

## 19. ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[1-4- $\eta$ -(*Sexo*-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt (I)

von Helmut Bönemann<sup>1)</sup>, Michael Radermacher, Carl Krüger<sup>2)</sup> und Hans-Jürgen Kraus<sup>2)</sup>

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

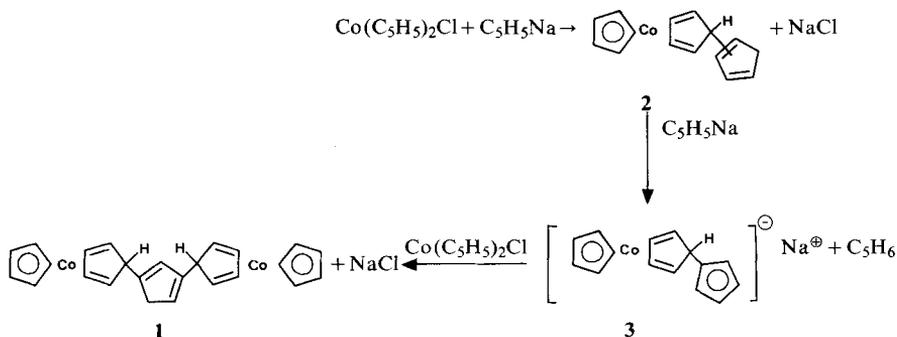
(19. XI. 82)

### Summary

Reaction of cobaltocene with cyclopentadiene and air results in the formation of the title compound; its structure has been elucidated by spectroscopic and X-ray methods.

Im Jahre 1962 gelangten *Fischer et al.* bei der Umsetzung von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (III)-chlorid (Cobaltoceniumchlorid) mit Natriumcyclopentadienyl (NaCp) zu dem zweikernigen, über eine Cyclopentadien-Gruppe verbrückten Komplex  $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$  (**1**) [1] [2]. Dieser entsteht offenbar aus intermediär gebildetem ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[1-4- $\eta$ -(*Sexo*-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt (I) (**2**) durch Abspaltung eines Protons mit überschüssigem NaCp, und nukleophiler Addition des so entstandenen Anions **3** an weiteres Cobaltoceniumchlorid (*Schema*).

### Schema



Der von *Fischer et al.* als Zwischenstufe postulierte Komplex **2** wurde 1981 von *Vollhardt et al.* nach Umsetzung von Cobaltocenium-hexafluorophosphat mit NaCp

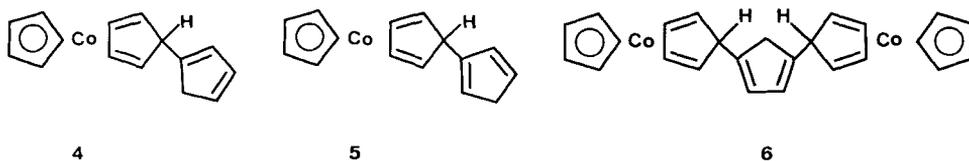
1) Korrespondenzautor.

2) Röntgenstrukturanalyse.

isoliert. Dabei waren zwei isomere Verbindungen vom Typ **2** entstanden; nähere Angaben zur Struktur machten die Autoren aber nicht [3].

Das Verwenden von Cyclopentadien in die von *Kojima et al.* erstmals beschriebene Umsetzung von Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (II) (Cobaltocen) mit organischen C,H-aciden Verbindungen und Luftsauerstoff [4] [5] führte uns in guten Ausbeuten ebenfalls zu einem Gemisch zweier isomerer ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)-[1-4- $\eta$ -(5-*exo*-cyclopentadienyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt (I)-Komplexe **4** und **5**. Nach Reinigung durch Chromatographie und Trennung durch fraktionierte Kristallisation konnte die Struktur der vorliegenden Isomeren bestimmt werden [6] (s. unten).

