

JOM 23689

Mono- und Di-*t*-butylcyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe des Mangans, Eisens, Cobalts und Rhodiums—Die Kristallstrukturen von $[\text{Cp}^x \text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{}^t\text{Bu})\text{R-1,3}$; $\text{R} = \text{H}, \text{}^t\text{Bu}$)

M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug und H. Hartung

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, O-4020 Halle / S. (Deutschland)

(Eingegangen den 9. März 1993)

Abstract

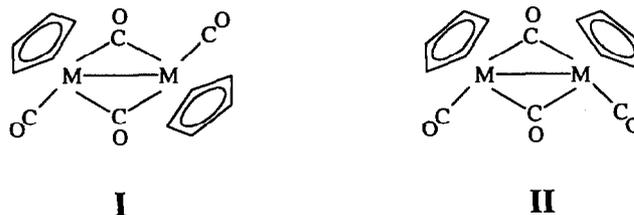
The X-ray structure of $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{}^t\text{Bu}$) reveals a dinuclear complex with a metal–metal single bond and a *trans* arrangement of the Cp' ligands, whereas $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{}^t\text{Bu}_2$) is a dimer with a *cis* configuration of the Cp'' groups. The synthesis and spectroscopic characterisation (NMR, IR) of other metal carbonyls of the type $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}', \text{Cp}''$; $\text{M} = \text{Mn}, n = 3$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, n = 2$) and $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ are discussed.

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturanalyse weist $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{}^t\text{Bu}$) als Zweikernkomplex mit einer (Metall–Metall)-Einfachbindung und einer *trans*-Anordnung der Cp'-Liganden aus. Demgegenüber ist $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{}^t\text{Bu}_2$) ein Zweikernkomplex mit *cis*-Konfiguration der Cp''-Gruppen. Die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung (NMR, IR) von weiteren Cp^x-haltigen Metallcarbonylen der Typen $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_n]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}', \text{Cp}''$; $\text{M} = \text{Mn}, n = 3$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, n = 2$) und $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})_2]$ werden diskutiert.

1. Einleitung

Substituierte Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe sind begehrte Startverbindungen in der Organometallchemie [1]. Verbindungen des Typs $[\text{Cp}^x \text{M}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp) bzw. substituiertes Cp) können die *trans*-Anordnung I oder die *cis*-Anordnung II der Cp^x-Liganden aufweisen. Darüberhinaus sind die durch CO unverbrückten Strukturen von I und II möglich und in Lösung als Übergänge im scrambling-Prozess nachgewiesen [2,3].



In den Ru-Derivaten $[\text{Cp}^x \text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}$ [4], $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*) [5], $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ [6]) wurde als Festkörperstruktur ausschließlich die *trans*-Konformation I gefunden. Auch das Fe-Analogon $[\text{Cp}^x \text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ liegt als *trans*-Isomer I vor [7]. Hingegen kristallisiert $[\text{Cp}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ sowohl als *trans*- [8] wie auch bei tiefen Temperaturen als *cis*-Isomer [9].

Correspondence to: Dr. M. Scheer, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA.

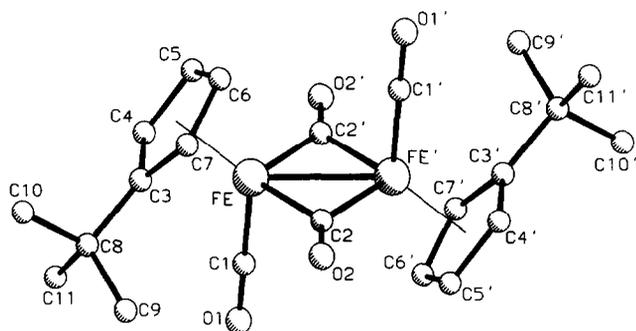


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (1). (Mit ' versehene Atomsymbole beziehen sich auf die C_7 -Symmetrie des Moleküls.)

