

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN II*. ELEKTRONENTRANSFER-REAKTIONEN VON DICYCLOPENTADIENYLNICKEL UND -KOBALT MIT TRIPHENYLMETHYL-CHLORID

H. WERNER, G. MATTMANN, A. SALZER UND T. WINKLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 27. Juli 1970)

SUMMARY

Dicyclopentadienylnickel $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ reacts with triphenylmethyl chloride in organic solvents such as nitromethane or diethyl ether to give NiCl_2 and a hydrocarbon $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ which, at room temperature, mainly represents an isomeric mixture of 2- and 3-(triphenylmethyl)cyclopentadiene. By analogy to the mechanism of the electrophilic substitution of ferrocene, the primary step of the reaction of $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ is presumably a one-electron-transfer process with formation of a radical pair $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+, \cdot\text{R}]$ [$\text{R} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]. It is shown by NMR measurements in nitrobenzene at various temperatures that a rearrangement of the cyclopentadiene derivatives $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ through an intramolecular [1,5]-hydrogen shift takes place.

Dicyclopentadienylcobalt $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ also reacts with triphenylmethyl chloride by means of an one-electron-transfer process to produce the $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ cation. In dioxane/ethanol solvent mixtures, surprisingly, the salt $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2^{2+} [\text{CoCl}_4]^{2-}$ is formed which can also be obtained directly from $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ and CoCl_2 . The mechanism of formation of the $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anion from $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicyclopentadienylnickel $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ reagiert mit Triphenylmethyl-chlorid in organischen Solvenzien wie z.B. Nitromethan oder Diäthyläther unter Bildung von NiCl_2 und einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$, der bei Raumtemperatur hauptsächlich als ein Gemisch von 2- und 3-(Triphenylmethyl)cyclopentadien vorliegt. Der Primärschritt dieser Umsetzung ist vermutlich—analog wie bei der elektrophilen Substitution des Ferrocens—ein Einelektronen-Transfer-Prozess, der zur Entstehung eines Radikalpaares $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+, \cdot\text{R}]$ [$\text{R} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] führt. Wie NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen in Nitrobenzol gezeigt haben, erfolgt eine Isomerisierung der Cyclopentadien-Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ durch intramolekulare [1,5]-Wasserstoffverschiebung.

Bei der Reaktion von Dicyclopentadienylkobalt $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Triphenyl-

* Für 1. Mitteilung siehe Ref. 1.

methyl-chlorid findet ebenfalls ein Einelektronen-Transfer-Prozess unter Bildung des Kations $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ statt. In Dioxan/Aethanol als Lösungsmittel entsteht überraschenderweise das Salz $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2 [\text{CoCl}_4]$, das auch direkt aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ und CoCl_2 zugänglich ist. Der Mechanismus der Bildung des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Anions aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wird diskutiert.

1. EINLEITUNG

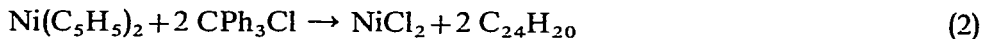
Im Rahmen vergleichender Untersuchungen über die Reaktivität von Metall-dicyclopentadienyl-Komplexen gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agenzien hatten wir kürzlich über Umsetzungen von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Diazoalkanen berichtet¹. Hinsichtlich der Deutung des Mechanismus dieser Reaktionen waren wir davon ausgegangen, dass Dicyclopentadienylnickel mit 20 Elektronen in der äusseren Valenzschale als eine typische "Elektronenüberschuss-Verbindung" anzusehen ist und z.B. gegenüber dem aus einem Diazoalkan CR_2N_2 entstehenden Carben CR_2 als Elektronendonator fungiert. Sollte diese Annahme zutreffen, dann wäre zu erwarten, dass $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auch mit anderen Kohlenstoffverbindungen, in denen der Kohlenstoff nur über ein Elektronensextett verfügt, bereitwillig reagiert. Zu diesen Verbindungen mit Lewis-Acidität zählen z.B. Carbonium-Ionen des Typs CR_3^+ , die besonders für $\text{R} = \text{Aryl}$ recht stabil sind. Triphenylmethyl-chlorid CPh_3Cl (Tritylchlorid) dissoziiert z.B. in Nitromethan² nach Gl. (1)



und kann daher als geeignete Quelle für Carbonium-Ionen CPh_3^+ dienen.

2. REAKTION VON DICYCLOPENTADIENYLNICKEL MIT TRITYLCHLORID

Gibt man zu der tiefgrünen Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Nitromethan Tritylchlorid im Molverhältnis $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{CPh}_3\text{Cl}$ 1/2, so beobachtet man sofort eine Farbaufhellung und nach kurzem Rühren die Bildung eines blassgelben, feinkristallinen Niederschlages. Dieser enthält kein Nickel und besitzt nach Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$. In der nach der Filtration verbleibenden Nitromethanlösung sind Ni^{2+} -Ionen nachweisbar. Führt man die gleiche Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl (Molverhältnis 1/2) in Diäthyläther als Lösungsmittel durch, so entsteht eine gelbgrüne, pulverige Substanz, die sich nach Abfiltrieren und sorgfältigem Trocknen im Vakuum als wasserfreies Nickel(II)-chlorid erweist. Aus der ätherischen Lösung kann nach Abziehen des Solvens wiederum der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ isoliert werden. Die Ausbeute, bezogen auf Gl. (2), ist sowohl in Nitromethan als auch in Diäthyläther praktisch quantitativ.

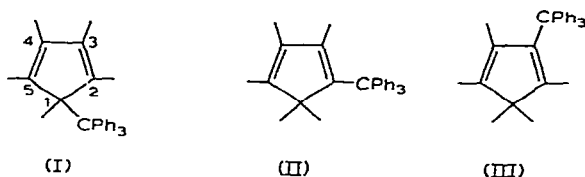


Benzylchlorid (als mögliche Quelle für Carbonium-Ionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$) reagiert in Nitromethan auch nach mehrtägigem Rühren nicht mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Hingegen findet beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Dicyclopentadienylnickel sehr bereitwillig eine Reaktion statt. Dabei bildet sich braunschwarzes, in Aether nur wenig lösliches $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$, das sehr oxydationsempfindlich ist und durch Behan-

deln mit wässriger Pikrinsäure in das relativ stabile $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{Pikrat})^3$ überführt werden kann.

3. CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNG $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$

Auf Grund der Bildung der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ gemäss der oben formulierten Gl. (2) war anzunehmen, dass es sich hier um ein Triphenylmethyl-substituiertes Cyclopentadienderivat handelt. Das Massenspektrum bestätigt diese Vermutung: Neben dem Molekülion $\text{C}_5\text{H}_5\text{CPh}_3^+$ ($m/e = 308$) werden u.a. die Bruchstücke CPh_3^+ ($m/e = 243$), CPh_2H^+ ($m/e = 167$), C_7H_7^+ ($m/e = 91$), C_6H_5^+ ($m/e = 77$), C_5H_5^+ ($m/e = 65$) und C_3H_3^+ ($m/e = 39$) beobachtet. Das Fragmentierungsschema lässt keine Entscheidung darüber zu, ob nur eines der möglichen Isomeren (I), (II) und (III), oder ein Gemisch dieser Verbindungen vorliegt.



Zur Klärung dieses Problems kommt den Aussagen des NMR-Spektrums wesentliche Bedeutung zu. Dieses zeigt z.B. in C_6D_6 als Solvens neben einem komplexen Multipllett ($\sim 7.0\text{--}7.4$ ppm) zwei weitere Signalgruppen im Bereich cycloaliphatischer CH_2 -Protonen (~ 2.8 ppm) und vinylicher CH -Protonen ($\sim 6.05\text{--}6.4$ ppm), deren Intensitätsverhältnis recht exakt dem Wert $2/3$ entspricht. Damit ist nahegelegt, dass die aus $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl entstehende Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ in der Hauptsache aus einem Isomerengemisch von 2- und 3-(Triphenylmethyl)cyclopentadien besteht. Auf Grund der Intensität der beiden Quartetts der CH_2 -Protonen (siehe Tabelle 1) lässt sich abschätzen, dass bei Raumtemperatur das Ver-

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG δ DER CH_2 -PROTONEN VON (TRIPHENYLMETHYL)CYCLOPENTADIEN (BEI 25°)

$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)		Intensitätsverh. Quartett I/Quartett II	Solvens
Quartett I ^a	Quartett II ^a		
2.75	2.83	3.8/1	C_6D_6
3.0	2.8	3.7/1	CCl_4
3.0	2.8	3.8/1	CS_2
3.05	2.9	3.8/1	CDCl_3

^a Deutung der Quartett-Struktur: die vicinale Kopplung⁴ $J_{1,2}$ bzw. $J_{1,5}$ ist etwa von der gleichen Grössenordnung ($\sim 1\text{--}2$ Hz) wie die allylische Kopplung⁵ $J_{1,3}$ bzw. $J_{1,4}$. Die geminale Kopplung zwischen den beiden Protonen an C(1) beeinflusst das Spektrum nicht, da die beiden Protonen enantiotop sind.

hältnis der zwei Isomeren ungefähr $3.8/1$ beträgt. Eine Aussage darüber, ob (II) oder (III) den Hauptbestandteil darstellt, ist vor allem wegen des ausserordentlich komplexen Charakters des Signals der vinylichen Protonen vorerst nicht möglich. Als

Schwierigkeit bei der Interpretation des Spektrums kommt noch hinzu, dass das intensitätsstärkere Quartett in CS_2 , CCl_4 und CDCl_3 bei niedrigeren, in C_6D_6 dagegen bei höheren Feldstärken erscheint.

Methylcyclopentadien, erhalten durch Depolymerisation des handelsüblichen Dimeren, ist bei Raumtemperatur ein 45/55-Gemisch von 2- und 3- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$; der Anteil von 1- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ beträgt weniger als 1%⁶. Das NMR-Spektrum von Methylcyclopentadien ist temperaturabhängig und auf der Grundlage eines dynamischen Gleichgewichts gemäss (3) erklärt worden. Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung der Isomeren durch *intramolekulare* [1,5]-Wasserstoffverschiebung (ein

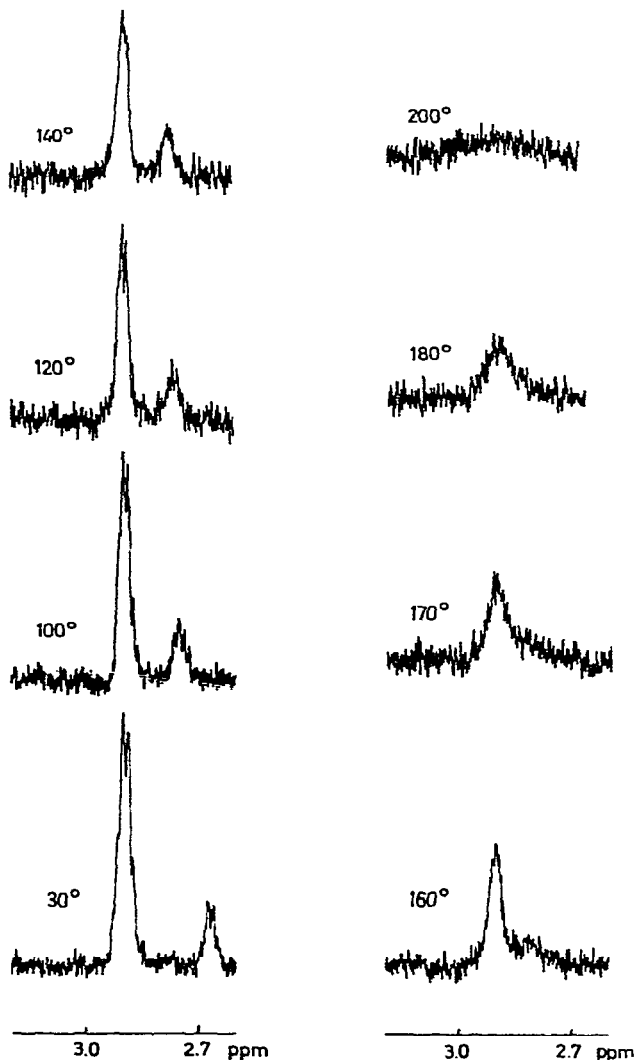
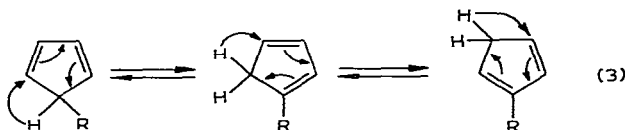


Fig. 1. NMR-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CPh}_3$ (in Nitrobenzol) im Bereich 2.7–3.0 ppm bei verschiedenen Temperaturen.

nach den Woodward–Hoffmann-Regeln thermisch erlaubter Prozess) wurde zu ~ 20 Kcal/Mol bestimmt⁷.



