

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 109–119
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22249

Neuartige Synthesen monosubstituierter Nickelocene als Zugang zu mehrkernigen Metallocensystemen

Herwig Schottenberger*, Georg Ingram und Dagmar Obendorf

*Leopold Franzens Universität Innsbruck, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Innrain 52a,
 A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 1. Juli 1991)

Abstract

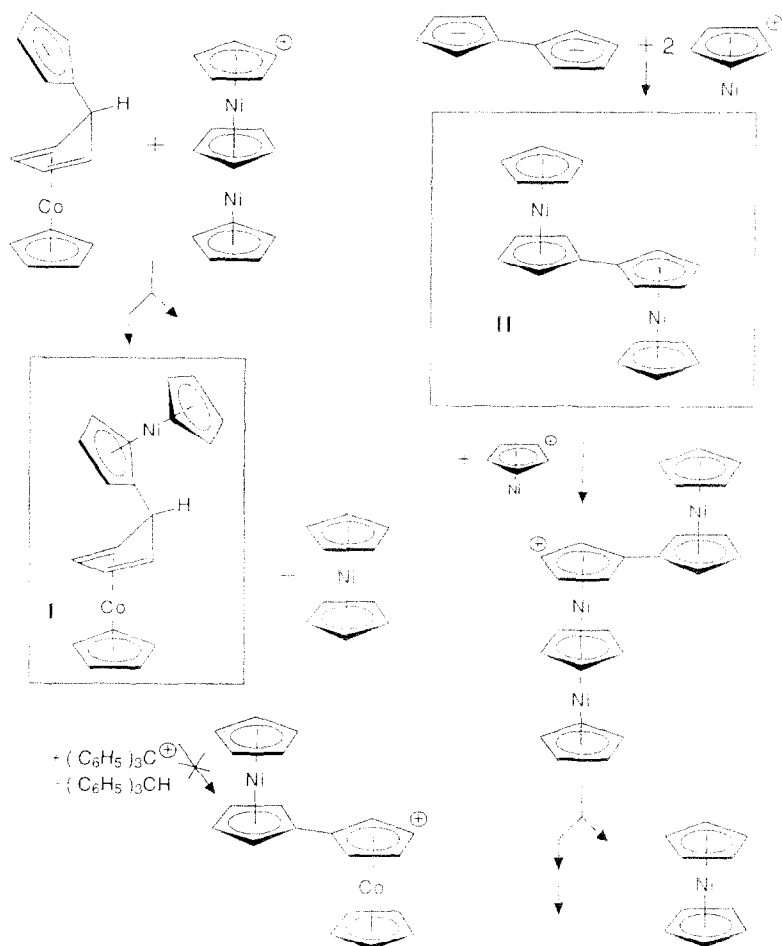
The nickelocene derived triple- and mono-decker salts $\text{CpNiCpNiCp}^+ \text{BF}_4^-$ and $\text{NiCp}^+ \text{BF}_4^-$ were utilized as "Jonas"-type synthons for capping monosubstituted cyclopentadienylides R-Cp^- ($\text{R-Cp}^- = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^I[(\eta^4\text{-1,3-C}_5\text{H}_5)\text{-5-}exo\text{-Cp}^-]$ (Ia) and $^- \text{Cp-Cp}^-$, fulvalenedianion (IIa)) to form the corresponding binuclear neutral metallocenes (η^5 -cyclopentadienyl) [η^4 -(5-*exo*-nickelocenyl)-1,3-cyclopentadiene] Co^I (I) and binickelocene (II). Side reactions were investigated and a new by-product, the betainic cobaltoceniumyl-3-triphenyl-methyl-cyclopentadienide (III) was isolated. All new compounds were characterized by MS, IR, and partially by CV and NMR. The novel homodinuclear system binickelocene (II) exhibits diamagnetism.

Zusammenfassung

Die nickelocenstammigen Tripel- und Monodecker-Salze $\text{CpNiCpNiCp}^+ \text{BF}_4^-$ und $\text{NiCp}^+ \text{BF}_4^-$ wurden als Synthons vom "Jonas"-Typus verwendet, um durch die Abdeckung monosubstituierter Cyclopentadienylide R-Cp^- ($\text{R-Cp}^- = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}^I[(\eta^4\text{-1,3-C}_5\text{H}_5)\text{-5-}exo\text{-Cp}^-]$ (Ia) und $^- \text{Cp-Cp}^-$, Fulvalenedianion (IIa)) zu den entsprechenden binuklearen neutralen Metallocenen (η^5 -Cyclopentadienyl) [η^4 -(5-*exo*-nickelocenyl)-1,3-cyclopentadien] Co^I (I) und Binickelocen (II) zu gelangen. Die Bildung von Nebenprodukten wurde untersucht und dabei das neue betainische Cobaltoceniumyl-3-triphenylmethyl-cyclopentadienid (III) isoliert. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte durch MS, IR, sowie zum Teil durch CV und NMR. Das neue homodinukleare System Binickelocen (II) ist diamagnetisch.