Kürzlich konnten wir über die Synthese zweikerniger Verbindungen der Typs $[\text{Cp}^x\text{M}(\text{CO})_n]_2$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$, Cp'' ; $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}$, $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3$ (tBu)₂; $\text{M} = \text{Mo}$, $n = 2, 3$; $\text{M} = \text{Fe}$, $n = 2$) berichten [10]. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach den Festkörperstrukturen der Eisen-Derivate $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$, Cp''), die im folgenden diskutiert wird. Ebenfalls wird im folgenden die Darstellung ein- und zweikerniger mono- und di-*t*-Butyl-substituierter Cyclopentadienyl-Komplexe verschiedener Übergangsmetalle beschrieben, die nützliche Edukte z.B. zur Darstellung neuer Koordinationsverbindungen mit "nackten" E_x -Liganden sind [11].

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ (1), Cp'' (2)) werden über die Cothermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Cp^xH synthetisiert [10]. Unter ganz ähnlichen Bedingungen (Kristallisation bei 5°C aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen) wurden für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kristallisiert

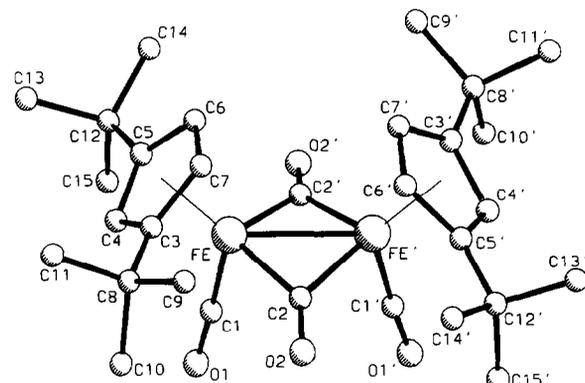


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Cp}''\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (2). (Mit ' versehene Atomsymbole beziehen sich auf die C_2 -Symmetrie des Moleküls.)

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (1) und $[\text{Cp}''\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (2)

	1		2		
Fe-Fe'	255.0(1)	255.7(1)	C1-Fe-C2	92.84(8)	87.9(2)
Fe-C1	176.2(2)	173.7(4)	C1-Fe-C2'	93.16(8)	90.5(2)
Fe-C2	192.8(2)	192.1(4)	C1-Fe-Z ^a	126.35(7)	124.4(1)
Fe-C2'	193.4(2)	193.1(4)	C2-Fe-C2'	97.36(8)	94.3(2)
Fe-C3	214.1(2)	215.6(3)	C2-Fe-Z ^a	119.75(6)	126.6(1)
Fe-C4	211.8(2)	210.0(3)	C2'-Fe-Z ^a	120.13(6)	122.8(1)
Fe-C5	213.5(2)	215.2(3)	Fe-C2-Fe'	82.64(8)	83.2(2)
Fe-C6	212.9(2)	214.4(3)	Fe-C2-O2	138.9(1)	139.4(3)
Fe-C7	214.0(2)	213.1(3)	Fe'-C2-O2	138.4(1)	137.4(3)
Fe-Z ^a	175.8(1)	176.1(1)	Fe-C1-O1	178.6(1)	176.6(3)
C1-O1	114.0(2)	115.0(5)			
C2-O2	117.3(2)	117.7(5)			

^a Z = geometrisches Zentrum von Cp.

