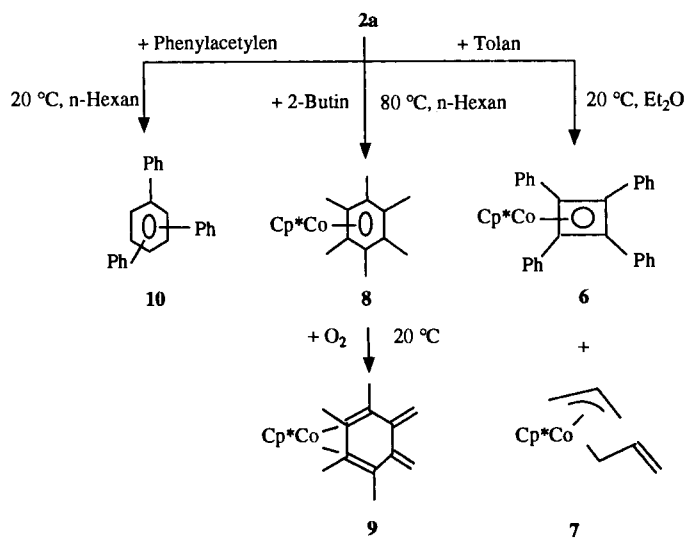
Schema 4. Reaktion von **2a** mit Acetonitril



Anders reagiert Acrylnitril mit **1**. Offenbar verhindert hier die Komplexierung der C=C-Bindung an das Cp*Co-Fragment die oxidative Spaltung. Es entstehen Komplexe mit den Strukturelementen Cp*Co und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. Wegen wechselnder Mengen gleichzeitig entstehenden Polyacrylnitrils konnten diese Verbindungen nicht näher charakterisiert werden.

Alkine werden von **2a** dimerisiert oder trimerisiert (Schema 5). **2a** reagiert mit Tolan stöchiometrisch durch Dimerisation des Alkins und Bildung von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (**6**), das mit 73% Ausbeute isoliert wurde. Eine metallacyclische Struktur für **6** wird durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen, weil nur 4 Signale für die Phenylkohlenstoffe und je ein Signal für den Cyclobutanring, für die Ringkohlenstoffe und die Methylgruppen des Cp*-Restes beobachtet werden. Augenscheinlich wird bei dieser Reaktion die Allylgruppe auf nicht umgesetztes **2a** übertragen. Deshalb wird mit 90% Ausbeute als zweites Reaktionsprodukt $(\eta^1\text{-Allyl})(\eta^3\text{-allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (**7**) isoliert, dessen Analysendaten mit denen von nach Schema 8 (s. u.) dargestelltem **7** identisch sind.

Schema 5. Reaktion von **2a** mit Alkinen



(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) und Derivate

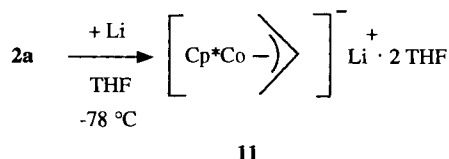
2-Butin wird von **2a** unter Bildung von (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**8**) trimerisiert. Freies Hexamethylbenzol^[6] entsteht nicht. **8** reagiert wie der analoge CpCo-Komplex^[6] und bestimmte Hexamethylbenzolkomplexe von Eisen^[7] mit Sauerstoff zu (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^4 -1,2,3,4-tetramethyl-5,6-dimethylen-1,3-cyclohexadien)cobalt (**9**) (73% Ausbeute). Die Struktur von **9** wird ¹H-NMR-spektroskopisch (NOE-Experiment) gesichert. Die Lage der Signale der Methylen-Protonen bei $\delta = 5.2$ und 4.6 spricht dafür, daß das Cobalt ebenso wie das Eisen in den entsprechenden Eisenkomplexen^[7] nicht an die exocyclischen, sondern an die endocyclischen Doppelbindungen des Liganden gebunden ist. Weiterhin wurden **8** und **9** massenspektroskopisch charakterisiert. Da auch (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -hexamethylbenzol)cobalt ebenso wie **8** mit Sauerstoff zu (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -1,2,3,4-tetramethyl-5,6-dimethylen-1,3-cyclohexadien)cobalt reagiert, wird die bei (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -hexamethylbenzol)cobalt durch Kristallstrukturanalyse gesicherte Sandwichstruktur^[6] auch für **8** angenommen.

Phenylacetylen wird durch **2a** katalytisch zu einem 2.4:1-Gemisch (GC) von 1,3,5- und 1,4,5-Triphenylbenzol (**10**) trimerisiert.

Reduktion und Oxidation der Allylverbindungen 2

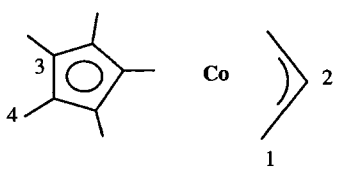
Als 17e-Komplexe lassen sich die Cobalt(II)-Verbindungen **2a–d** leicht reduzieren und oxidieren. **2a** reagiert mit Lithium in THF bei -78°C zur 18-Elektronen-Verbindung Lithium-[(η^3 -allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobaltat] (**11**), an das zwei Moleküle THF gebunden sind (Schema 6). Da die ¹H-NMR-Signale von **11** von denen des THF verdeckt werden, wurde diese Verbindung nur durch den Vergleich ihres ¹³C-NMR-Spektrums mit den ¹³C-NMR-Spektren von **5**, **12a** und **13a** und durch Elementaranalyse charakterisiert. So erscheinen die Signale von C-1 des Allylrestes von **11** bei $\delta = 18.2$, bei den Co(III)-Verbindungen **5**, **12a** und **13a** aber bei $\delta = 49.6$, 52.5 und 63.6 . Das Signal von C-2 ist bei **11** im Vergleich zu den Co(III)-Verbindungen ebenfalls hochfeldverschoben. Die Verschiebungen der Cp*-Kohlenstoffsignale bei **11** sind im Vergleich zu den Co(III)-Verbindungen nicht so deutlich (Tab. 1).

Schema 6. Reaktion von **2a** mit Lithium



Die Oxidation der (η^3 -Allyl)Cp*Co(II)-Verbindungen **2a–d** mit Iod führt zu den (η^3 -Allyl)Cp*Co(III)-iodiden **12a–d**. Durch Reaktion mit Silber-tetrafluoroborat können **12a** und **12b** in die entsprechenden Tetrafluoroborate **13a** und **13b** übergeführt werden. Direkt zu den ionischen Tetrafluoroboraten **13a–c** führt die Oxidation mit Ferricenium-tetrafluoroborat (Schema 7). Die Oxidation von **2a**

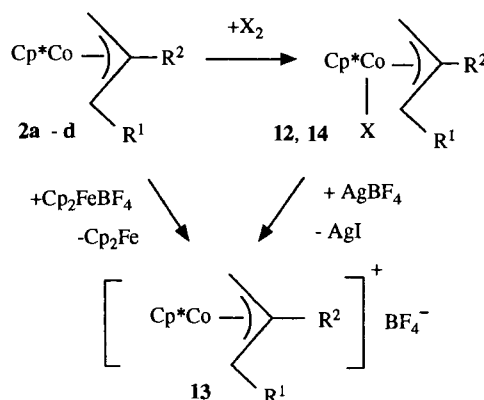
Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren von **5**, **11**, **12a** und **13a** (75.5 MHz, [D₈]THF, **11**: 193 K, sonst 300 K)