Der von *Fischer et al.* bereits beschriebene zweikernige Komplex **1** fiel auch bei der von uns angewandten Synthese gemäss [4] [5] als Nebenprodukt an. Die Abtrennung vom Hauptprodukt **4/5** erfolgte durch Säulenchromatographie an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neben dem von *Fritz & Keller* [2] identifizierten Isomeren **1** liegt laut 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum<sup>3)</sup> noch ein weiteres Isomeres **6** vor, wobei das Verhältnis **1/6** 70: 30 beträgt.



Aus dem 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum<sup>3)</sup> geht hervor, dass im Hauptprodukt ein (1:1)-Gemisch der Verbindungen **4** und **5** vorliegt (Fig. 1).

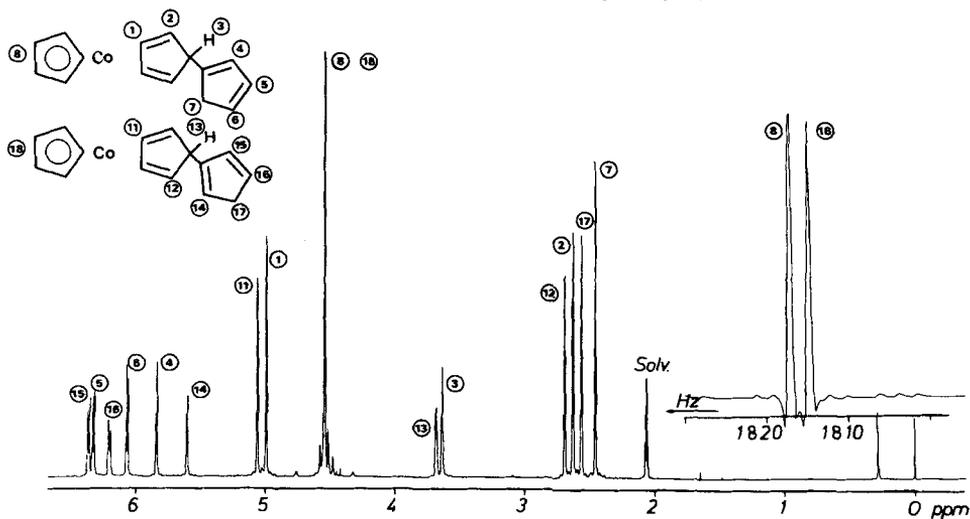


Fig. 1. 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum der Verbindungen **4/5**

<sup>3)</sup> Gemessen und interpretiert von R. Benn et al.

Die Signale der Protonen 8 und 18<sup>4</sup>) an den  $\eta$ -Cyclopentadienyl-Liganden von **4** und **5** erscheinen als Singulett bei 4,541 bzw. 4,536 ppm. Die Protonen der (1-4- $\eta$ -Cyclopentadien)-Ringe bilden jeweils ein *AA'BB'*-System, man beobachtet daher für die Protonen 1 und 11 ein Multipllett mit jeweils drei Hauptkomponenten («Triplet») bei 4,99 bzw. 5,06 ppm. Das Signal der Protonen 2 und 12 erscheint bei bedeutend höherem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 2,62 bzw. 2,69 ppm. Wegen  $|J(1,2) + J(1,2')| \approx 2|J(2,3)|$  vereinfacht sich das komplexe Multipllett jeweils zu einem «Quadruplett». Die Signale bei 3,63 und 3,68 ppm können den *endo*-ständigen Protonen 3 bzw. 13 zugeordnet werden. Analoge Spektren des Grundgerüsts findet man bei vielen anderen ( $\eta$ -Cyclopentadienyl)[1-4- $\eta$ -(5-*exo*-R-1,3-cyclopentadien)]cobalt(I)-Komplexen [7] [8].

Die Signale der olefinischen Protonen 4, 14, 5, 15, 6 und 16 am nichtkomplexierten Cyclopentadien-Ring erscheinen als Multiplletts bei 5,83, 5,60, 6,32, 6,36, 6,06 bzw. 6,19 ppm. Die Protonen 7 und 17 der Methylen-Gruppe des nichtkomplexierten Cyclopentadien-Ringes erscheinen als Multiplletts bei 2,45 bzw. 2,56 ppm.

