

HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT STICKSTOFFLIGANDEN

II *. CYCLOPENTADIENYL-DIAZADIEN-KOBALT(I)-KOMPLEXE **

HEINDIRK tom DIECK* und MICHAEL HAARICH

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. Februar 1985)

Summary

Cyclopentadienyl- and pentamethylcyclopentadienyl-cobalt(I) complexes, $[(C_5H_5)Co(dad)]$ (II) and $[(C_5Me_5)Co(dad)]$ (IV) ($dad = 1,4$ -diaz-1,3-diene, $RN=CR'CR'=NR$), can be prepared via substitution and reduction reactions. These complexes, which are thermally stable but extremely sensitive to oxidation, show a pseudo- C_{2v} symmetry in their room temperature NMR spectra; at 205 K different conformers can be detected in the NMR spectrum of II f (dad If: $R = i-C_3H_7$, $R' = CH_3$), indicating steric hindrance, which prevents, in spite of low ionization energies (IE_1 for II a 6.17 eV), typical "base reactions" of the metal, e.g. addition of methyl iodide. The unusually small half-width of the main transition in the electronic spectra, characteristic of complexes II, is better described as a complex $\pi \rightarrow \pi^*$ transition than as a CT transition. Together with NMR and electron spectroscopic data the electrochemical behaviour and photoelectron spectroscopic results for II a and other electron-rich dad complexes are included in the discussion and the comparison with tetraazadiene analogues.

Zusammenfassung

Über verschiedene Substitutions- bzw. Reduktionsreaktionen lassen sich Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienylkobalt(I)-Komplexe, $[(C_5H_5)Co(dad)]$ (II) und $[(C_5Me_5)Co(dad)]$ (IV), darstellen ($dad = 1,4$ -Diaz-1,3-dien, $RN=CR'CR'=NR$). Die thermisch stabilen, äusserst oxidationsempfindlichen Komplexe zeigen NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur Pseudo- C_{2v} -Symmetrie; die für II f (dad If: $R = i-C_3H_7$, $R' = CH_3$) bei 205 K im NMR nachgewiesenen Konformeren zeigen die sterische Belastung an, die trotz niedriger Ionisierungsener-

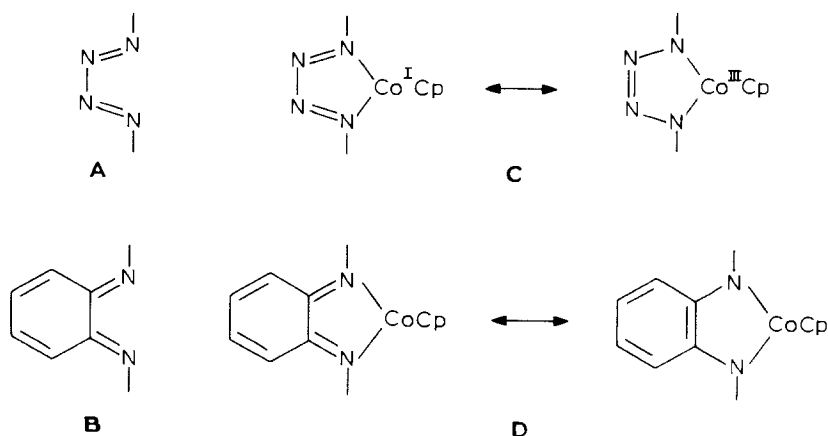
* I. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Helmut Behrens zum 70. Geburtstag am 30. Mai 1985 gewidmet.

gien (IE_1 für IIa 6.17 eV) "Basenreaktionen" des Metalls, z.B. Addition von Methyljodid, verhindert. Ein Charakteristikum der Komplexe II ist die für sog. "CT"-Banden ungewöhnlich kleine Halbwertsbreite der Hauptabsorptionsbande im Elektronenspektrum, die nach MO-Argumenten besser als Komplex- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande denn als CT-Bande beschrieben wird. Neben NMR- und elektronenspektroskopischen Daten werden das elektrochemische Verhalten und photoelektronenspektroskopische Ergebnisse an IIa und anderen elektronenreichen dad-Komplexen in die Diskussion und den Vergleich mit analogen Tetraazadien-Komplexen einbezogen.

Einleitung

Kobalt(I)-halbsandwichverbindungen vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoL}_2$ beanspruchen wegen ihrer ausgesprochenen Basizität ein wachsendes Interesse, wie Werner [2] in einem kürzlich erschienenen Sammelartikel deutlich gemacht hat. Den zahlreichen Phosphankomplexen ($L = \text{PR}_3$) stehen allerdings nur wenige isolierte Verbindungen mit N-Donatorliganden gegenüber, wobei diese N-Liganden vom Typ A, B dermaßen stark oxidierenden Charakter haben, dass sie im freien Zustand unbekannt sind und die Komplexe C, D in mesomerer Grenzschreibweise auch als Co^{III} -Verbindungen aufgefasst werden können.



Die Komplexen C und D sind demzufolge auch nicht durch einfache nukleophile Substitutionsreaktionen aus geeigneten Co^{I} Vorläufern zugänglich [3–9].

1,4-Diaza-1,3-diene (dad), $\text{RN}=\text{CR}'\text{CR}'=\text{NR}$, vermögen bekanntlich Metalle in formal niedrigen Oxidationsstufen gut zu stabilisieren [10], besser jedenfalls als 2,2'-Bipyridin [11], obschon sie recht starke Donatoren sind, und z.B. die 1. Ionisierungsenergie in Verbindungen vom Typ $(\text{dad})_2\text{Ni}$ [12] mit 6.2 ca. 3 eV niedriger liegt als in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [13]. Schliesslich weisen Diazadiene eine ungewöhnliche Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten auf [14] und eignen sich in zahlreichen Beispielen als hervorragende Steuerliganden für katalytische Reaktionen [15].

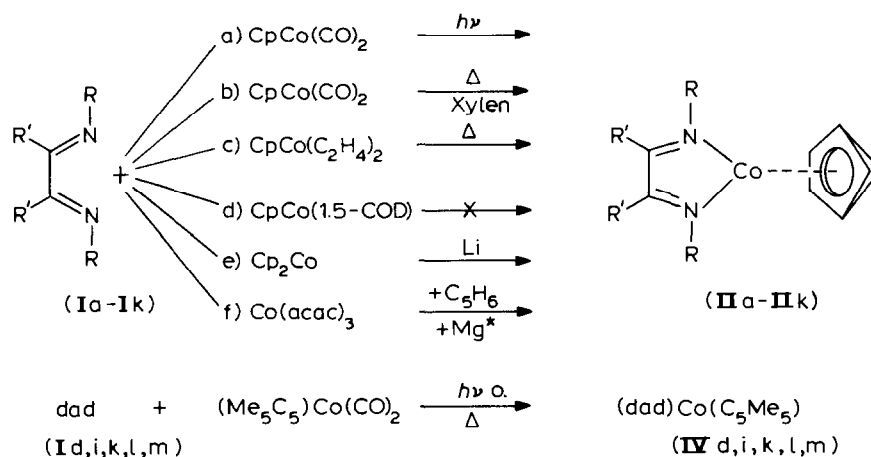
Wir interessierten uns daher für die Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Kobalt(I)-Komplexen mit Diazadienliganden, da nach theoretischen Überlegungen

der basische Charakter von (Aromat)ML₂-Komplexen wesentlich von der energetischen Lage des π-Akzeptororbitals des ML₂-Fragments und damit vom π-LUMO der L₂-Einheit abhängen sollte [16,17]. Synthesen und spektroskopische Eigenschaften von (η⁵-C₅H₅)Co(dad)- und (η⁵-C₅Me₅)Co(dad)-Komplexen werden nachstehend beschrieben und ausführlich diskutiert.

Synthesen von (C₅H₅)Co(dad) und (C₅Me₅)Co(dad)

Prinzipiell ist die Synthese von (η⁵-C₅H₅)Co(dad) sowohl auf reaktivem Wege als auch durch Substitution möglich (Schema 1). Photolytische CO-Substitution (a) aus CpCo(CO)₂ durch Diazadiene I liefert auch bei längerer Bestrahlung nur sehr schlechte Ausbeuten. Thermische Reaktion des Dicarbonyls in siedendem Toluol verläuft langsam, selbst in siedendem Xylol (b) sind meist Reaktionszeiten von über 20 h erforderlich, um akzeptable Umsätze zu erzielen. Zugleich zeigt Weg (b) aber die beträchtliche thermische Stabilität der Komplexe II an.