C-Atom	11	5	12a	13a
1	18.2	49.6	52.5	63.6
2	59.1	87.8	95.2	101.1
3	82.6	91.9	94.0	95.4
4	12.8	9.2	10.9	8.71
Me: 1.6				

und **2c** mit Brom führt zu den **12a** und **12c** entsprechenden Bromiden **14a** und **14b**. Die Reaktion von **12d** mit Silber-tetrafluoroborat oder die Oxidation von **12d** mit Ferricenium-tetrafluoroborat führt zur vollständigen Ablösung der Trimethylsilylgruppe, einziges indirekt durch Bildung von **19a** (s. u.) nachweisbares Reaktionsprodukt ist **13a**. Die Verbindungen **12a–14b** wurden eindeutig identifiziert. Bei **12c**, **13c** und **14b** wird lediglich die Bildung der *syn*-Isomeren beobachtet (nur eine *trans*-Kopplung), bei **12d** können alle vier möglichen Isomeren^[8] (vier Resonanzen für Cp*) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Schema 7. Oxidation von **2a–d**

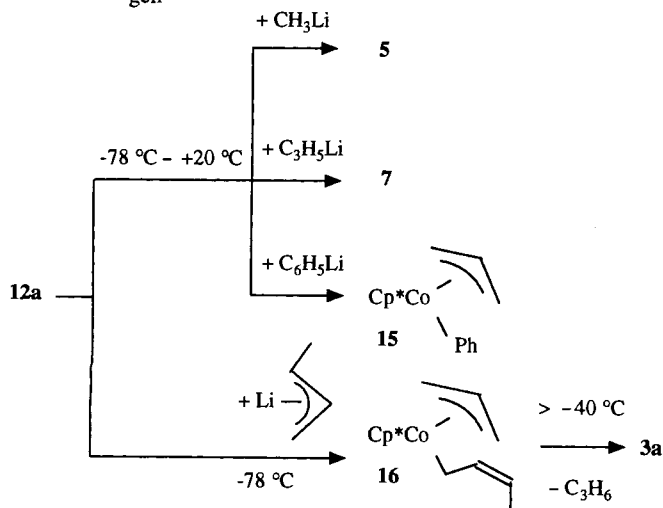


	12a	b	c	d	13a	b	c	14a	b
X	I	I	I	I				Br	Br
R ¹	H	H	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
R ²	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	H

Die (η^3 -Allyl)Cp*Co(III)-iodide reagieren mit lithiumorganischen Verbindungen RLi unter Austausch des Iodliganden gegen Organylreste. So erhält man aus **12a** die (η^3 -Allyl)Cp*organylcobalt(III)-Verbindungen **5**, **7**, **15** und **16**, die deutlich stabiler als die entsprechenden Verbindungen mit unsubstituiertem Cp-Liganden sind^[9]. **16** zersetzt sich oberhalb von -40°C zu Propen und **3a**, die anderen Ver-

bindungen lassen sich bei 20°C unverändert isolieren (Schema 8).

Schema 8. Reaktionen von **2a** mit lithiumorganischen Verbindungen

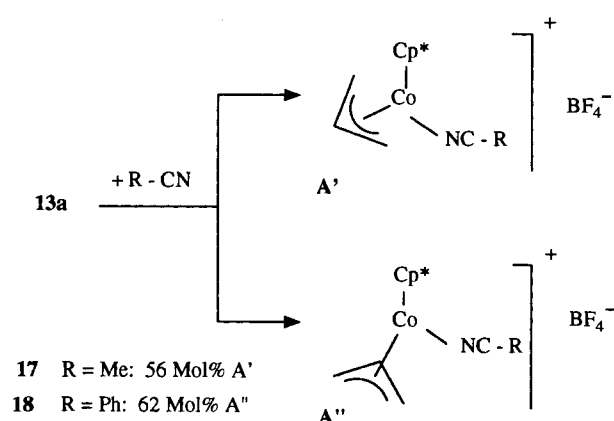


Reaktion der Tetrafluorborate **13** mit Nitrilen und Alkinen

Anders als die Iodide **12** reagieren die Tetrafluorborate **13** mit Nitrilen und Alkinen. Im Gegensatz zu den Verbindungen **2** beobachtet man keine oxidative Addition von Nitril und keine Cyclodimerisierungs- und Trimerisierungsreaktionen mit Alkinen, sondern Komplexbildung mit Nitril und Cycloadditionsreaktionen des Alkins mit der Allylgruppe.

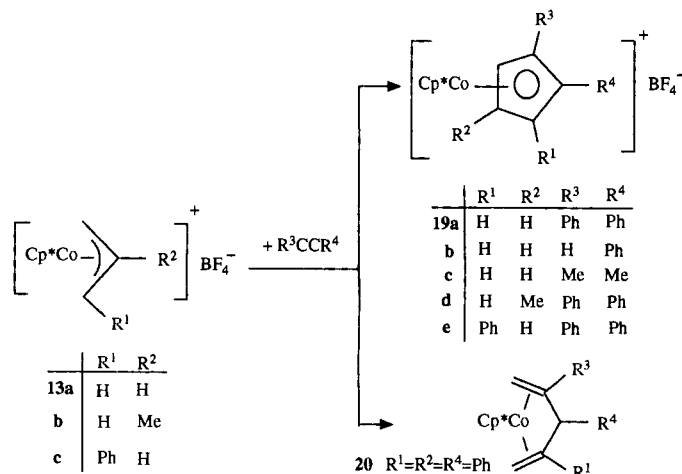
Mit Nitrilen erhält man Komplexe vom Typ A' und A'', bei denen das Nitril mit dem Stickstoffatom end-on an das Cobaltatom gebunden ist (Schema 9).

Schema 9. Reaktion von **13a** mit Nitrilen



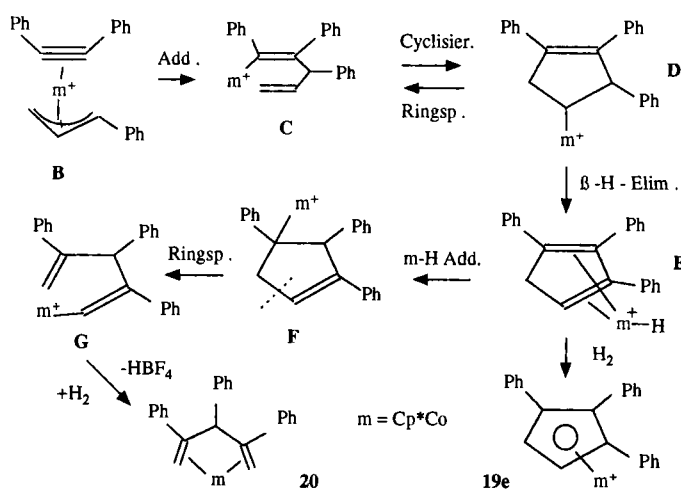
Aus Alkinen und **13a-c** entstehen durch Cycloaddition des Alkins an den Allylrest und anschließenden Wasserstoffverlust die Cobalticiniumsalze **19a-e**. Nach der Umsetzung von **13c** mit Tolan wird außer dem Cobalticiniumsalz **19e** (43% Ausbeute) eine offenkettige Verbindung **20** mit 32% Ausbeute isoliert (Schema 10). Die Verbindungen **19** und **20** werden durch ¹H-NMR-Spektren und Massenspektren identifiziert.

Schema 10. Reaktion von **13a-c** mit Alkinen



In der Reaktionsmischung lassen sich Diphenylethan und Stilben nachweisen (¹H-NMR, GC). Diese Kohlenwasserstoffe und **20** werden offenbar durch Wasserstoffübertragung gebildet (Schema 11).

Schema 11. Mechanismus zur Bildung von **19** und **20** (siehe Text)



Zur Bildung von **19e** und **20** wird der in Schema 11 dargestellte Mechanismus vorgeschlagen: Zunächst wird Tolan an **13c** zu **B** komplexiert. Es folgt Metall-Kohlenstoff-Addition der Allylgruppe an das koordinierte Tolan zu **C** und danach Ringschluss zur Zwischenstufe **D**, die durch β-H-Eliminierung in die Zwischenstufe **E** übergeht. Diese kann unter Verlust von Wasserstoff **19e** bilden oder aber durch Metall-Wasserstoff-Addition zu **F** und dann durch Ringspaltung zu **G** reagieren. Aus der Zwischenstufe **G** bildet sich durch Wasserstoffaufnahme und Abspaltung von Tetrafluorborosäure **20**.