Eine analoge [1,5]-Wasserstoffverschiebung sollte im Fall des (Triphenylmethyl)cyclopentadiens wegen der erheblich grösseren sterischen Hinderung durch den CPh_3 -Substituenten einen grösseren Wert von E_a erfordern und daher durch NMR-Messungen erst bei höherer Temperatur nachzuweisen sein. Tatsächlich zeigt sich in Nitrobenzol als Lösungsmittel eine Abnahme der Feinstruktur des Quartetts der CH_2 -Protonen erst oberhalb 120° (siehe Fig. 1). Bei etwa 170° fliessen die beiden Signale zusammen, bei 200° sind sie nur noch als eine sehr breite Bande zu erkennen. Beim Abkühlen der Lösung entstehen wieder die zwei Quartetts, und zwar im gleichen Intensitätsverhältnis wie vor dem Aufheizen der Probe. Das Verschwinden und Wiederauftreten der Feinstruktur ist streng reversibel, wodurch ausgeschlossen wird, dass die bei Temperaturerhöhung beobachtete Verbreiterung des NMR-Signals auf eine Dimerisierung oder eine andere *intermolekulare* Reaktion des (Triphenylmethyl)cyclopentadiens zurückzuführen ist. Eine theoretisch mögliche [1,5]-Verschiebung *des Substituenten R* ($= CPh_3$), die im Fall der Verbindungen C_5H_5R mit $R = Si(CH_3)_3$, $Ge(CH_3)_3$, $Sn(CH_3)_3$ diskutiert wird⁸, dürfte aus energetischen Gründen ausscheiden⁹.

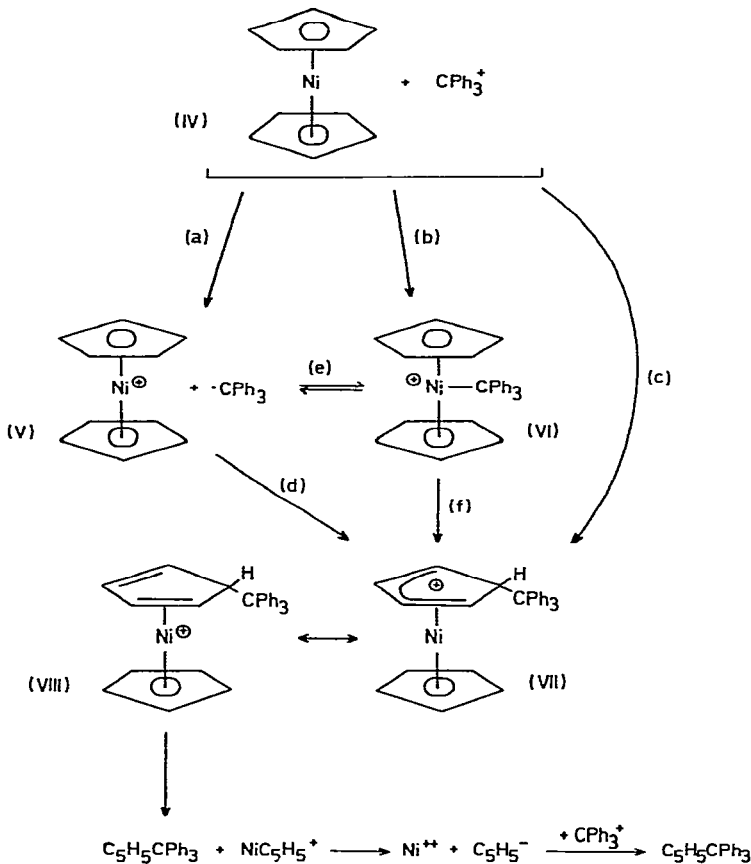
Die aus den NMR-Messungen gezogene Schlussfolgerung, dass das erhaltene (Triphenylmethyl)cyclopentadien als ein Isomerengemisch von (II) und (III) vorliegt, steht auch mit dem IR-Spektrum in Einklang. Neben Valenzschwingungen olefinischer CH-Protonen bei 3038 , 3070 und 3092 cm^{-1} findet man zwei weitere Banden bei 2890 und 2936 cm^{-1} , die auf das Vorliegen von CH_2 -Gruppen hinweisen. Analog werden in Cyclopentadien 2 CH-Valenzschwingungen bei 2888 und 2958 cm^{-1} beobachtet¹⁰, in CPh_3Cl dagegen nur solche oberhalb 3020 cm^{-1} .

4. VORSCHLAG ZUM REAKTIONSMCHANISMUS

Für den Mechanismus der Umsetzung von $Ni(C_5H_5)_2$ mit Tritylchlorid stellen wir folgenden Vorschlag zur Diskussion (Schema A).