Nebenprodukt dieser Reaktion ist [CpCo(CO)]₂, besonders bei etwas empfindlicheren Komplexen II. Weit besser geeignet für Substitutionsreaktionen ist das durch die Methode von Jonas [18] gut zugängliche CpCo(C₂H₄)₂ (c), während eine Substitution von 1,5-Cyclooctadien aus CpCo(1,5-COD) durch dad nicht erfolgt (d). Eine direkte Aktivierung von Cp₂Co mit Alkalimetall nach Jonas [19] in Gegenwart von dad ergibt zwar auch CpCo(dad) (II) (Weg e), jedoch bildet sich in wechselnden Mengen auch Co(dad)₂ (III) [20]. Dessen Weiterreduktion zu [Co(dad)₂]⁻ in Analogie zu Komplexen [CoL₄]⁻ erfolgt übrigens nicht. Schliesslich lässt sich auch Kobalt(III)acetylacetonat mit Magnesium-Anthracen [21] in Gegenwart von monomeren Cyclopentadien und Diazadien aktivieren (Weg f). Komplexe II lassen sich in solchen Ansätzen elektronenspektroskopisch sicher nachweisen (s. unten), doch ist die Abtrennung von Magnesiumacetylacetonat, feinverteiltem Magnesium, Komplexen III und anderen Produkten schwierig.



SCHEMA 1. a, R' = H, R = CHMe₂; b, R' = H, R = CMe₃; c, R' = H, R = CH(i-Pr)₂; d, R' = H, R = C₆H₃-2,6(Me)₂; e, R' = H, R = C₆H₃-2,6(i-Pr)₂; f, R' = CH₃, R = CHMe₂; g, R' = CH₃, R = CH₂CH₂OCH₃; h, R' = CH₃, R = C₆H₅; i, R' = CH₃, R = C₆H₄-4-OCH₃; k, R' = CH₃, R = C₆H₃-2,6(Me)₂; l, R' = H, R = C₆H₄-4-Me; m, R' = CH₃, R = C₆H₄-4-Me.

Die Synthese der Komplexe II gelingt mit Diazadienen, die am Stickstoff primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylsubstituenten tragen ebenso wie mit einfachen oder *o*-substituierten aromatischen Substituenten R (Schema 1).

Obwohl $(C_5Me_5)Co(CO)_2$ eine grössere Reaktivität besitzt als $(C_5H_5)Co(CO)_2$, was sich z.B. in der erleichterten photochemischen Synthese der Komplexe $(C_5Me_5)Co(dad)$ (IV) zeigt, gelingen solche Umsätze zwar mit *N,N'*-aromatisch substituierten Diazadienen, nicht aber mit solchen, die sekundäre oder tertiäre Alkylsubstituenten am Stickstoff tragen. Die Trennung der Komplexe IV vom Ausgangsmaterial und von gleichfalls gebildetem $[(C_5Me_5)Co(CO)]_2$ ist schwierig, so dass die Charakterisierung zumeist spektroskopisch erfolgen musste.

Komplexe II sind in unpolaren und aprotisch polaren Lösungsmitteln mit gelber bis gelboranger Farbe gut löslich, in Alkoholen erfolgt mehr oder weniger rasche Zersetzung. Komplexe IV sind in Lösung rot, in protischen Lösungsmitteln erfolgt sofortige Zersetzung; auch die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist bedeutend grösser. Die Oxidationsempfindlichkeit von II scheint mit der sterischen Belastung parallel zu gehen.

Spektroskopische Eigenschaften und Diskussion

Massenspektren

Wie die Synthesbedingungen aufzeigen, sind Komplexe II und IV thermisch recht stabil und können wie entsprechende $(\eta^6\text{-Benzen})(dad)Ru^0$ -Komplexe [1] z.Tl. sublimiert und daher leicht massenspektroskopisch charakterisiert werden. In allen untersuchten Beispielen findet man intensive Molekülpeaks M^+ , die Fragmentierungen werden indes stark vom Diazadien bestimmt. Bei IIa ist M^+ zugleich Basispeak, dad-Verlust führt zu $[CpCo]^+$ (30%), ferner werden noch relativ intensive Peaks (< 25%) gefunden, die auf die Bildung von Heterosandwich-Komplexen vom Typ der $[CpCo(\eta^5\text{-Imidazolium})]^+$ -Ionen hindeuten; entsprechende metallfreie Kationen werden auch bei der Fragmentierung von *N*-alkylierten Diazadienen gefunden.

Beim *N*-Aryl-Komplex IIi tritt neben M^+ (44%) als Basispeak $[dad/2]^+$ auf sowie weitere Ligandfragmente (< 20%).

Einen nochmals deutlich anderen Fragmentierungsverlauf nimmt IIg mit einem zur weiteren Chelatbildung befähigten *N*-Substituenten. Neben dem Molekülion (42%) treten das um C_5H_5 ärmere Fragment, $[(dad)M]^+$ ($m/e = 259$, 15%), dessen Demethylierungsprodukt ($m/e = 244$, 35%) und weitere Co-dad-Fragmente auf. $[CpCo]^+$ ist nicht mehr stark vertreten. Basispeak ist $m/e = 110$. In allen Fällen kann jedenfalls der recht intensive Molpeak zur Charakterisierung der Verbindungen dienen; das gilt auch für die C_5Me_5 -Verbindung IV.

¹H-NMR-Spektren

In Tabelle 1 sind die ¹H-NMR-Daten einiger Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylkomplexe zusammengestellt. Ähnlich wie bei $(\eta^6\text{-Benzen})Ru^0$ -Komplexen mit Diazadienliganden [1] scheint die chemische Verschiebung der C_5H_5 -Protonen durch den Raumbedarf des dad und ggf. die Stellung aromatischer *N*-Substituenten beeinflusst zu werden.

Die δ -Werte der Protonen an den komplexierten dad-Systemen belegen zunächst einmal die angenommene Struktur C_s -symmetrischer Komplexe, bzw. wegen freier

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN VON (C₅H₅)- UND (C₅Me₅)-DIAZADIENKOBALT-KOMPLEXEN (δ in ppm gegen TMS_{int.}) IM VERGLEICH MIT FREIEN LIGANDEN

Nr.	R'	R	Cp	Solv.
IIa	7.36 (s)	1.56 (d,CH ₃)	5.07 (sept.,CH)	4.70 (s) C ₆ D ₆
	6.90	1.48	4.92	4.51 Tol- <i>d</i> ₈
	7.13	1.57	5.19	4.69 CD ₃ CN
(Ia)	7.85	1.10	3.22	– C ₆ D ₆
IIId	7.06 (s)	7.0 (m, <i>p</i> -H)	2.39 (s, <i>o</i> -CH ₃)	4.47 Tol- <i>d</i> ₈
(Id)	8.07	6.93	2.09	– Tol- <i>d</i> ₈
IIe	6.74 (s)	7.2 (m, <i>p</i> -H)	1.06/1.42 (d, CH ₃)	3.71 (m) 4.19 Tol- <i>d</i> ₈
(Ie)	8.10	7.05	1.15	– Tol- <i>d</i> ₈
IIIf	0.83 (s)	1.66 (d,CH ₃)	4.60 (mult,CH)	4.65 Tol- <i>d</i> ₈
	0.72	1.65	3.75 (mult,CH)	4.84 Tol- <i>d</i> ₈
	0.75/0.92	1.42/1.65	3.63/5.91 (mult)	4.68 bei 205 K
(If)	2.05 (s)	1.14 (d)	3.66 (sept.,CH)	– Tol- <i>d</i> ₈
IIg	0.89 (s)	3.19 (s,OCH ₃)	3.90 (t,β-CH ₂)	4.35 (t,α-CH ₂) 4.56 C ₆ D ₆
	1.07	3.40	4.03	4.39 4.67 CD ₃ CN
(Ig)	2.06	3.43	3.83	– 3.74
IIh	0.88 (s)	7.2–7.5 (H _{arom.})		4.27 C ₆ D ₆
(Ih)	2.10	7.0		– C ₆ D ₆
IIi	0.96 (s)	7.48/6.83 (H _{<i>o,m</i>})	3.43 (s,OCH ₃)	4.36 C ₆ D ₆
(Ii)	2.27	6.77	3.37	– C ₆ D ₆
IVI	7.01 (s)	7.58/6.85 (H _{<i>o,m</i>})	2.22 (s,CH ₃)	1.55 C ₆ D ₆
(II)	8.42	7.15/6.85	2.13	– C ₆ D ₆
IVm	0.98 (s)	6.95 (H _{<i>o,m</i>})	2.26 (s,CH ₃)	1.56 C ₆ D ₆
(Im)	2.14 (s)	7.03/6.75	2.14	– C ₆ D ₆