Einleitung

Gezielte Synthesen mehrkerniger Cyclopentadienylkomplexe erlangen zunehmendes Interesse, da sie die systematische Untersuchung der vielfältigen Wechselwirkungsmechanismen gestatten, welche sowohl durch variable Metallzentren wie auch durch Konformations- und Konjugationsunterschiede in der jeweiligen Verbrückungssituation vorgegeben werden [1,2].



Schema 1.

Zur effizienten Realisierung entsprechender Modellverbindungen, das heißt, um einfache Zugänge zu neuen heteronuklearen Oligometallocenen zu erarbeiten, bietet die Darstellung substituierter Nickelocene eine naheliegende Erweiterungsmöglichkeit, da gerade auch in dieser Verbindungsklasse bemerkenswerte Spinpaarungs- und Valenzausmittlungsphänomene zu erwarten sind [3,4].

Ergebnisse und Diskussion

Die Instabilität von $\text{CpNiCpNiCp}^+\text{BF}_4^-$ und $\text{NiCp}^+\text{BF}_4^-$ in den meisten gängigen Lösungsmitteln [5,6], die auch im Falle des Monodeckers mit einer teilweisen Bildung von Nickelocen einhergeht, bietet die Möglichkeit, diesen leicht zugänglichen Nickelhalbsandwich durch das Vorlegen von überschüssigen Cyclopentadienyliden in sehr rascher Reaktion abzufangen, und die entstehende Neutralspezies durch Aufnehmen in apolaren Lösungsmitteln von anorganischen Salzen abzutrennen (Reaktionschema 1).

Darstellung der Edukte

Tris(η^5 -cyclopentadienyl)*dinickel(II)* BF_4^- und (η^5 -cyclopentadienyl)*nickel(II)* BF_4^-

Der publizierte Syntheseweg wurde leicht modifiziert. In der Literatur [5,6] ist die Verwendung von wäßriger 50%iger Tetrafluoroborsäure beschrieben. Durch die Umsetzung von Nickelocen mit einem halben Äquivalent etherischer HBF_4 in Propionsäureanhydrid gelangt man in gleichbleibenden Ausbeuten zu dem gewünschten Produkt, allerdings wird die äußerst zeitraubende und lästige Trocknung des Tripeldecker-Sandwichkomplexes durch die Vermeidung von wäßriger HBF_4 erleichtert. Für die Synthese des "Monodeckers" [7] wurde durch Reaktion von Nickelocen mit einem Äquivalent HBF_4 ebenfalls der bequemere Weg über etherische Tetrafluoroborsäure eingeschlagen (siehe Experimenteller Teil).

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-lithiocyclopentadienidyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt(I)

Die Darstellung eines freien cobaltoceniumsubstituierten Cyclopentadienylides ist nicht möglich, da dieses wiederum als Nukleophil gegenüber Cobaltocenium-Kationen wirkt [8]. Daher muß in sterisch oder elektronisch nicht stabilisierten Vertretern entweder die positive Ladung des Cobaltocenteils vermieden werden, oder die negative des Cyclopentadienylids [9]. Durch Umsetzung von Cobaltocenium- PF_6^- mit Natriumcyclopentadienid gelangt man zu den protonierten Vorstufen, zwei isomeren (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien)cobalt(I)-Komplexen [10]. Allerdings liegt der Nachteil dieses Weges darin begründet, daß das Cyclopentadienidanion als weiches Nukleophil mit Cobaltocenium relativ langsam abreagiert, und daher die Ausbeuten gering sind, weil durch das nicht umgesetzte Natriumcyclopentadienid die vorher erwähnten, von Umprotonierungen begleiteten Nebenreaktionen ablaufen [8].

Eine weitere Darstellungsalternative ist die Reaktion von Cobaltoceniumchlorid mit Cyclopentadienyl-Thallium im Ultraschallbad. Die Vorteile dieser Zugangsvariante sind die rasche Reaktion, die leichte Abtrennbarkeit der *endo*-Hydridspezies vom ausfallenden Thalliumchlorid und die Möglichkeit, stabile, leicht zugängliche Ausgangsverbindungen zu verwenden (siehe Experimenteller Teil).

Der bei weitem eleganteste und vorteilhafteste Zugang wurde von Bönemann und Mitarbeitern [11] vorgestellt. Die Autoren beschreiben dabei den Umsatz von Cobaltocen und frisch destilliertem Cyclopentadien mit Luftsauerstoff. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Filtration der Pentanlösung des Produktgemisches über basisches Aluminiumoxid. Das gewünschte Produkt ist dabei die einzige Fraktion, die über die stationäre Phase wandert; es kann direkt aus dem Eluat die analysenreine Substanz erhalten werden. Anschließende Deprotonierung mit *n*-Butyllithium führt zum gewünschten substituierten Cyclopentadienid.

