

## Notiz / Note

Metallorganische Clusterkomplexe mit flächenüberbrückenden Aren-Liganden, 5<sup>[1a]</sup>C–H-Aktivierung und Bildung eines  $\mu_3$ -Aren-Komplexes:  
Konkurrenzreaktionen beim Aufbau von  $(\text{CpCo})_3$ -Clusterkomplexen mit  
Vinylbenzolen als Liganden

Hubert Wadepohl\*, Till Borchert, Klaus Büchner und Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 1. Februar 1993

Key Words: Cyclopentadienylcobalt / Alkyne cluster / Arene cluster / Bond activation, C–H

Organometallic Clusters with Face-Capping Arene Ligands, 5<sup>[1a]</sup>. – C–H Activation and Formation of a  $\mu_3$ -Arene Complex: Competing Reactions During Assembly of  $(\text{CpCo})_3$  Cluster Complexes with Vinylbenzenes as Ligands

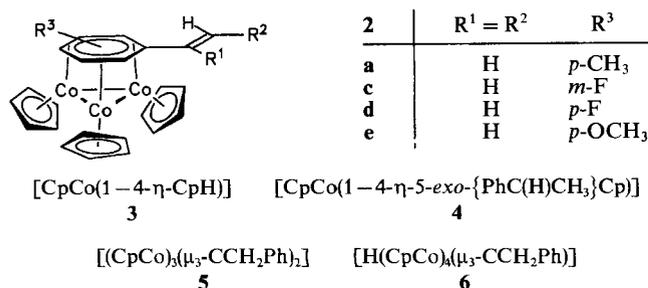
A number of ring-substituted styrenes  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , F) reacts with  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**1**) to give both the cluster complexes  $[(\text{CpCo})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_2\text{H}_3\}]$  [**2a** ( $\text{R} = p\text{-CH}_3$ ), **2c** ( $\text{R} = m\text{-F}$ ), **2d** ( $\text{R} = p\text{-F}$ )] with  $\text{Co}_3$  face-capping arenes and  $[(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})(\text{CpCo})_3\{\mu_3\text{-}1\text{-}\sigma\text{:}2\text{-}\sigma\text{:}\eta^2\text{-HCC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\}]$  [**7a** ( $\text{R} = p\text{-CH}_3$ ), **7b** ( $\text{R} = o\text{-F}$ ), **7c** ( $\text{R} = m\text{-F}$ ), **7d** ( $\text{R} = p\text{-F}$ )] with  $\text{Co}_3$  face

capping alkynes derived from dehydrogenation of the vinyl group. The X-ray structure analysis of **7a** confirms the  $1\text{-}\sigma\text{:}2\text{-}\sigma\text{:}\eta^2$  coordination of the bridging alkyne ligand. In solution the complexes **7** are fluxional and exhibit migration of the alkyne and hydride ligands on the  $\text{Co}_3$  cluster.

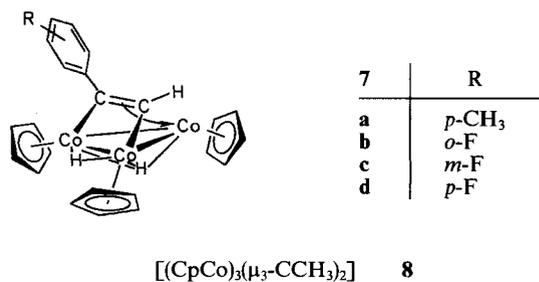
Zahlreiche 1-Alkenylbenzole  $\text{R}^3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{H})\text{R}^2$  ( $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2 \neq \text{H}$ ) setzen sich mit reaktiven Quellen für  $\text{CpCo}$ -Fragmente [**1**,  $[\text{CpCo}(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ ] in oft sehr guten Ausbeuten zu Metall-Clusterkomplexen **2** mit  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Aren-Liganden um<sup>[1]</sup>. Bei der Bildung des Metall-Clusters spielt die C=C-Bindung in  $\alpha$ -Stellung zum Aren-Ring die entscheidende Rolle, da sie als „Landeplatz“ für eintretende  $\text{CpCo}$ -Fragmente fungiert<sup>[1c]</sup>. Schon früher hatten wir allerdings gefunden<sup>[1a]</sup>, daß Vinylbenzole sich gegenüber dem Jonas-Reagens<sup>[2]</sup> **1** sehr unterschiedlich verhalten.