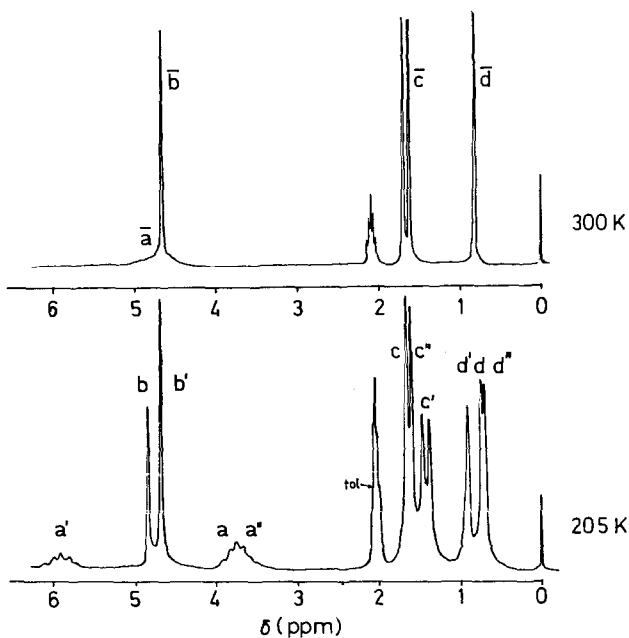


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von IIa in Toluene-*d*₆ bei 300 und 205 K.

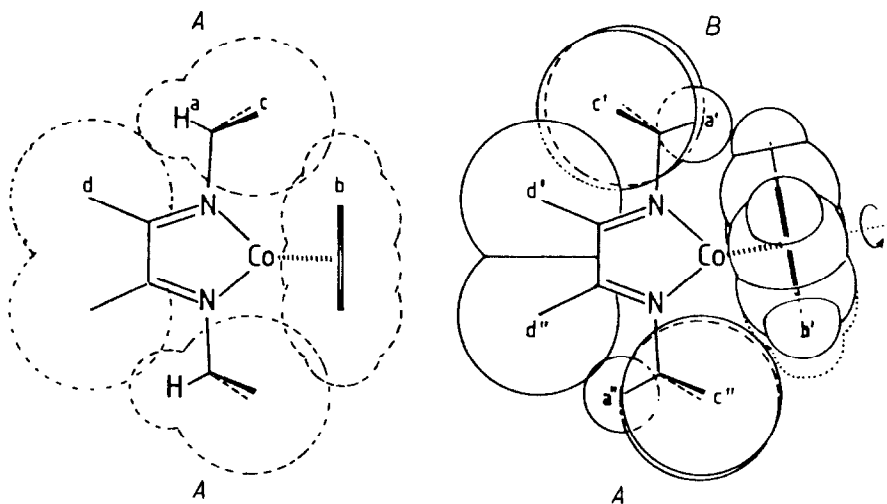


Fig. 2. Idealisierte Konformationen *A* und *B* der *N*-Isopropyl-Substituenten in IIf. Bindungslängen und Winkel im Wirkungsradienmodell des *AB*-Konformeren in Anlehnung an lit.cit. [5,9,32] sowie H. tom Dieck, Th. Mack, K. Peters und H.-G. v. Schnering, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 568.

Drehbarkeit der C_5H_5 -Gruppe, auch der Pseudo-Symmetrie C_{2v} . Dementsprechend sind die vier *o*-Methylgruppen an den *N*-Substituenten in IId äquivalent. Diastereotop sind hingegen die Methylgruppen der *ortho*-Isopropylsubstituenten in IIe, was die Blockierung der Rotation um die N–C(aryl)-Bindung beweist; die 4 Methinprotonen der gleichen Substituenten sind natürlich isochron.

Das stereochemisch wichtigste Ergebnis wird, wie schon bei den vergleichbaren Halbsandwich-Verbindungen des Ru^0 , mit dem Diacetylbis(isopropylimin) If als Chelatliganden erhalten. Das bei 300 K aufgenommene 1H -Spektrum von IIf weist die erwarteten 4 Signalgruppen auf. Es handelt sich dabei aber um ein Hochtemperaturgrenzspektrum verschiedener Konformerer, die bei 205 K getrennt beobachtet werden können (Fig. 1).

Die *N*-Isopropyl-Gruppen werden in ihrer Rotation um die C–N-Bindung sowohl von der benachbarten Methylgruppe als auch durch den Cp-Ring behindert. Die beiden idealisierten Vorzugskonformationen *A* und *B* sind in Fig. 2 skizziert. Die Komplexkonformerer könnten im Prinzip die Anordnung *AA*, *AB* oder *BB* aufweisen. War beim grösseren Ruthenium mit geringerer sterischer Hinderung durch den η^6 -gebundenen Aromaten das Konformere *AA* (55%) gegenüber dem asymmetrischen *AB* (40%) und insbesondere *BB* (5%) deutlich bevorzugt, erscheint *AA* beim Kobalt nur noch mit 33%. Das asymmetrische Konformere *AB* ist nun dominant (67%), *BB* wird nicht gefunden. Da offensichtlich die Konformation *AA*, wie sie angenähert auch für den freien Liganden zutrifft, für eine ungestörte CpCo-Bindung schon zu sperrig ist, *BB* aber einer sterisch sehr belasteten Situation im Ligandenbereich selbst entspricht, scheint das Überwiegen von *AB* einem "Kompromiss" zu entsprechen, der allerdings auch eine nicht mehr symmetrische Bindung des Cp-Rings (relativ zu N–Co–N, s. Fig. 2) nahelegt. Die aussergewöhnlich grosse Tieffeldverschiebung der *a'*-Resonanz liesse sich nämlich zwanglos durch die Entschirmung infolge von Cp-Ringstromeffekten in einer solchen Konformation erklären.

Ob die Präferenz für eine asymmetrische Konformation auch im kristallinen Zustand erhalten ist, bleibt einer Kristallstrukturuntersuchung vorbehalten. Ein Abkippen des C_5H_5 -Rings wird auch in der Festkörperstruktur von CpCo-Komplexen mit unsymmetrischem *o*-Chinondiiminliganden gefunden [9].

Überraschend sind die starken Änderungen der chemischen Verschiebung der Reste R' (Glyoxal-H bzw. Diacetyl- CH_3) infolge Komplexbildung. Anders als bei $(dad)_2Ni$, wo es vermutlich durch schwache paramagnetische Effekte zu stark gegenläufigen Verschiebungen $\Delta(\delta(H))$ und $\Delta(\delta(CH_3))$ kommt [12], findet man hier deutliche Hochfeldverschiebungen, besonders für $\Delta(\delta(CH_3))$. Dieses Phänomen wird bei den CH_3 -Signalen entsprechender $(C_6H_6)Ru(dad)$ nicht in gleicher Stärke beobachtet [1].

