

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XXVII *. EIN EINFACHER WEG ZUR SYNTHESE VON CYCLOPENTADIENYLCOBALT(III)-DIKATIONEN

N. KUHN*, H. BRÜGGEMANN, M. WINTER

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstrasse 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

und V.M. DE BELLIS

Departamento de Quimica, Universidade Federal De Minas Gerais, Cidade Universitaria - Pampulha, 3000 Belo Horizonte - MG (Brasil)

(Eingegangen den 28. August 1986)

Summary

$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ is oxidised by $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) in the presence of neutral ligands L to give the dications $[\text{CpCoL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{S}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2, \text{PMe}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{MeCN}; \text{Me} = \text{CH}_3$). In $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$, sulfane ligands are substituted by neutral ligands L, L-L and L-L-L, to give the complexes $[\text{CpCoL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{SeMe}_2, \text{TeMe}_2, \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3, \text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{MeCN}$), $[\text{CpCo}(\text{L-L})\text{SMe}_2]^{2+}$ ($\text{L-L} = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2, n = 1, 2, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; bipyridine, *o*-phenanthroline, neocuproin) and $[\text{CpCo}(\text{L-L-L})]^{2+}$ ($\text{L-L-L} = \text{RP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). The dications react with iodide resulting in the monocations $[\text{CpCoL}_2\text{I}]^+$ and $[\text{CpCo}(\text{L-L})\text{I}]^+$. Azacobaltocinium cations $[\text{CpCo}(\text{C}_4\text{R}_2\text{H}_2\text{N})]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) are obtained by reaction of $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$ with metal pyrrolides.

Zusammenfassung

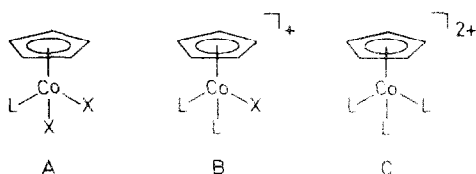
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ wird durch $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ in Gegenwart der Neutralliganden L zu den Dikationen $[\text{CpCoL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2, \text{S}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2, \text{PMe}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{MeCN}; \text{Me} = \text{CH}_3$) oxidiert. Neutralliganden L, L-L und L-L-L substituieren die Sulfan-Liganden in $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$ unter Bildung der Komplexe $[\text{CpCoL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{SeMe}_2, \text{TeMe}_2, \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3, \text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{MeCN}$), $[\text{CpCo}(\text{L-L})\text{SMe}_2]^{2+}$ ($\text{L-L} = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2, n = 1, 2, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; Bipyridin, *o*-Phenanthrolin, Neocuproin) und $[\text{CpCo}(\text{L-L-L})]^{2+}$ ($\text{L-L-L} = \text{RP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Die Dikationen reagieren mit Iodid zu den Monokationen $[\text{CpCoL}_2\text{I}]^+$

* XXVI. Mitteilung; siehe Lit. 24.

und $[\text{CpCo}(\text{L-L})\text{I}]^+$. Durch Reaktion von $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$ mit Metall-Pyrroliden wurden die Azacobaltocinium-Kationen $[\text{CpCo}(\text{C}_4\text{R}_2\text{H}_2\text{N})]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) erhalten.

Einleitung

Während Cyclopentadienylcobalt(III)-Komplexe der Typen **A** und **B** seit langer Zeit und in grosser Zahl bekannt sind [1], sind Dikationen **C** erst in den letzten 10 Jahren beschrieben worden [2–7]. Zu ihrer Synthese wurden, meist ausgehend von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, mehrstufige Verfahren verwendet, die auf dem schrittweisen Austausch der Iodo-Liganden beruhen. Es erschien uns sinnvoll, ein einfacheres Verfahren zur Synthese der Dikationen **C** zu finden und hierbei durch die Koordination leicht substituierbarer Neutralliganden auch einen verbesserten Zugang zu den Substanzklassen **A** und **B** zu schaffen.

