

Neue Synthesen für homonukleare Cobalthydrid-Clusterverbindungen

New Synthetic Routes to Homonuclear Cobalt Hydride Clusters

Jörg J. Schneider*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
D-45470 Mülheim a.d. Ruhr

Z. Naturforsch., **49b**, 691–696 (1994); eingegangen am 3. Dezember 1993

Cobalt Hydride Cluster

Several homonuclear cobalt hydride clusters are accessible by reacting the complexes $(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}(\eta^2\text{-ethene})_2$ ($R = \text{H}_5, \text{Me}_5$) **3**, **4** with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ followed by alcoholysis of the crude reaction mixtures. Depending on the degree of alkyl substitution, different nuclearities of the resulting clusters have been observed. In the case of the pentamethyl substituted derivative $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}(\eta^2\text{-ethene})_2$ **4** a mixture of di-, tri- and tetranuclear cobalt hydride clusters namely $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3$ **1**, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4$ **2** and $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_4\text{H}_4$ **7** were formed and separated by repeated crystallization. When reacting the parent compound $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-ethene})_2$ **3** with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ and quenching the reaction mixture with alcohol at low temperature, the tetranuclear cobalt cluster $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **5** is the main product. Aside from this, trace amounts of the cobalt alkylidene cluster $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\mu\text{-[C(CH}_3\text{)]H}$ **6** were formed as detected by mass spectrometry. For the first time a direct synthesis of $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4$ **10** and $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **11** was achieved by reaction of cobalt atoms with tetramethyl-ethyl-1,3-cyclopentadiene (mixture of isomers) in methylcyclohexane at -120°C . However, the main product of this metal atom reaction is the mononuclear cobalt sandwich compound $(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}(\eta^4\text{-tetramethyl-ethyl-1,3-cyclopentadiene})$ **9** as a mixture of isomers. The trinuclear cobalt alkylidene cluster $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\mu_3\text{-[C(CH}_3\text{)]}_2$ **8** is formed when reacting $(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}(\eta^2\text{-ethene})_2$ **3** with equimolar amounts of di-isobutyl-aluminium-hydride or the borabicyclus 9-BBN.

Einleitung

Der Zugang zu metallorganischen Hydrid-Clusterverbindungen ist sowohl abhängig vom jeweiligen metallorganischen Edukt als auch vom eingesetzten Hydrierungsmittel oder Hydridspender. Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen. Vor nunmehr 20 Jahren synthetisierten J. Müller und H. Dörner durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-Cp})\text{NiNO}$ bzw. dimerem $[(\eta^5\text{-Cp})\text{CoNO}]_2$ mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ die ersten wohlcharakterisierten Cp-Metallhydridcluster überhaupt [1]. Aus jüngerer Zeit stammen Untersuchungen von K. H. Theopold und Mitarbeitern, denen, ausgehend vom gemischten Chrom(II)alkyl

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{CrCH}_3]_2$, durch direkte Umsetzung mit H_2 die Synthese des tetranuklearen Hydridclusters $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cr}]_4\text{H}_4$ gelang [2]. Gemischte

$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_x\text{hydrido(alkylidin)}$ Cluster synthetisierte H. Wade durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}(\eta^2\text{-ethene})$ ($R = \text{Me}_5, \text{H}_5, \text{MeH}_4$) mit H_2 [3]. Hingegen können Umsetzungen des dimeren $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{CoCl}]_2$ je nach Wahl des Hydrierungsmittels, z. B. LiAlH_4 , zu homonuklearen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_n\text{H}_{(n+1)}$, $n=2,3$ -Clusterverbindungen [4] oder auch zu heteronuklearen Vertretern des Typs $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\mu_3\text{-(HBH)}$ führen, wenn z. B. LiBH_4 als hydrierendes Agens verwendet wird [5]. Im letzteren Fall wird der Einbau von BH_2 -Brücken beobachtet. Des weiteren gestattet auch die direkte Umsetzung von freien Metallatomen wie z. B. Ni oder Co mit substituierten Cyclopentadienen den Zugang zu homoleptischen $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{M}]_x$ -Clusterverbindungen, wie wir kürzlich zeigen konnten [6].

