

## **Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphat und 1,1'-Ferrocenylendicobaltocenium-bis-hexafluorophosphat, gemischt kernige Komplexe vom Bi- und Termetallocen-Typus**

**Karl-E. Schwarzhans\* und Walter Stolz**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,  
A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 10. März 1986. Angenommen 9. April 1986)

*Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphate and 1,1'-Ferrocenylendicobaltocenium-bis-hexafluorophosphate, Mixed Membered Complexes of Bi- and Termetallocene Type*

Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphate and ferrocenylendicobaltocenium-bis-hexafluorophosphate were prepared under the aspect of comparison to ferrocenylencobaltocenylum-hexafluorophosphate, the dibridged rigid analogue of heterobimetallocenes. The compounds were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, IR, CV, MS and RFA.

(*Keywords: Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphate; 1,1'-Ferrocenylendicobaltocenium-bis-hexafluorophosphate; NMR; IR; CV; MS; RFA*)

### **Einleitung**

Bimetalloenkomplexe wie Biferrocenyl [1], Biruthenocenyl [2] sowie das gemischt kernige Ferrocenylruthenocen [3] sind bereits seit längerer Zeit beschrieben. Solche zweikernigen Metalloene, deren Zentren auch in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten können, sind auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung ihrer Metallzentren ein Gebiet intensiver Untersuchungen [4—9]. Wenn sich auch die beiden Metalloenzentren gegenseitig erwartungsgemäß nicht so stark beeinflussen wie in den Bisfulvalendimetallen [10], war es doch von Interesse, ein gemischt kerniges Bimetalloen herzustellen, das verschiedene faßbare und chemisch stabile Oxidationsstufen aufweist. Das Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphat sollte zudem interessante Direktvergleiche mit dem ebenfalls gemischt kernigen Ferrocenylencobaltocenylum-hexafluorophosphat gestatten.

Der Weg über die nukleophile Addition an das Cobaltocenium-kation [11] zum *exo*-substituierten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Co-}\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Fe-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), dessen *endo*-Hydrid mit Triphenylmethyltetrafluoroborat oder Triphenylmethylhexafluorophosphat abgespalten wird und zum ferrocenylsubstituierten Cobaltocenium führt, hat die Vorteile eines eindeutigen Reaktionsweges mit sehr guten Ausbeuten.