Mit Styrol reagiert **1** zu einem Produktgemisch, aus dem die Einkernkomplexe **3** und **4** isoliert werden können. In Spuren lassen sich dazu noch die drei- und vierkernigen Clusterkomplexe **5** und **6** mit  $\mu_3$ -Phenylethylidin-Liganden nachweisen. Ein  $\mu_3$ -Styrol-Clusterkomplex vom Typ **2** bildet sich nicht. Im Reaktionsgemisch von überschüssigem *p*-Methylstyrol und **1** ist bei Raumtemperatur zunächst ebenfalls **3** nachweisbar. Nach dem Erhitzen auf  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  ist nur noch der  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplex **2a** in mäßiger Ausbeute zu isolieren. *p*-Methoxystyrol liefert dagegen in glatter Reaktion den erwarteten  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplex **2e** in guter Ausbeute.



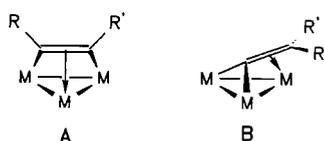
Ein weiterer Hinweis auf die besondere Reaktivität der Vinyl-Gruppe war die Beobachtung, daß wir in einem von mehreren Ansätzen statt **2e** als einziges isolierbares Produkt überraschenderweise  $[(\text{CpCo})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}p\text{-OCH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_3\}]$  erhielten<sup>[3]</sup>. Offensichtlich wurde während der Reaktion die Vinyl-Gruppe am Aren-Ring zur Ethyl-Gruppe hydriert. Wir haben daher die Reaktionen einiger ringsubstituierter Styrol-Derivate mit **1** erneut untersucht. Unter nur geringfügig anderen Bedingungen als früher<sup>[1a]</sup> erhielten wir nun aus *p*-Methylstyrol und **1** neben **2a** (ca. 20% Ausb.) als Hauptprodukt den zu **2a** isomeren Dreikernkomplex **7a** (30–50% Ausb.). Als Nebenprodukte ließen sich Spuren von **3** und **8**<sup>[4]</sup>, einem Zersetzungsprodukt von **1**, isolieren. **2a** und **7a** lassen sich durch Erhitzen (einige h bei  $100^\circ\text{C}$ ) nicht ineinander überführen; sie sind Endprodukte zweier unabhängiger Reaktionswege.



Die Komplexe **7b–d** wurden analog aus *ortho*-, *meta*- oder *para*-Fluorstyrol und **1** gebildet. Bei diesen Reaktionen entstanden außerdem noch die neuen  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplexe **2c**, **d**, von denen allerdings nur letzteres als Reinsubstanz isolierbar war. Im Gegensatz zu ihren Analoga mit höheren Alkenyl-Substituenten zersetzen

sich die  $\mu_3$ -Vinylbenzol-Komplexe **2** beim Versuch der Chromatographie an gängigen Säulenmaterialien. Deshalb ist ihre Reinigung sehr schwierig und kann nur durch wiederholtes Umkristallisieren erfolgen.

Nach den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren weisen **7a–d** keine die Metall-Cluster überbrückenden Aren-Ringe auf. Die Signale der Arene liegen in dem für die freien Aromaten typischen Bereich. Resonanz-Signale freier Vinyl-Gruppen sind nicht mehr vorhanden, dafür treten jeweils zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Hochfeldsignale ( $\delta = -12, -28$ ) und ein Tieffeldsignal ( $\delta \approx 9$ ) auf. Erstere sind charakteristisch für  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Hydrido-Liganden<sup>[5]</sup>. Die stark tieffeldverschobenen Protonen-Resonanzsignale sind mit verbrückenden Alkenylden- (im Strukturvorschlag **A**) oder Alkin-Liganden (**B**) konsistent<sup>[6]</sup>. Da die NMR-Spektren keine eindeutige Unterscheidung zwischen den Isomeren **7(A)** und **7(B)** ermöglichen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **7a** durchgeführt. Danach hat dieser Komplex einen *p*-Tolylacetylen-Liganden, der entsprechend der Struktur **A** in einer  $\mu_3$ -(1- $\sigma$ :2- $\sigma$ : $\eta^2$ )-Koordination an einen  $(\text{CpCo})_3$ -Cluster gebunden ist (Abb. 1). Die geometrischen Parameter der  $\text{M}_3(\mu_3\text{-Alkin-Einheit})$  [kurze ( $\sigma$ -)Bindungen  $\text{Co}1/2\text{-C}1/2$ , längere Bindungen  $\text{Co}3\text{-C}1/2$ , kurze Bindung  $\text{C}1\text{-C}2$  entsprechend einer etwas aufgeweiteten Doppelbindung] entsprechen den für diese Verbindungsklasse vorhandenen Literaturwerten<sup>[6]</sup>. Der Interplanarwinkel zwischen dem  $\text{Co}_3$ -Dreieck  $\text{Co}1\text{Co}2\text{Co}3$  und der Dicobaltacyclobuten-Teilstruktur  $\text{Co}1\text{Co}2\text{C}1\text{C}2$  beträgt  $55.8^\circ$ . Die nicht vom  $\mu_3$ -Alkin beanspruchte Fläche des  $(\text{CpCo})_3$ -Dreiecks sowie die Kante  $\text{Co}1\text{-Co}2$  sind durch Hydrido-Liganden überbrückt. Für **7b–d** nehmen wir aufgrund ihrer sehr ähnlichen NMR-Daten analoge Strukturen an.