Als Primärschritt ziehen wir in erster Linie (vor allem in Analogie zu der Reaktion von $Ni(C_5H_5)_2$ mit Aryldiazonium-Verbindungen, die zu $[Ni(C_5H_5)_2]^+$ führt¹¹) einen Eielektronen-Transfer-Prozess gemäss (a) in Betracht. Das $[Ni(C_5H_5)_2]^+$ -Ion, das Radikalcharakter besitzt und besonders in Lösung wenig stabil ist^{3,12}, verbleibt mit dem bei dem Elektronentransfer ebenfalls entstehenden Tritylradikal möglicherweise in einem "solvens-cage", wodurch günstige Voraussetzungen für die Weiterreaktion gegeben sind. Auf direktem Wege nach (d) oder über eine Zwischenverbindung (VI) [die auch gemäss (b) entstehen könnte] nach (e), (f) sollte dann eine Addition der CPh_3 -Gruppe an einen der Fünfringe erfolgen. Dabei würde ein kationischer Cyclopentadien(cyclopentadienyl)nickel-Komplex gebildet, der als

SCHEMA A



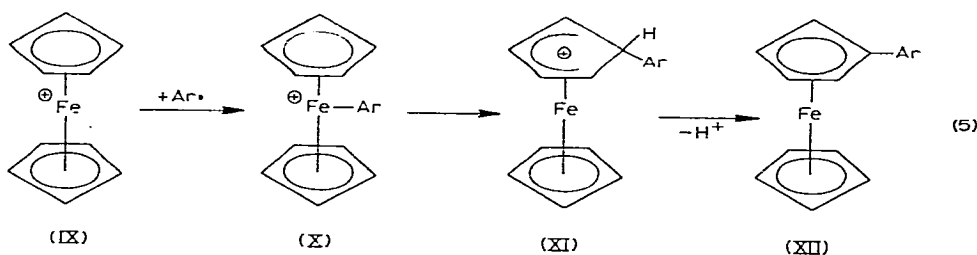
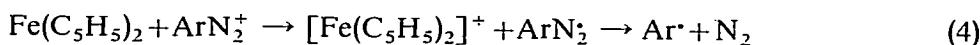
wenig stabil anzunehmen ist* und vermutlich unter sukzessiver Spaltung der Metall-Ring-Bindungen und Bildung von Ni^{2+} -Ionen zerfällt. Durch Einwirkung eines weiteren CPh_3^+ -Kations auf das bei dem Zerfall freiwerdende Cyclopentadienyl-Anion könnte dann ein zweites Molekül der Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ entstehen, so dass die Bilanz der Reaktion mit Gl. (2) übereinstimmt.

Eine Bildung der Zwischenverbindung (VII) nach (c) durch direkten Angriff eines Trityl-Carboniumions auf einen der Fünfringe des Ausgangskomplexes (IV) kann nicht ausgeschlossen werden. Nach NMR-Messungen von McConnell und Holm¹³ ist jedes der beiden unpaaren Elektronen von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ungefähr zur Hälfte der Zeit auf den Cyclopentadienylliganden lokalisiert, so dass diesen eine negative Partialladung zukommt. Die allgemein vertretene Ansicht, dass bei elektrophilen Substitutionsreaktionen von Metallkomplexen das elektrophile Agens bevorzugt mit dem *Metallatom* in Wechselwirkung tritt, spricht jedoch eher für (a) oder (b) als möglichen Primärschritt.

* Kationische Olefin-Nickel-Komplexe sind im Gegensatz zu entsprechenden Verbindungen des Palladiums und Platins bis jetzt nicht bekannt.

Als Alternative zu Schema A wäre schliesslich noch denkbar, dass das nach (a) gebildete $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Ion durch ein weiteres Carboniumion zu dem zweifach positiven $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ oxydiert wird und dieses mit CPh_3 -Radikalen unter Ringsubstitution reagiert. Das $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ -Kation {isoelektronisch zu $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ } ist allerdings ausserordentlich instabil; seine Existenz konnte erst in jüngster Zeit durch Potentialmessungen bei -40° in Acetonitril nachgewiesen werden¹⁴. Die bereits bei 0° eintretende, rasche Zersetzung dieses Teilchens macht seine Bildung als Zwischenverbindung bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Tritylchlorid wenig wahrscheinlich.

Mit dem in Schema A skizzierten Vorschlag ist angedeutet, dass der Mechanismus der hier betrachteten Reaktion möglicherweise in einer sehr engen Analogie zu demjenigen der *elektrophilen Substitution des Ferrocens* steht. Die Bildung der Arylferrocene aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Aryldiazonium-Verbindungen sollte [ebenso wie die Bildung von Tritylferrocen aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Tritylchlorid^{15,16}] nach heute fast allgemein akzeptierter Ansicht gemäss Gl. (4) und (5), d.h. über einen Einelektronen-Transfer als Primärschritt, erfolgen¹⁷⁻²⁰ ($\text{Ar} = \text{Aryl}$).



Die Zwischenverbindung (X) entspricht in ihrer Struktur derjenigen, die als (VI) in Schema A für die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl postuliert wurde. Ein solches Teilchen [(X) bzw. (VI)] dürfte sich hinsichtlich seiner Energie- und Abstandsparameter wohl nur wenig von einem Radikalpaar $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ \cdot \text{Ar}]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ \cdot \text{R}]$ unterscheiden, so dass es nach unserer Meinung auch wenig sinnvoll ist, bei den Umsetzungen der Metalldicyclopentadienyle mit elektrophilen Agenzien, wie z.B. CPh_3^+ oder ArN_2^+ , vom Vorliegen eines *eindeutig ionischen* oder eines *eindeutig radikalischen* Mechanismus zu sprechen. Beckwith und Leydon²¹ haben bereits früher auf diese Problematik aufmerksam gemacht.