### Experimenteller Teil

Zur Herstellung von Mono-Lithioferrocen [12] wurden 1 100 mg Iodferrocen [13, 14] (3.53 mmol) in 120 ml absolutem Ether unter Inertgasschutz (Argon) gelöst, auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt und anschließend mit 1.4 ml einer 2.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (3.6 mmol) versetzt. Die Lösung verfärbt sich etwas dunkler, sie wird 1.5 h weiter bei  $-70^\circ\text{C}$  gerührt. Am Ende der Reaktion zeigt sich eine orange Suspension. Inzwischen werden 1 050 mg Cobaltocenium-hexafluorophosphat [15, 16] (3.14 mmol) in 400 ml absolutiertem THF unter Ar-Schutz suspendiert und auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Sodann werden beide Lösungen vereinigt und über Nacht weitergerührt; hierbei erwärmen sie sich mit dem Ethanolkühlbad langsam auf Raumtemperatur. Die so erhaltene Lösung ist jetzt dunkelrot und lichtempfindlich. Es empfiehlt sich daher, den Reaktionskolben nach der Vereinigung der Lösungen abzudecken (Alufolie). Den vollständigen Ablauf der Reaktion erkennt man daran, daß sich das suspendierte Cobaltocenium-hexafluorophosphat gänzlich gelöst hat. Das Lösungsmittel wird bei  $20^\circ\text{C}$  unter Ölpumpenvakuum abgezogen. Es verbleibt ein rotbrauner Rückstand. Dieser wird in absolutem Methylenchlorid aufgenommen und von eventuell Unlöslichem abfiltriert. Sodann wird zu dieser Lösung eine Lösung von 1 220 mg Triphenylmethylhexafluorophosphat (3.14 mmol) oder eine Lösung von 1 040 mg Triphenylmethyltetrafluoroborat (3.15 mmol) in Methylenchlorid gegeben. Der Ansatz verfärbt sich unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten nach tiefblau ohne Niederschlagsbildung. Das Methylenchlorid wird deshalb abgezogen und der dunkle Rückstand solange mit Ether gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist, anschließend wird mit wenig eisgekühltem Wasser und nochmals mit Ether nachgewaschen und in einer Trockenpistole bei  $45^\circ\text{C}$  über Phosphorpentoxid getrocknet. Das in der Aufsicht schwarze Produkt ist DC-rein. Die Ausbeute beträgt 1 462 mg, das sind knapp 90% der Theorie bezogen auf das eingesetzte Cobaltocenium-hexafluorophosphat.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 180 (KBr-Preßlinge), die FAB-Massenspektren mit einem A.E.I. MS 901 mit DS 2000 Datensystem (4 000 V, Xe) gemessen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde mit einem Varian 360 in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (inner Standard TMS) aufgenommen. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer von Huber [17] beschriebenen Meßanordnung erhalten. Für die DC kam Polygam Sil G/UV 254 der Firma Macherey & Nagel (Laufmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) zur Anwendung. Eisen und Kobalt wurden semiquantitativ mit einer Philips RFA [40 kV, 20 mA, Au-Anode, LiF(200)] bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Analysendaten gestatten es, die Verbindung sehr gut zu charakterisieren: So zeigt das Protonenresonanzspektrum die erwarteten

zwei Singletts für die unsubstituierten Cyclopentadienylringe bei 4.10 ppm (Ferrocenteil) und 5.43 ppm (Cobaltoceniumteil) mit gleicher Intensität (jeweils 5 Protonen) und vier intensitätsgleichen Triplets bei 4.60 und 4.80 ppm für den Ferrocenteil und bei 5.67 und 5.87 ppm für den Cobaltoceniumteil. Jedes Triplet entspricht zwei Protonen, die Kopplungskonstante beträgt jeweils zwei Hz. Das Spektrum zeigt, daß — im Gegensatz zum doppeltverbrückten Ferrocenylencobaltocenylum-hexafluorophosphat — kein Superaustausch stattfindet, ein Hinweis darauf, daß dieser Effekt (bezüglich der NMR-Zeitskala) über nur eine Ligandenbrücke nicht auftritt.

Das IR-Spektrum ist dem des Ferrocenylencobaltocenylum-hexafluorophosphats [10] zwar ähnlich, aber doch eindeutig davon zu unterscheiden. So treten bei der hier beschriebenen Verbindung bei 1 105 und 1 005  $\text{cm}^{-1}$  die für unsubstituierte Cyclopentadienylringe charakteristischen Absorptionen auf, die Absorption bei 490  $\text{cm}^{-1}$  fehlt jedoch.

Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei reversible Potentialstufen mit einem  $\Delta E_{1/2}$  von 1 581 mV (Biferrocen  $\Delta E_{1/2} = 320$  mV, Bicobaltocen  $\Delta E_{1/2} = 350$  mV, Ferrocenylencobaltocenylum-hexafluorophosphat  $\Delta E_{1/2} = 1 643$  mV [10]).

Im Massenspektrum erschien  $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeCo}]^+$  als Bruchstück hoher Intensität.

Die RFA zeigt ein Eisen : Kobalt-Verhältnis von 1 : 1.