In Lösung sind die Komplexe **7** strukturdynamisch. Bei Temperaturen über 300 K treten die Signale der jeweils drei CpCo-Gruppen jedes Clusterkomplexes im  $^1\text{H}$ - (Abb. 2) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als ein Singulett auf, das bei Temperaturniedrigung in drei gleich intensive Komponenten aufspaltet. Dies lässt sich durch eine Wanderung des  $\mu_3$ -Alkin-Liganden auf der  $\text{Co}_3$ -Fläche und des  $\mu_2$ -Hydrido-Liganden entlang der Kanten des  $\text{Co}_3$ -Dreiecks erklären<sup>[7]</sup> (Schema 1). Beide Prozesse können konzertiert (wie in Schema 1 dargestellt) oder unabhängig voneinander ablaufen. Für  $\mu_2$ -Hydrido-Liganden in CpCo-Clusterkomplexen wurden sehr niedrige Aktivierungsbarrieren für die Wanderung entlang der Co–Co-Kanten beobachtet<sup>[7]</sup>. Bei den mit **7** verwandten Komplexen  $[(\mu_2\text{-H})_2(\text{CO})_3\text{M}]_3(\mu_3\text{-RC}_2\text{R})$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) ist die Hydridwanderung schneller als die Alkin-, „Rotation“<sup>[8]</sup>. Zur qualitativen Deutung der Tieftemperatur-NMR-Spektren von **7** genügt es allerdings bereits, wenn einer der beiden Prozesse auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Daher können wir aus unseren Messungen keine zuverlässige Aussage über die relative Höhe der zugehörigen Aktivierungsbarrieren machen. Die bei tiefer Temperatur scharfen Resonanz-Signale der Hydrido-Liganden in **7a–d** werden beim Erwärmen zunehmend breiter und sind bei ca. 320 K nicht mehr beobachtbar. Wir führen dies auf einen Platztausch der  $\mu_2$ - mit den  $\mu_3$ -gebundenen Hydrido-Liganden zurück. Bei 370 K war der Hochtemperaturgrenzfall allerdings noch nicht erreicht.

Bei der Reaktion mit **1** kann die ungesättigte Seitenkette eines Alkenylbenzol-Moleküls auf mehrerlei Arten aktiv werden. Als „Hilfsligand“, der unverändert aus der Reaktion hervorgeht, spielt

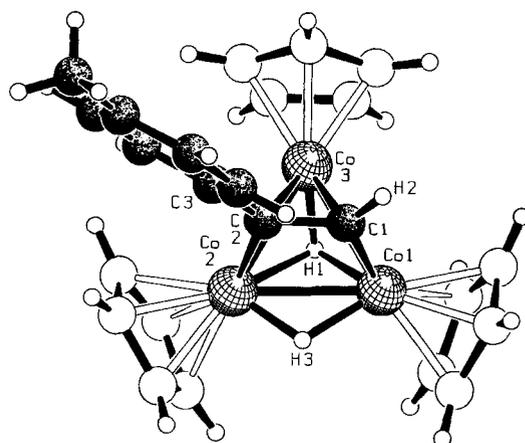


Abb. 1. Molekülstruktur von **7a** im Kristall (SCHAKAL<sup>[14]</sup>); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] und Torsionswinkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern:  $\text{Co}1\text{-Co}2$  2.499(2),  $\text{Co}1\text{-Co}3$  2.450(2),  $\text{Co}2\text{-Co}3$  2.453(2),  $\text{Co}1\text{-C}1$  1.872(10),  $\text{Co}3\text{-C}1$  1.957(9),  $\text{Co}2\text{-C}2$  1.920(9),  $\text{Co}3\text{-C}2$  1.998(9),  $\text{C}1\text{-C}2$  1.38(1),  $\text{C}1\text{-C}2\text{-C}3$  127.4(8);  $\text{Co}1\text{-C}1\text{-C}2\text{-C}3$  168.2