Oftmals wird bei der Darstellung solcher Hydridcluster eine komplizierte Produktverteilung gefunden, die eine Auftrennung durch wiederholte Tieftemperatur-Chromatographie und fraktionierte Kristallisation notwendig macht. Durch eigene Erfahrungen auf derlei Probleme vorbereitet, gelang uns vor einiger Zeit die Darstellung der ungewöhnlichen Cobalthydridcluster $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3$ **1** und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4$ **2** durch

Abkürzungen: Cp*, 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien-1-yl; Cp**, Tetramethyl-ethyl-1,3-cyclopentadienyl.

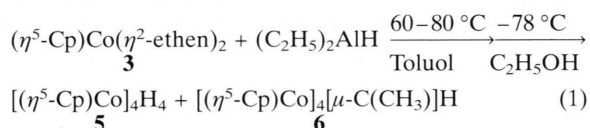
* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen
0932-0776/94/0500-0691/\$ 01.00/0

eine Direktsynthese, ausgehend von Cobaltatomen und Cp^*H [7]. Seinerzeit erkannten wir jedoch die wahre Natur von **1** und **2** nicht. Durch Arbeiten von Theopold *et al.* wurde die Identität von **1** und **2** als Hydridkomplexe aufgedeckt. Den von diesen Autoren vorgestellten Syntheseweg konnten wir allerdings bislang nur teilweise reproduzieren. Speziell bei unseren Versuchen der Darstellung des ungewöhnlichen dinuklearen Trihydrids **1** nach dieser Methode waren wir bislang nahezu erfolglos. Aus diesem Grund suchten wir nach einem alternativen Zugang zu diesen Clusterverbindungen. Über unsere ersten Ergebnisse möchten wir im folgenden berichten.

Ergebnisse und Diskussion

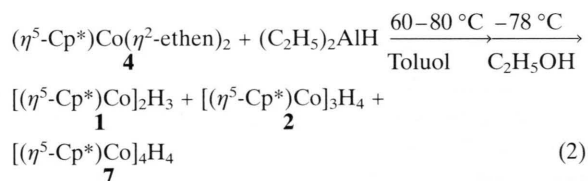
Setzt man $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2$ ($\text{R} = \text{H}_5$, **3**, Me_5 , **4**) mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ in Toluol bei erhöhten Temperaturen um, so bilden sich unter Abspaltung von Ethen und Ethan grünbraune Lösungen, aus denen nach Entfernen des Lösungsmittels hochviskose ölige Produkte erhalten werden. Nachfolgende Ethanolyse dieser Öle in Ether bei -78°C und Aufwärmen der Reaktionslösungen auf Raumtemperatur ergibt eine Mischung unterschiedlicher Cobalthydrid-Clusterverbindungen (Gl. (1) und Gl. (2)).



Im Falle der Reaktion von **3** mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ kann das nach der Ethanolyse erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt werden. Eine MS-Analyse der auf diese Weise er-

haltenen Kristalle ergibt neben der Hauptkomponente, dem diamagnetischen Cluster $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **5** zumindest noch eine weitere Clusterspezies, den homonuklearen Cobaltalkylidin-Hydridcluster $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{H}$ **6** [3] als Spurenkomponente. Eine weitere Auftrennung der Mischung und Isolierung dieser Verbindung gelang uns bislang nicht. Aufgrund der ^1H -NMR-Analyse des Rohproduktes nach Ethanolyse siedeln wir die Ausbeute an diesem Cluster allerdings in einem Bereich von nur $\approx 3\%$ an.

