

## UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT ORGANOMETALLISCHER KOMPLEXE

### V\*. ZUM STERISCHEN VERLAUF DER PSEUDOCARBONIUMUMLAGERUNG DER CYCLOPENTADIENYL[5-*exo*-( $\alpha$ -HALOGENALKYL)CYCLOPENTADIEN]KOBALT-KOMPLEXE

G. E. HERBERICH, G. GREISS UND H. F. HEIL

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Januar 1970)

#### SUMMARY

The ring expansion reaction of cyclopentadienyl[5-*exo*-( $\alpha$ -haloalkyl)cyclopentadiene]cobalt complexes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{CRR}'\text{X})$  with  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ] produces 6-substituted cyclopentadienylcyclohexadienylcobalt halides. In all cases the rearrangement occurs under very mild conditions and the new cations may be isolated as hexafluorophosphates in high yields. Mono-substituted cyclopentadienylcyclohexadienylcobalt cations are formed with remarkable stereoselectivity. Thus, in the methyl series a mixture of 90% cyclopentadienyl(6-*endo*-methylcyclohexadienyl)cobalt cation and 10% cyclopentadienyl(6-*exo*-methylcyclohexadienyl)cobalt cation is obtained, whereas in the phenyl series cyclopentadienyl(6-*endo*-phenylcyclohexadienyl)cobalt salt is produced stereospecifically. The  $^1\text{H}$  NMR spectra and the stereochemistry of the new cations are discussed in detail.

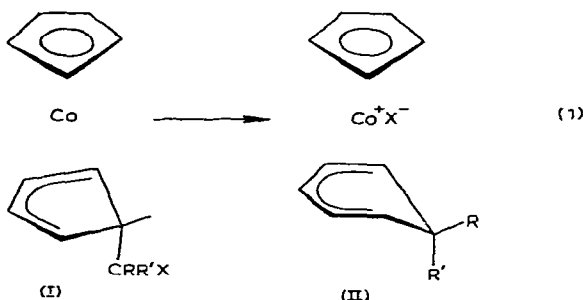
#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Ringerweiterungsreaktion der Cyclopentadienyl[5-*exo*-( $\alpha$ -halogenalkyl)cyclopentadien]kobalt-Komplexe  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{CRR}'\text{X})$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ] liefert in der 6-Stellung des Cyclohexadienyl-Rings substituierte Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-halogenide. Die Umlagerung erfolgt in allen Fällen unter sehr milden Bedingungen. Die neuen Kationen lassen sich als Hexafluorophosphate in hohen Ausbeuten isolieren. Monosubstituierte Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-Kationen bilden sich bemerkenswert stereoselektiv: In der Methylreihe erhält man ein Gemisch von 90% Cyclopentadienyl(6-*endo*-methylcyclohexadienyl)kobalt-Salz und 10% Cyclopentadienyl(6-*exo*-methylcyclohexadienyl)kobalt-Salz, während in der Phenylreihe Cyclopentadienyl(6-*endo*-phenylcyclohexadienyl)kobalt-Kation völlig stereospezifisch gebildet wird. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und die Stereochemie der neuen Kationen werden ausführlich diskutiert.

\* Für eine vorläufige Mitteilung siehe Ref. 1; für IV. Mitteilung siehe Ref. 2.

## EINLEITUNG

Die 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivate(Ia)–(Ic)<sup>3</sup> des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts lagern sich sehr leicht und praktisch ohne Nebenreaktion zu Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-halogeniden<sup>4</sup> (IIa)–(IIc) um:



	R	R'	X
(Ia), (IIa):	H	H	Cl
(Ib), (IIb):	H	H	Br
(Ic), (IIc):	H	H	I
(Id), (IId):	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br
(Ie), (IIe):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
(If), (IIf):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl
(Ig), (IIg):	CH <sub>3</sub>	H	Br
(Iih):	H	CH <sub>3</sub>	Br

Ringerweiterungs- und Ringverengungsreaktionen an Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen sind bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden<sup>5–8</sup>. Die von uns gefundene Pseudocarboniumumlagerung<sup>2</sup> (1) erinnert an die Solvolysereaktionen von Alkylhalogeniden. Sie erfolgt bei den Grundkörpern (Ia)–(Ic) der Reihe (I) ausschliesslich nach der 1. Ordnung und unter sehr milden solvolytischen Bedingungen<sup>2</sup>, unter denen sich die strukturell vergleichbaren Isobutyl- und Neopentylhalogenide praktisch nicht ionisieren lassen. Die beste Erklärung dafür bietet ein Synchronmechanismus, bei dem die Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in (I) und die Ringerweiterung in einem Schritt stattfinden; ein Carboniumion tritt im Zuge der Umlagerung (1) nicht auf<sup>2</sup>.