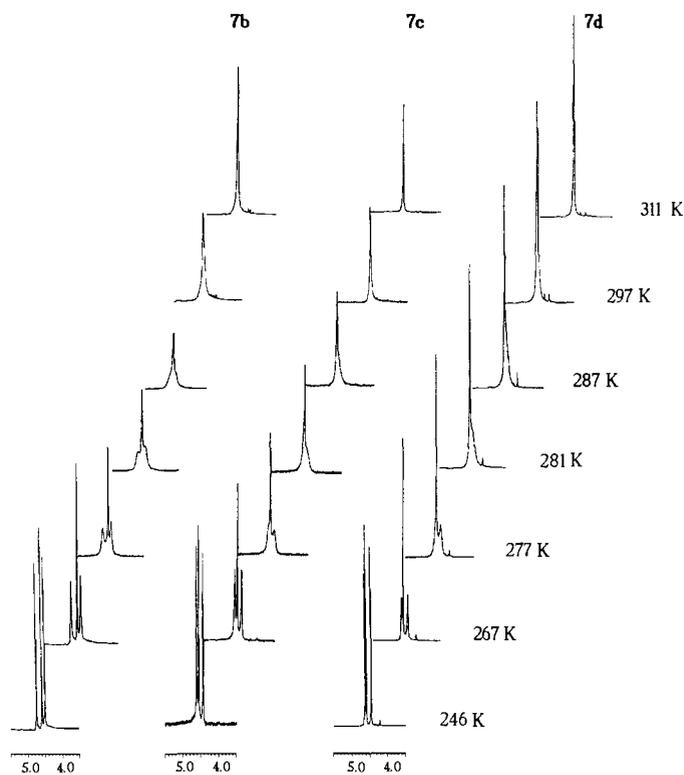
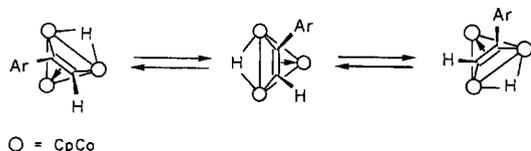


Abb. 2. Ausschnitte (Bereich der Cp-Resonanz-Signale;  $\delta$ -Skala) aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7b–d** in Abhängigkeit von der Temperatur

sie die Schlüsselrolle bei der Bildung der  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplexe **2**<sup>[1]</sup>. Damit konkurriert die Spaltung olefinischer C–H-Bindungen. Diese kann, wie bei den hier beschriebenen Vinylbenzolen, dominierend werden. So lässt sich die Bildung von **3** und seines Folgeproduktes **4** durch eine Wasserstoff-Übertragung von der Vinyl-

Schema 1



Gruppe auf einen Cyclopentadienyl-Liganden erklären<sup>[9]</sup>. Bei der Übertragung zweier H-Atome auf den Metall-Cluster wird der  $\mu_3$ -Alkin-Ligand in **7** gebildet. Diese Metamorphose eines Olefins ist im Prinzip nicht neu. Viele, auch nicht Phenyl-substituierte, Olefine und Ethylen reagieren mit Carbonylmetall-Clustern der Eisen-Gruppe unter doppelter C–H-Aktivierung zu Komplexen des Typs **A** und/oder **B** ( $M = \text{Ru, Os}$ )<sup>[10]</sup>. Die hier beschriebenen Reaktionen mit **1** sind aber sehr viel komplizierter, da während der unter milden Bedingungen verlaufenden Reaktion die Metall-Cluster erst aufgebaut werden müssen. Abhängig vom (Mono-)Olefin sind dabei ganz unterschiedliche Reaktionswege möglich. 1-Alkenylarene reagieren bevorzugt zu den  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplexen **2** (Komplexierung des Aren-Rings ohne C–H-Aktivierung der olefinischen Seitenkette). Aus Ethylen entstehen an  $(\text{CpCo})_3$ - oder  $(\text{CpCo})_4$ -Cluster gebundene  $\mu_3$ -Ethylydin-Liganden<sup>[4,11]</sup>. Vinyl-substituierte Arene nehmen offenbar eine Mittelstellung ein. Hier werden sowohl  $\mu_3$ -Aren-Clusterkomplexe **2** als auch C–H-Aktivierungsprodukte der Vinyl-Gruppe, in diesem Fall die  $\mu_3$ -Alkin(dihydrido)-Clusterkomplexe **7** und beim Styrol in Spuren  $\mu_3$ -Phenylethylydin-Clusterkomplexe, gebildet.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz), Standard TMS; JEOL FX-90Q ( $^{19}\text{F}$ : 84.3 MHz), Standard ext.  $\text{CFCl}_3$ . – CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