Elektronenspektren, Elektrochemie, Photoelektronenspektren

Diazadienkomplexe, die den Liganden chelatgebunden an Metallen in niedrigen Oxidationsstufen enthalten, zeigen durchweg intensive Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich, die charge-transfer-Übergängen vom Metall in Ligand- π^* -Orbitale zugeordnet wurden. Modellstudien an Komplexen des Typs $(dad)M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$) [12,22], die später von anderen Gruppen erweitert wurden [23], zeigen eine ausgeprägte Solvatochromie der Hauptbande. Beim Übergang zu Komplexen $(dad)M(CO)_{4-n}(PR_3)_n$ ($n = 1, 2$) nimmt die Solvatochromie ab, kann Null erreichen und sogar das Vorzeichen wechseln [12,24]. Je weniger sich die Polarität von Grundzustand und angeregtem Zustand unterscheiden, desto geringer sind Solvatochromie und Halbwertsbreite, und der elektronische Übergang lässt sich eher als $\pi \rightarrow \pi^*$ - denn als CT-Übergang formulieren, bzw. macht eine solche Unterscheidung zu einem Fall von semantischem Streit.

Die Elektronenspektren der CpCo(*dad*)-Komplexe zeigen nun eine intensive, praktisch lösungsmittelunabhängige Absorption um 450 nm (s. Tabelle 2) von deutlich geringerer Halbwertsbreite, als sie bisher überhaupt bei sog. CT-Banden aufgefunden wurde. Die C_5Me_5 -Komplexe sind zwar prinzipiell ähnlich, die Hauptbande liegt um 500 nm, die Halbwertsbreiten liegen hier aber bereits über 2000 cm^{-1} .

TABELLE 2

HAUPTABSORPTIONSMAXIMA DER Co-KOMPLEXE II UND IV IM SICHTBAREN SPEKTRALBEREICH λ_{max} (nm) UND BANDENHALBWERTSBREITE $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})

Nr.	λ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	Lösungsmittel	Nr.	λ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	Lösungsmittel
IIa	442	1620	EtOH	IIh	456	1730	n-Hexan
	440	1690	THF		460	1850	THF
	441	1700	n-Hexan		IIi	458	1670
IIb	454	1640	EtOH	IIk	459	1540	THF
	IIc	446	1500	n-Hexan	IVd	492	2000
IId	452	1630	n-Hexan		493	1970	Xylol
	450	1700	EtOH	IVi	504	2070	Toluen
	453	1630	THF	IVk	496	1930	Xylol
	461	1700	Toluen	IVl	500	2240	n-Hexan
IIe	455	1830	n-Pentan		504	2200	Xylol
IIIf	453	1940	n-Pentan	IVm	499	1990	Xylol
IIg	448	1700	n-Pentan				

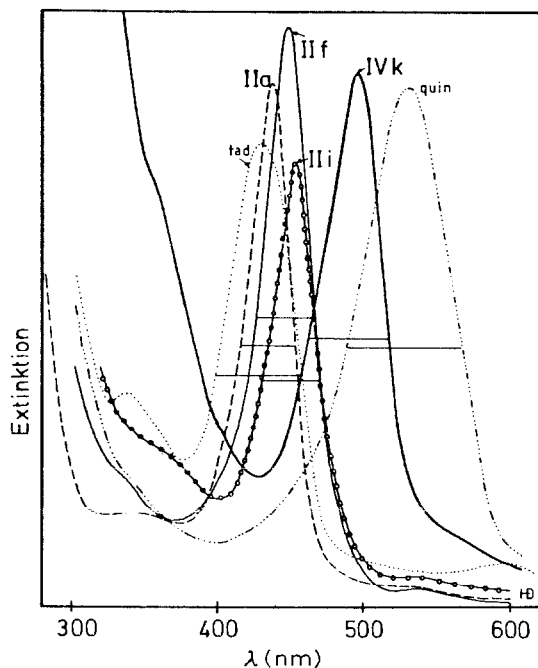


Fig. 3. Ausgewählte Elektronenspektren von Komplexen II und IV in Hexan bei Raumtemperatur; mit Vergleichsspektren eines Tetraazadien-CoCp-Komplexes (tad, ·····) bei 70 K in Methylpentan [5] und eines *o*-Chinondiimin-CoCp-Komplexes (quin, - - - -) bei 298 K in Benzen [6]. Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ sind eingezeichnet (—).

Figur 3 zeigt typische Elektronenspektren der Verbindungsklasse, im Vergleich dazu sind auch die Halbwertsbreiten entsprechender Tetraazadien (tad)- [9] und *o*-Chinondiimin-Kobaltkomplexe [6] angegeben. Trogler et al. [5] weisen darauf hin, dass die fehlende Solvatochromie im tad-Komplex die Beschreibung der Hauptbande als einfachen MLCT wie in (dad)Mo(CO)₄ [22] ausschliesse. In beiden Komplextypen kommt es indes sowohl im Grund- wie im angeregten Zustand zur Wechselwirkung des Metall- d_{xz} - und des Chelat- π^* -Orbitals, wenn auch in erheblich unterschiedlichem Ausmass. Während das Dipolmoment der im Grundzustand sehr polaren Mo-Verbindung im angeregten Zustand infolge charge-transfers stark abnimmt, sollte die tad-Co-Verbindung – nach den Strukturdaten und der daraus ableitbaren Grösse der Rückbindung auf den stark oxidierenden TAD-Liganden – im Grundzustand kaum polar sein; eine Solvatochromie ist wegen fehlender ausgeprägter Nahordnung von Solvensmolekülen also nicht zu erwarten. Ähnliches muss für die hier beschriebenen dad-Komplexe gelten. Folgt man allerdings der Argumentation von Trogler [5] bzw. den ebenfalls auf Rechnungen beruhenden Argumenten von Radonovich, Albright et al. [17], so darf dann der wechselnde Anteil des Cp-MOs (in der Einelektronenbeschreibung) der Ausgangs- und Endorbitale des Hauptübergangs nicht ausser Acht gelassen werden bzw. dessen bindender bzw. antibindender Beitrag (Fig. 4).

Neben der Hauptbande bei 450 nm findet man bei Raumtemperatur für *N*-alkylierte Komplexe II eine sehr schwache Vorbande bei ca. 550 nm sowie eine weitere

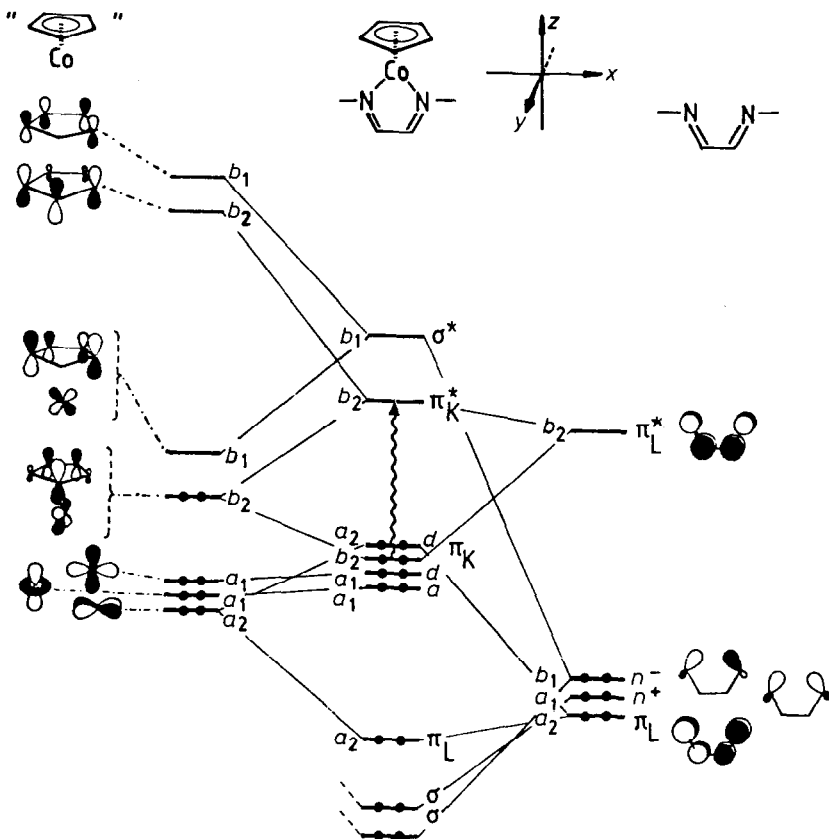
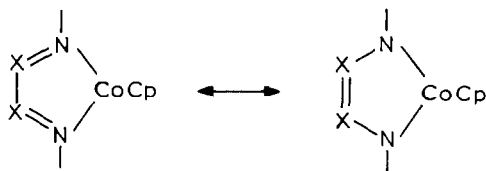


Fig. 4. MO-Wechselwirkungsdiagramm für CpCo(dad)-Komplexe unter Annahme von Pseudo- C_{2v} -Symmetrie (schnell rotierender Cp-Ring). Statt mit CpCo-Fragmentorbitalen [5] und dad-Ionisierungsenergien (H. tom Dieck, K.-D. Franz und W. Majunke, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 922.) erhält man ausgehend von CoL_2 -Fragment- und Cp-Orbitalen in Anlehnung an lit.cit. [17] ein qualitativ gleiches Ergebnis. In C_{2v} können nur z-polarisierte Übergänge – wie hier $b_2 \rightarrow b_2$ – CT-Charakter haben. $b_2(\pi_{Komplex}^*)$ ist antibindend bezüglich Cp/Co, aber bindend für Co/π_{Ligand}^* ; $b_2(\pi_{Komplex}^*)$ ist bzgl. Co/π_L^* antibindend, hat aber bindende Beiträge für Co/π_{Cp}^* .