Wenn nun in die Halogenmethylgruppe der Grundkörper (Ia)–(Ic) ein zusätzlicher Substituent wie eine Methyl- oder Phenylgruppe eingeführt wird, ergeben sich für die Umlagerung zwei verschiedene stereochemische Möglichkeiten: Es können als Ergebnis der Ringerweiterung 6-*endo*- und/oder 6-*exo*-substituierte Derivate des Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-Kations entstehen. Die vorliegende Arbeit untersucht die Stereochemie der gebildeten Produkte; als Referenzmaterial für die spektroskopische Konstitutionsermittlung werden auch die entsprechenden 6,6-disubstituierten Kationen dargestellt.

## PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Die Ausgangsverbindungen (Id)–(Ig) werden ähnlich wie die Grundkörper (Ia)–(Ic)<sup>3</sup> aus Dicyclopentadienylkobalt und geeigneten geminalen Dihalogeniden gewonnen. Die Methyl- und sehr viel mehr die Phenylgruppen in (Id)–(Ig) erleichtern die Umlagerung zu den Derivaten (IIId)–(IIh) des Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-Kations; der beschleunigende Einfluss der Substituenten zeigt dabei qualitativ die gleiche Abstufung, die bei S<sub>N</sub>1-Reaktionen von Alkylhalogeniden beobachtet wird. So ist das tert.Bromid (Id) wesentlich labiler als das sek.Bromid (Ig); es kann nur bei vorsichtigem Arbeiten isoliert und bei –80° einige Tage aufbewahrt werden. Ganz ähnlich ist das Monophenyl-Derivat (If) bei 0° ziemlich beständig, während das Diphenyl-Derivat (Ie) nur in Toluollösung unterhalb von 10° gehandhabt werden kann; beim Versuch (Ie) auszukristallisieren, erhält man auch bei –20° das Umlagerungsprodukt (IIe).

Präparativ lagert man die Cyclopentadienyl[5-*exo*-( $\alpha$ -halogenalkyl)cyclopentadien]kobalt-Komplexe (I) am besten um durch Lösen in Methanol, Aceton oder in Gemischen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Die Kationen (II) lassen sich dann z.B. als Hexafluorophosphate (III) isolieren. Die allgemeinen und analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

## ALLGEMEINE UND ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Ausgangsmaterial	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Analysen, gef. (ber.) (%)		
				C	H	Co
(Id)	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CBr <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60	64 <sup>a</sup>	50.4 (50.2)	5.13 (5.18)	18.6 (18.9)
(If)	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCl <sub>2</sub>	88	50 <sup>a</sup>	64.6 (64.9)	5.00 (5.12)	18.7 (18.7)
(IIId)	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CBr <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	76	167 (Z.)	41.8 (41.5)	4.23 (4.29)	15.8 (15.7)
(IIe)	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	83	264 (Z.)	54.9 (55.2)	3.98 (4.03)	12.1 (11.8)
(IIIf)	(If)	94	125 (Z.)	48.1 (48.1)	3.75 (3.80)	14.0 (13.9)
(IIIg)	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CHBr <sub>2</sub>	45	160 (Z.)	40.1 (39.8)	3.99 (3.90)	16.6 (16.3)


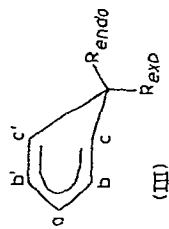
<sup>a</sup> Langsame Zersetzung auch unterhalb Raumtemperatur.

Besonders bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität der Ringerweiterungsreaktion. Die Methylverbindung (Ig) liefert, wie sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch einfach zeigen lässt, die 6-*endo*-Methyl- und 6-*exo*-Methyl-Kationen (IIg) und (IIh) im Verhältnis 9/1. Überführen des Gemischs in die Hexafluorophosphate und einmaliges Umkristallisieren aus Methanol ergibt das reine Cyclopentadienyl(6-*endo*-methylcyclohexadienyl)kobalt-hexafluorophosphat (IIIg). Die Phenylverbindung (If) lagert dagegen völlig stereospezifisch zum 6-*endo*-Phenyl-Kation (IIIf) um.