Fraktionierte Umkristallisation des nach der Ethanolyse erhaltenen Rohproduktes der Reaktion von $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2$ **4** mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ lieferte im Gegensatz zur Reaktion von $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2$ **3** mit diesem Hydrid eine Mischung der paramagnetischen Cobalt-Hydridcluster $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3$ **1** und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4$ **2** sowie des diamagnetischen Vierkernclusters $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_4\text{H}_4$ **7** im Verhältnis 0,2:1:2 (ermittelt nach ^1H -NMR-Analyse des Rohproduktes) (Gl. (2)).



Die so erhaltene Mischung kann entweder durch wiederholte fraktionierte Kristallisation (Ether/Pentan, R.T. $\rightarrow -30^\circ\text{C}$, mehrere Tage) oder auch Chromatographie mit nachfolgender Reinigung der Einzelkomponenten, wiederum durch Kristallisation, schließlich aufgetrennt werden. Damit ist ein neuer Zugang insbesondere zu

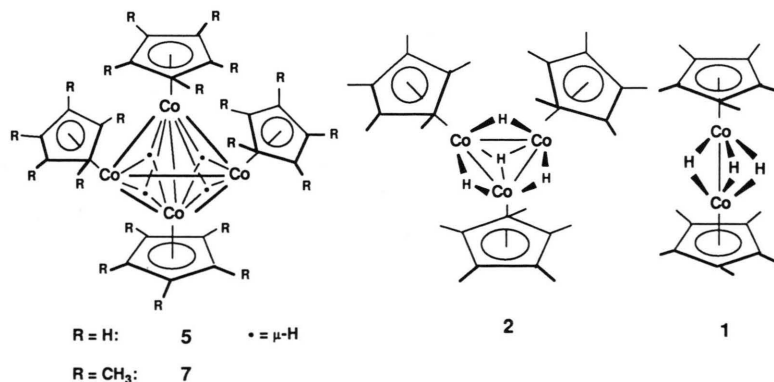
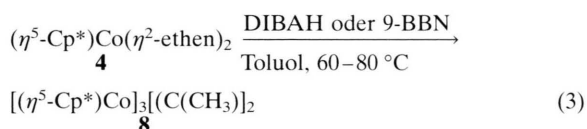


Abb. 1. Strukturen der Cobalthydridcluster **1**, **2**, **5** und **7**.

den ungewöhnlichen Hydridclusterverbindungen **1** und **2** gefunden. Zudem wurde die Synthese des permethylierten Clusters **7** unseres Wissens bislang noch nicht beschrieben. Nachteilig erweist sich allerdings das bei der Reaktion anfallende Produktgemisch von **1**, **2** und **7**, aus dem erst durch aufwendige Trennverfahren die Einzelkomponenten erhältlich sind.

Um **1**, **2** oder auch **7** durch die Wahl des Hydrierungsagens möglicherweise selektiv zugänglich zu machen, wurde auch die Umsetzung von **4** mit Di-isobutylaluminiumhydrid, DIBAH, sowie mit dem Borabicyclus 9-BBN untersucht. Für die Umsetzungen sind, wie auch im Falle des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ Temperaturen von ≈ 60 – 80°C notwendig. Man erhält jeweils braune Reaktionslösungen, aus denen allerdings im Gegensatz zur Umsetzung mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ bereits ohne Ethanolyse kristalline Reaktionsprodukte isoliert werden können (Gl. (3)).