Die relativen Intensitäten stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale der Protonen an den nichtkomplexierten Cyclopentadien-Ringen (4, 14, 5, 15, 6, 16, 7 und 17) ergibt sich eine Zusammensetzung des Isomerengemisches **4/5** von 55:45.

Durch fraktionierte Kristallisation gelang es, die beiden Isomeren **4** und **5** zu trennen. Das Isomer **4** fiel in Form von kompakten dunkelroten Kristallen an, während **5** feine orangerote Nadeln ergab. Versuche, nach der Trennung <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der reinen Isomeren zu erhalten, scheiterten daran, dass in Lösung sofort wieder Isomerisierung eintritt. So zeigte das Spektrum nach der Auflösung von **4** ein Isomerenverhältnis **4/5** von 60:40 an; ausgehend von **5** wurde das Verhältnis **4/5** zu 40:60 bestimmt. Selbst bei Proben, die bei -80° aufgelöst und vermessen wurden, liess sich die Isomerisierung nicht verhindern.

**Röntgenstrukturanalyse von 4.** – Von den kompakten dunkelroten Kristallen **4** wurde eine Röntgenstruktur-Analyse angefertigt. Experimentelle Angaben zu dieser Analyse sind in den *Tabellen 1–3* zusammengefasst<sup>5)</sup>.

Das Isomere **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 unabhängigen Molekeln in der asymmetrischen Einheit (*Fig. 2*). Die Strukturdaten der beiden unabhängigen Molekeln unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Die *Figuren 2* und *3* zeigen daher die gefundene gemittelte Molekelgeometrie. Im

Tabelle 1. Röntgenstrukturanalyse von  $C_{15}H_{15}Co$ . Kristalldaten, Strukturanalyse und Verfeinerung<sup>a)</sup>

Formel:  $C_{15}H_{15}Co$ ; Molekulargewicht: 254,22; Kristallsystem: triklin

$a = 7,538$  (1),  $b = 11,708$  (3),  $c = 15,151$  (2) Å

$\alpha = 67,38$  (1),  $\beta = 78,27$  (1),  $\gamma = 75,90$  (2)°

$V = 1188,1$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1,421$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 14,083$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$

Gesamtzahl Reflexe: 5354; beobachtete Reflexe: 3547; verfeinerte Parameter: 289

$R = 0,0585$ ,  $R_w = 0,080$

a) Die zur Strukturanalyse verwandten Beugungsintensitäten wurden an einem Vierkreisdiffraktometer *Enraf-Nonius* gemessen.

4) Die Bezifferung der Protonen ist willkürlich und geht aus *Figur 1* hervor.

5) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50307, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