Bande um 350 nm. Auch hierin stimmen qualitativ die dad-Komplexe II mit dem tad-Komplex CpCo(1,4-Me₂N₄), gemessen bei 70 K in Methylpentan [5], weitgehend überein (Fig. 3).

In VB-Schreibweise sollten sich dad- und tad-Komplexe also in erster Linie im Gewicht der Grenzformeln unterscheiden. In der MO-Darstellung lassen sich dazu



allerdings differenziertere Aussagen machen (Fig. 4). In der Pseudo-symmetrie C_{2v} wird das bindende b_2 -Orbital, das aus der Kombination des CpCo-Fragments und

dem π^* -Orbital des Chelatliganden hervorgeht, in tad-Komplexen überwiegend Liganden-Charakter haben (56% nach Lit. 5), in dad-Komplexen hingegen überwiegend CpCo-Charakter. Die Co/Cp-Wechselwirkung ist in diesem Fragment-orbital antibindend (vgl. Lit. 17). Das aus der gleichen b_2 -Kombination resultierende antibindende b_2 -Orbital (LUMO) liegt höher als das Liganden- π^* -Orbital vor "Einschalten" dieser Wechselwirkung, wobei allerdings die Energie eines solchen nichtinteragierenden π^* -Orbitals bereits durch die N-Co- σ -Bindungen gegenüber dem freien Liganden abgesenkt ist (σ -Effekt [25]). Bei anderen recht elektronenreichen Komplexen wie z.B. (dad)₂Ni konnte aber bereits gezeigt werden, dass in Lösungsmitteln, in denen die freien dad-Liganden elektrochemisch gerade noch reduziert werden, die Komplexe nicht mehr reduzierbar sind [26]. Diese Situation gilt auch für CpCo(dad), das antibindende b_2 -MO liegt also energetisch höher als im freien Liganden. Hierin unterscheiden sich tad- von dad-Komplexen, da erstere alle bei ca. -1.0 bis -1.8 V (gegen SCE) reversibel reduziert werden [27]. Die dad-Komplexe II zeigen in Acetonitril im gesamten Messbereich von +1.5 bis -2.5 V (gegen Ag/Ag⁺, entspr. +1.85 bis -2.15 V gegen SCE [28]) nur eine bzw. zwei dicht beieinander liegende Wellen im cyclischen Voltammogramm. Das Peakstromverhältnis I_{pc}/I_{pa} liegt nahe bei 1. Die Peakseparationen liegen über 60 mV und zeigen eine geringe Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit zwischen 20 und 200 mV/s. Auch zeigen coulometrische Messungen an III Ladungsmengen, die wenig unterhalb der für einen Zweielektronenschritt erwarteten Werte liegen. Bei der um -0.5 V (gegen Ag/Ag⁺) liegenden Stufe handelt es sich offenbar bereits um die Oxidation der Co^I-Ausgangsverbindung. In CH₃CN als Lösungsmittel muss mit einer Folgereaktion des gebildeten Kations (Koordination von CH₃CN) gerechnet werden. Das so gebildete formal sechsfach koordinierte Kation [CpCo(dad)(CH₃CN)]⁺ wird bei diesem Potential bereits zum Co^{III}-Komplex weiteroxidiert. In CH₂Cl₂ erfolgt die erste Oxidation bei ähnlichem Potential wie in CH₃CN, in einigen Fällen gefolgt von einer 2. Stufe, die etwa um 0.3 V positiver liegt; insgesamt erscheint die Reaktion weniger reversibel. Bei Komplex IIg mit einem koordinationsfähigen Ethersauerstoffatom im *N*-Substituenten werden schliesslich auch in Acetonitril zwei Stufen aufgelöst.

Die erste Oxidation erfolgt bei diesem vom Diacetyl (R' = CH₃) abgeleiteten System um ca. 200 mV leichter als bei IIa mit einem Glyoxalabkömmling (R' = H), wie das auch für Oxidationspotentiale in anderen Komplexreihen gefunden wurde [28] (Fig. 5).

Gegenüber (dad)M(CO)₄-Komplexen (M = Cr, Mo, W) liegen die Oxidationspotentiale um 0.8-1 V negativer. Bei noch negativeren Potentialen wird die - allerdings völlig irreversible - Oxidation der vergleichbaren Halbsandwichkomplexe (C₆H₆)Ru(dad) gefunden [1]. Letztere sollten also noch leichter oxidative Additionsreaktionen eingehen.

Die von Koelle [29] untersuchte Reduktion von [CpCo(bipy)(CH₃CN)]²⁺ zu der vermuteten Species CpCo(bipy) in Acetonitril erfolgt ebenfalls in zwei getrennten Stufen ($E_{1/2}$ - 0.01 und -0.62 V gegen SCE), wobei sich nicht entscheiden lässt, ob die intermediäre Co^{II}-Verbindung noch Acetonitril koordiniert enthält. Danach wäre CpCo(bipy) deutlich leichter zu oxidieren als CpCo(dad), was mit der grösseren Basizität und geringeren Akzeptorfähigkeit von bipy gegenüber dad übereinstimmt [11]. Die zweite Oxidation (Co^{II} → Co^{III}) beider Komplextypen, vermutlich mit koordiniertem Acetonitril, ist nurmehr wenig unterschieden.