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN

Gemessen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO bei 60 MHz und Raumtemperatur; τ-Werte bezogen auf TMS als externen Standard; Kopplungskonstanten in Hz, s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multiplett; v, verdeckt; b, breit.

Verbindung		R <sub>endo</sub>	R <sub>exo</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	J <sub>ah</sub>	J <sub>bc</sub>	Weitere Kopplungskonstanten <sup>a</sup>
Nr	R <sub>endo</sub> R <sub>exo</sub>									
(IIIa)	H H	7.27 d, t	8.85 d, b	2.72 t	4.58 t	5.97 t <sup>b</sup>	4.39 s	5.5	6.5	$ J_{endo, c}  7;  J_{exo, c}  2;$ $ J_{endo, ext}  16$
(IIIb)	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	8.55 s	9.78 s	2.75 t	4.60 t	5.95 d	4.22 s	5.5	6.5	
(IIIg)	CH <sub>3</sub> H	8.53 s <sup>c</sup>	8.53 s <sup>c</sup>	2.66 t	4.56 t	6.28 d <sup>b</sup>	4.32 s	5.5	6.5	Co <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
(IIIh) <sup>d</sup>	H CH <sub>3</sub>	7.40 m	9.83 d	2.85 t	4.64 t	5.65 t	4.38 s	5.5	6.5	$ J_{endo, c}  6.7;  J_{endo, ext}  6.4$
(IIIe)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.6 m, b	3.1 m, b	v	4.29 t	5.08 d	4.39 s	v	6.5	$ J_{ext, c}  2$
(IIIf)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> H	2.6 m, b	7.40 s, b	v	4.41 t	6.07 d <sup>b</sup>	4.35 s	v	6.5	

<sup>a</sup> Nur Kopplungskonstanten  $\geq 2$  Hz sind angegeben; mehrere Kopplungen in der Grössenordnung von 1 Hz werden in allen Spektren beobachtet. <sup>b</sup> Vermutlich mit R<sub>exo</sub> gekoppelt mit  $|J_{ext-c}| 2$  Hz. <sup>c</sup> Chemisch nichtäquivalente, isochrone Protonen; Kopplung zwischen R<sub>endo</sub> und R<sub>ext</sub> nicht beobachtbar. <sup>d</sup> Siehe Ref. 16; nur die Signale von R<sub>ext</sub> und H<sub>c</sub> wurden im Umlagerungsprodukt von (Ib) gefunden.

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN UND KONSTITUTION

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Hexafluorophosphate (III) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie legen die Konstitution der neuen Kationen (IIIId)–(IIIh) vollständig fest.

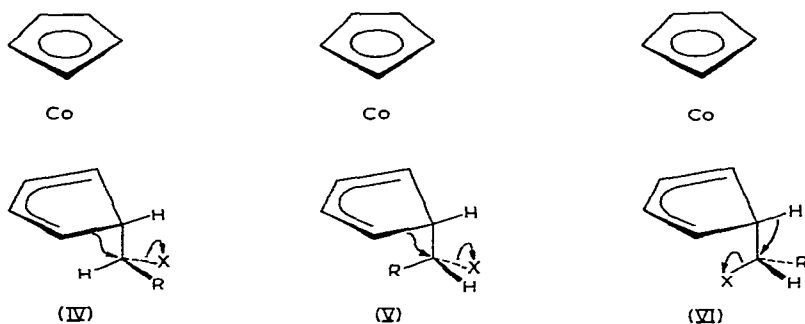
Der Unterschied der chemischen Verschiebung von  $R_{endo}$  und  $R_{exo}$  beträgt beim Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-hexafluorophosphat (IIIa) 1.58 ppm, beim 6,6-Dimethyl-Derivat (IIIId) 1.23 ppm, und selbst bei der 6,6-Diphenyl-Verbindung (IIIe) beobachtet man zwei noch um 0.5 ppm getrennte, sehr breite Signale. Da aus Röntgenstrukturanalysen bekannt ist, dass die Ringmethylengruppe des Cyclohexadienyl-Liganden stark nach aussen abgewinkelt ist<sup>9,10</sup>, könnten die erheblichen Unterschiede der chemischen Verschiebung von  $R_{endo}$  und  $R_{exo}$  allein durch magnetische Anisotropie bedingt sein:  $R_{exo}$  befindet sich im Bereich erhöhter Abschirmung durch die  $\pi$ -Elektronen des Cyclohexadienyl-Liganden, während  $R_{endo}$  umgekehrt vermindert abgeschirmt wird. Daher muss von den zwei in Frage kommenden Signalen das bei höherem Feld  $R_{exo}$  und das bei niedrigerem Feld  $R_{endo}$  zugeordnet werden. Eine andere Erklärung für die verschiedenen spektralen und chemischen Eigenschaften von  $R_{exo}$  und  $R_{endo}$ , nämlich eine schwache Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Orbitalen des Metallatoms und dem  $\sigma^*$ -Orbital zwischen  $R_{exo}$  und dem C-Atom der Methylengruppe von Cyclopentadien- und Cyclohexadienyl-Liganden, ist mehrfach diskutiert worden<sup>10,11</sup>.