Die analoge mechanistische Interpretation der Reaktionen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Carbonium- bzw. Diazonium-Ionen wirft natürlich die Frage auf, warum aus der Zwischenverbindung (XI) bzw. (VII) in dem einen Fall ($\text{M} = \text{Fe}$) ein substituiertes Derivat des Ausgangskomplexes entsteht, im anderen Fall ($\text{M} = \text{Ni}$) jedoch eine vollständige Spaltung der Metall-Ring-Bindungen erfolgt. Die Antwort ist sehr wahrscheinlich in der unterschiedlichen Elektronenstruktur der Metalldicyclopentadienyle $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bzw. ihrer Substitutionsprodukte $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$ zu suchen. Für $\text{M} = \text{Fe}$ kann sich aus (XI) durch Abgabe eines Protons die Verbindung (XII) bilden, deren 18 Valenzelektronen ausnahmslos bindende Molekülorbitale besetzen. Der entsprechende Nickel-Komplex würde im Gegensatz dazu über 20 Valenzelektronen verfügen, von denen sich zwei in lockernden MO's befinden. Nach

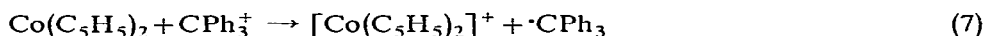
Dunitz und Orgel²² beträgt der Energieunterschied zwischen dem obersten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten MO für die Metalldicyclopentadienyle der 3d-Elemente ~ 2 eV (nach neueren Arbeiten von Fritz, Keller und Schwarzahns²³ sogar ~ 3.5 eV!), so dass die totale Bindungsenergie für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ um mindestens 4 eV (oder ~ 90 Kcal/Mol) differiert. Es ist daher anzunehmen, dass bei dem Reaktionsschritt (6)



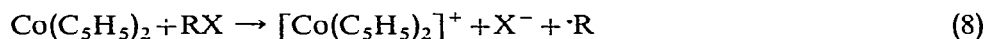
für $\text{M}=\text{Fe}$ ein wesentlich grösserer Energiegewinn als für $\text{M}=\text{Ni}$ resultiert und damit eine Erklärung für den Unterschied in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der elektrophilen Substitution von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gegeben ist.

5. REAKTION VON DICYCLOPENTADIENYLKOBALT MIT TRITYLCHLORID

Der Vorschlag, dass die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Triphenylmethylcarboniumionen über einen Eielektronentransfer als Primärschritt verläuft, liess erwarten, dass auch das leicht oxydierbare Dicyclopentadienylkobalt mit Tritylchlorid in Nitromethan nach Gl. (7) reagiert.



Mit einer Sekundärreaktion von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und $\cdot\text{CPh}_3$ war in diesem Fall—vor allem wegen des Diamagnetismus und der ausserordentlichen Stabilität des Komplexkations—nicht zu rechnen, wohl aber mit einer Wechselwirkung des Triphenylmethylradikals mit Dicyclopentadienylkobalt. Die Begründung für diese Annahme geben neuere Untersuchungen von Herberich und Mitarb.^{24,25}, die gezeigt haben, dass die Bildung der Verbindungen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(1\text{-exo-RC}_5\text{H}_5)$ aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und RX (z.B. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) wahrscheinlich über die in Gl. (8) und (9) angegebene Reaktionsfolge zu formulieren ist.



Bei Zugabe von Tritylchlorid zu einer Lösung von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Nitromethan [Molverhältnis $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{CPh}_3\text{Cl}=1/1$] findet bei Raumtemperatur tatsächlich eine sehr schnelle Umsetzung statt, die von einer Farbaufhellung von Braunrot nach Gelb begleitet ist. Entfernt man nach kurzem Rühren das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Reaktionsrückstand mit Wasser auf, so lässt sich aus der wässrigen Lösung mit NaClO_4 das schwerlösliche $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ ausfällen. Die Ausbeute ist bezogen auf Gl. (7) praktisch quantitativ. Ein Additionsprodukt der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)[1\text{-(Ph}_3\text{C)C}_5\text{H}_5]$, entstanden analog zu Gl. (9), liess sich nicht nachweisen.

Versuche, die Geschwindigkeit der Umsetzung von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner exakt zu bestimmen, scheiterten zunächst daran, dass in Nitromethan als Solvens auch in Abwesenheit von Tritylchlorid eine langsame Oxydation von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu dem entsprechenden Kation eintrat. In Diäthyläther erfolgte wie in Nitromethan sehr rasch eine Reaktion,

allerdings unter Ausfällung von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. Eine—etwas verzögerte—Niederschlagsbildung wurde schliesslich auch in Dioxan beobachtet; beim längeren Stehen bildeten sich dann überraschenderweise aus der trüben, zunächst gelb bis rot gefärbten Dioxanlösung in sehr geringer Menge leuchtend grüne Kristalle.

Um die für die Geschwindigkeitsmessungen störende Abscheidung eines Niederschlages zu verhindern, wurde als nächstes die Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Triethylchlorid in einem Dioxan/Aethanol-Gemisch studiert. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner trat hierbei sofort eine Grünfärbung auf. Arbeitet man in konzentrierterer Lösung (siehe auch Experimenteller Teil), so ist neben der Bildung sehr feiner, grüner Kristalle auch eine Gasentwicklung (H_2 ?) zu beobachten.

Die damit in grösserer Menge zugängliche grüne Verbindung konnte aus Aethanol bzw. Aethanol/Hexan umkristallisiert werden und erwies sich thermisch bis $\sim 150^\circ$ stabil. Sie ist luftbeständig und in Wasser sehr gut löslich; die grüne Farbe verschwindet dabei sofort, sie kann jedoch beim Eindampfen wieder zurückerhalten werden. Unter Beibehaltung der Farbe löst sich die Substanz weiterhin in Alkoholen, Dimethylsulfoxid und Pyridin, nur sehr mässig in Aceton und Tetrahydrofuran, während sie in unpolaren Solvenzien unlöslich ist. Das relativ bandenarme IR-Spektrum (siehe Tabelle 2) stimmt oberhalb 400 cm^{-1} vollständig mit demjenigen von

TABELLE 2

VERGLEICH DER IR-SPEKTREN VON $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ (IN CHCl_3) UND $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]^a$
Angaben in cm^{-1} .

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}^b$	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]^c$	Zuordnung ^d
3094 mw	3094 s	CH-Valenz
1419 ms	1417 s	CC-Valenz
1113 w	1115 w	CC-Valenz
1090 m		
1010 ms	1011 m	CH-Deformation
892 w (sh)	898 w (sh)	CH-Deformation
860 s	859 s	CH-Deformation
495 w (br)	504 w	
455 ms	462 s	Co-Ring-Valenz
	301 m ^e	Co-Ring-Valenz

^a s = stark, m = mittel, w = schwach, (sh) = Schulter, (br) = breit. ^b In CHCl_3 , Ref. 26. ^c In KBr. ^d Ref. 26, 30. ^e In Nujol.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ überein²⁶. Auch im UV-Spektrum (siehe Tabelle 3) ist im Bereich von 250–500 nm eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der grünen Substanz und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ ²⁷ festzustellen. Im sichtbaren Gebiet des Spektrums tritt zusätzlich eine breite Bande mit einem Maximum bei $\sim 654\text{ nm}$ auf, die auch im Spektrum des $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ions^{28,29} beobachtet wird.