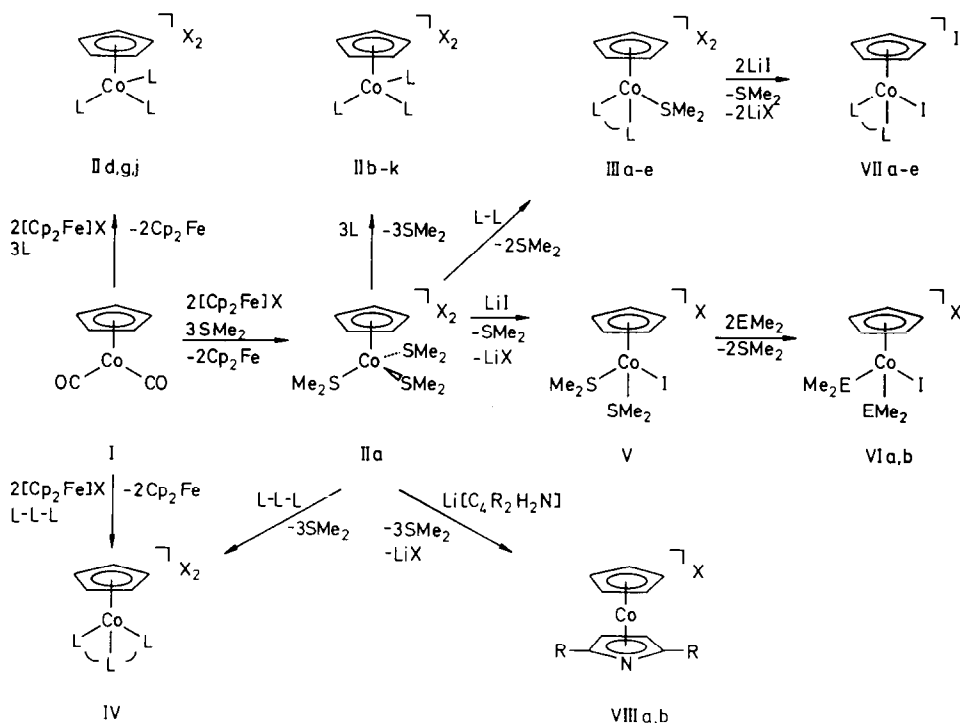


Ergebnisse

Die Oxidation von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**I**) mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ in Gegenwart von Neutralliganden **L** wird als Verfahren zur Synthese der paramagnetischen Kationen $[\text{CpCoL}_2]^+$ beschrieben [7]. Wir fanden nun, dass bei der Verwendung kleiner Liganden **L** die Oxidation zum dreiwertigen Cobalt möglich ist. Die hierbei gebildeten Dikationen **II** (Schema 1) fallen in spontaner Reaktion in nahezu quantitativer Ausbeute an.

Sulfan-Liganden in Übergangsmetall-Komplexen [8] sind im allgemeinen leicht gegen andere neutrale und anionische Liganden austauschbar; solche Verbindungen stellen deshalb wertvolle Ausgangssubstanzen in der koordinationschemischen Synthese dar. So konnten wir zeigen, dass sich die Kationen $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{SMe}_2)_2]^+$ [9], $[\text{CpFe}(\text{SMe}_2)_3]^+$ [10] und $[\text{CpNi}(\text{SMe}_2)_2]^+$ [11] gut zum Aufbau von Cyclopentadienylmetall-Komplexen eignen. Die einzigen bislang bekannten dikationischen CpCo^{III} -Komplexe mit Sulfan-Liganden [12] wurden durch Alkylierung von Thiolat-Komplexen erhalten.

Tatsächlich eignet sich der Dimethylsulfan-Komplex **IIa**, der in Nitromethan kinetisch hinreichend stabil ist, wegen der rasch verlaufenden Substitution der Sulfan-Liganden gut als Ausgangsmaterial zur Synthese zahlreicher Komplexe der Typen **B** und **C**. Andere Neutralliganden lassen sich bequem unter Bildung der Dikationen **IIb–k** an das Koordinationszentrum binden; dieser Weg bietet eine Alternative zur direkten Einführung der Liganden durch Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ in Gegenwart von **L**, die nicht bei allen Liganden zu befriedigenden Ergebnissen führt. Die Synthese gemischt substituierter Dikationen $[\text{CpCoL-}$