Wie nun Tabelle 2 zeigt, können die 6-*endo*-Methyl- und 6-*exo*-Methyl-Kationen (IIIg) und (IIIh) durch Vergleich mit dem unsubstituierten (IIIa) und dem 6,6-Dimethyl-Kation (IIIId) allein aufgrund der chemischen Verschiebung von  $R_{endo}$  und  $R_{exo}$  unterschieden werden.

Beim Grundkörper (IIIa) ergibt der bemerkenswerte Unterschied von  $|J_{endo,c}| = 7$  Hz und  $|J_{exo,c}| = 2$  Hz eine unabhängige Zuordnung von  $H_{endo}$  und  $H_{exo}$ <sup>4</sup>. Bei den Derivaten (IIIId)–(IIIh) beobachtet man für alle Protonen, sofern die Kopplung nicht durch die Substitution verschwindet, die gleichen Kopplungskonstanten wie im Grundkörper. Aus dieser Tatsache ergibt sich die folgende, sehr einfache Regel: Ist die *endo*-Position der Ringmethylengruppe substituiert, so koppelt  $H_c$  im wesentlichen nur mit  $H_b$  ( $|J_{bc}| = 6.5$  Hz) und erscheint als Dublett; ist umgekehrt diese *endo*-Position nicht substituiert, so koppelt  $H_c$  mit  $H_b$  und auch mit  $H_{endo}$  ( $|J_{endo,c}| \approx 7$  Hz), und man beobachtet ein Pseudotriplett. Diese Regel erhärtet bei den 6-Methyl-Kationen (IIIg) und (IIIh) die aufgrund der chemischen Verschiebungen von  $R_{endo}$  und  $R_{exo}$  getroffene Zuordnung und erweist ferner (IIIIf) als 6-*endo*-Phenylkation.

## DISKUSSION

Die hohe Stereoselektivität, mit der das 5-*exo*-( $\alpha$ -Bromäthyl)- und das 5-*exo*-( $\alpha$ -Chlorbenzyl)-Derivat (Ig) bzw. (If) des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts umlagern, lässt sich als Folge sterischer Effekte erklären. Diese Verbindungen existieren in drei rotameren Formen (IV), (V) und (VI). Da die Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung in (I) und die Ringerweiterung synchron erfolgen<sup>2</sup>, ist es plausibel, eine *trans*-Anordnung der an der Pseudocarboniumumlagerung hauptsächlich beteiligten Bindungen anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung muss das Rotamer



(IV) in das 6-*endo*-substituierte und das Rotamer (V) in das 6-*exo*-substituierte Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-Kation übergehen, während das Rotamer (VI) ein Derivat des Dicyclopentadienylkobalt-Kations liefern sollte. Da (IV) die energieärmste Konformation ist, erhält man überwiegend Produkte der *endo*-Reihe. Man erwartet ferner in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, dass die Bevorzugung der *endo*-Produkte umso ausgeprägter sein wird, je grösser die Gruppe R ist.