Die damit (und ebenfalls durch eine orientierende Analyse) nahegelegte Vermutung, dass es sich bei der grünen Verbindung um ein Komplexsalz der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ handeln könnte, erfuhr durch dünnschichtchromatographische Untersuchungen eine weitere Stütze. Sowohl auf Alox (Typ N/UV₂₅₄, Fa. Macherey–Nagel) als auch auf Kieselgel (Typ N-HR/UV₂₅₄, Fa. Macherey–Nagel) entstehen mit Aethanol als Elutionsmittel sofort ein gelber und ein blauer Fleck, von denen der erstere eindeutig dem $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation entspricht. Der blaue

TABELLE 3

VERGLEICH DER SPEKTREN IM UV UND SICHTBAREN BEREICH VON $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ UND $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ Angaben in nm; Werte in Klammern = $\log \epsilon$.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ^a	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ ^b	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ^c
262 (~ 4.55)	263 (4.6)	
303 (~ 3.05)	300 (3.65)	
405 (~ 2.4)	404 (3.0)	
	~ 570 (sh) (2.4)	
	~ 610 (sh) (2.57)	~ 620 (sh)
	654 (2.65)	665 (2.78)

^a In Wasser, Ref. 27. ^b In Aethanol, in Dimethylformamid Maxima bei ~ 610 (sh), 648 und 660 nm. ^c Fest, Ref. 28, 29.

Fleck ist hinsichtlich seiner Wanderungsgeschwindigkeit identisch mit demjenigen, der beim Eluieren einer Lösung von CoCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{HCl}$ auftritt. Auf Cellulose (Typ 300 UV₂₅₄, Fa. Macherey-Nagel) wandert das Komplexsalz mit Aethanol als einheitlicher grüner Fleck, dessen R_f -Wert ~ 0.95 beträgt.

Der endgültige Beweis für die Zusammensetzung der neuen Verbindung gemäss $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ gelang schliesslich durch direkte Synthese ausgehend von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ und wasserfreiem CoCl_2 . Beim Zusammengeben der Reaktionspartner im Molverhältnis 1/2 in Aethanol bildete sich sofort ein feinkristalliner grüner Niederschlag (Ausbeute ~ 90%), dessen IR- und UV-Spektren mit denjenigen des aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Tritylchlorid erhaltenen Produktes vollständig übereinstimmten. Guinier-Röntgen-Pulveraufnahmen belegten zusätzlich die Identität der nach den verschiedenen Methoden hergestellten Verbindungen³¹. Das NMR-Spektrum (in Dimethylsulfoxid-*d*₆, Messfrequenz 100 MHz) zeigt ein mässig breites Signal bei ~ 5.5 ppm. In Abwesenheit des paramagnetischen $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ions wird das Signal der Cyclopentadienyl-Protonen von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ bei 5.65 ppm (in Dimethylsulfoxid-*d*₆) beobachtet*.

Im Hinblick auf die Interpretation des Mechanismus der Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Tritylchlorid in Dioxan bzw. Dioxan/Aethanol versuchten wir, auch eine Aussage über die Natur der aus CPh_3Cl entstehenden organischen Produkte zu erhalten. Nach Abfiltrieren des Komplexsalzes und Abziehen des Lösungsmittels konnten wir in dem Reaktionsrückstand gaschromatographisch Dicyclopentadien $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$, Triphenylmethan Ph_3CH , Trityläthyläther $\text{Ph}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ sowie Tritylcyclopentadien $\text{Ph}_3\text{CC}_5\text{H}_5$ nachweisen. Daneben werden wahrscheinlich auch noch höhermolekulare, nicht näher charakterisierte Verbindungen gebildet. Bezüglich des Reaktionsverlaufs stellen wir uns vor, dass neben dem schon in Gl. (7) formulierten Redoxvorgang in geringen Ausmass** auch eine Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Triphenylmethyl-Radikalen analog zu Gl. (9) (Vorschlag von Herberich *et al.*^{24,25}) stattfindet.

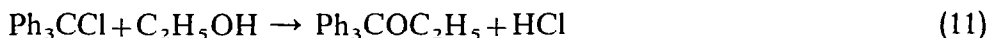
* Für die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ in Acetonitril siehe ref. 32.

** Die Geschwindigkeit des Redoxvorgangs nach Gl. (7) ist möglicherweise grösser als die Geschwindigkeit der Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Triphenylmethyl-Radikalen. Dies würde erklären, warum z.B. in Nitromethan als Solvens aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl in praktisch quantitativer Ausbeute $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ entsteht.

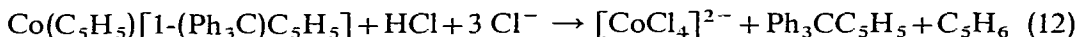
Die fehlgeschlagenen Versuche, aus der Dioxan- bzw. Dioxan/Aethanol-Lösung eine Verbindung $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)[1-(\text{Ph}_3\text{C})\text{C}_5\text{H}_5]$ zu isolieren, deuten darauf hin, dass die Bindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{-CPh}_3$ in diesem Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalt-Komplex wenig stabil ist und möglicherweise eine Zerfallsreaktion nach Gl. (10) erfolgt.



Das Tetrachlorokobaltat-Anion könnte sich durch Einwirkung von HCl, entstanden nach Gl. (11),

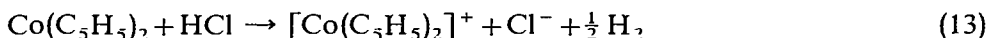


auf das als Zwischenverbindung postulierte Addukt $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)[1-(\text{Ph}_3\text{C})\text{C}_5\text{H}_5]$ gemäss Gl. (12) bilden.