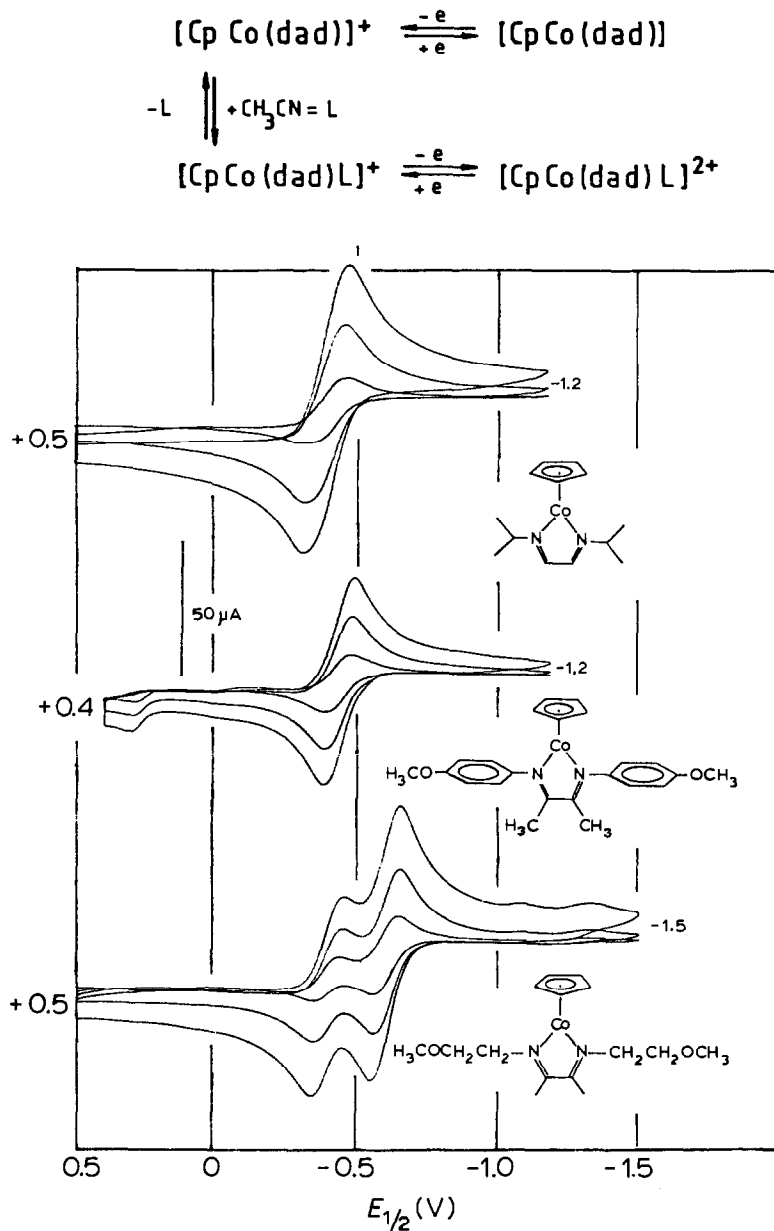


Fig. 5. Cyclische Voltammogramme (jeweils mit 20, 50, 100 mV/s) von Komplexen II in Acetonitril (0.1 M TBAP, ca. 2×10^{-3} M II, gegen Ag/Ag^+).

Ein Versuch zur Darstellung von $\text{CpCo}(\text{bipy})$ analog $\text{CpCo}(\text{dad})$ auf thermischem Wege aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ergab eine äusserst luftempfindliche violette Lösung, die mit CH_3I rasch zu einer in Toluol unlöslichen braungelben Verbindung abreagierte. Versuche zur oxidative Addition von Alkylhalogeniden an II und IV waren nicht erfolgreich.

Für Halbsandwichkomplexe $(\text{Ar})\text{ML}_2$ wurde von Werner ein "Metallbasen-

charakter par excellence" [2] geltend gemacht, der sich auf eine Reihe interessanter Reaktionen gründet. Demgegenüber müssen Versuche, den basischen Charakter mit der Energie des HOMO und zugehörigen Näherungsrechnungen zu verbinden, zurückhaltend betrachtet werden. Da es bei Reaktion einer Base mit einer Säure im Lewis-Sinne zu einer weitgehenden Lokalisierung eines Elektronenpaares kommt, kann die HOMO-Orbitalenergie in Verbindungen mit unterschiedlicher Delokalisierung des HOMO oder nächstfolgender Orbitale nicht sinnvoll verglichen werden. Die Unterschiede zwischen tad- und dad-Komplexen, die wohl in erster Linie auf unterschiedlicher d -Elektronendelokalisierung in die Chelat- π -Orbitale beruhen, würden qualitativ wohl mit unterschiedlicher Basizität korrelieren, doch sind keine vergleichbaren Reaktionen mit Elektrophilen bekannt. Bei Elektrophilen grösser als H^+ müsste nach den Erfahrungen an Co^I und Ru^0 [1] der sterische Anspruch des Elektrophils berücksichtigt werden. Während $CpCo(dad)$ Methyljodid nicht, jeden-

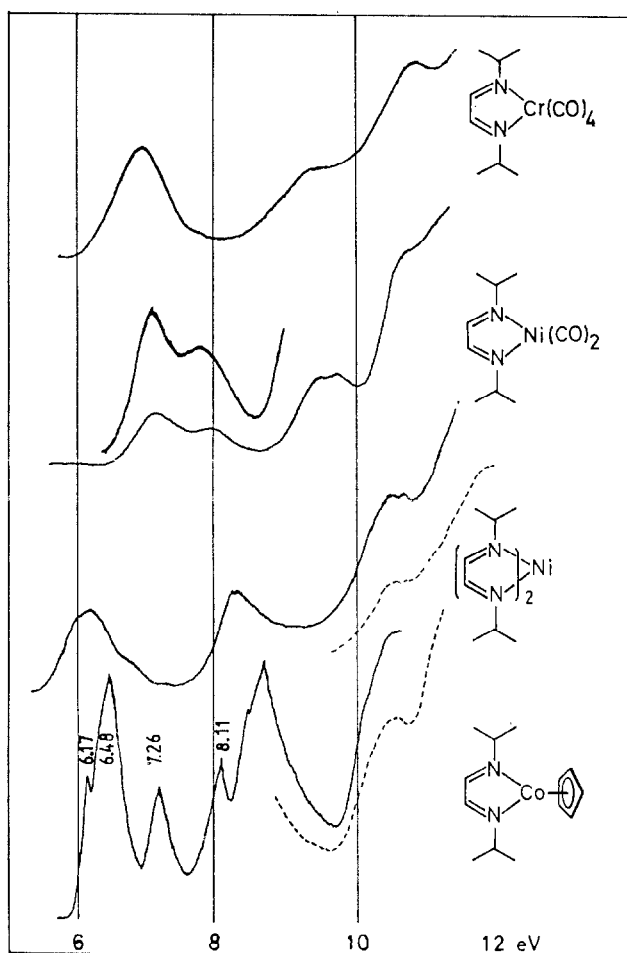


Fig. 6. He(I)-Gasphasenphotoelektronenspektrum von IIa im Vergleich zu PE-Spektren anderer elektronenreicher dad-Metallkomplexe (in eV, Eichung mit Ar, Xe).

falls nicht rasch addiert, gelingt die Methylierung bei $(C_6H_6)Ru(dad)$ langsam. Die Addition von Ethyliodid ist noch langsamer und gelingt mit substituierten Benzenen $\eta^6-C_6H_3R_3$ bei Raumtemperatur erst über Wochen, obschon die letztere Ru^0 -Verbindung noch elektronenreicher ist als die $\eta^6-C_6H_6$ -Verbindung [1]. Der Versuch einer Korrelation von Basizität und HOMO-Energie müsste über konkurrierende Protonierung und den Vergleich der Gasphasenionisierungsenergien erfolgen [30].

Von Cyclopentadienyl-glyoxalbis(isopropylimin)kobalt (IIa) konnten wir ein erstes He(I)-Photoelektronenspektrum erhalten [31] (Fig. 6). Leider stehen weder für *ta*d-Kobaltkomplexe noch für das strukturell gut charakterisierte ($\eta^6-MeC_6H_5$)Fe(bipy) [32] PE-Daten zur Verfügung.

Die drei ersten Ionisierungen von IIa (6.27, 6.48 und 7.25 eV) zeigen ein Intensitätsverhältnis von etwa 1/2/1. Da die Wirkungsquerschnitte von "reinen" Metall-*d*-Elektronen und Elektronen in grösseren π -Systemen nicht gleich sind, müssten He(II)-Spektren zusätzlich aufgenommen werden, um eine weitere Zuordnung vorzunehmen. Die Energiedifferenzen der drei Banden entsprechen angenähert den Differenzen der Anregungsenergien im Elektronenspektrum unter Berücksichtigung anderer Franck-Condon-Faktoren. Die zweite, intensive PE-Bande bei 6.48 eV sollte im Einelektronenbild der Ionisierung aus dem $2b_2$ -Orbital (mit Cp-, Co-*d*- und *dad*- π^* -Anteilen) entsprechen.

Die ersten Ionisierungsenergien IE_1 anderer untersuchter CpCoL₂-Komplexe wie CpCo(1,5-COD) (6.96 eV), CpCo(1,3-cyclo-C₆H₈) (6.92 eV) und CpCo(CO)₂ (7.51 eV) liegen erwartungsgemäss höher [33]. Die Substitution von zwei Carbonylliganden gegen *dad*, die hier mit $\Delta IE_1 = 1.34$ eV den relativ stärkeren Donorcharakter der *N*-Liganden belegt, führt auch in anderen Systemen zu vergleichbaren Effekten. So ist ΔIE_1 für das Paar Cr(CO)₆/(*dad*)Cr(CO)₄ 1.5 eV; für Ni(CO)₄/(*dad*)Ni(CO)₂ findet man ΔIE_1 zu 1.5–1.7 eV, für (*dad*)Ni(CO)₂/(*dad*)₂Ni erneut ΔIE_1 1.1–1.5 eV. Im Falle der CpCo-Komplexe muss – entsprechend der oben geführten MO-Diskussion – allerdings angenommen werden, dass das HOMO des Dicarboxyl- und des *dad*-Komplexes unterschiedlichen Charakter haben ($2b_2$ bzw. $2a_1$). Von Green wird ein Wechsel in HOMO-Charakter auch bei homologen CpML₂-Komplexen, z.B. beim Austausch Co–Rh, wahrscheinlich gemacht [33].