Während also die Umlagerung (1) einen Zugang zu *endo*-Derivaten des Cyclopentadienylcyclohexadienylkobalt-Kations<sup>3,4</sup> und des Cyclopentadienyl(cyclohexadien)kobalts<sup>12,4</sup> öffnet, bietet sich über die vielseitig anwendbaren Reaktionen der nucleophilen Addition<sup>1,3</sup> und des Hydridabzugs mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat<sup>14,15</sup> die Möglichkeit, die entsprechenden Isomeren der *exo*-Reihe darzustellen<sup>1,16</sup>. Solche Paare von *endo*- und *exo*-substituierten Isomeren sind bisher nur von Pauson *et al.* bei (Cycloheptatrien)tricarbonylchrom-Derivaten<sup>17-19</sup> und von Maitlis *et al.* am Beispiel eines methylierten Cyclopentadienyl(cyclopentadien)rhodiums<sup>20</sup> erhalten worden.

#### EXPERIMENTELLES

Die Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt,  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , mit geminalen Dihalogeniden und die Umlagerung der Produkte (I) zu den Salzen (II) werden unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Die Fällung der Hexafluorophosphate (III) und ihre Reinigung kann an Luft vorgenommen werden. Für den Erfolg der ersten Stufe sind die Reinheit des geminalen Dihalogenids und genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen wichtig.

##### 1. Cyclopentadienyl[5-*exo*-( $\alpha$ -bromisopropyl)cyclopentadien]kobalt, (Id)

Die Lösung von 1 g (5.3 mMol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 30 ml absolutem Benzol wird mit 0.5 ml (4.4 mMol) 2,2-Dibrompropan<sup>21</sup> versetzt und dann 24 Stdn. bei 40° gerührt. Man filtriert über eine G4-Fritte, wäscht dreimal mit 3 ml Benzol nach und zieht dann das Lösungsmittel bei 0° am Ölvakuum ab. Das ölige, rote Rohprodukt wird noch 2 Stdn. am Hochvakuum gehalten, um Reste von 2,2-Dibrompropan zu entfernen. Dann löst man in 10 ml Pentan, filtriert erneut und kühlt das Filtrat während 3 Stdn. langsam bis -70° ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man drei Tage im Methanol/Trockeneis-Bad stehen, dekantiert dann die Mutter-

lauge und wäscht die roten Kristalle mit einigen Tropfen gekühlten Pentans ( $-78^\circ$ ). Erneute Kristallisation aus Pentan ergibt 0.5 g (60%) reines (Id).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $20^\circ$ , 60 MHz; in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tau$  5.75, 6.15, 7.29, 7.62, 9.42 mit den relativen Intensitäten und Multiplizitäten (in Klammern) 2(t)/5(s)/1(t)/2(q)/6(s) (vergl. Ref. 3).

### 2. Cyclopentadienyl(6,6-dimethylcyclohexadienyl)kobalt-hexafluorophosphat, (IIIId)

Man arbeitet wie unter 1. Das Rohprodukt (Id) wird mit einem Gemisch von 16 ml Aceton und 4 ml Wasser versetzt und etwa eine Stunde bei  $20^\circ$  gerührt, bis (Id) völlig gelöst ist. Man filtriert über eine G3-Fritte, die 1 cm hoch mit Filterwatte bedeckt ist, zieht bei  $20^\circ$  das Aceton des Filtrats am Wasserstrahlvakuum ab und fällt (IIIId) aus der tiefroten wässrigen Lösung mit einer konzentrierten Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Zweimaliges Umkristallisieren durch Lösen in Aceton und Fällen mit Äther ergibt 755 mg (76%) analysenreines (IIIId).

### 3. Cyclopentadienyl(6,6-diphenylcyclohexadienyl)kobalt-hexafluorophosphat, (IIIe)

Eine Lösung von 1.21 g (6.4 mMol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 35 ml Toluol wird auf  $-40^\circ$  gekühlt und unter starkem Rühren langsam mit 0.7 ml (3.6 mMol) Diphenyldichlormethan versetzt. Man lässt die Badtemperatur allmählich auf  $0^\circ$  ansteigen, filtriert, wäscht dreimal mit 3 ml Toluol nach und zieht dann das Lösungsmittel bei  $0^\circ$  am Ölvakuum ab. Der rote, ölige Rückstand wird unter kräftigem Rühren in einem Gemisch von 16 ml Methanol und 4 ml Wasser gelöst. Man filtriert über Filterwatte von Zersetzungsprodukten ab und entfernt das Methanol bei  $20^\circ$  am Wasserstrahlvakuum. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung von (IIe) gewinnt man in der oben beschriebenen Weise 1.35 g (83%) analysenreines, oranges (IIIe).