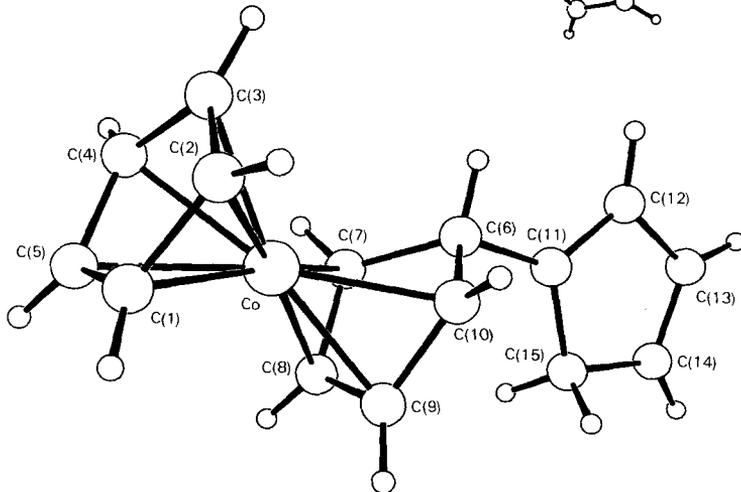
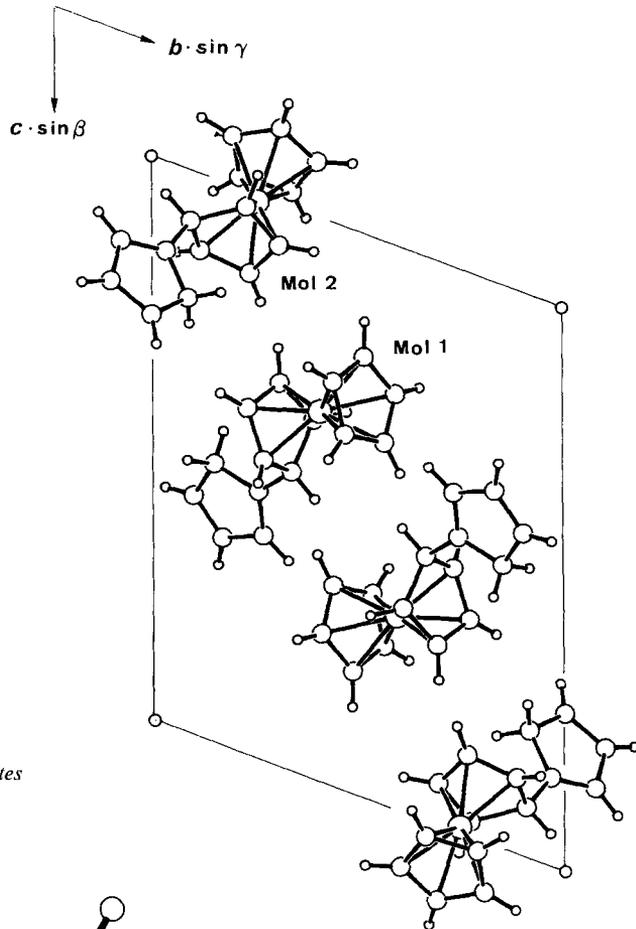


Tabelle 2. Bindungsabstände in  $\text{Å}$  mit Standardabweichungen

Molekel 1		Molekel 2 <sup>a)</sup>	
Co(1)–C(1)	2,072 (7)	Co(2)–C(21)	2,066 (8)
Co(1)–C(2)	2,021 (7)	Co(2)–C(22)	2,004 (7)
Co(1)–C(3)	2,058 (8)	Co(2)–C(23)	2,061 (8)
Co(1)–C(4)	2,051 (8)	Co(2)–C(24)	2,053 (7)
Co(1)–C(5)	2,104 (7)	Co(2)–C(25)	2,098 (8)
Co(1)–C(6)	2,584 (6)	Co(2)–C(26)	2,594 (7)
Co(1)–C(7)	2,038 (7)	Co(2)–C(27)	2,053 (6)
Co(1)–C(8)	1,994 (7)	Co(2)–C(28)	1,999 (7)
Co(1)–C(9)	1,982 (7)	Co(2)–C(29)	1,980 (7)
Co(1)–C(10)	2,035 (7)	Co(2)–C(30)	2,028 (7)
C(1)–C(2)	1,41 (1)	C(21)–C(22)	1,41 (1)
C(2)–C(3)	1,41 (1)	C(22)–C(23)	1,40 (1)
C(3)–C(4)	1,39 (1)	C(23)–C(24)	1,38 (1)
C(4)–C(5)	1,42 (1)	C(24)–C(25)	1,40 (1)
C(5)–C(1)	1,36 (1)	C(25)–C(21)	1,36 (1)
C(6)–C(7)	1,50 (1)	C(26)–C(27)	1,51 (1)
C(7)–C(8)	1,40 (1)	C(27)–C(28)	1,41 (1)
C(8)–C(9)	1,40 (1)	C(28)–C(29)	1,41 (1)
C(9)–C(10)	1,43 (1)	C(29)–C(30)	1,42 (1)
C(10)–C(6)	1,524 (9)	C(30)–C(26)	1,552 (9)
C(6)–C(11)	1,465 (9)	C(26)–C(31)	1,461 (9)
C(11)–C(12)	1,34 (1)	C(31)–C(32)	1,34 (1)
C(12)–C(13)	1,54 (1)	C(32)–C(33)	1,51 (1)
C(13)–C(14)	1,35 (1)	C(33)–C(34)	1,38 (1)
C(14)–C(15)	1,53 (1)	C(34)–C(35)	1,49 (1)
C(15)–C(11)	1,47 (1)	C(35)–C(31)	1,47 (1)
D(1)–D(2) <sup>b)</sup>	3,335	D(21)–D(22) <sup>b)</sup>	3,337
Co(1)–D(1) <sup>b)</sup>	1,683 (1)	Co(2)–D(21) <sup>b)</sup>	1,685 (1)
Co(1)–D(2) <sup>b)</sup>	1,654 (1)	Co(2)–D(22) <sup>b)</sup>	1,654 (1)