Die Bildung von substituierten Cyclopentadienylringen durch Cycloaddition von Allylgruppen an metallkoordinierte Alkine sind bei entsprechenden Verbindungen von Ru, Ir, Os, und Rh bekannt^[10]; über die Bildung einer offenkettigen Verbindung wird bei Re-Allylverbindungen

(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) und Derivate

berichtet^[11]. Die hier vorgestellten Reaktionen sind die ersten ihrer Art mit Cobalt als Metall.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Lehmkuhl, MPI für Kohlenforschung, für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter Argon in getrockneten Apparaturen durchgeführt. — Elementaranalysen (Tab. 2): Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim (Ruhr). — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM 200 und AC 200 (¹H 200.1 MHz; ¹³C 50.5 MHz; 5-mm-Röhrchen). — IR: Nicolet-FT-IR-Spektrometer 7119. — MS: Varian Mat 311 A/D. — FAB-MS: Finnigan MAT 95.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: **1**^[2], Pentamethylcyclopentadien^[12], Pentamethylcyclopentadienyllithium^[13], Cobalt(II)-chlorid-THF-Addukt^[14],

Allyl-, 2-Butenyl-, 3-Methyl-2-butenyl- und 2-Methyl-2-propenyl-MgCl^[15], (Trimethylsilyl)allyl- und Phenylallyllithium^[16], *trans*-Crotyl- und Allyllithium^[17] und Ferricenium-tetrafluorborat^[18]. Alle anderen Ausgangsverbindungen sind im Handel erhältlich.

Darstellung der (η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)-Verbindungen

(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**2a**): Bei -78°C gibt man zu einer Suspension von 10.05 g (21.94 mmol) **1** in 40 ml Ether die -78°C kalte Lösung von 7.39 g (45.47 mmol) Allylmagnesiumchlorid in 40 ml Ether, läßt die Reaktionsmischung unter Rühren innerhalb von 18 h auf 20°C erwärmen und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Dann nimmt man den Rückstand mit 50 ml Pentan auf, filtriert das Ungelöste ab und destilliert erneut das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man wiederholt dieses noch zweimal und erhält dann nach Umkristallisation aus 5 ml Pentan bei -78°C und Trocknen bei $20^\circ\text{C}/0.1$ mbar (1 h) und $20^\circ\text{C}/0.0001$ mbar (30 min) 9.63 g (40.97 mmol, 93%) **2a** als schwarze Kristalle. — MS: Tab. 3, Kristallstrukturanalyse Tab. 4.

Tab. 2. Elementaranalysen

Nr.	Formel (Molmasse)	Analysen (%)				Sonstige
		C	H	Co		
2a	C ₁₃ H ₂₀ Co (235.23)	ber.	66.38	8.71	25.05	
		gef.	66.28	8.51	25.11	
2b	C ₁₄ H ₂₂ Co (249.20)	ber.	67.46	8.89	23.64	
		gef.	66.55	8.79	25.44	
2c	C ₁₉ H ₂₄ Co (311.33)	ber.	73.30	7.77	18.93	
		gef.	73.51	7.81	18.61	
2d	C ₁₆ H ₂₈ CoSi (307.42)	ber.	62.51	9.18	19.17	Si 9.14
		gef.	61.53	9.02	18.85	Si 8.21
3a	C ₁₄ H ₂₁ Co (248.20)	ber.	67.74	8.51	23.74	
		gef.	67.55	8.81	23.48	
3b	C ₁₇ H ₂₃ Co (262.68)	ber.	68.69	8.83	22.47	
		gef.	68.75	8.73	22.51	
4	C ₁₆ H ₂₅ Co (276.31)	ber.	69.55	9.37	21.33	
		gef.	69.86	8.66	21.31	
5	C ₁₄ H ₂₃ Co (250.26)	ber.	67.29	9.26	23.54	
		gef.	67.12	9.26	23.75	
5a	C ₁₄ H ₂₀ CoD ₃ (253.26)	ber.	66.39	10.33	23.26	
		gef.	66.39	9.73	23.74	
6	C ₂₈ H ₃₅ Co (550.62)	ber.	82.89	6.41	10.70	
		gef.	81.90	6.90	10.06	
7	C ₁₆ H ₂₅ Co (276.31)	ber.	69.55	9.12	21.33	
		gef.	68.81	9.39	21.73	
9	C ₂₇ H ₃₁ Co (354.41)	ber.	74.55	8.81	16.62	
		gef.	74.19	8.93	16.84	
11	C ₁₃ H ₂₀ CoLi x 2 THF (386.36)	ber.	65.06	9.28	15.15	Li 1.74
		gef.	43.17	5.57	16.27	I 35.05
12a	C ₁₃ H ₂₀ CoI (362.14)	ber.	44.65	5.74	15.69	I 33.70
		gef.	44.69	5.89	15.61	I 33.73
12b	C ₁₄ H ₂₂ CoI (376.20)	ber.	44.58	6.02	15.52	I 33.83
		gef.	52.06	5.51	13.45	I 28.98
12c	C ₁₉ H ₂₄ CoI (438.27)	ber.	51.91	5.73	13.44	I 28.73
		gef.	44.25	6.48	13.57	Si 6.46
12d	C ₁₆ H ₂₈ CoISi (434.26)	ber.	43.88	6.48	13.41	I 29.22
		gef.	43.88	6.48	13.41	Si 7.33
13a	C ₁₃ H ₂₀ BCoF ₄ (322.00)	ber.	48.49	6.26	18.30	I 28.90
		gef.	48.25	6.81	18.08	B 3.36
14a	C ₁₃ H ₂₀ BrCo (315.09)	ber.	49.55	6.38	18.70	F 23.59
		gef.	49.75	6.27	19.00	B 3.36
14b	C ₁₉ H ₂₄ BrCo (391.18)	ber.	58.33	6.17	15.06	F 23.54
		gef.	58.25	6.36	15.88	Br 25.35
15	C ₁₉ H ₂₅ Co (312.34)	ber.	73.06	8.07	18.87	Br 25.07
		gef.	72.04	7.78	19.70	Br 20.42
17	C ₁₅ H ₂₃ BCoF ₄ N (363.01)	ber.	49.62	6.37	16.32	Br 20.39
		gef.	49.62	6.23	16.29	N 3.85