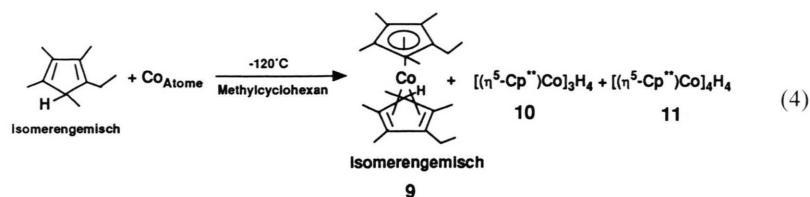
In beiden Fällen entsteht der Alkyldincluster **8** in Ausbeuten $>70\%$, der bereits von R. B. A. Pardy durch Pyrolyse von **4** in Isopentan bei Temperaturen von 110°C dargestellt werden konnte [7]. Pardy vermutet die Bildung einer 16 VE- $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-ethen})\text{Co}]$ -Spezies, die sich in die CH-Bindung eines koordinierten Ethenliganden von **4** einschiebt. Dabei entsteht intermediär ein Co-Vinyl-Hydrid. Ethanabspaltung und anschließende Agglomeration führen dann zur Bildung von **8**. Dabei spricht die Abhängigkeit vom Ethendruck für die thermische Bildung solcher hochreaktiver 16 VE- $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-ethen})\text{Co}]$ -Fragmente durch reversible Dissoziationen von Ethen aus **4**. Möglicherweise tritt hingegen bei der Reaktion von **4** mit DIBAH oder 9-BBN im ersten

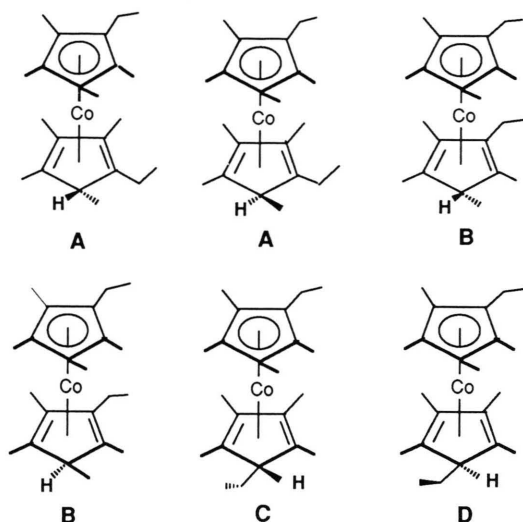
Schritt bei weitaus tieferen Reaktionstemperaturen bereits eine Hydroaluminierung bzw. Hydroborierung eines koordinierten Ethenliganden ein, die dann im Falle von DIBAH unter möglicher Isobutan- und Ethanabspaltung zur Bildung der hochreaktiven 16 VE-Spezies führt. Durch Einschiebung in die CH-Bindung eines koordinierten Ethenliganden entsteht wiederum ein Co-Vinyl-Hydrid. Die weitere Bildung von **8** könnte dann analog dem Vorschlag von Pardy erfolgen.

Die Darstellung der tri- und tetranuklearen Cluster $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4$ **10** und $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **11** gelingt durch eine Direktsynthese, ausgehend von Cobaltatomen und dem Dien $\text{Cp}^{\text{Me}_4\text{Et}}\text{H}$ (Isomerengemisch). Dabei werden die Cobaltatome durch widerstandsbeheizte Verdampfung aus festem Bulk-Metall erzeugt [9]. Verdampft man auf diese Weise z. B. Cobaltatome in eine ca. 5-proz. Lsg. von $\text{Cp}^{\text{Me}_4\text{Et}}\text{H}$ in Methylcyclohexan bei tiefen Temperaturen, so kann man eine Mischung der unterschiedlichen ein- und auch mehrkernigen Reaktionsprodukte **9**, **10** und **11** nach chromatographischer Trennung und nachfolgender Kristallisation isolieren, wie dies Gl. (4) zeigt.

Dabei stellt die einkernige Verbindung **9**, die als rote wachsartige Masse anfällt, das Hauptprodukt der Metallatomsynthese in 30–50-proz. Ausbeute dar. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Befunden entsteht **9** dabei als Isomerengemisch zweier Hauptkomponenten **9A** und **9B** (Abb. 2), die im Verhältnis 1:1 vorliegen. Daneben befinden sich noch 10–20% der weiteren möglichen Isomeren **9C** und **9D** in diesem Gemisch. Eine Auftrennung dieser komplexen Mischung durch unterschiedliche Methoden, wie z. B. wiederholte Chromatographie, Sublimation oder fraktionierte Kristallisation, gelang allerdings bisher nicht.