**Tricobalt-Cluster.** – **7a**: Eine Lösung von 2.80 g (15.6 mmol) **1** und 1.89 g (16.0 mmol) *p*-Methylstyrol in 100 ml Petrolether (Siedebereich 40–60°C) wird 3.5 h auf 40–45°C und dann weitere 3.5 h auf 55–60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes **2a** (0.45 g, 18%) mit einer Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Die Lösung wird auf ca. 25 ml eingengt und an  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$  chromatographiert [Petrolether/Toluol (1:1)]. Aus der ersten Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 0.06 g (3%) **8**<sup>[4]</sup>. Die zweite, braune Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 1.30 g (51%) braunes Öl, das in Petrolether/Toluol (2:1) aufgenommen wird. Bei –78°C kristallisiert **7a** (0.85 g, 33%) als braun-schwarze Mikrokristalle, Zers. ab 145°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 8.74$  (s, 1H, Alkin-H), 7.26–6.98 (AA'BB'-System, 4H, Aren-H), 4.72 (br. s, 15H, Cp), 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), –11.8 (br. s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –28.0 (br. s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid); ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 250 K):  $\delta = 8.63$  (s, 1H, Alkin-H), 7.17–6.91 (AA'BB'-System, Aren-H), 4.72 (s, 5H, Cp), 4.63 (s, 5H, Cp), 4.55 (s, 5H, Cp), 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), –11.8 (s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –28.1 (s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K; Zuordnung durch DEPT-Spektren):  $\delta = 158.6$  (br., C), 149.7 (C), 138.6 (br., CH), 134.7 (C), 128.7 (CH), 127.4 (CH), 81.8 (br., Cp), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ); ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 220 K):  $\delta = 149.5$ , 134.3, 82.3 (Cp), 81.8 (Cp), 81.6 (Cp). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 490 (64)  $[\text{M}^+]$ , 488 (87)  $[\text{M}^+ - 2 \text{H}]$ , 372 (14)  $[(\text{CpCo})_3^+]$ , 371 (21)  $[(\text{CpCo})_3^+ - \text{H}]$ , 370 (100)  $[(\text{CpCo})_3 - 2 \text{H}]$ , 363 (20), 361 (10), 301 (19), 247 (34)  $[(\text{CpCo})_2^+ - \text{H}]$ , 189 (62)  $[\text{Cp}_2\text{Co}^+]$ , 124 (20)  $[\text{CpCo}^+]$ , 92 (34)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 91 (30)

$[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ . –  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Co}_3$  (490.26): ber. C 58.80, H 5.14; gef. C 58.20, H 5.13.