Tab. 3. Massenspektren verdampfbarer Komplexe

Nr.	Verd.-Temp. [°C]	m/z (%)	
2a	40	235 (80) [M ⁺]	193 (100) [M-C ₃ H ₆]
		249 (60) [M ⁺]	193 (100) [M-C ₄ H ₈]
2b	-13	311 (100) [M ⁺]	193 (70) [M-C ₉ H ₁₀]
2c	50	307 (100) [M ⁺]	193 (80) [M-C ₆ H ₁₄ Si]
2d	17	248 (100) [M ⁺]	192 (100) [M-C ₄ H ₈]
3a	10	262 (100) [M ⁺]	192 (80) [M-C ₅ H ₁₀]
3b	10	276 (2) [M ⁺]	235 (100) [M-C ₃ H ₆]
4	30		193 (100) [M-C ₆ H ₁₁]
			235 (33) [M-CH ₃]
5	20	250 (100) [M ⁺]	192 (95) [M-C ₄ H ₁₀]
			235 (20) [M-CD ₃]
5a	40	253 (70) [M ⁺]	192 (100) [M-C ₄ H ₇ D ₃]
			372 (20) [M-C ₁₄ H ₁₀]
6	100	500 (100) [M ⁺]	235 (100) [M-C ₃ H ₅]
7	50	276 (5) [M ⁺]	193 (90) [M-C ₆ H ₁₁]
8	90	356 (100) [M ⁺]	221 (30) [M-C ₁₀ H ₁₅]
		354 (100) [M ⁺]	221 (20) [M-C ₁₀ H ₁₃]
9	80	306 (100) [M ⁺]	
10	135	362 (50) [M ⁺]	321 (100) [M-C ₃ H ₅]
12a	80	235 (60) [M-I]	193 (60) [M-C ₃ H ₆ I]
		376 (20) [M ⁺]	321 (80) [M-C ₄ H ₇]
12b	100	249 (80) [M-I]	193 (100) [M-C ₄ H ₈ I]
		438 (25) [M ⁺]	321 (100) [M-C ₉ H ₉]
12c	150		193 (50) [M-C ₉ H ₁₀ I]
			321 (100) [M-C ₃ H ₄ SiMe ₃]
12d	73	434 (30) [M ⁺]	193 (50) [M-C ₃ H ₅ SiMe ₃]
		307 (50) [M-I]	273 (100) [M-C ₃ H ₅]
14a	65	314 (40) [M ⁺]	193 (95) [M-C ₃ H ₆ Br]
			273 (100) [M-C ₉ H ₉]
14b	150	390 (50) [M ⁺]	193 (40) [M-C ₉ H ₉ Br]
		311 (20) [M-Br]	192 (50) [M-C ₉ H ₁₂]
15	50	312 (100) [M ⁺]	321 (1) [M-41]
17	135	362 (1) [M ⁺]	234 (60) [M-41-HBF ₄]
		193 (100)	473 (100) [M-CH ₃]
20	90	488 (20) [M ⁺]	411 (30) [M-C ₆ H ₅]

(η^3 -2-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**2b**): Aus 1.3 g (2.87 mmol) **1** und 4.1 ml einer 1.4 M Lösung von 2-Methylallyl-MgCl in Ether (5.7 mmol) erhält man wie bei **2a** beschrieben 1.14 g (4.58 mmol, 78%) **2b** als schwarze, bei 20°C zerfließende Kristalle. — MS: Tab. 3.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -syn-1-phenylallyl)cobalt (**2c**): Aus 2.34 g (5.1 mmol) **1** und 2.02 g (10.5 mmol) Phenylallyl-Li erhält man wie bei **2a** beschrieben 3.13 g (10 mmol, 98%) **2c** als schwarze Kristalle. — MS: Tab. 3.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -syn-1-(trimethylsilyl)allyl)cobalt (**2d**): Aus 1.54 g (3.36 mmol) **1** und 12 ml einer 0.56 M

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2a**

Kristallstrukturanalyse von **2a**: $C_{13}H_{20}Co$, Molmasse 235.2, Kristallgröße $0.22 \times 0.40 \times 0.54$ mm, schwarz, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ [Nr. 14], $Z = 4$, $a = 8.400(2)$, $b = 20.758(7)$, $c = 8.453(1)$ Å, $\beta = 119.52(1)^\circ$, $V = 1282.5$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.22$ g·cm⁻³, $\mu = 12.99$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, empirische Absorptionskorrektur, $F(000) = 500e$, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßtemperatur 20°C, Meßmethode ω -2 θ , Mo- K_α -Strahlung, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.64$ Å⁻¹, gemessene Reflexe 5761 [$h, \pm k, \pm l$], unabhängige Reflexe 2885, $R_{\text{int}} = 0.04$, davon beobachtete Reflexe 1188 [$I > 2\sigma(I)$], verfeinerte Parameter 127, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, Positionen der Methyl-H-Atome berechnet, $R = 0.064$, $R_w = 0.075$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], EOF = 3.5, max. Restelektronendichte 0.51 eÅ⁻³. Der Kristall hat sich während der Messung zersetzt: Minderung der Intensität um 20%

Lösung 1-(Trimethylsilyl)allyl-Li in Ether (6.7 mmol) erhält man wie bei **2a** beschrieben 1.84 g (6 mmol, 89%) **2d** als schwarze, bei 20°C zerfließende Kristalle. – MS: Tab. 3.

(η^4 -1,3-Butadien)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**3a**): Aus 1.18 g (2.51 mmol) **1** und 3.8 ml einer 1.31 M Lösung von 2-Butenyl-MgCl in Ether (5.02 mmol) erhält man wie bei **2a** beschrieben 1.32 g (5 mmol, 100%) **3a** als orangeroten Feststoff, der bei 40°C (Bad)/0.0001 mbar unzersetzt sublimiert werden kann. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 4.32$ (m, 2H, 2-H), 1.69 (s, 15H, Cp*), 1.19 [d, 2H, 1-H, (Z)], -0.25 [d, 2H, 1-H, (E)], (³ $J_{1(Z),2} = 7.5$, ³ $J_{1(E),2} = 8.1$, ² $J_{1(E),1(Z)} = 1.4$ Hz). – MS: Tab. 3.

(η^4 -2-Methyl-1,4-butadien)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**3b**): Aus 0.59 g (1.29 mmol) **1** und 23 ml einer 1.21 M Lösung von 3-Methyl-2-butenyl-MgCl in Ether (2.57 mmol) erhält man wie bei **2a** beschrieben 0.52 g (1.98 mmol, 76%) **3b** als orangeroten Feststoff. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 4.16$ (dd, 1H, 3-H), 1.81 (s, 3H, 2-Me), 1.68 (s, 15H, Cp*), 1.19 [dd, 1H, 4-H, (Z)], 1.01 [m, 1H, (Z)], -0.31 [dd, 1H, 4-H, (E)], -0.38 [m, 1H, 1-H, (E)], (⁴ $J_{1(Z),3} = 1.3$, ³ $J_{3,4(Z)} = 6.4$, ⁴ $J_{3,1(E)} = 1.0$, ³ $J_{3,4(E)} = 8.8$; ² $J_{1(Z),1(E)} = 2$, ² $J_{4(Z),4(E)} = 1.4$ Hz). – MS: Tab. 3.

Umlagerung von **2a** in **4**: 499.6 mg (2.12 mmol) **2a** werden 10 min auf 40–50°C erwärmt und dann bei 50°C (Bad)/0.0001 mbar destilliert. Man erhält 138.4 mg (0.5 mmol, 47%) **4** als rote Flüssigkeit. Nach den ¹H-NMR-Spektren ist **4** eine Mischung aus ca. 50% [η^4 -(4Z)-1,3-Hexadien](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**4a**) und ca. 50% [η^4 -(4E)-1,3-Hexadien](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**4b**). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K): **4a**: $\delta = 4.23$ (d, 1H, 2-H), 4.07 (m, 1H, 3-H), 1.83 [m, 1H, 4-H, (Z)], 1.76 (s, Cp*), -0.46 [d, 1H, 1-H, (E)], (³ $J_{2,3} = 4.7$, ³ $J_{1,2} = 8$, ³ $J_{3,4(Z)} = 7.1$ Hz); **4b**: $\delta = 4.37$ (m, 1H, 2-H), 4.23 (m, 1H, 3-H), 1.67 (s, 15H, Cp*), 1.56 (m, 5-H); 1.20 [d, 1H, 1-H, (Z)], 0.59 [d, 1H, 1-H, (E)], 0.07 [m, 1H, 4-H, (E)], (² $J_{2,3} = 4.4$, ³ $J_{1(Z),3} = 7.1$, ³ $J_{1(E),2} = 9.2$ Hz). Die Produktverteilung folgt aus den Intensitäten der Cp*-Resonanzen. – MS: Tab. 3.