Als mehrkernige Reaktionsprodukte entstehen die beiden Cobalthydridcluster $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4$ **10** und $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **11** in Form schwarzer, mäßig luftempfindlicher Kristalle. Wie auch schon



Abb. 2. Theoretisch denkbare Strukturisomere von **9**.

1 und **2** ist **10** paramagnetisch, läßt sich aber z. B. ^1H -NMR-spektroskopisch problemlos charakterisieren (Daten s. Tab. I).

Interessanterweise konnten wir im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der Reaktion von Co-Atomen mit Cp^*H [7] bei der Umsetzung von Co-Atomen mit $\text{Cp}^{\text{Me}_4\text{Et}}\text{H}$ keine Bildung einer analogen Tripeldeckerverbindung $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_2\mu\text{-(}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Cp}^{**})$ **12** sowie des entsprechenden Cobalthydridclusters $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_2\text{H}_3$ **13** beobachten.

Tab. I. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der paramagnetischen Cobalthydrid-Clusterverbindungen **1**, **2** und **10** (A) sowie der diamagnetischen Co_4 -Hydridcluster **7** und **11** (B).

Verbindung		δ_{para} in ppm _{30 °C}	Lösungs- mittel
A	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3$ 1	–29,3 (s, CH ₃)	[D ₆]Benzol
	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4$ 2	–61,3 (s, CH ₃)	[D ₆]Benzol
	$[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4$ 10	–65,0 (s, 18H)	[D ₈]Toluol
		–50,5 (s, 18H)	
		–36,5 (s, 6H, CH ₂)	
		–4,9 (s, 9H, CH ₃)	
Verbindung		δ in ppm	Lösungs- mittel
B	$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_4\text{H}_4$ 7	1,6 (s, 40H)	[D ₆]Benzol
		–32,2 (s, 4H)	
	$[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$ 11	3,71 (q, 8H, CH ₂)	[D ₈]Toluol
		2,00 (s, 24H, CH ₃)	
		1,95 (s, 24H, CH ₃)	
		0,92 (t, 12H, CH ₃)	
		–27,7 (s, 4H)	

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß bislang bei *allen* bekannten Synthesen für die Darstellung von Cobalthydridclustern des Typs **1** und **2** eine mehr oder weniger aufwendige Produktaufarbeitung, d. h. insbesondere Trennung der einzelnen Clustertypen notwendig ist. Allerdings gelingt die Abtrennung und Reinigung der trinuklearen Cluster des Typs **2** in einem Maße, daß diese Komplexe nun für Folgereaktionen zur Verfügung stehen. Dieses Ziel ist für die neue Verbindungsklasse der dinuklearen Cluster des Typs **1** bislang noch nicht erreicht.

Ausblick

Es stehen mittlerweile verschiedene Wege zur Darstellung von homonuklearen Cobalthydrid-Clusterverbindungen zur Verfügung. Im einzelnen sind dies:

- $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ neben anderen Produkten: $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_{4,5}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}]$ [3]
- $[(\eta^5\text{-Cp})\text{CoNO}]_2 + \text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 \rightarrow$
 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\text{H}_4$ [1]
- $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{CoCl}]_2 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow$
 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3 + [(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4$ [4]
- $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4\text{H}_4 + [(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_4[\mu\text{-(CH}_3)]\text{H}$ (Spuren)
- $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}(\eta^2\text{-ethen})_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_2\text{H}_3 + [(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_3\text{H}_4 +$
 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}]_4\text{H}_4$
- $\text{Cp}^{\text{Me}_4\text{Et}}\text{H} + \text{Co}_{\text{Atome}} \rightarrow$
 $(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}(\eta^4\text{-tetramethyl-ethylcyclopentadien}) +$
 $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4 + [(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$

Schema 1. Zusammenstellung bekannter Synthesewege zur Darstellung homonuklearer Cobalthydrid-Clusterverbindungen.