Darstellung der Zielverbindungen

Die Methode des Metallocenabbaus zum Aufbau anderer Übergangsmetallkomplexe ist seit längerem etabliert [12]. Die Anwendung von Cyclopentadienyl-Nickel-Tripel- und Monodecker als "Jonas-Template" zum Rückaufbau monosubstituierter Nickelocene wurde unseres Wissens im Rahmen dieses Projektes erstmals genutzt.

*(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-nickelocenyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt(I) (I)*

Das vorher beschriebene Synthon (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-cyclopentadienyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt(I) kann mit Butyl-Lithium deprotoniert und anschließend mit "Nickel-Tripeldecker" umgesetzt werden, wobei dieser in der bekannten Weise als CpNi⁻¹-Donor fungiert [7], der die vorgelegte Lewis-Base, im vorliegenden Falle ein monosubstituiertes Cyclopentadienid, zum neutralen Metallocen "abdeckelt". Das "hydridische Bimetallocen" (I) läßt sich durch Mittel-druckchromatographie unter Schutzgas analysenrein erhalten.

Über eine versuchte anschließende Hydridabstraktion mit Trityliumtetrafluoroborat durch Vereinigen der Reaktanden-Toluollösungen gelangt man erwartungsgemäß zu keinem einheitlichen Nickelocenylcobaltocenium-BF₄⁻; aus dem entstehenden Niederschlag konnte zwar das sehr instabile Monokation im Massenspektrum beobachtet werden, allerdings ergaben Metall- und Elementaranalysen keine konsistenten Werte. Die präparative Oxidation zum Bimetallocen ist demnach auf diesem Wege nicht gangbar, da offensichtlich die Ringattacke am Nickelocenteil durch das Trityliumkation gegenüber der Hydridabstraktion im Vordergrund steht und neuerliche Nebenreaktionen die Folge sind [5,7,13]. Die Instabilität der entsprechenden kationischen Bimetallocenspezies konnte auch durch die elektrochemischen Untersuchungen an (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-Nickelocenyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt(I) bestätigt werden. Diese Messungen ergaben, daß komplexe Redoxvorgänge ablaufen, deren Interpretation im Rahmen einer eigenen Publikation erfolgt und gemeinsam mit den CV-Ergebnissen anderer (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-metallocenyl)-1,3-cyclopentadien]cobalt(I)-Komplexe vorgestellt werden [17].

Binickelocen (II)

Binickelocen konnte durch glatte Reaktion des Fulvalendianions [4] mit Nickel-Monodecker erhalten werden. Die Substanz ist von weinroter Farbe und von extremer Empfindlichkeit gegen Sauerstoff als auch gegen die meisten organischen Lösungsmittel (z.B. Diethylether bei längerer Aufbewahrung).

Der gefundene Diamagnetismus der Verbindung könnte seine Erklärung finden durch die Ausbildung inäquivalenter π -Olefindomänen, wie zum Beispiel beim ebenfalls diamagnetischen Di- π -indenylnickel(II) [3] durch die Benzannelierung, im gegenständlichen Fall durch die formale Funktion des Fulvalenliganden jeweils als Diensystem. Der Diamagnetismus von Bis(fulvalen)dinickel wird in analoger Weise auf das Vorliegen der Fulvalenbrücken in einer Polyolefin-Resonanzform zurückgeführt [14].

Mit dem Diamagnetismus von Binickelocen findet allerdings die Interpretation der in Spuren vorhandenen paramagnetischen Komponenten in Bis(fulvalen)dinickel-Proben als Verunreinigung durch Binickelocen keine Bestätigung [14].

Das Cyclovoltammogramm von Binickelocen zeigt im Bereich von -0.3 bis 2.0 V nicht wie erwartet vier mehr oder weniger getrennte Redoxstufen entsprechend der zweistufigen Oxidation jeder Nickeloceneinheit im Molekül, sondern nur zwei Wellen bei 0.02 und 0.95 V. Beide treten in etwa beim gleichen Potential auf wie die Wellen von Mono- und Dikation des einfachen Nickelocens [15]. In einem Bereich von 50 mV/s bis 1 V/s sind sowohl Peakpotential als auch die Stromfunktion ($i_p/v^{1/2}$) für beide Wellen unabhängig von der Scangeschwindigkeit und die Peakseparation ΔE_p beträgt für alle zwei Wellen 60 mV. Diese Beobachtungen

sprechen dafür, daß es sich bei beiden Wellen um einen reversiblen Elektronentransfer handelt. Erst bei Vorschubgeschwindigkeiten unterhalb von 50 mV/s wird die zweite Welle bei 0.9 V zunehmend irreversibler, d.h. der kathodische Peakstrom wird kleiner und verschwindet bei 20 mV/s schließlich ganz. Dies legt den Schluß nahe, daß das höchstgeladene Binickelocen-Kation besonders reaktiv ist und anschließend an den reversiblen Ladungstransfer raschen chemischen Folgereaktionen unterliegt.