Reaktionen von **2a** mit Nitrilen

(η^3 -Allyl)methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**5**): 1.303 g (5.54 mmol) **2a** werden mit 2.22 g (54.15 mmol) Acetonitril in 11.86 g *n*-Hexan 4 h auf 100–110°C erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Im Destillat lassen sich gaschro-

matographisch geringe Mengen Propen, 1,4- und 1,5-Hexadien nachweisen. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen. Man filtriert 522.7 mg graugrünen Feststoff mit 3.2 mmol Co ab, der bis auf eine Elementaranalyse nicht weiter untersucht wurde (Analyse: gef. C 48.13, H 6.90, N 9.03, Co 36.04, entsprechend [Co₂(CN)₂Cp*]_n). Nach Abdestillieren des Pentans sublimiert man bei 40°C (Bad)/0.0001 mbar 238.2 mg (0.93 mmol, 40%) **5** als roten Feststoff. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 3.74$ (m, 1H, 2-H), 2.52 (d, 2H, *syn*-1-H), 1.42 (s, 15H, Cp*), 0.87 (d, 2H, *anti*-1-H), -0.15 (s, 3H, Me), (³ $J_{\text{anti-1,2}} = 12$, ³ $J_{\text{syn-1,2}} = 7$ Hz). Das Spektrum ist identisch mit dem des aus **12a** und Methyllithium hergestellten **5**. – ¹³C-NMR: Tab. 1. – MS: Tab. 3.

(η^3 -Allyl)([D₃]methyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**5a**): 1.3086 g (5.56 mmol) **2a** werden mit 1.3052 g (29.65 mmol) [D₃]Acetonitril in 19 ml *n*-Hexan 4 h auf 85–90°C erhitzt. Man arbeitet wie bei **5** beschrieben auf und erhält 213 mg (0.84 mmol, 30%) **5a** als roten Feststoff. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 3.75$ (m, 1H, 2-H), 2.52 (d, 2H, *syn*-2-H), 1.42 (s, 15H, Cp*), 0.87 (d, 2H, *anti*-1-H). – MS: Tab. 3.

Reaktionen von **2a** mit Alkinen

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**6**): Man gibt 225.9 mg (1.13 mmol) Tolan in 10 ml Ether zu 219.7 mg (0.93 mmol) **1** in 10 ml Ether, läßt 2 h bei 20°C rühren, filtriert den Niederschlag ab und erhält nach Trocknen i. Vak. 186.7 mg (0.34 mmol) **6** als orangef. Feststoff. – ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 7.31$ (m, 8H, *o*-H), 7.22 (m, 12H, *m*-H, *p*-H), 1.48 (s, 15H, Cp*). – ¹³C-NMR (50.5 MHz, [D₈]THF, 311 K): $\delta = 137.1$ (s, C-1, Ph), 129.1 (d, C-2, Ph), 128.3 (d, C-3, Ph), 126.1 (d, C-4, Ph), 89.6 (s, C_{Ring}, Cp*), 72.91 (s, C_{Ring}, C₄), 9.0 (q, C_{Me}, Cp*). – MS: Tab. 3.

Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen und Kühlen auf -78°C 171 mg (0.6 mmol, 100%) **7** als dunkelrote Kristalle. Die analytischen Daten sind identisch mit denen von aus **12a** dargestelltem **7** (siehe dort).

(η^6 -Hexamethylbenzol)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**8**): 397.2 mg (1.7 mmol) **2a** werden zu in 40 ml *n*-Hexan auf 80°C erwärmten 1.661 g (30.7 mmol) 2-Butin gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5.5 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 619.7 mg (1.7 mmol, 100%) **8** als äußerst luftempfindlichen violetten Feststoff. – MS: Tab. 3.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^4 -1,2,3,4-tetramethyl-5,6-dimethylen-1,3-cyclohexadien)cobalt (**9**): In eine Lösung von 619.7 mg (1.7 mmol) **8** in 20 ml Pentan wird 15 min bei 20°C durch eine Kapillare Luft eingeleitet. Die Farbe ändert sich von violett nach leuchtend rot. Es wird wenig flockiger Niederschlag abfiltriert, das Filtrat auf 5 ml eingengt und bei -78°C gelagert. Innerhalb von 18 h erhält man 436.2 mg (1.23 mmol, 72%) **9** als rote Kristalle. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K): $\delta = 5.19$, 4.59 (s, 4H, 5-CH₂, 6-CH₂), 1.74 (s, 6H, 2-CH₃, 3-CH₃), 1.39 (s, 15H, Cp*), 1.16 (s, 6H, 1-CH₃, 4-CH₃). – MS: Tab. 3.

Triphenylbenzol (**10**): 872.7 mg (8.56 mmol) Phenylacetylen in 10 ml *n*-Hexan werden unter Rühren zu 251.1 mg (1.07 mmol) **1** gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und färbt sich gelbbraun. Nach 72 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Nach dreistündigem Trocknen bei 20°C/0.0001 Torr isoliert man 760 mg gelbbraunes Pulver mit 658 mg (2.1 mmol) **10** (GC). Hauptkomponente dieses Isomergemisches (GC: 67%) ist nach ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 300 K) das symmetrische Triphenylbenzol, dem folgende Resonanzen zugeordnet werden können: $\delta = 7.90$ (s, 2-, 4-, 6-H, C₆H₃), 7.79, 7.55, 7.44 (m, C₆H₃). – MS: Tab. 3, GC: zwei Hauptpeaks mit 58.3 und 24.1%; GC-Bedingungen: Varian

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ und Derivate

3700, 13-m-Glaskapillare mit ps 240, FID, Temperatur 280°C Probenauflage, 100–320 Säule, 8°/min, 1.0 bar H₂.

Reduktion von 2a mit Lithium

*Lithium-*f** ($\eta^3\text{-allyl}$)($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobaltat (**11**): 392.7 mg (1.67 mmol) **2a** in 10 ml THF werden 5 h bei –78 bis –70°C mit 49.9 mg Lithium gerührt. Dann wird überschüssiges Lithium abfiltriert und das THF bei –78°C/0.0001 mbar so weit wie möglich i. Vak. entfernt. Man erhält 700 mg **11** als braunroten Feststoff. — ¹³C-NMR: Tab. 1. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man nur komplexiertes THF.

Oxidation von 2a–d mit Iod und Brom

($\eta^3\text{-Allyl}$)iodo($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt (**12a**): Zu 3.6 g (15.3 mmol) **2a** in 30 ml Ether werden bei –78°C 1.92 g (7.6 mmol) Iod in 40 ml Ether gegeben. Bei dieser Temp. wird die Reaktionsmischung 1 h gerührt, der dunkle Feststoff abfiltriert und mit wenig kaltem Ether zur Entfernung des überschüssigen Iods ausgewaschen. Anschließend wird aus dem dunklen Feststoff bei 20°C mit Ether das Reaktionsprodukt ausgewaschen, man erhält nach Abdestillieren des Ethers i. Vak. und Trocknen bei 20°C/0.0001 mbar 3.94 g (10.9 mmol, 71%) **12a** als feinkristallinen dunkel-schwarzroten Feststoff. (Auf der Fritte bleibt wenig dunkelgrüner Feststoff, ein Gemisch von Cp*CoI und Cp*CoI₂ [MS], zurück). — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.58 (d, 2H, *anti*-1-H), 3.34 (d, 2H, *syn*-1-H), 3.18 (m, 1H, 2-H), 1.42 (s, 15H, Cp*), (³J_{*anti*-1,2} = 12.4, ³J_{*syn*-1,2} = 7.2 Hz). — ¹³C-NMR: Tab. 1. — MS: Tab. 3.

Iodo($\eta^3\text{-2-methylallyl}$)($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt (**12b**): Aus 0.263 g (1.05 mmol) **2b** und 0.146 g (0.58 mmol) Iod erhält man wie bei **12a** beschrieben 0.273 g (0.74 mmol, 73%) **12b** als dunklen Feststoff. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.88 (s, 2H, *anti*-1-H), 3.25 (s, 2H, *syn*-1-H), 1.52 (s, 3H, Me). — MS: Tab. 3.