als *trans*-Komplex I (Abb. 1), während $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ein *cis*-Derivat des Typs II (Abb. 2) darstellt.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie die Atomkoordinaten der Verbindungen 1 und 2 wiedergegeben. Die (FeFe)-Abstände repräsentieren mit 255.0(1) bzw. 255.7(1) pm Einfachbindungen. Sie entsprechen damit dem (FeFe)-Abstand der durch CO-verbrückten Bindung im $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (255.8(1) pm) [12] und sind etwas länger als im $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (252.3(1) pm) [13]. Der Vergleich der Kristallstrukturen von 1 und 2 mit analogen cyclopentadienylhaltigen Fe-Zweikernkomplexen (Tab. 4) zeigt ähnliche Werte in den Bindungslängen und -winkeln. Die (FeFe)-Abstände sind unabhängig von der *cis*- oder der *trans*-Konformation der Cp^x -Liganden und liegen bei allen Verbindungen in der gleichen Größenordnung. Sie verlängern sich mit wachsendem sterischem Anspruch des Cyclopentadienyl-Liganden

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) von $[\text{Cp}'\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (1)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe	0.03604(4)	0.47813(1)	0.61890(2)	0.02604(7)
O1	-0.2105(3)	0.3185(1)	0.5821(2)	0.0489(5)
O2	0.3418(2)	0.4135(1)	0.4602(1)	0.0459(5)
C1	-0.1157(3)	0.3818(1)	0.5955(2)	0.0324(5)
C2	0.1897(3)	0.4525(1)	0.4785(2)	0.0306(5)
C3	0.2125(3)	0.4421(1)	0.8033(2)	0.0300(5)
C4	0.0292(4)	0.4946(1)	0.8189(2)	0.0379(5)
C5	0.0534(4)	0.5767(1)	0.7635(2)	0.0515(7)
C6	0.2447(4)	0.5761(1)	0.7111(2)	0.0511(7)
C7	0.3444(3)	0.4938(1)	0.7362(2)	0.0400(6)
C8	0.2711(3)	0.3543(1)	0.8639(2)	0.0345(5)
C9	0.3658(5)	0.2948(2)	0.7711(3)	0.0581(9)
C10	0.4385(4)	0.3714(2)	0.9857(2)	0.0569(8)
C11	0.0777(4)	0.3094(2)	0.9067(2)	0.0487(7)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$.

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) von $[\text{Cp}^{\mu}\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ (**2**)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Fe	0.1716(3)	-0.20586(3)	0.32030(3)	0.0388(2)
O1	0.1288(2)	-0.1911(2)	0.1325(2)	0.092(1)
O2	0.1621(2)	-0.4074(2)	0.2848(2)	0.074(1)
C1	0.1487(3)	-0.1971(3)	0.2069(3)	0.059(1)
C2	0.2008(3)	-0.3362(3)	0.3012(2)	0.049(1)
C3	0.0453(2)	-0.2270(2)	0.3972(2)	0.043(1)
C4	0.0427(2)	-0.1405(2)	0.3486(2)	0.043(1)
C5	0.1161(2)	-0.0792(2)	0.3784(2)	0.042(1)
C6	0.1665(2)	-0.1297(2)	0.4435(2)	0.041(1)
C7	0.1240(2)	0.2202(2)	0.4542(2)	0.043(1)
C8	-0.0302(3)	-0.3017(3)	0.3955(3)	0.062(1)
C9	0.0004(4)	-0.3913(3)	0.4438(3)	0.091(2)
C10	-0.0577(3)	-0.3261(3)	0.2993(3)	0.078(2)
C11	-0.1173(3)	-0.2608(3)	0.4425(4)	0.106(2)
C12	0.1261(3)	0.0240(2)	0.3533(3)	0.054(1)
C13	0.0370(3)	0.0742(3)	0.3884(3)	0.064(1)
C14	0.2125(3)	0.0674(3)	0.3965(3)	0.074(2)
C15	0.1306(4)	0.0364(3)	0.2521(3)	0.077(2)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

von Cp über Cp', Cp'' zu Cp*. Allerdings sollten hierfür mehr elektronische Faktoren eine Rolle spielen. Die in dieser Sequenz steigende Basizität der Cp*-Liganden erhöht die elektronische Abstoßung besetzter Orbitale zwischen den Eisenatomen. Erwartungsgemäß werden mit verlängerten (FeFe)-Bindungen auch längere (FeC)-Abstände zum verbrückenden CO-Liganden beobachtet. Die (FeC)-Bindungslänge zu den terminalen CO-Liganden sind in den *trans*-Komplexen stets etwas länger als in den entsprechenden *cis*-Derivaten.