**7b**: Eine Lösung von 670 mg (3.72 mmol) **1** und 450 mg (3.69 mmol) *o*-Fluorstyrol in 40 ml Petrolether wird 3 h auf 40–45°C und dann weitere 4 h auf 55–60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 20 mg eines nicht identifizierbaren dunklen Niederschlages mit einer Fritte abgetrennt. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingengt. Bei –20°C fällt nach 2 d dunkelbraunes **7b** aus, das isoliert und aus Petrolether/Toluol (1:1) umkristallisiert wird (Ausb. 330 mg, 54%), Zers. ab 150°C. Die Mutterlauge wird an einer MPLC-Säule  $[\text{Al}_2\text{O}_3/3\% \text{H}_2\text{O}, n\text{-Hexan/Toluol (1:1)}]$  chromatographiert. Nach wenig rotem Vorlauf erhält man  $[\text{H}(\text{CpCo})_4(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ <sup>[4,11]</sup> als dunkelbraune Fraktion (160 mg, 25% nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum). – **7b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 8.78$  (s, 1H, Alkin-H), 7.28–6.83 (4H, Aren-H), 4.69 (br. s, 15H, Cp), –11.8 (br. s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –28.0 (br. s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid); ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 260 K):  $\delta = 8.68$  (s, 1H, Alkin-H), 7.20–6.75 (m, Aren-H), 4.76 (s, 5H, Cp), 4.60 (s, 5H, Cp), 4.50 (s, 5H, Cp), –11.8 (s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –28.0 (s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 141.6$  (br., CH), 130.6 (d,  $J_{\text{CF}} = 4.6$  Hz, CH), 126.7 (d,  $J_{\text{CF}} = 8.2$  Hz, CH), 123.6 (d,  $J_{\text{CF}} = 3.7$  Hz, CH), 115.8 (d,  $J_{\text{CF}} = 23.8$  Hz, CH), 81.8 (br., Cp), Signale quartärer C-Atome nicht beobachtet. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -110.9$ . – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 494 (44)  $[\text{M}^+]$ , 492 (46)  $[\text{M}^+ - 2 \text{H}]$ , 412 (52), 371 (21)  $[(\text{CpCo})_3^+ - \text{H}]$ , 370 (100)  $[(\text{CpCo})_3^+ - 2 \text{H}]$ , 347 (20), 289 (19), 247 (39)  $[(\text{CpCo})_2^+ - \text{H}]$ , 189 (79)  $[\text{Cp}_2\text{Co}^+]$ , 124 (12)  $[\text{CpCo}^+]$ , 91 (13)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ . –  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Co}_3\text{F}$  (494.23): ber. C 55.90, H 4.49; gef. C 53.88, H 4.12.

**7c**: Analog **7b** aus 1.15 g (6.39 mmol) **1** und 0.79 g (6.47 mmol) *m*-Fluorostyrol; Reaktionszeit 4.5 h bei 48°C, 3 h bei 55–60°C. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes **7c** (0.43 g, 41%) mit einer Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingengt und ca. 12 h bei 7°C gelagert. Im dabei entstandenen Niederschlag (0.12 g) läßt sich NMR-spektroskopisch neben  $[\text{H}(\text{CpCo})_4(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  und **7c** nachweisen. Die Mutterlauge wird an einer MPLC-Säule  $[\text{Al}_2\text{O}_3/3\% \text{H}_2\text{O}, n\text{-Hexan/Toluol (1:1)}]$  chromatographiert. Nach wenig rotem Vorlauf erhält man weiteres **7c** als dunkelbraune Fraktion (0.06 g, 6% nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum), Zers. ab 154°C. – **7c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 8.58$  (s, 1H, Alkin-H), 7.11–6.79 (m, 4H, Aren-H), 4.65 (br. s, 15H, Cp), –11.9 (br. s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –27.9 (br. s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid); ( $[\text{D}_8]$ Toluol, 250 K):  $\delta = 8.47$  (s, 1H, Alkin-H), 7.07–6.69 (m, Aren-H), 4.64 (s, 5H, Cp), 4.58 (s, 5H, Cp), 4.45 (s, 5H, Cp), –11.9 (s, 1H,  $\mu_2$ -Hydrid), –27.9 (s, 1H,  $\mu_3$ -Hydrid). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 154.8$  (br., C), 139.2 (br., CH), 129.3 (d,  $J_{\text{CF}} = 8.6$  Hz, CH), 123.0 (CH), 113.9 (d,  $J_{\text{CF}} = 20.3$  Hz, CH), 112.0 (d,  $J_{\text{CF}} = 21.5$  Hz, CH), 81.8 (br., Cp), Signale von CF und *i*-C nicht beobachtet. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -115.0$ . – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 494 (35)  $[\text{M}^+]$ , 372 (31)  $[(\text{CpCo})_3^+]$ , 371 (22)  $[(\text{CpCo})_3^+ - \text{H}]$ , 370 (87)  $[(\text{CpCo})_3^+ - 2 \text{H}]$ , 306 (11), 247 (44)  $[(\text{CpCo})_2^+ - \text{H}]$ , 189 (100)  $[\text{Cp}_2\text{Co}^+]$ , 124 (23)  $[\text{CpCo}^+]$ , 59 (10)  $[\text{Co}^+]$ . –  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Co}_3\text{F}$  (494.23): ber. C 55.90, H 4.49; gef. C 55.92, H 4.60. – **2c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 5.98$  (dd, 1H,  $\alpha\text{-H}$ ), 5.04 (d, 1H,  $\beta\text{-H}$ ), 4.80 (d, 1H,  $\beta\text{-H}'$ ), 4.62 (br. s, 15H, Cp), die Signale des  $\mu_3$ -Aren-Rings lassen sich aufgrund von Überlappungen nicht zuordnen. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = -146.7$ .