Da die Identität der Verbindung durch die komplementären Untersuchungsmethoden eindeutig geklärt ist, läßt sich das Auftreten von zwei statt vier Oxidationswellen nur durch die Überlagerung von zwei nicht aufgelösten Elektronenübertragungen pro Welle erklären.

Immer wenn zwei strukturell identische Redoxzentren in einem Molekül keine Wechselwirkung aufeinander ausüben, finden die Elektronenübertragungen zu den beiden Zentren rein statistisch statt. Die formale Aufspaltung der Normalpotentiale beträgt dann 35.7 mV [16]. Das Cyclovoltammogramm für einen derartigen Redoxvorgang entspricht einem einfachen 1-Elektronentransfer mit allen Eigenschaften einer reversiblen Welle, aber der Strom ist doppelt so hoch. Im Gegensatz zu anderen Bimetallocenen dürfte bei Binickelocen der Sonderfall gegeben sein, daß die ΔE^0 -Werte beider Nickeloceneinheiten im Molekül so nahe beieinander liegen, daß deren Oxidation praktisch statistisch erfolgt. Ein ähnliches Verhalten wurde für das entsprechende gemischt kernige Ferrocenylnickelocen gefunden. Die Oxidationen, die der Ferrocen- bzw. der Nickeloceneinheit zugeordnet werden können, treten ebenfalls bei genau demselben Potential auf wie die Oxidationen der entsprechenden Stammmetalloceane [17].

Bei der Reduktion von Binickelocen tritt bei -1.95 V ein irreversibler Peak mit ungefähr gleicher Peakhöhe wie die Oxidationspeaks bei 0.02 und 0.95 V auf. Die Irreversibilität dürfte eher auf nachfolgende chemische Reaktionen zurückzuführen sein, als auf einen langsamen heterogenen Ladungstransfer, da nach der Reduktion neue Oxidationspeaks bei -1.03 und -0.37 V auftreten und die vorher reversiblen Oxidationswellen im positiven Potentialbereich zunehmend irreversibler werden. Das deutet darauf hin, daß es sich ähnlich wie bei der Reduktion von Nickelocen [18] um einen sehr komplexen Mechanismus handelt, bei dem sich die Verbindung unter Cp-Abspaltung zersetzt. Weder durch Kühlung auf -10°C noch durch Erhöhung der Scangeschwindigkeit bis auf 50 V/s gelang es, die nachfolgenden chemischen Reaktionen zu unterdrücken (siehe Fig. 1).

Nebenreaktionen

Da bei der Verwendung des "Tripeldeckers" als CpNi^+ -Donor ein Moläquivalent Nickelocen als unerwünschtes Reaktionsprodukt entsteht, ist die Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}^+\text{BF}_4^-$ von großem Vorteil, da Nickelocen, dessen Abtrennung in vielen Fällen große Schwierigkeiten bereitet, allenfalls in Spuren durch "Jonas-Metathese" entstehen kann (siehe Reaktionsschema 1) und somit leicht durch Sublimation, Pentan-Vorextraktion oder Mitteldruckchromatographie entfernt werden kann. Selbst wenn laut DC-Kontrolle beziehungsweise in der cyclischen Voltammetrie keinerlei Nickelocen nachweisbar ist, läßt sich aus den ersten Pentanextrakten der vakuumgetrockneten Reaktionsrückstände im Massenspektrometer der Molpeak von Nickelocen beobachten. Der Bildungsmechanismus