Die *cis*-Konfiguration der Cp''-Gruppen in **2** ist ein

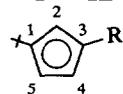
TABELLE 4. Metall-Metall-, Metall-Ligand-Abstände (pm) und Diederwinkel (°) in $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\mu\text{-CO})\text{CO}]_2$ -Komplexen

Cp ^x = Cp ^x -Anordn. =	Cp <i>trans</i> [8]	Cp <i>cis</i> [9]	Cp' <i>trans</i> ^a	Cp'' <i>cis</i> ^a	Cp* <i>trans</i> [7]
Fe-Fe	253.4(2)	253.1(2)	255.0(1)	255.7(1)	256.0(1)
Fe-Cp ^x _{cent}	175.4(6)	174.2(5)	175.8(1)	176.1(1)	176.4(1)
Fe-CO _{term.}	174.8(6)	173.0(7)	176.2(2)	173.7(4)	175.3(3)
		176.0(8)			
Fe-(μ-CO)	191.0(5)	191.8(7)	192.8(2)	192.1(4)	193.6(2)
	191.8(5)	191.7(7)	193.4(2)	193.1(4)	192.2(2)
Winkel ^b	180	164	180	157.1(2)	180

^a Diese Arbeit. ^b Diederwinkel (°) zwischen den Fe₂C₅Terbr.-Ebenen.

weiteres Beispiel für die Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen durch den Cp''-Liganden. So fanden wir im zu **2** isoelektronischen Komplex $[\text{Cp}^{\mu}\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$ [**11b**] eine *cis*-Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden, während im Cp*-Derivat $[\text{Cp}^{\mu}\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$ [**14**] die erwartete *trans*-Orientierung beobachtet wird. $[\text{Cp}^{\mu}\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ [**10**] ist ein *trans*-Komplex, wohingegen sich die Cp-Liganden in $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ [**15**] in der Linie der (MoMo)-Mehrfachbindung befinden.

Die Thermolyse von Mn₂(CO)₁₀ in Cp*H bzw. von Co₂(CO)₈ mit Cp*H in CH₂Cl₂ in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien führt zur Bildung der Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe **3–6** (Gl. (1)). Zur Darstellung der entsprechenden Rh-Verbindungen **7** bzw. **8** erweist sich die KCl-Eliminierung ausgehend von dimeren Dicarboxyl-rhodium(I)chlorid als günstig (Gl. (2)). Das dimere Di-*t*-butylcyclopentadienyl-carboxylcobalt(Co=Co) **9** wird über die Thermolyse von **6** in Toluol unter CO-Verdrängung im Argonstrom erhal-

TABELLE 5. ¹H-NMR-Daten^a und CO-Valenzschwingungen^b der Verbindungen **3–9** (R = (CH₃)₃C bzw. H)

Verbindung	¹ H-NMR δ (ppm)					J(HH) (Hz)	ν(CO) (cm ⁻¹)
	CH ₃	2	3	4	5		
3	0.95	3.85	4.10	4.10	3.85	2.2	2026, 1946
4	0.97	4.55		4.08	4.08		2013, 1926
5	0.99	4.45 ^c	4.45 ^c	4.39 ^c	4.39 ^c	2.0	2026, 1966
6	1.05	4.69		4.41	4.41	1.9 ^d	2013, 1953
7	1.23	5.48	5.48	5.43	5.43		2043, 1979
8	1.20	5.36		5.23	5.23	1.9	2025, 1964, 1937sch
9	0.85	5.16		4.63	4.63	1.8	1780 ^e

^a In CDCl₃ (T = 301 K).