**7d und 2d**: Analog **7b** aus 820 mg (4.56 mmol) **1** und 570 mg (4.67 mmol) *p*-Fluorostyrol in 40 ml Petrolether, Reaktionszeit 3.25 h bei 45–46°C, 4 h bei 55°C. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt, mit Petrolether gewaschen und mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum reines **2d** (190 mg, 25%). Die Reaktionslösung wird auf ca. 15 ml eingengt. Bei

7°C kristallisiert braunes **7d** (70 mg, 9%). Nach Chromatographie der Mutterlauge [MPLC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/3% H<sub>2</sub>O, *n*-Hexan/Toluol (1:1)] erhält man weiteres **7d** (110 mg, 15% nach Umkristallisieren aus Petrolether/Toluol bei -78°C). — **2d**: Zers. ab 170°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 5.97 (dd, 1H, α-H), 5.02 (br. s, 1H, β-H), 4.79 (br. s, 1H, β-H'), 4.62 (br. s, 15H, Cp), 4.33–4.17 (AA'BB'-System, 4H, Aren-H). — <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -148.1. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 494 (24) [M<sup>+</sup>], 372 (14) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 371 (19) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup> - H], 370 (100) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup> - 2 H], 310 (14), 247 (20) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup> - H], 189 (65) [Cp<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>], 124 (17) [CpCo<sup>+</sup>], 91 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. — C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Co<sub>3</sub>F (494.23): ber. C 55.90, H 4.49; gef. C 54.73, H 4.46. — **7d**: Zers. ab 150°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 8.58 (s, 1H, Alkin-H), 7.11–6.76 (AA'BB'-System, 4H, Aren-H), 4.68 (br. s, 15H, Cp), -11.9 (br. s, 1H, μ<sub>2</sub>-Hydrid), -27.9 (br. s, 1H, μ<sub>3</sub>-Hydrid); ([D<sub>8</sub>]Toluol, 250 K): δ = 8.48 (s, 1H, Alkin-H), 7.07–6.73 (m, Aren-H), 4.65 (s, 5H, Cp), 4.62 (s, 5H, Cp), 4.48 (s, 5H, Cp), -11.9 (s, 1H, μ<sub>2</sub>-Hydrid), -28.1 (s, 1H, μ<sub>3</sub>-Hydrid). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 161.1 (d, J<sub>CF</sub> = 244 Hz, CF), 156.6 (br., C), 148.6 (C), 138.8 (br., CH), 128.7 (CH), 114.6 (d, J<sub>CF</sub> = 21 Hz, CH), 81.8 (br., Cp); ([D<sub>8</sub>]Toluol, 200 K): δ = 148.3, 138.8, 114.6 (d, J<sub>CF</sub> = 20.6 Hz, CH), 82.0 (Cp), 81.6 (Cp), 81.4 (Cp). — <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -116.4. — MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 494 (36) [M<sup>+</sup>], 492 (46) [M<sup>+</sup> - 2 H], 426 (12), 372 (15) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 371 (20) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup> - H], 370 (100) [(CpCo)<sub>3</sub><sup>+</sup> - 2 H], 306 (10), 247 (50) [(CpCo)<sub>2</sub><sup>+</sup> - H], 189 (99) [Cp<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>], 171 (11), 124 (21) [CpCo<sup>+</sup>], 91 (9) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>]. — C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Co<sub>3</sub>F (494.23): ber. C 55.90, H 4.49; gef. C 55.68, H 4.65.

Röntgenstrukturanalyse von **7a**<sup>[12]</sup>: Monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; *a* = 12.854(6), *b* = 9.557(4), *c* = 17.510(7) Å; β = 111.58(5)°; *V* = 2000 Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; Kristallgröße 0.2 · 0.2 · 0.2 mm; *d*<sub>ber.</sub> = 1.628 g