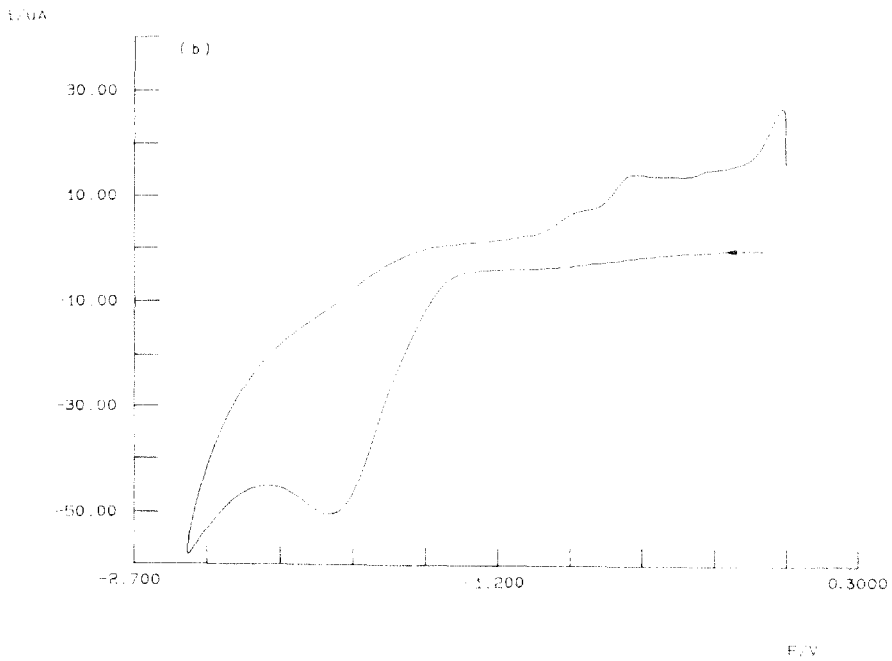
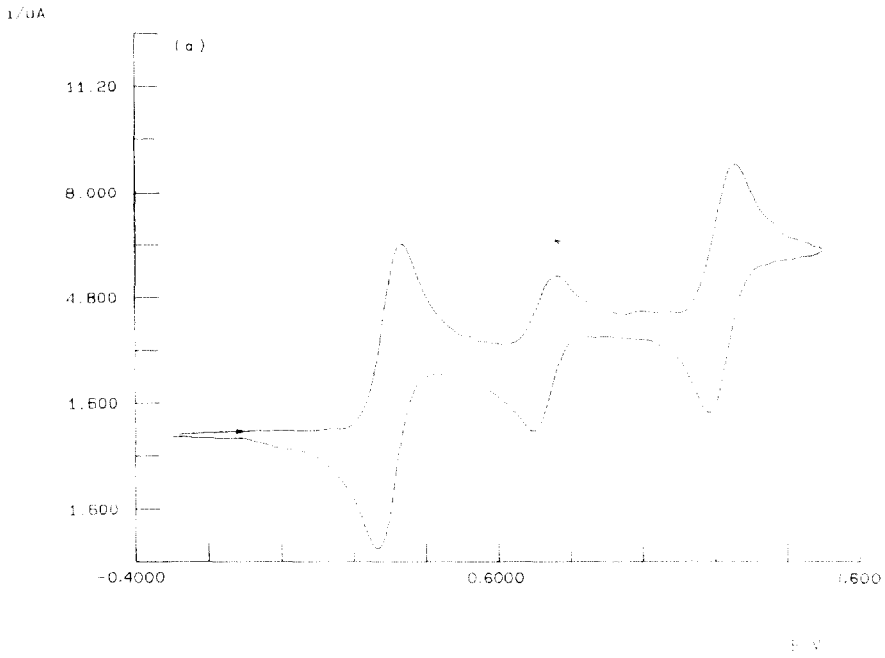
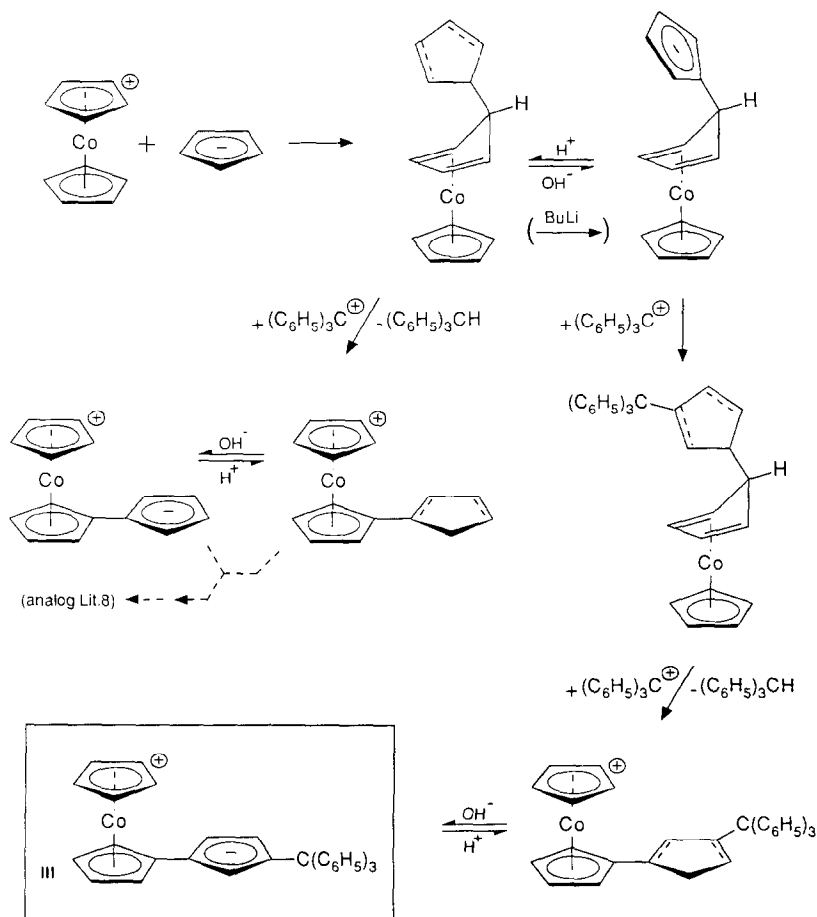