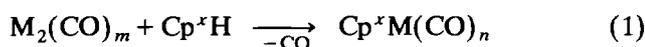
^b in n-Hexan (jeweils starke Absorptionen, sch = Schulter).

^c AA'BB'-Spinsystem.

^d J(RhH) = 0.7 Hz.

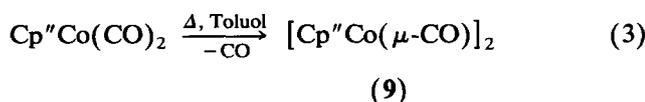
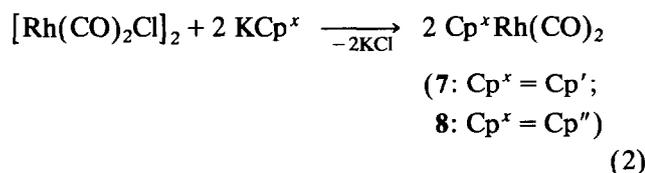
^e μ-CO.

ten (Gl. (3)). Das Cp'-Analogon von **9** ist über diese Methode nicht zugänglich.



$m = 8, 10$

	Cp ^x	M	n
3	Cp'	Mn	3
4	Cp''	Mn	3
5	Cp'	Co	2
6	Cp''	Co	2



Die über die Reaktionen 1–3 synthetisierten Komplexe sind gelbe (**3**), braune (**5**, **6**) bzw. orangefarbene (**7**, **8**) Flüssigkeiten. **4** wird als hell-gelbe, kristalline Substanz und **9** als grüne nadlige Verbindung isoliert. Bereits in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan zeigen alle Komplexe eine sehr gute Löslichkeit. Intensive Lichteinwirkung führt bei den Cobaltverbindungen **5** und **6** zur teilweisen Grünfärbung, da sich geringe Anteile des Dimeren **9** bzw. eines Cp'-Analogons bilden.

Die ¹H-NMR- und IR-Daten von **3**–**9** sind in Tab. 5 angeführt. Die Anzahl und die Lage der CO-Valenzschwingungen entsprechen den Erwartungen [16]. So werden für die C_{3v}-Symmetrie (Cp^x als Punktmassen betrachtet) der Verbindungen [Cp^xMn(CO)₃] **3** und **4** jeweils zwei Banden der Schwingungsrassen A₁ und E beobachtet. Auch für die Komplexe des Typs [Cp^xM(CO)₂] (**5**–**8**) werden in Übereinstimmung mit der formalen C_{2v}-Symmetrie im wesentlichen zwei

TABELLE 6. Ausgewählte Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von **1** und **2**

	1	2
Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ O ₄ Fe ₂	C ₃₀ H ₄₂ O ₄ Fe ₂
M (g mol ⁻¹)	466.1	578.4
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P4 ₂ /n
Gitterparameter: a (pm)	630.46(8)	1421.8(2)
b (pm)	1540.4(2)	
c (pm)	1047.71(10)	1500.6(2)
β (°)	99.269(8)	
V (pm ³)	1004.2(2) · 10 ⁶	3033.5(7) · 10 ⁶
Z	2	4
F(000)	484	1224
d _{rönt.} (g cm ⁻³)	1.542	1.266
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	14.7	9.8
Kristallabmessungen (mm)	0.19 × 0.23 × 0.38	0.13 × 0.38 × 0.21
Meßgerät	Stadi4-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe, MoKα-Strahlung (λ = 71.073 pm); Graphitmonochromator	
Meßtemperatur (K)	293	293
Meßbereich (°)	4 ≤ 2θ ≤ 60	4 ≤ 2θ ≤ 45
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-8 ≤ h ≤ 8 - 8 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 21 - 21 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 14 - 14 ≤ l ≤ 0 (1. Satz) (2. Satz)	0 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 16
Scan-Methode	ω/θ-Scan	ω/θ-Scan
symmetrieunabhängige Reflexe	2860	1815
beobachtete Reflexe (F _o > 3.92σ(F _o))	2318	1512
Strukturlösung	Patterson-Methode; SHELXS-86 [18]	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix); SHELX-76 [19] anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome; geometrische Festlegung der Lagen der H-Atome, Anwendung des Reitermodells im Falle der Cyclopentadienylring-H-Atome, Behandlung der Methylgruppen als starre Gruppen	
Reflexanzahl/Parameter	17.0	8.4
R/wR/S	0.031/0.037/1.74	0.033/0.040/1.85
min./max. Δρ (e pm ⁻³ · 10 ⁻⁶) in abschl. Differenz-Fouriersynthese	0.61/-0.29	0.17/-0.21