Tab. 1. Atomparameter von **7a**

Atom	x	y	z	u
Co1	0.22729(11)	0.03481(14)	0.03840( 8)	0.036
Co2	0.27245(11)	0.14696(15)	-0.07456( 8)	0.036
Co3	0.32086(11)	0.26270(15)	0.05907( 8)	0.039
C1	0.1621( 8)	0.2129(11)	0.0188( 6)	0.042
C2	0.1846( 7)	0.2812(10)	-0.0431( 5)	0.033
C3	0.1307( 5)	0.4148( 5)	-0.0872( 3)	0.036
C4	0.1935( 5)	0.5107( 5)	-0.1118( 3)	0.054
C5	0.1446( 5)	0.6340( 5)	-0.1505( 3)	0.051
C6	0.0328( 5)	0.6615( 5)	-0.1648( 3)	0.042
C7	-0.0300( 5)	0.5655( 5)	-0.1402( 3)	0.048
C8	0.0189( 5)	0.4422( 5)	-0.1015( 3)	0.044
C9	-0.0209( 9)	0.7978(10)	-0.2044( 6)	0.070
C11	0.2326( 6)	-0.0352( 6)	0.1503( 3)	0.058
C12	0.1330( 6)	-0.0759( 6)	0.0891( 3)	0.056
C13	0.1590( 6)	-0.1627( 6)	0.0349( 3)	0.059
C14	0.2748( 6)	-0.1755( 6)	0.0627( 3)	0.061
C15	0.3202( 6)	-0.0967( 6)	0.1340( 3)	0.063
C21	0.2611( 5)	0.2190( 7)	-0.1873( 4)	0.056
C22	0.3722( 5)	0.2272( 7)	-0.1343( 4)	0.058
C23	0.4088( 5)	0.0925( 7)	-0.1079( 4)	0.057
C24	0.3203( 5)	0.0011( 7)	-0.1445( 4)	0.061
C25	0.2290( 5)	0.0793( 7)	-0.1936( 4)	0.059
C31	0.3730( 6)	0.3363( 8)	0.1777( 4)	0.073
C32	0.4602( 6)	0.2606( 8)	0.1689( 4)	0.068
C33	0.4895( 6)	0.3251( 8)	0.1085( 4)	0.076
C34	0.4204( 6)	0.4407( 8)	0.0800( 4)	0.066
C35	0.3484( 6)	0.4476( 8)	0.1228( 4)	0.069

· cm<sup>-3</sup>; μ = 23.7 cm<sup>-1</sup>; Intensitätsmessung mit einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan); Meßbereich: 2Θ<sub>max.</sub> = 40°; -12 ≤ *h* ≤ 12, 0 ≤ *k* ≤ 9, 0 ≤ *l* ≤ 15; empirische Absorptionskorrektur, 2108 gemessene, 1316 beobachtete unabhängige Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (volle Matrix). Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Phenyl- und Cyclopentadienyl-Ringe als starre Sechs- bzw. Fünfringe mit *d*(C–C) = 1.39 Å verfeinert. Die Hydrid-Atome und H2 wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert (H2 mit festem Temperaturfaktor). Alle restlichen Wasserstoff-Atome wurden in berechneten Lagen eingesetzt. 192 Parameter; *R* = 0.046, *R*<sub>w</sub> = 0.045, *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*); Programm: SHELX-76<sup>[13]</sup>.

- [1] [1a] 4. Mitteilung: H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 861–871. — [1b] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1294–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1259. — [1c] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Organometallics* **1989**, *8*, 2745–2748. — [1d] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253–268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247–262.
- [2] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 520; K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *ibid.* **1983**, *93*, 729 bzw. **1983**, *22*, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1016.
- [3] K. Büchner, Dissertation, Universität Heidelberg, **1989**.
- [4] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1939–1944.
- [5] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281.
- [6] [6a] R. Mason, K. M. Thomas, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *239*, 225–236. — [6b] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203–239, lit. cit. — [6c] E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2858–2873. — [6d] H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1607–1616.
- [7] [7a] D. E. van Horn, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 203–204; K. P. C. Vollhardt, J. M. Wolfruber, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 929. — [7b] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem. im Druck*.
- [8] [8a] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, C16–C18. — [8b] A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 123–128, lit. cit.
- [9] Die Wasserstoff-Übertragung auf den Cp-Liganden könnte auch indirekt, d.h. über die Zwischenstufe eines Metallhydrids, erfolgen.
- [10] [10a] A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415–1419. — [10b] A. J. Canty, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, C35–C38; A. J. Canty, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2056–2061. Übersichten: J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 43–79; R. D. Adams, I. T. Horvath, *Progr. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 127–181; A. J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 1–96.
- [11] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C6–C10.
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57173, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Univ. Cambridge, **1976**.
- [14] E. Keller, *SCHAKAL 88, A FORTRAN Program for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, **1988**.

[32/93]