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von Binickelocen in Acetonitril/0.1 M TBAH. E (V) gegen Ag-Quasi-referenzelektrode. $T = -10^\circ\text{C}$. (a) positiver Potentialbereich, Scangeschwindigkeit: 100 mV/s; * = Ferrocen. (b) negativer Potentialbereich, Scangeschwindigkeit: 10 V/s.

sollte durch die erwähnte Metathesereaktion zwischen Binickelocen und unumgesetztem Nickel-Monodecker erklärbar sein, da unter den vorgegebenen Reaktionszeiten und Bedingungen keine Zerfallsequenz des Monodeckers zu Nickelocen feststellbar war.

Bereits bei der Darstellung des Thalliumsalses von Cobaltoceniumyl-cyclopentadienyld [9], konnte eine Blaufärbung der Ansätze beobachtet werden. Die Aufklärung der tiefblauen Verbindung war möglich, nachdem durch Mitteldruckchromatographie die reine Substanz in geringen Mengen isoliert werden konnte. Das Eluat zeigt ausgeprägtes "Indikatorverhalten". Durch Zugabe von Base wird die Lösung tiefblau und durch Zugabe von Säure gelb. Dieser Vorgang ist beliebig reversibel. Aufgrund der spektroskopischen Daten konnte die Verbindung als eine Art Triphenylmethanfarbstoff charakterisiert werden. Ein gezielter Syntheserversuch ermöglichte es, den Reaktionsverlauf nachzuvollziehen (siehe Reaktionsschema 2) und damit das Nebenprodukt in größeren Mengen darzustellen:



Schema 2.

Bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co(I)}[(\eta^4\text{-1,3-C}_5\text{H}_5)\text{-5-}exo\text{-cyclopentadienyliid-Lithium}$ [mit zwei Äquivalenten Trityliumhexafluorophosphat und anschließender chromatographischer Reinigung gelangt man in guter Ausbeute zu dem beschriebenen Zwitterion. Da beide Reaktanden in genügender Menge bei vorhergehend beschriebener Reaktion zugegen sind, erklärt dies die Bildung dieses Nebenproduktes (siehe Reaktionsschema 2).

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der beschriebenen Verbindungen erfolgte, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsschluß in Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natriumdraht bzw. Phosphorpentoxid getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Für alle Ultraschallreaktionen wurde das Bad Sonorex RK 255S der Firma Bandelin verwendet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firmen Bruker, AM 300, und Varian, EM 360L, der IR-Spektren an einem SP3-300 der Firma Pye Unicam bzw. einem FTS-40 der Firma Biorad. EI-Massenspektren wurden auf einem CH-7 der Firma Finnigan MAT anfertigt. ICP-Kontrollanalysen der Metallstöchiometrie wurden auf einem Philips PU 7000 Spektrometer (Co 236,379, Ni 231,605 nm) durchgeführt.

Elektrochemische Messungen wurden mit einem Heka Potentiostat/Galvanostat PG 28-System durchgeführt und für Scangeschwindigkeiten bis zu 1 V/s mit einem Phillips PM 8133 X-Y Recorder aufgezeichnet. Bei Messungen über 1 V/s erfolgte die Datenerfassung über einen IBM-kompatiblen Computer mit Hilfe des Softwarepakets HEKA-IBM-Elektrochemie. Als Leitelektrolyt wurde eine 0,1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) in Acetonitril verwendet. Die Konzentration der gemessenen Verbindungen war ca. 1 mM. Alle Arbeitsoperationen und elektrochemischen Messungen erfolgten unter Argon. Acetonitril wurde nach literaturbekannten Methoden vorgetrocknet und vor Verwendung von CaH_2 abdestilliert. Für alle Messungen wurde eine konventionelle 3-Elektrodenanordnung und eine temperierbare Eigenbauzelle verwendet. Als Arbeitselektrode diente entweder eine in Weichglas eingeschmolzene Platin-Scheibenelektrode (Durchmesser 1 mm) oder eine Platin-Ringelektrode (Ingold). Als Hilfselektrode wurde entweder ein Platindraht verwendet, der um den Glasmantel der Pt-Scheibenelektrode gewickelt war, oder eine Glassycarbon-Elektrode (Metrohm). Als Referenzelektrode diente entweder ein Silberdraht oder eine gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode. E^0 -Werte wurden, wenn möglich, als Mittelwerte von anodischem und kathodischem Peakpotential genommen, und alle Potentiale gegen das Formalpotential des Fc/Fc^+ -Redoxpaares (0,40 V gegen Ag/AgCl) kalibriert.