Insbesondere für die dinuklearen Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}]_2\text{H}_3$ (R = Methyl bzw. Ethyl) sind die Synthesewege b)–e) bisher allerdings unbefriedigend, was Ausbeuten sowie die notwendigen aufwendigen Trennverfahren zu deren Darstellung angeht. Wir suchen hier in Zukunft weiterhin nach selektiveren Zugängen zu diesem interessanten Verbindungstyp.

Überraschenderweise ist über die Reaktionschemie von Cobalthydridclusterverbindungen bisher relativ wenig bekannt. Die Clusterverbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}]_3\text{H}_4$ sind nach unseren ersten Untersuchungen einer Vielzahl von oxidativen Additionsreaktionen zugänglich [10]. Über unsere Ergebnisse dazu werden wir in Kürze ausführlich berichten.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Argon in der üblichen Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. $(C_2H_5)_2AlH$ sowie DIBAH wurde von der Fa. Schering, Bergkamen, bezogen, Cp^*H und $Cp^{Me_4Et}H$ (Isomerengemisch) nach Literaturangaben dargestellt [11], ebenso $(\eta^5-Cp^R)Co(\eta^2-ethen)_2$ ($R = H$, **3**, $R = Me$, **4**) [12, 13]. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen erfolgten an einem AM-200- oder AM-400-Gerät der Fa. Bruker. Chemische Verschiebungen sind in ppm relativ zu TMS angegeben. Als Standard diente das Protonenrestsignal des deuterierten Lösungsmittels. Bei paramagnetischen Verschiebungen bedeutet ein negatives Vorzeichen Verschiebung nach tiefem Feld entsprechend Lit. [14]. Massenspektren wurden routinemäßig bei 70 eV Beschleunigungsspannung an einem Finnigan MAT-95, MAT-311 A oder CH7 A unter Elektronenstoßionisation gemessen. Durch die Aufnahme von Spektrenserien war es möglich, das Verdampfungsverhalten und die Homogenität der Probe in Abhängigkeit von der Verdampfungstemperatur zu verfolgen [15]. Zur Metallverdampfung wurden Al_2O_3 -beschichtete Wolfram-Spiralen der Fa. GTE-Sylvania, USA, oder der Fa. Balzers, Liechtenstein, verwendet. Die verwendete Verdampfungsapparatur entspricht der in [16] vorgestellten. Angegebene Ausbeuten beziehen sich auf verdampftes Metall, wobei ein Anteil von 20% berücksichtigt wurde, der sich aufgrund apparativer Gegebenheiten außerhalb der Reaktionszone niederschlägt.

Elementaranalysen wurden bei der Fa. Dornis & Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

$[(\eta^5-Cp)Co]_4H_4$ **5**

1,9 g (19,5 mmol) $(\eta^5-CpCo(\eta^2-ethen)_2$ **3** werden in 60 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 2,3 ml (21,1 mmol) $(C_2H_5)_2AlH$ versetzt. Man erwärmt langsam auf 60–70 °C (Gasentwicklung!) und rührt bei dieser Temperatur 12 h. Es bildet sich eine braungrüne Lösung. Von dieser werden am Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert und bei –78 °C mit 5 ml Ethanol versetzt. Nach Aufwärmen auf R.T. läßt man noch 1 h bei dieser Temperatur nachrühren, engt zur Trockne ein, extrahiert mit Toluol, filtriert und kristallisiert bei –30 °C. Man erhält 0,62 g (1,24 mmol, 47%) schwarze Kristalle. – 1H -NMR ($[D_6]Benzol$): 4,96 (20 H, s); –23,16 (4 H, s). – MS

(EI, 70 eV), m/z (%): 500 (99) $[M^+]$, 428 (39), 189 (100), 124 (25), 66 (21); im Spektrum läßt sich bei einer Verdampfungstemperatur von 150 °C neben **5** noch $[(\eta^5-Cp)Co]_4\mu-[C(CH_3)]H$ **6** in Spuren nachweisen: 524 ($\approx 3\%$) $[M^+]$.