Banden (A_1 und B_2) detektiert. Für 3–8 treten alle Schwingungen im Bereich terminaler CO-Gruppen auf. Demgegenüber wird für 9 eine CO-Bande bei 1780 cm^{-1} beobachtet, die verbrückenden CO-Liganden zuzuordnen ist.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert.

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit den Spektrometern AC 80 und WP 200 der Firma Bruker bei 80.13 bzw. 200.15 MHz, die der IR-Spektren mit einem IFS 25 der Firma Bruker. Die Ausgangsstoffe $\text{Cp}'\text{H}$ bzw. $\text{Cp}''\text{H}$ wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt [17].

3.1. Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindungen 1 und 2

Die Kristalldaten von 1 und 2 sowie relevante experimentelle und rechen-technische Einzelheiten der beiden Strukturanalysen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenkristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.2. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Mn}(\text{CO})_3$ 3 und 4 ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$, Cp'') (vgl. auch [20])

6 g (15.4 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden mit 46.14 mmol Cp^xH für 15 h auf $180 \pm 5^\circ\text{C}$ erhitzt. Das im Falle von $\text{Cp}^x = \text{Cp}'$ zurückbleibende Öl wird destilliert. Für $\text{Cp}^x = \text{Cp}''$ verbleibt ein leicht brauner Feststoff, der mit *n*-Hexan über eine Säule aus Kieselgel (Merck 60, Aktivitätsstufe II; $25 \times 2.5\text{ cm}$) gereinigt wird. Nach dem Einengen auf ca. 15 ml kristallisiert bei -78°C ein hellgelber Feststoff.

3: Ausbeute 6.1 g (75%). $K_{p1} = 74^\circ\text{C}$. Analyse von 3: Gef.: C, 54.94; H, 4.59. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$ ber.: C, 55.39; H, 5.04%; Mol.-Gew. 260.17.

4: Ausbeute 8.1 g (83%). $F_p = 63^\circ\text{C}$. Analyse von 4: Gef.: C, 60.50; H, 6.34. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Mn}$ ber.: C, 60.76; H, 6.69%; Mol.-Gew. 316.28.

3.3. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Co}(\text{CO})_2$ 5 und 6 ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$, Cp'') (vgl. auch [21])

7.4 g (21.6 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 43.2 mmol Cp^xH und 3.1 ml (32.3 mmol) Cyclohexa-1,3-dien werden für 2 h

in 50 ml CH_2Cl_2 am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand entweder destilliert oder mit *n*-Hexan über eine Säule aus Al_2O_3 (basisch, Aktivitätsstufe II; $25 \times 2.5\text{ cm}$) gegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleiben braune Öle.

5: Ausbeute 6.1 g (60%). $K_{p0.5} = 70^\circ\text{C}$. Analyse von 5: Gef.: C, 55.60; H, 5.01. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Co}$ ber.: C, 55.94; H, 5.55%; Mol.-Gew. 236.16.

6: Ausbeute 10.1 g (80%). $K_{p0.1} = 53^\circ\text{C}$. Analyse von 6: Gef.: C, 61.29; H, 6.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$, Co ber.: C, 61.64; H, 7.24%; Mol.-Gew. 292.26.