Eine—zumindest theoretisch mögliche—Entstehung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ aus dem $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation kann ausgeschlossen werden. Wir haben sichergestellt, dass auch bei längerer Einwirkung einer alkoholischen HCl-Lösung auf $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ keine Substitution der Cyclopentadienyl-Liganden erfolgt.

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass bei der Durchführung der Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl in Dioxan bzw. Dioxan/Aethanol auch eine Oxydation des Dicyclopentadienylkobalts durch den nach Gl. (11) entstehenden Chlorwasserstoff [gemäss Gl. (13)] denkbar ist²⁶. Die beobachtete Gasentwicklung würde damit übereinstimmen.



Zusammenfassend bleibt festzuhalten: Die "Elektronenüberschuss-Verbindungen" $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (mit 20 bzw. 19 Elektronen in der äusseren Schale) reagieren mit Triphenylmethylchlorid bzw. mit den daraus durch Dissoziation entstehenden Triphenylmethylcarbonium-Ionen im Sinne eines Einelektronen-Transfer-Prozesses. Das aus $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gebildete $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation ist wenig stabil und als paramagnetisches Teilchen einer weiteren Umsetzung mit einem Triphenylmethylradikal leicht zugänglich. Dabei entsteht ein Gemisch von 2- und 3-(Triphenylmethyl)cyclopentadien. Das aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch Elektronen-Transfer erhaltene, diamagnetische $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ist im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ gegenüber einem radikalischen Angriff stabil; es wird—bei Durchführung der Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und CPh_3Cl in Dioxan oder Dioxan/Aethanol als Solvens—in Form des bislang unbekanntes Komplexsalzes $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ isoliert. Diese Verbindung (wie auch das isostrukturelle $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$) ist ebenso ausgehend von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ zugänglich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangskomplexe $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erfolgte nach Literaturangaben³³. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein HA-100 Gerät der Fa. Varian, für die Aufnahme der IR-Spektren ein Beckman IR-12 und für die Aufnahme der UV-Spektren ein Perkin-Elmer 4000-A

(a). *Reaktion von Ni(C₅H₅)₂ und Triphenylmethyl-chlorid in Nitromethan*

0.507 g (2.68 mMol) Ni(C₅H₅)₂ wurden in 30 ml Nitromethan gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 1.5 g (5.38 mMol) CPh₃Cl versetzt. Es entstand sehr schnell ein blassgelber Niederschlag, der filtriert, mit Nitromethan und Aethanol gewaschen und aus Aethanol bzw. Aethanol/Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute an Rohprodukt: 1.565 g = 94% bezogen auf Ni(C₅H₅)₂. Nach Umkristallisieren: farblose Nadeln, Schmp. 199–200° (unkorr.). (Gef.: C, 93.26; H, 6.68; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 313. C₂₄H₂₀ ber.: C, 93.46; H, 6.54%; Mol.-Gew., 308.42.)

(b). *Reaktion von Ni(C₅H₅)₂ und Triphenylmethyl-chlorid in Aether*

0.506 g (2.68 mMol) Ni(C₅H₅)₂ wurden in 50 ml Diäthyläther mit 1.5 g (5.38 mMol) CPh₃Cl versetzt. Der entstandene gelbgrüne, pulverige Niederschlag wurde langsam über eine G4-Fritte filtriert, mehrmals mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 335 mg = 96.5% bezogen auf Ni(C₅H₅)₂. Titrimetrische Cl-Bestimmung: Cl, 54.23% (NiCl₂ ber.: Cl, 54.71%). Aus dem Filtrat wurden nach Abdampfen des Aethers 1.52 g der Verbindung C₂₄H₂₀ (Schmp. 199–200°) isoliert.

Charakteristische IR-Banden von C₂₄H₂₀: 3092, 3070, 3038, 2936, 2890, 1598, 1495, 1450, 1445, 1370, 1353, 1186, 1081, 1037, 901, 763, 746, 704, 692, 673, 638 cm⁻¹.

(c). *Darstellung von C₅H₅CPh₃ aus CPh₃Cl und NaC₅H₅*

0.82 g (2.95 mMol) CPh₃Cl wurden in 50 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 0.26 g (2.96 mMol) NaC₅H₅ 6 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration über eine G4-Fritte wurde die rote Lösung eingeeengt und über Al₂O₃ (Merck, neutral, Aktiv. III) chromatographiert. Als Elutionsmittel diente Benzol. Nach Einengen und nochmaliger Chromatographie wurde eine hellgelbe Lösung erhalten, aus der nach Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan farblose Kristalle isoliert wurden. Schmp. 196–198°. Ausbeute: 470 mg = 52% bezogen auf CPh₃Cl. (Gef.: C, 93.12; H, 6.75. C₂₄H₂₀ ber.: C, 93.46; H, 6.54%.)

(d). *Darstellung von [Ni(C₅H₅)₂]Cl aus Ni(C₅H₅)₂ und HCl*

0.32 g (1.695 mMol) Ni(C₅H₅)₂ wurden in 50 ml Diäthyläther gelöst und in die Lösung während ca. 1½ Stdn. getrocknetes HCl-Gas eingeleitet*. Es bildete sich ein dunkelbrauner bis schwarzer Niederschlag, der mehrmals mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Wegen der leichten Zersetzlichkeit empfiehlt es sich, die Verbindung unterhalb –20° aufzubewahren. Ausbeute: 335 mg = 88% bezogen auf Ni(C₅H₅)₂. (Gef.: Cl, 16.15; Ni, 25.57. C₁₀H₁₀ClNi ber.: Cl, 15.81; Ni, 26.16%.)

Bei Zugabe von [Ni(C₅H₅)₂]Cl zu einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure entstand sofort ein schwarzer Niederschlag³, der sehr rasch filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus Aceton/Aether umkristallisiert wurde. (Gef.: N, 9.76; Ni, 13.85. C₁₆H₁₂N₃NiO₇ ber.: N, 10.18; Ni, 14.07%.)