SCHEMA 1. Me = CH₃, Bu = C₄H₉, R = C₆H₅, X = BF₄

II: L = SMe₂ (a), SeMe₂ (b), TeMe₂ (c), PMe₃ (d), AsMe₃ (e), SbMe₃ (f), S(n-Bu)₂ (g), P(OMe)₃ (h), t-BuN≡C (i), C₅H₅N (j), MeC≡N (k)

III,VII: L-L = R₂PCH₂PR₂ (a), R₂P(CH₂)₂PR₂ (b), Bipyridin (c), 1,10-Phenanthrolin (d), Neocuproin (e)

IV: L-L-L = RP(CH₂CH₂PR₂)₂

VI: E = Se (a), Te (b)

VIII: R = H (a), Me (b)

(SMe₂)₂²⁺ und [CpCoL₂SMe₂]²⁺ durch Einsatz entsprechend stöchiometrischer Mengen L gelingt nicht, vielmehr wurden Gemische aus IIa und [CpCoL₃]²⁺ erhalten. Verwendet man jedoch zweizählige Neutralliganden L-L, so lassen sich die Dikationen [CpCo(L-L)SMe₂]²⁺ (III) in sehr guten Ausbeuten isolieren. Die Reaktion von IIa mit Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin (L-L-L) führt zum entsprechenden Dikation [CpCo(L-L-L)]²⁺ (IV), das auch direkt, ausgehend von CpCo(CO)₂, [Cp₂Fe]BF₄ und L-L-L zugänglich ist.

Auch durch Anionen lassen sich die Dimethylsulfan-Liganden problemlos substituieren. Wfr. Lithiumiodid ergibt mit IIa in sehr guten Ausbeuten den Iodo-Komplex [CpCo(SMe₂)₂I]⁺ (V), der sich leicht in die Kationen [CpCo(EMe₂)₂I]⁺ (VI, E = Se, Te) überführen lässt. In VI wird die im Sinne der NMR-Zeitskala bei Messtemperatur langsame Inversion an den Chalkogenatomen (vgl. hierzu [13]) durch Aufspaltung der Methylsignale in dem NMR-Spektrum sichtbar; den Anstieg der Inversionsbarriere beim Übergang vom Schwefel zu seinen schwereren Gruppennachbarn haben wir auch in der zu VI isostrukturellen Substanzklasse [CpFe(CO)(EMe₂)₂]⁺ (E = S, Se, Te) beobachtet [14]. Die zur Bildung von V

TABELLE I

SYNTHESE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II BIS VIII ^a

Verbindung	Synthese ^b (Ausbeute (%))	Farbe	Analysen (Gef. (ber.)) (%)		
			C	H	Co
[CpCoL ₃](BF ₄) ₂ (II)					
L = SMe ₂ (a)	A (95)	rotviolett	28.3 (28.65)	4.7 (4.99)	12.8 (12.67)
SeMe ₂ (b)	B (80)	violett	21.7 (22.00)	3.7 (3.83)	9.8 (9.72)
TeMe ₂ (c)	B (86)	violett	16.8 (17.17)	3.0 (3.09)	7.7 (7.84)
PMe ₃ (d)	A (- ^c), B (90)	gelb	33.1 (33.44)	6.4 (6.37)	11.5 (11.61)
AsMe ₃ (e)	B (90)	gelb	26.5 (26.54)	4.9 (5.06)	9.5 (9.22)
SbMe ₃ (f)	B (85)	gelb	21.4 (21.76)	4.0 (4.14)	7.8 (7.56)
S(n-Bu) ₂ (g)	A (90), B (80)	ockergelb	48.7 (48.83)	8.0 (8.28)	8.2 (8.19)
P(OMe) ₃ (h)	B (95)	gelb	25.9 (26.05)	4.7 (4.96)	9.0 (9.05)
t-BuN≡C (i)	B (90)	gelb	45.5 (45.80)	6.0 (6.11)	11.2 (11.09)
C ₅ H ₅ N (j)	A (90), B (80)	braun	46.4 (46.88)	3.8 (3.91)	11.5 (11.40)
MeC≡N (k)	B (95)	violett	32.9 (33.16)	3.5 (3.72)	14.6 (14.66)
[CpCo(L-L)SMe ₂](BF ₄) ₂ (III)					
L-L = R ₂ PCH ₂ PR ₂ (a)	C (95)	rot	53.1 (53.30)	4.4 (4.58)	8.1 (8.10)
R ₂ P(CH ₂) ₂ PR ₂ (b)	C (90)	rot	53.5 (53.91)	4.5 (4.77)	7.8 (7.94)
Bipyridin (c)	C (80)	violett	41.3 (41.39)	3.9 (3.85)	11.9 (11.84)
1,10-Phenanthrolin (d)	C (70)	violett	44.0 (44.22)	3.9 (3.68)	11.5 (11.32)
Neocuproin (e)	C (90)	violett	46.0 (46.38)	4.3 (4.23)	11.0 (10.74)
[CpCo(RP(CH ₂ CH ₂ PR ₂) ₂)- (BF ₄) ₂ (IV)]	A (80), B (85)	gelb	57.4 (57.89)	4.4 (4.70)	7.7 (7.22)
[CpCo(SMe ₂) ₂ I]BF ₄ (V)	D (95)	grün	23.8 (24.08)	3.5 (3.79)	13.4 (13.01)
[CpCo(SeMe ₂) ₂ I]BF ₄ (VIa)	E (80)	grün	20.1 (19.95)	3.1 (3.13)	10.4 (10.78)
[CpCo(TeMe ₂) ₂ I]BF ₄ (VIb)	E (90)	grün	17.0 (16.94)	2.4 (2.67)	9.2 (9.15)
[CpCo(L-L)I] (VII)					