Tris(η^5 -cyclopentadienyl)dinickel(II)-tetrafluoroborat

In 50 ml Propionsäureanhydrid werden 5,65 g (30 mmol) Nickelocen gelöst, und unter kräftigem Rühren werden langsam (stark exotherme Reaktion!) 3,0 ml (ca. 15 mmol) 50%ige etherische HBF_4 zugetropft. Die anfangs grüne Lösung färbt sich tiefbraun. Nach Zugabe der Säure wird noch 10 min gerührt, dann fügt man

Niederschlag wird über eine G3-Schlenkfritte abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.03 g (67% d.Th.).

(η^5 -Cyclopentadienyl)nickel(II)-tetrafluoroborat

6.38 g (33.8 mmol) Nickelocen werden in 120 ml Diethylether teilweise gelöst und unter kräftigem Rühren mit 4.6 ml (33.8 mmol) 54%igen etherischer HBF_4 -Lösung, verdünnt mit 20 ml Diethylether versetzt. Die HBF_4 -Lösung wird über einen Zeitraum von 3 min zugetropft. Es erfolgt eine sofortige Braunfärbung der Lösung. Nach 4 h Rühren wird über eine G4-Fritte filtriert. Der braune Rückstand wird zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+\text{BF}_4^-$ beträgt 6.74 g (94.8% d.Th.).

*(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-lithiocyclopentadienidyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt(I)*

Der noch nicht beschriebene, alternative Syntheseweg zu Lit. 11 zum gewünschten Edukt führt über Cobaltoceniumchlorid und Thalliumcyclopentadienid zum gewünschten Cp-Edukt: 0.5 g (2.23 mmol) Cobaltoceniumchlorid und 0.6 g (2.23 mmol) Thalliumcyclopentadienid werden in 20 ml THF suspendiert, und anschließend 3 h im Ultraschallbad behandelt. Die nicht umgesetzten Edukte und das gebildete Thalliumchlorid werden unter Argon über Celit abfiltriert. Das THF wird im Vakuum abgezogen und gegen Petrolether ersetzt. Die erhaltene rote Lösung wird über basisches Alox filtriert (Bedingungen wie in Lit. 11).

Die auf den beschriebenen Wegen erhaltene freie Cyclopentadien-Vorstufe wird mit $^n\text{BuLi}$ zur Titelverbindung deprotoniert: 0.4 g (1.57 mmol) Edukt werden in 40 ml DME gelöst. Dann werden 0.6 ml (1.4 mmol) $^n\text{BuLi}$ (2.4 M in n-Hexan) zugespritzt.

*(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-nickelocenyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt(I) (I)*

1.13 g (4.45 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadien)]cobalt(I) werden in 50 ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Dann werden 2.8 ml (4.45 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in n-Hexan) zugespritzt. Nach ca. 5 min werden 1.78 g (4.45 mmol) Nickel-tripeldecker in Substanz zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich langsam braun-grün. Nach 2 h wird das THF im Vakuum entfernt und gegen Diethylether ersetzt. Die anschließende Schutzgasfiltration befreit das Produkt von den gebildeten Salzen. Das Produktgemisch, das sich im Filtrat befindet, wird unter Schutzgas chromatographiert. Dazu wird das Laufmittel (n-Hexan) mit Argon gesättigt. Als stationäre Phase dient basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III). Die gepackte Säule wird evakuiert und mit Argon gespült. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Das Auffangen der Fraktionen erfolgt in Schlenkkolben unter Argon-Gegenstrom. Es wird zuerst eine grüne Fraktion eluiert (Nickelocen) und dann eine braun-grüne. Die zweite Fraktion wurde als Hydridspezies der Zielverbindung charakterisiert.

Die beschriebene Reaktion kann natürlich auch vorteilhafter mit Nickel-Monodecker durchgeführt werden. Dabei wird ein Rohprodukt erhalten, das unter

Umgehung der Chromatographie direkt mit n-Pentan aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden kann.

MS (EI 70 eV): m/z (%) = 378(46) [$M^+ + 2$], 376(66) [M^+], 312(68) [$(M^+ + 2) - C_5H_6$], 310(100) [$M^+ - C_5H_6$], 252(62) [$M^+ - C_5H_6Ni$]. IR (CS₂): 3095w, 3040w, 2845w, 1100w, 1060w, 1030w, 1000m, 795m, 770s cm⁻¹.