Iodo($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)($\eta^3\text{-syn-1-phenylallyl}$)cobalt (**12c**): Aus 0.654 g (2.09 mmol) **2c** und 2.279 g (1.09 mmol) Iod erhält man wie bei **12a** beschrieben 0.703 g (1.61 mmol, 76%) **12c** als dunklen Feststoff. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 300 K): δ = 7.57 (m, 2H, *o*-H, *syn*-Ph), 7.30 (m, 3H, *m*-H, *p*-H, *syn*-Ph), 4.94 (d, 1H, *anti*-1-H), 4.55 (m, 2H, 2-H), 3.72 (d, *syn*-3-H), 1.82 (d, *anti*-3-H), 1.53 (s, 15H, Cp*), (³J_{*anti*-1,2} = ³J_{*anti*-3} = 12, ³J_{*2,3*-*syn*-3} = 8 Hz). — MS: Tab. 3.

Iodo($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)[$\eta^3\text{-1-(trimethylsilyl)allyl}$]cobalt (**12d**): Bei –78°C gibt man zu 1.22 g (2.66 mmol) **1** in 20 ml Ether 11 ml einer 0.46 M Lösung von 1-(Trimethylsilyl)allyl-Li in Ether (5.34 mmol) und läßt die Reaktionsmischung in 5 h auf –35°C erwärmen. Man lagert sie dann 16 h bei –20°C, filtriert LiCl ab, gibt zum Filtrat bei –78°C 676.8 mg (2.67 mmol) Iod und arbeitet wie bei **12a** beschrieben auf. Man erhält 1.32 g (3 mmol, 56%) **12d** als schwarze Verbindung. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): Das Spektrum zeigt die Resonanzen von vier Isomeren, die nicht alle eindeutig zugeordnet werden können. Identifizierbar sind 3 Singulets bei δ = 1.51, 1.40 und 1.36 mit dem Intensitätsverhältnis 2:1:1 (Cp*) und 4 Singulets bei δ = 0.42, 0.36, 0.29 und 0.24 mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1:1 (SiMe₃), entsprechend den vier möglichen Isomeren. — MS: Tab. 3.

($\eta^3\text{-Allyl}$)bromo($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt (**14a**): Eine Lösung von 654.8 mg (4.1 mmol) Brom in 10 ml Pentan wird unter Rühren bei –78°C zu 1.77 g (7.5 mmol) **2a** in 40 ml Pentan gegeben. Es fällt sofort ein feinkristalliner Feststoff aus, der bei –78°C abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan ausgewaschen und dann bei 20°C/0.0001 mbar getrocknet wird. Man isoliert 1.73 g (5.5 mmol, 73%) **14a** als rotbraunen Feststoff. — ¹H-NMR (200

MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.66 (d, 2H, *syn*-1-H), 3.47 (m, 1H, 2-H), 3.34 (d, 2H, *anti*-1-H), (³J_{*anti*-1,2} = 12.5, ³J_{*syn*-1,2} = 7.5 Hz). — MS: Tab. 3.

Bromo($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)($\eta^3\text{-syn-1-phenylallyl}$)cobalt (**14b**): Aus 865 mg (2.8 mmol) **2c** und 865 mg (5.41 mmol) Brom erhält man wie bei **14a** beschrieben 703.7 mg (1.79 mmol, 64%) **14b** als braunroten Feststoff. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 7.45 (m, 2H, *o*-H, *syn*-Ph), 7.16 (m, 3H, *m*-H, *p*-H, *syn*-Ph), 4.92 (d, 1H, *anti*-H), 4.28 (m, 1H, 2-H), 3.76 (d, 1H, *syn*-3-H), 3.51 (d, 1H, *anti*-3-H), 1.07 (s, 15H, Cp*), (³J_{*anti*-1,2} = 12, ³J_{*2,3*-*syn*-3} = 9, ³J_{*2,anti*-3} = 15 Hz). — MS: Tab. 3.

Darstellung der ($\eta^3\text{-Allyl}$)($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt-tetrafluoroborate

*($\eta^3\text{-Allyl}$)($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt-tetrafluoroborat (**13a**) aus **12a** und AgBF₄: Eine Lösung von 479.4 mg (1.32 mmol) **12a** in 20 ml THF wird mit 279.6 mg (1.43 mmol) AgBF₄ versetzt und 18 h bei 20°C gerührt. Der dabei entstehende flockige Niederschlag wird abfiltriert und mit THF ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abfließt. Das Filtrat wird auf 10 ml eingeeengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Dabei fällt **13a** als rotbrauner Feststoff aus, der abfiltriert und bei 20°C/0.1 mbar getrocknet wird. Man isoliert 289.3 mg (0.89 mmol, 67%) **23**. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 300 K): δ = 4.49 (d, 2H, *syn*-1-H), 4.22 (m, 1H, 2-H), 1.89 (d, 2H, *anti*-1-H), 1.47 (s, 15H, Cp*), (³J_{*syn*-1,2} = 7.6, ³J_{*anti*-1,2} = 12.8 Hz). — ¹³C-NMR: Tab. 1. — FAB-MS: Tab. 5.*

Tab. 5. FAB-Massenspektren von nicht verdampfenden Komplexen

Nr.	[a]	Positive Ionen	Negative Ionen	Summenformel Molmasse	
				gef.	ber.
13a	1	235: M - BF ₄	409: M + BF ₄	C ₁₃ H ₂₀ BCoF ₄ 322	322.00
19a	2	909: M ₂ - BF ₄ 411: M - BF ₄	585: M + BF ₄	C ₂₇ H ₂₈ BCoF ₄ 498	498.18
19b	1	335: M - BF ₄	509: M + BF ₄	C ₂₁ H ₂₄ BCoF ₄ 422	422.09
19c	2	287: M - BF ₄	461: M + BF ₄	C ₁₇ H ₂₄ CoBF ₄ 374	374.04
19d	2	425: M - BF ₄	599: M + BF ₄	C ₂₃ H ₃₀ BCoF ₄ 512	512.16
19e	2	487: M - BF ₄	661: M + BF ₄	C ₃₃ H ₃₂ BCoF ₄ 574	574.27

[a] Meßbedingungen: 30°C; Matrix 1 = Glycerin, 2 = 3,4-Dimethoxybenzylalkohol; Caesium-Kanone, 20 kV Hochspannung, 0.2 mA Emission; Probe in DMSO suspendiert.

13a aus **2a** und Ferricenium-tetrafluoroborat: Zu 334.5 mg (1.42 mmol) **2a** in 30 ml THF gibt man bei –78°C 392.7 mg (1.44 mmol) Ferricenium-tetrafluoroborat in 15 ml THF und läßt die Reaktionsmischung innerhalb von 18 h auf 20°C erwärmen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether ausgewaschen und bei 20°C/0.1 mbar getrocknet. Man isoliert 307.6 mg (0.95 mmol, 67%) **13a**. Das so dargestellte Produkt enthält 8 Mol-% Cp*₂CoBF₄, 12 Mol-% Cp₂FeBF₄ und komplexgebundenes THF (¹H-NMR).

*($\eta^3\text{-2-Methylallyl}$)($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$)cobalt-tetrafluoroborat (**13b**): Aus 352.4 mg (0.93 mmol) **12b** in 40 ml Ether und 309.6 mg (1.59 mmol) AgBF₄ erhält man wie bei **13a** beschrieben 236.6 mg (**13b**) als dunkelrotbraunes Produkt, das wegen eines durch paramagnetische Verunreinigungen breiten ¹H-NMR-Spektrums nicht weiter analysiert, sondern sofort zu **19d** umgesetzt wird.*

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^3 -1-syn-phenylallyl)cobalt-tetrafluoroborat (**13c**): Aus 1063 mg (3.41 mmol) **2c** und 940.1 mg (3.45 mmol) Ferricenium-tetrafluoroborat erhält man wie bei **13a** beschrieben 957.7 mg (2.4 mmol, 70%) **13c** als rotbraunes Pulver. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 7.64$ (m, 2H, *o*-H, Ph), 7.45 (m, 3H, *m*-H, *p*-H, Ph), 5.26 (m, 1H, 2-H), 4.79 (d, 2H, *syn*-3-H), 3.01 (d, 2H, *anti*-3-H), 2.03 (d, 1H, *anti*-1-H), 1.12 (s, 15H, Cp*), ($^3J_{\text{anti-1,2}} = 11.5$, $^3J_{\text{2,anti-3}} = 12.7$, $^3J_{\text{2,syn-3}} = 8.05$ Hz). Das Produkt enthält 16 Mol-% komplexgebundenes THF ($^1\text{H-NMR}$).