Schlussfolgerungen

Trotz der für (Aromat)ML₂-Verbindungen erwarteten und gefundenen leichten Oxidierbarkeit der Komplexe II und IV in Lösung und in der Gasphase zeigen sie keine typischen "Metallbasen"-Reaktionen; so unterbleibt z.B. eine Addition von Alkylhalogenid zu [CpCo(*dad*)R]X. Diese Inertheit ist offenbar sterisch bedingt, wie ein Vergleich mit [C₆H₆Ru(*dad*)] [1] deutlich macht. Für [(C₅Me₅)Co(*dad*)] (IV) ist bereits die Synthese mit *N*-sek.alkyl-substituierten *dad* I nicht mehr gelungen. Die Basizität dieses Komplexstyps kann als thermodynamische Grösse auf keinen Fall mit dem oder einem der höchsten besetzten Molekülorbitale korreliert werden, da erstens bei unterschiedlich stark delokalisierten d_{π} -Elektronen auch unterschiedliche Stabilisierungen (im Sinne von Rückbindung) bei Addition eines Elektrophils aufgegeben werden, zweitens – und hier noch wichtiger – eine Addition sterisch behindert sein kann.

Der elektronenspektroskopisch und elektrochemisch aufschlussreiche Vergleich von II mit den isoelektronischen Tetraazadienkomplexen [CpCo(*ta*d)] [5,9] lässt II

eher noch als Kobalt(I)-Verbindungen verstehen, in denen sich im Grundzustand und im angeregten Zustand bindende und antibindende Wechselwirkungen mit den beiden Liganden wechselseitig weitgehend aufheben und so zu einem Minimum der Halbwertsbreite für den charge-transfer-Übergang, besser beschrieben als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, führen. Die tad-Komplexe sind daher bereits besser als Co^{III} -Komplexe anzusprechen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter nachgereinigtem Argon oder Stickstoff durchgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert und unter Inertgas in Umlaufapparaturen gehalten.

Messgeräte: Bruker WP 80 SYFT für ^1H -NMR-Spektren; Perkin-Elmer Spektrophotometer PE 554 für Elektronenspektren; die Aufnahme von IR-Spektren erfolgte mit den Geräten Philips Pye Unicam SP 1100 und Perkin-Elmer 325; Varian CH 7 (Schubstangenmessung, 70 eV) für Massenspektren; die Photoelektronenspektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer PES 17 bzw. Leybold UVG 200 mit He(I)-Quelle gemessen (Eichungen mit Ar und Xe) [31]. Elektrochemische Messungen wurden mit einem Princeton Applied Research (PAR) Model 170 Electrochemistry System in Acetonitril bzw. Methylenchlorid durchgeführt. Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat (Fluka) wurde aus Essigester/Pentan umkristallisiert und thermostatisiert bei 60°C im Hochvakuum getrocknet. Zu Messzellen, Elektrodenanordnung und -art sowie Lösungsmittel s. auch [28].

Ausgangsverbindungen des Kobalts wurden nach Literaturmethoden erhalten: $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [18], $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ [34], Cp_2Co [35], $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Co}$ [36]. Magnesium-Anthracen wurde nach Bönemann et al. [21] dargestellt. Die Darstellung von Diazadienen aus Glyoxal bzw. Diacetyl und primären Aminen wurde von uns mehrfach beschrieben, z.B. [12,22].

Allgemeine Arbeitsmethode für Komplexe II bzw. IV

Bei Versuchen zur thermischen Darstellung (Weg a) in Schema 1 von Komplexen II und IV werden in Xylol äquimolare Mengen von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bzw. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ und dad I 20–100 h unter Rückfluss erhitzt und CO durch Spülen mit N_2 entfernt. Der Fortgang der Reaktion lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Bei der Darstellung von IV entsteht $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ als schwer abtrennbares Nebenprodukt, welches sich jedoch durch IR-, Elektronen- und NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisieren lässt [37].

Die photochemische Darstellung (Weg b) aus den Carbonylen durch Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe und mehrfachem Spülen mit Stickstoff ist auch in Quarzgefäßen eine verhältnismässig langsame Reaktion.

Bei der Darstellung aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden äquimolare Mengen des Kobaltkomplexes und I in Pentan (5 mmol in 30–50 ml) bei RT über die sichtbare Gasentwicklungsperiode hinaus weitere 30 min gerührt, der Ansatz sodann auf das halbe Volumen eingengt und eine erste Produktfraktion bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeuten betragen, bei weiterer Bearbeitung der Mutterlaugen, bis zu 92%. Nebenproduktbildung wird nicht beobachtet, die NMR-Charakterisierung der Produkte kann auch direkt aus den zur Trockne eingengten Ansätzen erfolgen.

Bei der Reaktion (e) von Cp_2Co selbst mit der doppelten Menge dad und der dreifachen Menge Lithium, die auf die Darstellung von $(\text{dad})_2\text{Co}$ III bzw. einem Salz $\text{Li}[\text{Co}(\text{dad})_2]$ zielte (Lösungsmittel THF oder Diethylether, anstelle von Li aus Na oder K), wird neben der Bildung von III auch die von II beobachtet. *N*-Aromatisch substituierte dad, die weniger leicht III bilden als *N*-aliphatisch substituierte dad [20,38], führen sogar bevorzugt zu II. Die auf diesem Wege erhaltenen Cp-Komplexe wurden jedoch nur spektroskopisch charakterisiert, da die Abtrennung über fraktionierte Kristallisation Schwierigkeiten bereitet.

Für die Direktarstellung (f) (Schema 1) werden zunächst 3.6 g (150 mmol) Magnesiumpulver mit 0.55 g (3.1 mmol) Anthracen in 150 ml THF gegeben und 1 d unter Argon gerührt. Nach Zugabe von 20 μl Methyljodid wird das Mg dann bei 65°C im Ultraschallbad bewegt, wo sich nach 1 h eine schwache Grünfärbung, nach 3 h eine Orangefärbung zeigt. Zu diesem Ansatz wird frisch destilliertes Cyclopentadien und Diazadien gegeben (je 60 mmol). Dunkelrotfärbung zeigt Reduktion des dad zum Radikalanion I^- an. Beim Eintrag von 18 g (50 mmol) $\text{Co}(\text{acac})_3$ über eine Förderschnecke tritt deutliche Erwärmung auf. Nach 12 h Rühren wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen und zweimal filtriert. Dabei geht noch etwas $\text{Mg}(\text{acac})_2 \cdot \text{THF}$ sowie Anthracen und unumgesetztes dad mit ins Filtrat. Aliphatische dads und Anthracen werden aus dem zur Trockne eingeeengten Produkt durch vorsichtige Sublimation entfernt. Anschliessend wird erneut in Pentan gelöst und bei -20°C II zur Kristallisation gebracht. Ausbeuten und Reinheit des Produkts sind zwar nicht zufriedenstellend, doch lassen sich nach Weg (f) relativ grosse Mengen umsetzen.

Da die Darstellung der Verbindungen bei den verwendeten Diazadienen I sehr ähnlich verläuft, werden nachstehend nur Beispiele für die einzelnen Methoden beschrieben.

Cyclopentadienyl-glyoxalbis(isopropylimin)kobalt(I) (IIa). Nach Weg (b) werden 1.32 g (9.4 mmol) Ia und 1.4 ml (9.8 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in 35 ml Xylol 90 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei 50°C wird der Rückstand bei 60°C in 20 ml Hexan aufgenommen, filtriert und über Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Das Kristallisat wird, nach Abdekantieren der Mutterlauge in der Kälte, im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2.16 g (87%). Analyse: Gef.: C, 60.15; H, 8.45; N, 10.65. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Co}$ ber.: C, 59.09; H, 8.01; N, 10.60%. Molmasse 264 (massenspektr.), ber.: 264.3.