Binickelocen (Nickelocenylnickelocen) (II)

In 20 ml THF werden 0.72 ml (1.44 mmol) Natriumcyclopentadienid (2.0 *M* in THF, Aldrich) vorgelegt und auf -70°C gekühlt. Dann werden 0.18 g (0.72 mmol) Jod zugegeben, das Kühlbad entfernt und das Gemisch 15 min gerührt. Anschließend wird erneut auf -70°C abgekühlt und 0.9 ml (1.44 mmol) n-Butyllithium (1.6 *N* in n-Pentan) werden zugespritzt. Nach dem Entfernen des Kühlbades wird die Lösung gerührt bis sie nahezu Raumtemperatur erreicht hat. Dann werden 0.30 g (1.44 mmol) C₅H₅Ni⁺BF₄⁻ zugesetzt, worauf sich die Lösung sofort burgunderrot färbt. Nach 15 min wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 60 ml Portionen n-Hexan aufgenommen. Zur Entfernung von unlöslichen Nebenprodukten wird unter Argon über eine G4-Schlenkfrütte filtriert. Von dem erhaltenen Filtrat wird das Hexan im Vakuum abgezogen.

Durch Umkristallisieren aus Hexan bei -25°C oder Verwerfen eines Hexan-Vorextraktes können nickelocenfreie Proben gewonnen werden. Binickelocen ist bei 70–80°C im Hochvakuum (unter Verlusten) sublimierbar.

¹H-NMR: (Benzol *d*₆/Argon) δ = 0.67 (m), 0.23 (s), -0.28 ppm (m). MS (EI 70 eV): m/z (%) = 376(77) [$M^+ + 2$], 374 (100) [M^+], 311(40) [$(M^+ + 2) - C_5H_5$], 309(50) [$M^+ - C_5H_5$], 251(23). IR (KBr): 3082w, 1658w, 1598w, 1423m, 1259m, 1110m, 1041m, 1003s, 800m 771sst cm⁻¹. Cyclovoltammetrie: ($E_{1/2}(\Delta E_p)$) vs. Ag/AgCl, 0.1 *M* TBAH, 10⁻³ *M* in CH₃CN, 100 mV/s: $E_{1/2} = 0.02(60)$ V [Ni-Ni]^{0/2+}; $E_{1/2} = 0.95(60)$ V [Ni-Ni]^{2+/4+}.

Cobaltoceniumyl-3-Triphenylmethylcyclopentadienylid (III)

0.44 g (1.73 mmol) (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -(5-*exo*-cyclopentadienyl-1,3-cyclopentadienyl)cobalt(I) werden in 20 ml THF gelöst, auf -80°C gekühlt und mit 1.1 ml (1.73 mmol) ⁿBuLi (1.6 *M* in n-Hexan) versetzt. Nach ca. 10 min werden 1.34 g (3.46 mmol) Tritylium-PF₆ zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Anschließend wird das THF im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit Pentan extrahiert, um die gebildeten Salze zu entfernen. Die Pentanextrakte werden nach dem Abziehen des Lösungsmittels über basisches Aluminiumoxid chromatographiert (Schwerkraftsäule; Acetonitril/Diethylether 1/3). Das erhaltene Betain zeigt ausgeprägtes Indikatorverhalten. Da über basisches Alox chromatographiert wird, erhält man nahezu quantitativ die blaue Base. Säuert man die Eluate etwas an, schlägt die Farbe sofort nach gelb um.

IR (KBr): 3050w, 1550sst, 1480m, 1435m, 1340m, 1310m, 1283m, 1060m, 1030w, 1005w, 923m, 837s, 740s, 700sst, 660s cm⁻¹. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 494(11) [M^+], 417(18) [$M^+ - C_6H_5$], 234(100) [$M^+ - CocCp$].

Dank

Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien (Projekt 7592-CHE) danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Zhang, S.R. Wilson und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4160.
- 2 H. Atzkern, J. Hiermeier, F.H. Koehler und A. Steck, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 281.
- 3 H.P. Fritz, F.H. Köhler und K.E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 449.
- 4 J.C. Smart und B.L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 956.
- 5 H. Werner und A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 239; 249.
- 6 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd.3, 1851, Enke Verlag, Stuttgart, 1981, ISBN 3-432-87823-0.
- 7 T.L. Court und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 245.
- 8 E.O. Fischer, W. Fellmann und G.E. Herberich, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2254.
- 9 C. Rieker, G. Ingram, P. Jaitner, H. Schottenberger und K.E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 127.
- 10 Y.H. Lai, W. Tam und K.P.C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 97.
- 11 H. Bönemann, M. Radermacher, C. Krüger und H.J. Kraus, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 185.
- 12 K. Jonas, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 292.
- 13 H. Werner, B. Ulrich und A. Salzer, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 339.
- 14 P.R. Sharp, K.N. Raymond, J.C. Smart, und R.J. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 753.
- 15 R.P. Van Duynes und C.N. Reilly, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 158.
- 16 J.D.L. Holloway und W.E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2038.
- 17 D. Obendorf, H. Schottenberger und G. Ingram, Publikation in Vorbereitung.
- 18 F. Ammar und J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 215.