Reaktionen von **12a** mit Organolithiumverbindungen

(η^3 -Allyl)methyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**5**): Bei -78°C gibt man zu 520 mg (1.44 mmol) **12a** in 20 ml Ether 1.8 ml einer 1.07 M Lösung von Methylolithium in Ether (1.93 mmol) und läßt innerhalb von 18 h auf 20°C erwärmen. Der Ether wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen. Ungelöstes wird abfiltriert und das Filtrat auf 5 ml eingeeengt. Bei -78°C kristallisieren 314.6 mg (1.25 mmol, 87%) **5** als orange Kristalle. Spektren und Analysen sind identisch mit denen von aus Acetonitril und **2** dargestelltem **5**, siehe dort.

(η^1 -Allyl)(η^3 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**7**): Bei -78°C gibt man zu 380.5 (1.04 mmol) **12a** in 20 ml THF 1.5 ml einer 0.98 M Lösung von Allyllithium in Ether. Die tiefrote Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmt, dann wird wie bei **5** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 280 mg (1.01 mmol, 97%) **7** als orangefarbenen Feststoff, der im Gegensatz zur Reaktionsmischung einige Tage bei 20°C haltbar ist. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 243 K): $\delta = 5.92$ (m, 1H, 2-H, η^1 -Allyl), 4.49 (d, 1H, *anti*-3-H, η^1 -Allyl), 4.37 (d, 1H, *syn*-3-H, η^1 -Allyl), 3.83 (m, 1H, 2-H, η^3 -Allyl), 2.68 (d, 2H, *syn*-1-H, η^3 -Allyl), 1.62 (s, 15H, Cp*), 0.96 (d, 2H, 1-H, η^1 -Allyl), 0.45 (d, 1H, *anti*-1-H, η^3 -Allyl), (Kopplungskonstanten in η^3 -Allyl: $^3J_{\text{syn1,2}} = 7.6$, $^3J_{\text{anti1,2}} = 16.8$ Hz, in η^1 -Allyl: $^3J_{\text{2,syn-3}} = 9.8$, $^3J_{\text{2,anti-3}} = 16.8$, $^3J_{1,2} = 8.5$, $^2J_{\text{syn-3,anti-3}} = 3.0$ Hz). — MS: Tab. 3.

(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)phenylcobalt (**15**): Aus 799.8 mg (2.21 mmol) **12a** in 20 ml THF und 274.9 mg (2.89 mmol) Phenyllithium mit 7.3% Li erhält man wie bei **5** beschrieben 468.3 mg (1.9 mmol, 68%) **15** als orangefarbene Nadeln. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 7.32$ (m, 2H, *o*-H, Ph); 6.66 (m, 3H, *m*-H, *p*-H, Ph); 3.86 (m, 1H, 2-H); 2.83 (d, 2H, *syn*-1-H); 1.50 (s, 15H, Cp*); ($^3J_{\text{syn-1,2}} = 7$; $^3J_{\text{anti-1,2}} = 12$ Hz). — Analysen: Tab. 2, MS: Tab. 3.

(η^3 -Allyl)(η^1 -cis-2-butenyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**16**): Bei -78°C gibt man zu 349.8 mg (0.97 mmol) **12a** in 20 ml THF 86 mg (1.37 mmol) *trans*-Crotyllithium in 20 ml THF, rührt 3 h bei -78 bis -40°C und arbeitet dann bei -78°C auf. Man erhält 320.3 mg roten Feststoff mit 80 Mol-% (0.9 mmol; 93%) **16**. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 243 K): $\delta = 5.26$ [m, 1H, 2-H(Z), 2-Butenyl], 5.14 [m, 1H, 3-H(Z), 2-Butenyl], 3.79 (m, 1H, 2-H, η^3 -Allyl), 1.63 (s, 15H, Cp*), 1.45 (d, 2H, 1-H, 2-Butenyl), 1.23 (d, 3H, 4-H, 2-Butenyl), 2.60 (d, 2H, *syn*-1-H, η^3 -Allyl), 0.53 (d, 2H, *anti*-1-H, η^3 -Allyl), (Kopplungskonstanten im Butenylrest: $^3J_{2,3} = 10.7$, $^3J_{1,2} = 6.8$, $^3J_{3,4} = 4.8$ Hz). Außer **16** enthält das Reaktionsprodukt noch 13 Mol-% **3a** und 7 Mol-% **5** ($^1\text{H-NMR}$). **16** zersetzt sich oberhalb von -40°C schnell und quantitativ zu **3a** und Propen.

Reaktionen von **13a** mit Nitrilen

(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat-Acetonitril-Addukt (**17**): Aus 356.2 mg (0.98 mmol) **12a** in 30 ml THF und 216.5 mg (1.13 mmol) AgBF_4 erhält man wie oben beschrieben nach Abtrennen von AgI eine Suspension von **13a** in THF. Man gibt dazu 2.177 g (53 mmol) Acetonitril in 10 ml THF bei 20°C . Sofort fällt ein roter Niederschlag aus, der nach 24stdg. Rühren bei 20°C abfiltriert wird. Man erhält 196.4 mg (0.54 mmol,

54%) **17** als roten Feststoff, der zu 56 Mol-% aus **17'** und zu 44 Mol-% aus **17''** besteht. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 4.67$ (d, 2H, *syn*-1-H'), 4.40 (m, 1H, 2-H'), 4.32 (m, 1H, 2-H''), 4.09 (d, 2H, *syn*-1-H''), 2.40 (s, 3H, CH_3 , Acetonitril), 2.04 (d, 2H, *anti*-H'), 2.06 (s, 3H, CH_3 , Acetonitril), 1.73 (d, 2H, *anti*-1-H'), 1.63 (s, 15H, Cp*), 1.47 (s, 15H, Cp*). Aus den Intensitäten der Cp*-Resonanzen folgt das angegebene Isomerenverhältnis. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2280$ cm^{-1} , 2320 (ν_{CN}); 3000, 2940 (ν_{CH}); vgl. reines Acetonitril: 2250, 2290 (ν_{CN}); 3000, 2940 (ν_{CH}). — MS: Tab. 3.

(η^3 -Allyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat-Benzonitril-Addukt (**18**): Aus 177.8 mg (0.49 mmol) **12a**, 144.9 mg (0.76 mmol) AgBF_4 und 147.3 mg (1.25 mmol) Benzonitril erhält man nach der gleichen Vorschrift 105.4 mg (0.25 mmol, 59%) **18** als roten Feststoff, der zu 62 Mol-% aus **18'** und zu 38 Mol-% aus **18''** besteht. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 4.64$ (d, 2H, *syn*-1-H'), 4.40 (m, 1H, 2-H'), 4.32 (m, 1H, 2-H''), 4.15 (d, 2H, *syn*-1-H''), 2.26 (d, 2H, *anti*-1-H''), 1.73 (d, 2H, *anti*-1-H'), 1.67 (s, 15H, Cp*), 1.45 (s, 15H, Cp*), Resonanzen der Phenylprotonen liegen zwischen $\delta = 7.99$ und 7.52 und können den beiden Isomeren nicht eindeutig zugeordnet werden. Das angegebene Isomerenverhältnis folgt aus den Intensitäten der Resonanzen der *syn*-1-H.