IIb wird sowohl nach Weg (a) wie (b) nur in kleinen Ausbeuten von < 20% erhalten. Der Nachweis erfolgte spektroskopisch.

IIc wird nach Weg (f) dargestellt. Nach zweimaliger Filtration über eine G3- und G4-Fritte wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in 75 ml Pentan aufgenommen. Die klare Lösung wird von unlöslichen Rückständen abgehebert, nochmals zur Trockne gebracht (60°C), erneut in Pentan (40 ml) aufgenommen und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wird durch Sublimation bei 50°C von Resten Anthracen und Ic befreit. Analyse: C, 67.7; H, 9.92; N, 7.73. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{Co}$ ber.; C, 66.99; H, 9.90; N, 7.44%.

IIe wird nach Weg (c) in einem 0.3 mmol-Ansatz (50 mg $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$), 110 mg

Id) in 15 ml Pentan nach 1 h Rühren und Abziehen des Lösungsmittels erhalten und durch $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert.

IId lässt sich wie *IIf* leicht aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ erhalten. Bei der Darstellung nach Weg (a) beträgt der Umsatz in einem 3.5 mmol-Ansatz (925 mg Id, 0.5 ml $\text{CpCo}(\text{CO})_2$) nach 8 h Bestrahlen in THF erst 30%. Die Charakterisierung erfolgt rasch und eindeutig durch $^1\text{H-NMR}$, Elektronenspektren und Massenspektrum (Molekülion bei $m/e = 388$, Molmasse ber.: 388.4).

Cyclopentadienyl-diacetylbis(isopropylimin)kobalt(I) (IIf). Aus einem 0.5 mmol-Ansatz nach Weg (f) (80 mg If, 91 mg $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$) in 15 ml n-Pentan werden nach 1 h Rühren, Einengen auf 8 ml und Kühlen auf -20°C 125 mg (92%) IIf erhalten. Analyse: Gef.: C, 60.34; H, 8.32; N, 9.29. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Co}$ ber.: C, 61.32; H, 8.62; N, 9.58%. Da If flüssig ist und wegen seines Dampfdrucks und seiner Löslichkeit eine Trennung von IIf schwierig ist, eignen sich die unvollständig ablaufenden Reaktionen (a) und (b) nicht für die Reindarstellung. Auch bei (f) empfiehlt sich ein geringer Überschuss an Co-Startkomplex.

Cyclopentadienyl-diacetylbis(2-methoxyethylimin)kobalt (IIg). Trotz der relativen thermischen Empfindlichkeit des Liganden gelingt die Synthese nach (b) (10 mmol-Ansatz: 2.0 g Ig, 1.4 ml $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, 25 ml Xylol, 24 h Rückflusskochen). Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei 50°C wird in 30 ml n-Hexan aufgenommen und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 2.5 g (77%). Charakterisierung durch $^1\text{H-NMR}$ und Massenspektrum (Molekülion bei $m/e = 324$); Molmasse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ 324.30.

Ihh wurde nach Weg (e) in einem Versuch erhalten, bei dem 4 mmol Cp_2Co (0.76 g) mit der doppelten Molmenge Ih (1.89 g) und der dreifachen Molmenge Kalium (0.48 g) in THF 20 h gerührt wurden in der Absicht, $\text{K}[\text{Co}(\text{dad})_2]$ darzustellen. Das Produkt ist nach $^1\text{H-NMR}$, Elektronenspektrum und Massenspektrum (Molekülion $m/e = 360$, 87%; Molmasse berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Co}$ 360.34) identisch mit dem besser nach Weg a–c erhältlichen.

Ili wird nach Weg (b) erhalten. Massenspektrum: Molekülion $m/e = 420$. Molmasse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ 420.4. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , int. TMS): 157.1 (C(1)), 142.4 (C(4)), 124.4 (C(3)), 113.5 (C(2)), 76.2 (Cp), 55.9 (OCH_3), 17.1 (CH_3) ppm. $E_{1/2}$ (gegen Ag/Ag^+ in CH_3CN) -0.43 V; (in CH_2Cl_2) -0.35 V.

Glyoxalbis(4-methylphenylimin)-pentamethylcyclopentadienylkobalt(I) (IVl) wird photochemisch aus dem entsprechenden Dicarboxyl (190 mg, 0.8 mmol) und II (185 mg, 0.75 mmol) nach 19 h Bestrahlen in 50 ml Hexan gebildet. Nach Einengen und Kühlen auf -20°C werden 250 mg mit ca. 10% $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Co}(\text{CO})]_2$ (NMR-Integration) verunreinigtes IVl erhalten (72% Rohausbeute). Analyse: Gef.: C, 71.92; H, 7.97; N, 5.61. $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Co}$ ber.: C, 72.54; H, 7.26; N, 6.51%. Massenspektrum: Molekülionen bei $m/e = 430$ für IVl sowie 444 für das Carbonyldimere. Molmasse ber. 430.48. Die thermische Reaktion zu IVl in Xylol ist nach 100 h noch nicht vollständig.

Die Komplexe IVd, IVk, IVi und IVm werden thermisch aus dem Dicarboxyl und den Liganden I in Xylol gebildet. Da die Abtrennung von nicht umgesetztem I bzw. dem Ausgangscarboxyl nicht ohne Verluste gelang, wurden die Verbindungen lediglich durch NMR bzw. ihre charakteristischen Elektronenspektren identifiziert.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der HOECHST AG, Frankfurt, der BASF AG, Ludwigshafen, und den Chemischen Werken Hüls, Marl, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, *Organometallics*, z. Publ. angenommen.
- 2 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 3 S. Otsuka und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2542.
- 4 M.J. Maroney und W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4144.
- 5 M.E. Gross, W.C. Trogler und J.A. Ibers, *Organometallics*, 1 (1982) 732.
- 6 M.E. Gross und W.C. Trogler, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 407.
- 7 R.F. Heck, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1513.
- 8 T. Joh, N. Hagihara und S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 661.
- 9 M.E. Gross, J.A. Ibers und W.C. Trogler, *Organometallics*, 1 (1982) 530.
- 10 H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823.
- 11 H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 12 M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 814.
- 13 D.R. Lloyd und E.W. Schlag, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2544.
- 14 G. van Koten und K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 151, Academic Press, New York, 1982.
- 15 R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf und H. tom Dieck, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 893; H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694; H. tom Dieck und A. Kinzel, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 324.
- 16 W. Hoffmann, W. Buchner und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 836.
- 17 L.J. Radonovich, F.J. Koch und T.A. Albright, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3373.
- 18 K. Jonas, E. Defense und D. Habermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 19 K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 513.
- 20 A. Kinzel, Dissertation Hamburg 1979.
- 21 H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, Dawei He und B. Spliethoff, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 728.
- 22 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 110.
- 23 R.W. Balk, D.J. Stufkens und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 133; 34 (1979) 267; D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 46; D.M. Manuta und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3825.
- 24 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1403.
- 25 I.W. Renk und H. tom Dieck, *Chem., Ber.*, 105 (1972) 1419.
- 26 E. Kühl, Dissertation Frankfurt 1979.
- 27 M.J. Maroney und W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4144.
- 28 H. tom Dieck und E. Kühl, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 324.
- 29 U. Kölle, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 379.
- 30 S. Elbel, H. tom Dieck und I. Kleinwächter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 31 Aufnahme der PE-Spektren durch Dr. S. Elbel, Univ. Hamburg.
- 32 L.J. Radonovich, M.W. Eyring, T.J. Groshens und K.J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2816.
- 33 J.C. Green, P. Powell und J.E. van Tilborg, *Organometallics*, 3 (1984) 211.
- 34 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 354; M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 35 *Organometal. Synth.*, Vol. 1, R.B. King (Ed.), Academic Press, New York, 1965.
- 36 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287; W.A. Hermann, J.M. Huggins, C. Bauer und M. Smiscek, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 37 K.P.C. Vollhardt, J.E. Bercaw und R.G. Bergmann, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 283; L.M. Cirjak, R.E. Ginsburg und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940.
- 38 M. Haarich, Dissertation, Hamburg 1984.