3.4. Darstellung von $\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2$ 7 und 8 ($\text{Cp}^x = \text{Cp}'$, Cp'')

Zu einer auf -45°C gekühlten Lösung aus 2 g 5.1 mmol $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 30 ml *n*-Pentan werden 10.2 mmol KCp^x hinzugegeben. Innerhalb von 2 h wird die Lösung unter Rühren und Lichtausschluß auf Raumtemperatur erwärmt und über eine Fritte, die mit 3 cm Kieselgur beschichtet ist, filtriert. Es wird mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Feinvakuum destilliert. Man erhält orange-rote Flüssigkeiten.

7: Ausbeute 1.2 g (84%). $K_{p0.1} = 65^\circ\text{C}$. Analyse von 7: Gef.: C, 46.73; H, 4.12. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Rh}$ ber.: C, 47.12; H, 4.67%; Mol.-Gew. 280.38.

8: Ausbeute 1.4 g (82%). $K_{p0.1} = 80^\circ\text{C}$. Analyse von 8: Gef.: C, 53.10; H, 5.94. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Rh}$ ber.: C, 53.58; H, 6.29%; Mol.-Gew. 336.24.

3.5. Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (9)

6 g (20.5 mmol) 6 werden in 50 ml Toluol unter ständigem Durchleiten von Argon für 24 h am Rückfluß erhitzt. Von der gebildeten grünen Lösung wird zunächst Toluol und weiterhin unumgesetztes 6 im Hochvakuum abdestilliert. Der verbleibende grüne Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und über eine Säule aus Kieselgel (Merck 60, $25 \times 2.5\text{ cm}$) gereinigt. Die zweite, grüne Fraktion wird bis auf 5 ml im Vakuum eingengt. Bei -78°C kristallisieren dunkelgrüne Kristalle von 9.

9: Ausbeute 0.96 g (20%). Zers. $68\text{--}70^\circ\text{C}$. Analyse von 9: Gef.: C, 71.37; H, 8.84. $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Co}_2$ ber.: C, 71.62; H, 9.02%; Mol.-Gew. 469.56.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Der Degussa AG sei für die Überlassung von $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gedankt.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallics*, 2 Ed., VCH, Weinheim, S. 315 ff.
- 2 R.D. Adams und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6589.
- 3 L.J. Farrugia und L. Mustoo, *Organometallics*, 11 (1992) 2941.
- 4 O.S. Mills und J.P. Nice, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 339.
- 5 A. Steiner, H. Gornitzka, D. Stalke und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) C21.
- 6 N.A. Bailey, S.L. Radford, J.A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White und J.M. Worthington, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 343.
- 7 R.G. Teller und J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2770.
- 8 R.F. Bryan und P.T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3064.
- 9 R.F. Bryan, P.T. Greene, M.J. Newlands und D.S. Field, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3068.
- 10 M. Scheer, K. Schuster, K. Schenzel, E. Herrmann und P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 600 (1991) 109.
- 11 (a) M. Scheer, Ch. Troitzsch und P.G. Jones, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1395; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 1377; (b) M. Scheer, Ch. Troitzsch, U. Becker, J. Sieler und P.G. Jones, Publikation in Vorbereitung.
- 12 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155.
- 13 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 800.
- 14 M.L. Aldridge, M. Green, J.A.K. Howard, G.N. Pain, S.J. Porter, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1333.
- 15 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 16 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Ed., Wiley, New York, 1986, S. 395.
- 17 R. Riemschneider, *Z. Naturforsch., Teil B*, 18 (1963) 641.
- 18 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the solution of crystal structures*, University of Göttingen, BRD, 1986.
- 19 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for crystal structure determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- 20 I. Bernal, J.D. Korb, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 21 M. Swarowsky, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.