Die Verbindung zeichnet sich durch eine überraschend gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie *THF*, Ethanol, Aceton, Methylenchlorid und Acetonitril aus. In Ether, Petrolether, Toluol und Wasser ist sie jedoch unlöslich. Von heißem Wasser wird sie zersetzt. In den weniger polaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder *THF* löst sie sich mit dunkelblauer Farbe, in den polareren Solventien wie Ethanol, Aceton und Acetonitril mit tiefvioletter Farbe. Bis 250 °C konnte kein Schmelzvorgang oder Zersetzung festgestellt werden. Die Verbindung ist in Festsubstanz schwarz.

Mit Reineckat und Tetraphenylborat kann das Ferrocencycobaltoceniumion aus Ethanol als feinkristalliner tiefvioletter Niederschlag ausgefällt werden.

Nach dem gleichen Reaktionsweg wurde, ebenfalls mit guter Ausbeute, 1,1'-Ferrocenylencobaltocenium-bis-hexafluorophosphat dargestellt. Das Tetramethylethylendiamin-addukt [18] von Dilithioferrocen wurde im Molverhältnis 1 : 2 mit Cobaltocenium-hexafluorophosphat umgesetzt, aufgearbeitet wurde wie bei der Darstellung des Ferrocencycobaltocenium-hexafluorophosphat.

Das Protonenresonanzspektrum, aufgenommen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , zeigt bei 5.40 ppm ein Singlett für die zwei an den Kobalt(III)-Ionen sitzenden unsubstituierten Cyclopentadienylringe sowie zwei Doppeltripletts bei

5.60 und 5.63 ppm für die Cobaltoceniumteile und bei 4.57 und 4.80 ppm für den Ferrocenteil (Intensitätsverhältnis 10 : 4 : 4 : 4 : 4, Kopplungskonstanten alle 2 Hz). Das IR-Spektrum weist große Ähnlichkeit mit dem des Ferrocenylcobaltocenium-hexafluorophosphat auf. Das Cyclovoltammogramm zeigt drei reversible Eielektronenschritte mit  $\Delta E_{1/2} = 1\,710$  bzw.  $1\,806$  mV. Das Verhältnis Eisen zu Kobalt wurde mit Hilfe der RFA halbquantitativ mit 1 : 2 bestimmt.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Förderung dieser Arbeit (Projekt 4576), Herrn Mag. *W. Winder* für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme gedankt.

### Literatur

- [1] *Roling PV, Rausch MD* (1972) *J Org Chem* 37: 729
- [2] *Bednarik L, Neuse EW* (1980) *J Org Chem* 45: 2032
- [3] *Neuse EW, Loonat MS* (1981) *Transition Met Chem* 6: 260
- [4] *Cowan DO, Kaufmann F* (1970) *J Am Chem Soc* 92: 219
- [5] *Cowan DO, Le Vander C* (1972) *J Am Chem Soc* 94: 9271
- [6] *Cowan DO, Park J* (1972) *J Am Chem Soc* 94: 5110
- [7] *Mueller-Westerhoff UP, Eilbracht P* (1972) *J A Chem Soc* 94: 9272
- [8] *Diaz AF, Mueller-Westerhoff UP, Nazzal A, Tanner M* (1982) *J Organomet Chem* 236: C45
- [9] *Davison A, Smart JC* (1973) *J Organomet Chem* 49: C43
- [10] *Schwarzahns KE, Schottenberger H* (1983) *Z Naturforsch* 38 b: 1493
- [11] *El Murr N* (1981) *J Organomet Chem* 208: C9
- [12] *Hedberg F, Rosenberg H* (1968) *Tetrahedron Lett* 46: 4011
- [13] *Fish RW, Rosenblum M* (1965) *J Org Chem* 30: 1253
- [14] *Shechter H, Helling JF* (1961) *J Org Chem* 26: 1034
- [15] *Cordes JF* (1962) *Ber* 95: 3084
- [16] *Brauer G* (1983) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd 3. Enke, Stuttgart, S1849
- [17] *Huber W* (1983) *Diplomarbeit*, Universität Innsbruck
- [18] *Rausch MD, Ciapanelli DC* (1967) *J Organomet Chem* 10: 134