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Synthese ^b (Ausbeute (%))	Farbe	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	Co
L-L = R ₂ PCH ₂ PR ₂ (a)	D (65)	braun	47.1 (47.50)	3.3 (3.56)	7.5 (7.70)
R ₂ P(CH ₂) ₂ PR ₂ (b)	D (75)	grün	47.9 (48.19)	3.5 (3.76)	7.6 (7.57)
Bipyridin (c)	D (80)	braun	33.6 (33.94)	2.1 (2.45)	10.8 (11.00)
1,10-Phenanthrolin (d)	D (80)	braun	36.4 (36.89)	2.2 (2.35)	10.4 (10.55)
Neocuproin (e)	D (85)	grün	39.0 (39.25)	3.1 (2.93)	10.2 (10.05)
[CpCo(C ₄ H ₄ N)]BF ₄ (VIIIa)	F (50) ^d	gelb	c		
[CpCo(C ₄ Me ₂ H ₂ N)]BF ₄ (VIIIb)	F (70) ^d	gelb	c		

^a Cp = C₅H₅, Me = CH₃, Bu = C₄H₉, R = C₆H₅. ^b Vgl. Experimenteller Teil. ^c Nicht analysenrein erhalten. ^d Enthält ca. 10% [Cp₂Co]BF₄.

analoge Reaktion läuft auch mit den Dikationen III ab. Hierbei wurden die Iodokomplexe [CpCo(L-L)I]⁺ (VII; L-L = R₂P(CH₂)_nPR₂, n = 1, 2, R = C₆H₅; Bipyridin, *o*-Phenanthrolin, Neocuproin) gebildet. Iia reagiert mit Lithiumpyrroliden LiC₄R₂H₂N unter vollständiger Eliminierung der Sulfan-Liganden; die hierbei erhaltenen Azacobalticinium-Kationen [CpCo(C₄R₂H₂N)]⁺ (VIII, R = H, CH₃) sind zum Azaferrocen [15] isoelektronisch und neben diesem unseres Wissens nach einzige bislang bekannte Sandwich-Komplexe mit Koordination des Pyrrolid-Liganden. Die Abtrennung des in ca. 10% der Gesamtmenge als Verunreinigung gegenwärtigen Cobalticinium-Kations gelang bisher nicht; sämtliche Trennversuche führten zur Zersetzung von VIII und somit zur Anreicherung von [Cp₂Co]BF₄ im Substanzgemisch.