(e). *Reaktion von Co(C₅H₅)₂ und Triphenylmethyl-chlorid in Nitromethan*

0.38 g (2.01 mMol) Co(C₅H₅)₂ wurden in 30 ml Nitromethan gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.565 g (2.015 mMol) CPh₃Cl versetzt. Es erfolgte

* Ein zu langes Einleiten von HCl ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung von [Ni(C₅H₅)₂]Cl und Bildung von NiCl₂ erfolgt.

sofort ein Farbumschlag von Braunrot nach Gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Wasser digeriert. Nach Zugabe von NaClO_4 zu der filtrierten wässrigen Lösung entstand ein gelber Niederschlag, der filtriert und aus Wasser und Aethanol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 390 mg = 67% bezogen auf $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. (Gef.: C, 41.38; H, 3.65; Co, 19.34. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClCoO}_4$ ber.: C, 41.62; H, 3.49; Co, 19.96%.)

(f). *Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Triphenylmethyl-chlorid in Dioxan/Aethanol*

0.19 g (1.0 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 10 ml Aethanol gelöst und rasch zu einer Lösung von 0.7 g (2.5 mMol) CPh_3Cl in 20 ml Dioxan zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgrün unter gleichzeitiger Abscheidung eines feinkristallinen, grünen Niederschlages. Bei Abschalten des Rührers war die Entwicklung feiner Gasblasen zu beobachten. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag über eine G4-Fritte filtriert, mehrmals mit Aether und Hexan gewaschen und aus Aethanol bzw. Aethanol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 180 mg = 92% bezogen auf $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. (Gef.: C, 41.48; H, 3.56; Cl, 24.14; Co, 29.87. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Co}_3$ ber.: C, 41.49; H, 3.48; Cl, 24.49; Co, 30.54%.)

(g). *Darstellung von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$ aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ und CoCl_2*

0.45 g (2.0 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}^{26}$ wurden in 30 ml Aethanol gelöst und mit 0.13 g (1.0 mMol) CoCl_2 versetzt. Nach kurzem Rühren entstand ein grüner Niederschlag, der durch Erwärmen des Reaktionskolbens wieder in Lösung gebracht wurde. Zu der warmen Lösung wurde vorsichtig bis zum Auftreten einer Trübung Heptan zugegeben und dann langsam erkalten lassen. Die nach eintägigem Stehen erhaltenen nadelförmigen grünen Kristalle wurden filtriert, mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 430 mg = 74% bezogen auf $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$.

(h). *Darstellung von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ aus $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ und ZnCl_2*

Darstellung ganz analog zu derjenigen von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{CoCl}_4]$, unter (g) beschrieben. Ausgangsmengen: 0.45 g (2.0 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ und 0.1365 g (1.0 mMol) ZnCl_2 . Ausbeute: 410 mg = 70% bezogen auf $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. Hellgelbe Plättchen, Zers. ab 150° . (Gef.: C, 41.26; H, 3.62; Cl, 24.65; Co, 19.98. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{-Zn}$ ber.: C, 41.03; H, 3.44; Cl, 24.23; Co, 20.13%.)

DANK

Herrn Wiss.Rat Dr. G. E. Herberich, Anorganisch-chemisches Laboratorium der TH München, danken wir sehr herzlich für wertvolle Diskussionsbemerkungen, Herrn V. Harder für die Mithilfe bei der Durchführung der Kobaltanalysen, der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung H. Frohofer) des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für C,H- und Cl-Analysen und Herrn Prof. M. Hesse sowie Herrn N. Bild für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

- 1 H. WERNER UND J. H. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4976.
- 2 B. B. SMITH UND J. E. LEFFLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1700.
- 3 G. WILKINSON, P. L. PAUSON UND F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.

- 4 A. A. BOTHNER-BY, *Advan. Magnetic Resonance*, 1 (1965) 195.
- 5 S. STERNHELL, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 23 (1969) 236.
- 6 S. MCLEAN UND P. HAYNES, *Tetrahedron*, 21 (1965) 2313.
- 7 S. MCLEAN UND P. HAYNES, *Tetrahedron*, 21 (1965) 2329.
- 8 A. DAVISON UND P. E. RAKITA, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289, und dort zitierte Literatur.
- 9 J. W. DE HAAN UND H. KLOOSTERZIEL, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 298.
- 10 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift TH München, 1962, S. 31.
- 11 H. WERNER UND J. H. RICHARDS, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 E. O. FISCHER UND R. JIRA, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 217.
- 13 H. M. MCCONNELL UND C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 314; 28 (1958) 749.
- 14 R. J. WILSON, L. F. WARREN JR. UND M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 758.
- 15 M. F. HAWTHORNE, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 363.
- 16 P. L. PAUSON, M. A. SANDHU UND W. E. WATTS, *J. Chem. Soc. C*, (1966) 251.
- 17 A. N. NESMEYANOV, E. G. PEREVALOVA UND R. V. GOLOVNYA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 99 (1954) 539.
- 18 P. L. PAUSON, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 9 (1955) 391.
- 19 W. F. LITTLE UND A. K. CLARK, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1979; W. F. LITTLE, K. N. LYNN UND R. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3055.
- 20 A. L. J. BECKWITH UND R. J. LEYDON, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 385.
- 21 A. L. J. BECKWITH UND R. J. LEYDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 952; *Tetrahedron*, 20 (1964) 791.
- 22 J. D. DUNITZ UND L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 954.
- 23 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 298.
- 24 G. E. HERBERICH UND E. BAUER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 301.
- 25 G. E. HERBERICH, private Mitteilung.
- 26 D. HARTLEY UND M. J. WARE, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 139.
- 27 G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6148; F. A. COTTON, R. O. WHIPPLE UND G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3586.
- 28 L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1004.
- 29 R. H. HOLM UND F. A. COTTON, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 788.
- 30 H. P. FRITZ, *Advanc. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 240.
- 31 siehe auch: J. R. GÜNTER, G. MATTMANN UND H. WERNER, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 475.
- 32 R. D. FISCHER, Dissertation Univ. München, 1961.
- 33 J. F. CORDES, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3084.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 461–474