### 4. Cyclopentadienyl[5-*exo*-( $\alpha$ -chlorbenzyl)cyclopentadien]kobalt, (If)

Zu einer Lösung von 0.87 g (4.6 mMol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 30 ml absolutem Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0.7 ml (5.5 mMol) reinstes Benzalchlorid und erwärmt dann 50 Stdn. auf  $40^\circ$ . Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1. Zweimaliges Kristallisieren des roten Rohprodukts aus 50 ml Pentan liefert 1.26 g (88%) reines (If).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $20^\circ$ , 60 MHz; in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tau$  3.5, 5.77, 6.16, 7.3, 8.47 mit den relativen Intensitäten und Multiplizitäten (in Klammern) 5(m, breit)/2(m)/5(s)/3(m, breit)/1(s, breit) (vergl. Ref. 3). Die Anwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms bewirkt, dass die Signale bei  $\tau$  5.77 und 7.3 als Multipletts erscheinen und nicht wie meist als Pseudotriplett und Pseudoquartett<sup>3,22</sup>.

### 5. Cyclopentadienyl(6-*endo*-phenylcyclohexadienyl)kobalt-hexafluorophosphat, (IIIIf)

Zu 0.94 g (3 mMol) (If) gibt man bei  $0^\circ$  30 ml Aceton und 10 ml Wasser und rührt 2 Stdn. Aufarbeitung wie unter 2 ergibt 1.20 g (94%) reines (IIIIf).

### 6. Cyclopentadienyl(6-*endo*-methylcyclohexadienyl)kobalt-hexafluorophosphat, (IIIg)

Eine Lösung von 1.98 g (10.5 mMol)  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 35 ml absolutem Benzol wird mit 2 ml (22 mMol) 1,1-Dibromäthan versetzt und bei  $40^\circ$  12 Stdn. gerührt. Aufarbeitung wie unter 1 und 2 liefert 1.35 g (71%) eines Gemisches von (IIIg) und (IIIh). Man kristallisiert einmal unter grösseren Verlusten aus heissem Methanol um und erhält so etwa 0.85 g (45%) isomerenfreies (IIIg).

## DANK

Herrn Prof. E. O. Fischer gilt unser Dank für die Überlassung von Institutsmitteln. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für wertvolle Personal- und Sachmittel.

## LITERATUR

- 1 G. E. HERBERICH, G. GREISS, H. F. HEIL UND J. SCHWARZER, *Fourth International Conference on Organometallic Chemistry*, Bristol, U.K., 1969.
- 2 G. E. HERBERICH UND J. SCHWARZER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3 G. E. HERBERICH, E. BAUER UND J. SCHWARZER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 445.
- 4 G. E. HERBERICH UND J. SCHWARZER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 143.
- 5 J. D. MUNRO UND P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3479.
- 6 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2213.
- 7 J. LEWIS UND A. W. PARKINS, *Chem. Commun.*, (1968) 1194.
- 8 J. W. KANG, K. MOSLEY UND P. M. MAITLIS, *Chem. Commun.*, (1968) 1304.
- 9 P. H. BIRD UND M. R. CHURCHILL, *Chem. Commun.*, (1967) 777.
- 10 M. R. CHURCHILL UND F. R. SCHOLER, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1950.
- 11 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, Methuen, London, 3rd ed., 1968, p. 216.
- 12 R. B. KING, P. M. TREICHEL UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.
- 13 Ref. 11, pp. 80, 136, 194, 213.
- 14 H. J. DAUBEN, JR., L. R. HONNEN UND K. M. HARMON, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1442.
- 15 M. A. HAAS, *Organometal. Chem. Rev.*, 4A (1969) 307.
- 16 G. E. HERBERICH, G. GREISS UND H. F. HEIL, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 P. E. BAIKIE, O. S. MILLS, P. L. PAUSON, G. H. SMITH UND J. H. VALENTINE, *Chem. Commun.*, (1965) 425.
- 18 P. L. PAUSON, G. H. SMITH UND J. H. VALENTINE, *J. Chem. Soc., C.* (1967) 1057.
- 19 P. L. PAUSON, G. H. SMITH UND J. H. VALENTINE, *J. Chem. Soc., C.* (1967) 1061.
- 20 K. MOSELEY UND P. M. MAITLIS, *Chem. Commun.*, (1969) 616.
- 21 C. L. STEVENS, T. K. MUKHERJEE UND V. J. TRAYNELIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2264.
- 22 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.

*J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 723-730