<sup>a)</sup> Die Numerierung der C-Atome von Molekel 2 ist gegeben durch die Addition von 20 zur entsprechenden Ziffer von Molekel 1.

<sup>b)</sup> Mit D(1), D(2), D(21) und D(22) sind die Schwerpunkte der Ringe E(1), E(2), E(21) und E(22) bezeichnet, vgl. Fussnote a.

Komplex  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Co}$  ist an das Metall jeweils ein Ring  $\eta$ -koordiniert, (mit C, Co-Abständen von 2,104–2,021 (8) Å) und ein zweiter Fünfring (1-4- $\eta$ )-koordiniert (mit C, Co-Abständen von 1,982–2,038 (7) Å) (Fig. 3), sodass sich für das Zentralatom eine stabile 18e-Konfiguration ergibt.

Die beiden Ringe E(1) (bestimmt durch die Atome C(1) bis C(5)) und E(2) (bestimmt durch die Atome C(7) bis C(10)) sind, nahezu koplanar, ekliptisch (Diederwinkel 5,75°) um das Zentralatom angeordnet (Fig. 4). Der durchschnittliche Co, C-Abstand (2,039 Å) wie auch der Abstand der Schwerpunkte der Ebenen (3,337 Å) entspricht denen des Cobaltocens ( $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ ) und anderen verwandten Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen (2,1 bzw. 3,5 Å) [9–12].

Das  $\text{sp}^3$ -C-Atom C(6) liegt 0,562 (10) Å ausserhalb der Ringebene E(2), entsprechend liegt der Abstand Co–C(6) (2,584 Å) deutlich ausserhalb der für Co, C-Abstände bekannten Werte. An C(6) ist ein weiterer Cyclopentadien-Ring geknüpft,

Tabelle 3. Bindungswinkel in ° mit Standardabweichungen

Molekel 1		Molekel 2 <sup>a)</sup>	
C(1)–C(2)–C(3)	109,7 (7)	C(21)–C(22)–C(23)	109,5 (7)
C(2)–C(3)–C(4)	104,8 (7)	C(22)–C(23)–C(24)	104,6 (7)
C(3)–C(4)–C(5)	110,3 (6)	C(23)–C(24)–C(25)	111,1 (7)
C(4)–C(5)–C(1)	107,0 (7)	C(24)–C(25)–C(21)	107,2 (8)
C(5)–C(1)–C(2)	108,2 (7)	C(25)–C(21)–C(22)	107,5 (7)
C(6)–C(7)–C(8)	111,0 (6)	C(26)–C(27)–C(28)	110,8 (6)
C(7)–C(8)–C(9)	106,4 (6)	C(27)–C(28)–C(29)	106,5 (6)
C(8)–C(9)–C(10)	106,6 (6)	C(28)–C(29)–C(30)	107,4 (6)
C(9)–C(10)–C(6)	108,9 (6)	C(29)–C(30)–C(26)	108,4 (6)
C(10)–C(6)–C(7)	93,9 (5)	C(30)–C(26)–C(27)	93,6 (5)
C(10)–C(6)–C(11)	114,8 (6)	C(30)–C(26)–C(31)	115,3 (6)
C(7)–C(6)–C(11)	119,1 (5)	C(27)–C(26)–C(31)	118,3 (5)
C(6)–C(11)–C(12)	127,1 (7)	C(26)–C(31)–C(32)	127,0 (6)
C(11)–C(12)–C(13)	108,4 (7)	C(31)–C(32)–C(33)	108,7 (7)
C(12)–C(13)–C(14)	109,4 (7)	C(32)–C(33)–C(34)	108,1 (7)
C(13)–C(14)–C(15)	106,3 (7)	C(33)–C(34)–C(35)	107,3 (7)
C(14)–C(15)–C(11)	107,1 (7)	C(34)–C(35)–C(31)	106,2 (7)
C(15)–C(11)–C(12)	108,8 (6)	C(35)–C(31)–C(32)	109,6 (6)
C(15)–C(11)–C(6)	124,2 (6)	C(35)–C(31)–C(26)	123,4 (6)