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen unter Substitution von SMe₂, zusammengefasst in Schema 1, lassen sich auf zahlreiche andere Liganden als Reaktanten übertragen; den leicht zugänglichen Kationen [CpCo(SMe₂)₃]²⁺ und [CpCo(SMe₂)₂I]⁺ kann somit tatsächlich eine Schlüsselstellung bei der Synthese der Substanzklassen **B** und **C** zugewiesen werden. Angaben zur Synthese der besprochenen Verbindungen sowie deren analytische Daten finden sich im experimentellen Teil sowie in Tabelle 1, NMR-Daten sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Absorption grösster Wellenlänge im UV/VIS-Spektrum einiger C₅Me₅Co^{III}-Komplexe wurde von U. Koelle in erster Näherung als Funktion von 10 Dq d.h. der Stellung der an das Koordinationszentrum zusätzlich zum Dienylring koordinierten Liganden in der spektrochemischen Reihe interpretiert [16]. Die für die Dikationen II in Tab. 3 angegebenen Spektraldaten entsprechen in ihrer Abfolge weder der Stellung der Neutralliganden in der spektrochemischen noch in der nephelauxetischen Reihe [17] und korrelieren auch nicht mit den in Tab. 2 aufgelisteten NMR-Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Gruppe, die eine stetige Zunahme der Abschirmung für die Liganden EMe₂ (E = S, Se, Te) und EMe₃ (E = P, As, Sb) beim Übergang zu den schwereren Elementen zeigen. Wenn wir versuchsweise dennoch die in Tab. 3 angegebenen Maxima als Ausdruck der Ligandenfeldstärke

(Fortsetzung s. S. 398)

TABELLE 2
NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II BIS VIII ^{a, b}

Verbindung	¹ H-NMR (δ(ppm))	¹³ C-NMR (δ(ppm))
[CpCoL ₃][BF ₄] ₂ (II)		
L = SMMe ₂ (a)	Cp 6.1, Me 2.67	Cp 80.46, Me 11.99
SeMe ₂ (b)	Cp 6.0, Me 2.7	Cp 78.75, Me 3.88
TeMe ₂ (c)	Cp 5.8, Me 2.5	Cp 75.85, Me - 17.99
PMe ₃ (d) ^c	Cp 5.8, Me 1.9 (virt. t)	Cp 81.63, Me 8.96 (d), J 22.14 Hz
AsMe ₃ (e)	Cp 5.77, Me 1.9	Cp 77.89, Me 4.42
SbMe ₃ (f)	Cp 5.72, Me 1.67	Cp 74.09, Me - 10.66
S(n-Bu) ₂ (g)	Cp 6.03, n-Bu 0.96-3.1	-
P(OMe) ₃ (h) ^d	Cp 5.97, Me 4.1 (virt. t)	-
t-BuN≡C (i)	Cp 6.3, t-Bu 1.67	-
C ₃ H ₅ N (j)	C ₃ H ₅ N 7.5-8.85, Cp 6.4	-
MeC≡N (k)	Cp 6.6, Me 2.67	-
[CpCo(L-L)SMMe ₃][BF ₄] ₂ (III)		
L-L = R ₂ PCH ₂ PR ₂ (a)	R 7.4-7.77, Cp 6.1, CH ₂ 2.73, Me 1.77	-
R ₂ P(CH ₂) ₂ PR ₂ (b)	R 7.70 (br), Cp 6.0, CH ₂ 3.07-3.4 (br), Me 1.47	-
Bipyridin (c)	Bipyr. 7.57-8.7, Cp 6.3, Me 1.73	-
1,10-Phenanthrolin (d)	Phen. 7.77-8.97, Cp 6.4, Me 1.87	-
Noccuproin (e)	Noccupr. 8.06-8.87, Cp 6.4, NMe 3.43, SMe 2.13	-