Reaktionen von **13a–c** mit Alkinen

(η^5 -1,2-Diphenylcyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat (**19a**): Aus 606.8 mg (1.66 mmol) **12a** in 20 ml THF und 287.4 mg (1.46 mmol) AgBF_4 erhält man wie oben beschrieben nach Abtrennen des AgI eine Suspension von **13a** in THF. Dazu gibt man 716.6 mg (4.03 mmol) Tolan in 20 ml THF und rührt 24 h bei 20°C . Danach destilliert man das THF i. Vak. ab, nimmt mit Ether auf und filtriert den flockigen gelben Niederschlag ab. Nach Trocknen bei $20^\circ\text{C}/0.1$ mbar erhält man 389 mg (0.78 mmol, 53%) **19a** mit 2.4 mol komplexgebundenem THF ($^1\text{H-NMR}$) pro mol Verbindung als gelbes Pulver. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 7.43$ (m, 6H, *m*-H, *p*-H, Ph), 7.35 (m, 4H, *o*-H, Ph), 5.86 (d, 2H, 3-, 5-H, Cp), 5.66 (t, 1H, 4-H). — FAB-MS: Tab. 5.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^5 -phenylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat (**19b**): Aus 1477.6 mg aus **2a** und Ferricenium-tetrafluoroborat dargestelltem **13a** mit 766.2 (2.25 mmol) reinem **13a** in 30 ml THF und 1783 mg (17.45 mmol) Phenylacetylen in 10 ml THF erhält man wie bei **19a** beschrieben 755.5 mg gelbes Pulver mit 472.4 mg (1.12 mmol, 50%) **19b**, das 1.2 mol komplexgebundenes THF ($^1\text{H-NMR}$) pro mol Verbindung enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 7.75$ (m, 2H, *o*-H, Ph), 7.47 (m, 3H, *m*-H, *p*-H, Ph), 6.03 (m, 2H, 2-, 5-H, Cp), 5.56 (m, 2H, 3-, 4-H, Cp), 1.68 (s, 15H, Cp*). — FAB-MS: Tab. 5.

(η^5 -1,2-Dimethylcyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat (**19c**): Aus 1694.6 mg aus **2a** und Ferricenium-tetrafluoroborat dargestelltem **13a** mit 812.9 mg (2.52 mmol) reinem **13a** in 20 ml THF und 616.6 mg (11.4 mmol) 2-Butin in 10 ml THF erhält man wie bei **19a** beschrieben 974.1 mg gelbes Pulver mit 479.3 mg (1.28 mmol, 51%) **19c**, das 3 mol komplexgebundenes THF ($^1\text{H-NMR}$) pro mol Verbindung enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 5.18$ (t, 1H, 4-H, Cp), 5.12 (d, 2H, 3-, 5-H, Cp), 1.88 (s, 15H, Cp*), 1.76 (s, 6H, 1-Me, 2-Me, Cp). — FAB-MS: Tab. 5.

(η^5 -4-Methyl-1,2-diphenylcyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-tetrafluoroborat (**19d**): Aus 352.4 mg (0.93 mmol) **12b** in 30 ml Ether und 309.6 mg (1.59 mmol) AgBF_4 erhält man nach Abtrennen von AgI eine Suspension von **13b** in THF. Man gibt dazu 370.6 mg (2.1 mmol) Tolan in 30 ml THF und erhält wie bei **19a** beschrieben 200 mg gelbgrünes Produkt mit 128.7 mg

$(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(II)}$ und Derivate

(0.25 mmol, 43%) **19d**, das 2.5 mol komplexgebundenes THF ($^1\text{H-NMR}$) enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): $\delta = 7.50$ (m, 4H, *o*-H, Ph), 7.39 (m, *m*-H, *p*-H, Ph), 5.67 (s, 2H, 3-, 5-H, Cp), 1.62 (s, 15H, Cp*), 1.44 (s, 3H, Me, Cp). — FAB-MS: Tab. 5.

($\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$)($\eta^5\text{-1,2,3-triphenylcyclopentadienyl}$)cobalt-tetrafluoroborat (**19e**) und ($\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$)($\eta^4\text{-2,3,4-triphenyl-1,4-pentadien}$)cobalt (**20**): Zu 527 mg (1.32 mmol) **13c** in 10 ml THF gibt man 567 mg (3.23 mmol) Tolan in 10 ml THF und rührt 72 h bei 20°C. Dann destilliert man das THF i.Vak. ab, nimmt den Rückstand mit 20 ml Pentan auf und filtriert den Feststoff ab. Nach Trocknen bei 20°C/0.1 mbar erhält man 458.8 mg braunen Feststoff mit 377.2 mg (0.57 mmol) **19e**, 68.7 mg (0.14 mmol) **20** und 2.3 mol komplexgebundenes THF pro mol **19e** ($^1\text{H-NMR}$). Vom roten Filtrat destilliert man das Pentan i.Vak. ab und sublimiert bei 40°C/0.0001 mbar vom Rückstand 200 mg weißen Feststoff ab, der neben Tolan 0.05 Mol-% Diphenylethan, 2.99 Mol-% *cis*-Stilben und 0.22 Mol-% *trans*-Stilben (GC) enthält. Zurück bleiben 139 mg (0.28 mmol) **20** als roter Feststoff. Insgesamt werden 0.99 mmol (74%) Cobaltverbindungen isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 K): **19e**: $\delta = 7.52\text{--}7.15$ (m, 15H, Ph), 6.23 (s, 2H, 4-, 5-H, Cp), 1.59 (s, 15H, Cp*). — **20**: $\delta = 7.56\text{--}6.92$ (m, 15H, Ph), 5.70 [s, 2H, 1-H, (*E*), 5-H, (*E*)], 4.54 (s, 1H, 3-H), 3.31 [s, 2H, 1-H, (*Z*), 5-H, (*Z*)], 1.26 (s, 15H, Cp*). — MS: Tab. 3, FAB-MS: Tab. 5.

- ^[1] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 517–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 505; H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264–279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248; H. Bönemann, W. Brijoux, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1990**, *48*, 177–222; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539; H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3383–3384.
- ^[2] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 131; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230–240.

- ^[3] Ich danke Herrn Prof. U. Zennek, Universität Erlangen, für diese Messungen.
- ^[4] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57138, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[5] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2360–2365; J. L. Burmeister, L. M. Edwards, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1663–1666; A. Morvillo, A. Turco, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 103–113; F. Ozowa, K. Iri, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1982**, 1707–1710.
- ^[6] D. Habermann, Dissertation, Univ. Bochum, **1980**, S. 18; K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 295.
- ^[7] A. M. Madonik, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2437–2439; D. Astruc, D. Mandon, A. Madonik, P. Michaud, N. Ardoin, F. Varret, *Organomet.* **1990**, *9*, 2155–2164.
- ^[8] H. Mauermann, Dissertation, Univ. Bochum, **1979**, S. 30 (entsprechende Isomeren bei Ru-Verbindungen).
- ^[9] H. Lehmkuhl, H. Nehl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3443–3456.
- ^[10] Z. L. Lutsenko, G. G. Aleksandrov, P. V. Petrovskii, E. S. Shubina, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, A. Z. Rubezhov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 349–364.
- ^[11] R. A. Fischer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 275–279.
- ^[12] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119–121.
- ^[13] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743–752.
- ^[14] H. Lehmkuhl, K. Mehler, G. Hauschild, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 438–444.
- ^[15] D. Reinehr, Dissertation, Univ. Bochum, **1971**.
- ^[16] G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2582–2585.
- ^[17] Ich danke Herrn Prof. K. Jonas, MPI für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), für die Überlassung von *trans*-Crotlyl- und Allyllithium (dargestellt aus den entsprechenden Grignardverbindungen und Li-Sand, siehe W. Rüsseler, Dissertation, Univ. Bochum, **1986**, S. 149).
- ^[18] D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1559–1563.

[434/92]