<sup>a)</sup> S. Fussnote a in Tabelle 2.

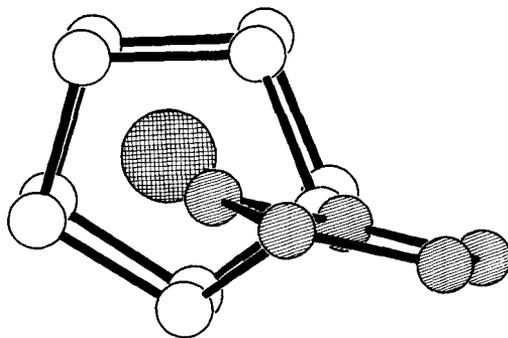


Fig. 4. Anordnung der Ringe E(1), E(2) und E(3) (s. Text) in 4

dessen Methylengruppe (C(15)) sich in benachbarter Position zur Radikalstelle C(11) befindet. Die Bindungswinkel um C(11) (124,2 (6), 127,1 (7) und 108,8 (6)°) und die sich daraus ergebende Planarität weisen auf die  $sp^2$ -Hybridisierung dieses Atoms hin. Die C, C-Abstände sind in den drei Fünfringen erwartungsgemäss recht unterschiedlich. So findet man im nicht-kooordinierten cyclischen konjugierten Dien-system des Ringes E(3) (bestimmt durch die Atome C(11) bis C(15)) die kürzesten C, C-Doppelbindungsabstände (1,339 (10) und 1,347 (12) Å), während im (1-4- $\eta$ )-Diensystem E(2) die längsten C, C-Doppelbindungsabstände (1,412 (10) Å) beob-

achtet werden. Im Cyclopentadienyl-Rest E(1) beträgt der durchschnittliche C, C-Abstand 1,399 Å (Tab. 2).

Der Fünfring E(3) ist, wie der am Co-Atom koordinierte Ring E(1), ebenfalls planar. Die beste Ebene E(3) steht senkrecht auf den Ebenen E(1) bzw. E(2) (Diederwinkel 91,40 bzw. 91,47°), Figur 4.

H.-J. Kraus dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Wegen der Luftempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen in Lösung muss unter Schutzgas gearbeitet werden. Im festen Zustand dagegen sind die Komplexe für kurze Zeit an der Luft beständig. Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren wurden mit dem Gerät WH 400 der Firma Bruker in (D<sub>8</sub>)Toluol aufgenommen. Angaben in ppm bzgl. internen Tetramethylsilan (= 0 ppm). Es bedeuten: s = Singulett, m = Multiplett. – Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Match 5 der Firma Varian gemessen, Angabe von m/z (Intensität in % bzgl. Basispek).