[CpCo(RP(CH ₂ CH ₂ PR ₂) ₂)(BF ₄) ₂] ^c (IV)	R 6.8–8.5, Cp 5.6, CH ₂ 2.0–3.5	–
[CpCo(SMe ₂) ₂](BF ₄) (V)	Cp 5.76, Me 2.73	Cp 76.15, Me 8.54
[CpCo(SeMe ₂) ₂](BF ₄) (VIa)	Cp 5.67, Me 2.7, 2.53 ^f	Cp 74.76, Me 5.63, 5.38 ^f
[CpCo(TeMe ₂) ₂](BF ₄) (VIb)	Cp 5.43, Me 2.50, 2.33	Cp 73.61, Me –15.45, –15.81
[CpCo(L–L)](VII)	R 7.40–7.77, Cp 5.83, CH ₂ 2.20	–
L–L = R ₂ PCH ₂ PR ₂ (a)	R 7.33–8.06, Cp 5.63, CH ₂ 3.07–3.50 (br)	–
R ₂ P(CH ₂) ₂ PR ₂ (b)	Bipyr. 7.60–8.56, Cp 6.0	–
Bipyridin (c)	Phen. 7.93–8.93, Cp 6.07	–
1,10-Phenanthrolin (d)	Neocupr. 8.0–8.67, Cp 5.93, Me 3.60	–
Neocuproin (e)		
[CpCo(C ₄ H ₄ N)]BF ₄ (VIIIa)	H(3) 5.90, Cp 5.76, H(2) 5.50	C(2) 105.84, Cp 75.17, C(3) 67.86
[CpCo(C ₄ Me ₂ H ₂ N)]BF ₄ (VIIIb)	H(3) 6.03, Cp 5.83, Me 2.43	C(2) 111.66, Cp 75.50, C(3) 68.0, Me 3.02

^a Cp = C₅H₅, Me = CH₃, Bu = C₄H₉, R = C₆H₅. ^b CD₃NO₂. ^c ³¹P-NMR 11.88 ppm. ^d ³¹P-NMR 113.3 ppm. ^e ³¹P-NMR 108.76 (t), 78.84 (d) ppm, ^f 28.93 Hz. / Vgl. Text.

TABELLE 3

UV/VIS-DATEN DER DIKATIONEN $[\text{CpCoL}_3]^{2+}$ (II) ^{a,b}

L	λ (nm)	ϵ ($\times 10^3$)
SMe ₂	497	4.21
SeMe ₂	505	4.35
TeMe ₂	486	4.28
PMe ₃	395	5.18
AsMe ₃	427	4.66
SbMe ₃	424	4.43
S(n-Bu) ₂	396	3.67
P(OMe) ₃	372	2.64
t-BuN≡C	376	2.83
C ₅ H ₅ N	372	1.68
MeC≡N	504	1.60

^a Me = CH₃, Bu = C₄H₉, ^b ca. 10^{-4} M in CH₃NO₂ bei 25°C

von L werten, so bleibt ein starker Einfluss der Substituenten am Donoratom (vgl. etwa die Extrema bei Pyridin und Acetonitril) der Art festzuhalten, dass sterisch anspruchsvolle Liganden bei gleichem Donoratom Erniedrigung der Feldaufspaltung bewirken. Dies kann sowohl auf eine Änderung des Winkels E-Co-E als auch auf eine sterisch bedingte Änderung des Bindungsabstandes Co-E zurückgeführt werden. Tatsächlich ist bemerkenswert, dass die bezüglich des Austausches der Neutralliganden reaktivsten Dikationen II, die der Liganden SMe₂, SeMe₂ und MeCN, die geringste Ligandenfeldaufspaltung zeigen. Möglicherweise wird hier der Angriff des substituierenden Liganden in das energetisch tief liegende leere $^1E_{1(2)g}$ -Orbital begünstigt.

Die in der Einleitung erwähnten Literaturzitate über Dikationen des Typs C sind zu ergänzen um einige Veröffentlichungen, die teil- und peralkylierte Cyclopentadienylgruppen am Cobalt zum Gegenstand haben [16,18]. Versuche zur Synthese der Kationen $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{CoL}_3]^{2+}$ analog zur Darstellung von II erbrachten aus bislang unbekanntem Gründen jedoch kein zufriedenstellendes Resultat.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. CpCo(CO)₂ [19], PMe₃ [20], AsMe₃ [21], SbMe₃ [22], SeMe₂ [23] und TeMe₂ [23] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Zur Darstellung der zuvor beschriebenen Verbindungen fanden folgende Verfahren Anwendung:

Methode A. 1 mmol CpCo(CO)₂ (I) und 3 mmol des Neutralliganden L werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit 2 mmol $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ versetzt. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird der resultierende Niederschlag abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation, falls erforderlich, aus Nitromethan/Dichlormethan. Zur Synthese von IV wird 1 mmol $\text{RP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PR}_2)_2$ eingesetzt.