*Umsetzung von Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit Cyclopentadien und Luftsauerstoff.* Unter Ar werden 8,5 g (47,3 mmol) reines Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 70 ml abs. Cyclopentadien gelöst. In die rotbraune Lösung leitet man bei RT. unter starkem Rühren Luft ein. Sehr schnell schlägt die Farbe des Gemisches nach rot um. Nach 20 Min. wird die Luftzufuhr unterbrochen, man lässt noch 30 Min. reagieren und zieht dann i.HV. alles Flüchtige ab. Der rotbraune schmierige Rückstand wird unter Ar mit etwa 200 ml abs. Pentan extrahiert und der erhaltene rote Extrakt über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, mit 7% Wasser deaktiviert) chromatographiert. Mit Pentan lässt sich eine breite orangefarbene Zone eluieren. Das rote Eluat wird langsam auf –65° abgekühlt (1,2° pro Std.), wobei total 5,2 g (43%) grosse dunkelrote Kristalle (4) und orange Nadeln und Blättchen (5) isoliert werden. Die Isomeren 4 und 5 lassen sich so durch fraktionierte Kristallisation trennen, Smp. (4) 71,3°, Smp. (5) 73,0°. – <sup>1</sup>H-NMR. (–50°): s. Text und Figur 1. – MS. (4/5): 254 (58, M<sup>+</sup>), 253 (100, M<sup>+</sup>–H), 252 (16, M<sup>+</sup>–2H), 189 (64, Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 129 (20, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 128 (20, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>), 124 (23, CoC<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 98 (8, CoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 59 (33, Co<sup>+</sup>).

Eine zweite, ebenfalls orangefarbene Zone wird mit Pentan/Diäthyläther 9:1 eluiert. Beim Einengen und Abkühlen fallen 2,3 g (22%) Isomerengemisch 1/6 als feines ziegelrotes Pulver an, Smp. 100–105° (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR. (1/6; –30°): 5,76 (m, 1H (1)); 5,72 (m, 1H (6)); 5,42 (m, 1H (1)); 5,06 (m, 2H (1)); 5,00 (m, 4H (6)); 4,95 (m, 2H (1)); 4,49 (s, 10H (1) und 10H (6)); 3,64 (m, 1H (1)); 3,61 (m, 1H (1)); 3,60 (m, 2H (6)); 2,66 (m, 2H (1)); 2,60 (m, 4H (6)); 2,58 (m, 2H (1)); 2,37 (m, 2H (1)); 2,31 (m, 2H (6)). – MS. (1/6): 442 (5, M<sup>+</sup>), 374 (6, M<sup>+</sup>–C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), 318 (4, M<sup>+</sup>–CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 317 (6, M<sup>+</sup>–CoC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 252 (5, M<sup>+</sup>–CoC<sub>10</sub>H<sub>11</sub>), 251 (3, M<sup>+</sup>–CoC<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), 189 (100, Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 129 (9, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 124 (40, CoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 98 (10, CoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 59 (30, Co<sup>+</sup>).

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. O. Fischer, W. Fellmann & G. E. Herberich, Chem. Ber. 95, 2254 (1962).
- [2] H. P. Fritz & H. J. Keller, Chem. Ber. 95, 2259 (1962).
- [3] Y. H. Lai, W. Tom & K. P. C. Vollhardt, J. Organomet. Chem. 216, 97 (1981).
- [4] H. Kojima, S. Takahashi, H. Yamazaki & N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 2272 (1970).
- [5] H. Kojima, S. Takahashi & N. Hagihara, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 230.
- [6] M. Radermacher, Diplomarbeit 1982, RWTH Aachen.
- [7] M. L. H. Green, L. Pratt & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.
- [8] G. E. Herberich, E. Bauer & J. Schwarzer, J. Organomet. Chem. 17, 445 (1969).
- [9] P. Seiler & J. Dunitz, Acta Crystallogr. B 35, 1068 (1979).
- [10] P. Seiler & J. Dunitz, Acta Crystallogr. B 36, 2255 (1980).
- [11] F. Takusagawa & T. F. Koetzle, Acta Crystallogr. B 35, 1074 (1979).
- [12] F. Jellinek, Z. Naturforsch. 14b, 787 (1959).