Methode B. 2 mmol $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3](\text{BF}_4)_2$ (IIa) werden in 10 ml Aceton suspendiert und mit 6.5 mmol des zu koordinierenden Liganden L versetzt. Nach 10–30 min wird die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit Methylenchlorid und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation, falls erforderlich, aus Nitromethan/Dichlormethan.

Zur Synthese von IIb und II sind ca. 20 mmol des Liganden und 5 h Reaktionszeit erforderlich. IV wird aus IIa und $\text{RP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ im Verhältnis 1/1 erhalten.

Methode C. 1 mmol $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3](\text{BF}_4)_2$ (IIa) wird in 5 ml Nitromethan gelöst und mit 1.1 mmol des Liganden L-L versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird die Lösung filtriert. Der aus dem Filtrat nach Zugabe von 30 ml Ether ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation, falls erforderlich, aus Nitromethan/Methylenchlorid.

Methode D. 1 mmol $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3](\text{BF}_4)_2$ (IIa) bzw. $[\text{CpCo}(\text{L-L})\text{SMe}_2](\text{BF}_4)_2$ (III) wird in 5 ml Nitromethan gelöst und mit 1 mmol (V) bzw. 2 mmol (VII) LiI (wfr.) versetzt. Nach 10 min Reaktionszeit wird die Lösung filtriert. Der aus dem Filtrat nach Zugabe von 50 ml Ether ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation, falls erforderlich, aus Methylenchlorid/Ether.

Methode E. 1 mmol $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_2\text{I}]\text{BF}_4$ (V) wird in 5 ml Aceton gelöst und mit 5 mmol SeMe_2 (10 h) bzw. 2.2 mmol TeMe_2 (5 min) gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Ether wird der ausgefallene Feststoff filtriert, aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Methode F. 2 mmol $[\text{CpCo}(\text{SMe}_2)_3](\text{BF}_4)_2$ (IIa) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 2 mmol $\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_2\text{R}_2\text{N}]$ (R = H, CH_3 ; in situ hergestellt aus Pyrrol bzw. Dimethylpyrrol und n-Butyllithium in 5 ml Tetrahydrofuran) versetzt. Nach 5 min Reaktionszeit wird die Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Der aus dem Filtrat nach Zugabe von 30 ml Ether ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dank

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und von Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (V.M.d.B.) unterstützt. Wir danken der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack (Dr. Klose) für eine Chemikalienspende sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 R.D.W. Kemmitt und D.R. Russell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 E.W. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 137.
- 3 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481; W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1922; H. Werner, B. Heiser und C. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069; H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1517.
- 4 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 379.
- 5 R.J. McKinney, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2051.
- 6 S.J. Landon und T.B. Brill, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1266, 4177.
- 7 K. Broadley, N.G. Connelly und W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 121.
- 8 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 9 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 10 N. Kuhn, M. Winter und E. Zauder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11 N. Kuhn und M. Winter, *Chemiker-Ztg.*, 107 (1983) 73; N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C1; N. Kuhn, M. Winter und N. Heuser, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 55.

- 12 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107; L. Hoffmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 13 E.E. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 14 N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11.
- 15 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 796; K.K. Joshi, P.L. Pauson, A.R. Quazi und W.H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 471; F. Seel und V. Sperber, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 405; A. Efraty und N. Jubran, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L191.
- 16 U. Koelle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 753.
- 17 H.L. Schläfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1967; C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1971.
- 18 M.L.H. Green und R.B.A. Pardy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 355; G. Fairhurst und C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1524; H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 127; H. Werner, B. Heisert, B. Klünger und R. Dörfel, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 179.
- 19 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 20 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 21 R.A. Zingaro und A. Merjianian, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 580.
- 22 C.H. Bamford, *J. Chem. Soc.*, (1946) 468.
- 23 N. Kuhn, P. Faupel und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) C4.
- 24 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) C9.