$[(\eta^5-Cp^*)Co]_2H_3$ **1**, $[(\eta^5-Cp^*)Co]_3H_4$ **2** und $[(\eta^5-Cp^*)Co]_4H_4$ **7** durch Umsetzung von $(\eta^5-Cp^*)Co(\eta^2-ethen)_2$ **4** mit $(C_2H_5)_2AlH$ und anschließender Alkoholyse

3,1 g (12,4 mmol) **4** werden in 100 ml Toluol gelöst und bei 70 °C mit 4 ml (37,1 mmol) $(C_2H_5)_2AlH$ gerührt. Die braunrote Lösung wird am Hochvakuum eingengt. Es verbleibt ein braunrotes Öl, das in 100 ml Pentan gelöst und bei –78 °C langsam mit 20 ml Methanol oder Ethanol versetzt wird. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung charakteristisch von braunrot nach schwarz. Während 2 h läßt man auf R.T. aufwärmen und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur nach. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und erschöpfende Extraktion sowie anschließende Kristallisation aus Pentan (–30 °C) ergibt 1,6 g (2,7 mmol, 65%) einer Mischung von **1**, **2** und **7**, die durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Pentan/Ether im Temperaturintervall zwischen 0 °C und –30 °C im Laufe mehrerer Tage aufgetrennt werden kann (Ausbeute nach 1H -NMR: **7**: 15%, **2**: 30%, **1**: 3%). **7**: 1H -NMR ($[D_6]Benzol$): $\delta = -32,2$ (s, 4 H); 1,6 (s, 40 H). – **1**: MS (EI, 70 eV), m/z (%): 391 (40) $[M^+]$, 390 (3), 389 (1), 388 (1), 387 (15), 386 (38), 385 (100), 357 (13), 321 (21); **2**: MS (EI, 70 eV), m/z (%): 610 (8), 586 (37) $[M^+]$, 578 (49), 440 (19). $L_{ow}V_{oltage}$ (15 eV): 586 $[M^+]$.

$C_{30}H_{48}Co_3$ (586,56)

Ber. C 61,43 H 8,25 Co 30,14%,
Gef. C 60,52 H 8,21 Co 31,32%.

$[(\eta^5-Cp^*)Co]_3\mu_3-[C(CH_3)]_2$ **8**

a) Durch Umsetzung von **4** mit DIBAH: 2,9 g (11,6 mmol) **4** werden in 100 ml Toluol gelöst und mit 2,1 ml (11,6 mmol) DIBAH bei 80–90 °C während 48 h umgesetzt. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von rot nach braun. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile verbleibt ein braunes Öl, das erst mit Pentan, dann mit THF erschöpfend extrahiert und anschließend filtriert wird. Kühlen der konzentrierten Extrakte auf –30 °C ergibt 1,9 g (2,8 mmol, 77%) schwarze Kristalle von **8**. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 608 (100) $[M^+ - 28]$, 466 (15), 329 (100).

b) Durch Umsetzung von **4** mit 9-BBN: Auf gleiche Weise wie zuvor beschrieben, allerdings bei 70 °C/72 h, werden 1,7 g **8** (2,67 mmol, 72%) erhalten. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 610 (98) [$M^+ - 28$], 608 (99), 466 (22), 440 (38), 329 (100).

$(\eta^5\text{-Cp}^{**})(\eta^4\text{-tetramethyl-ethyl-cyclopentadien})\text{Co}$ **9**, $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_3\text{H}_4$ **10** und $[(\eta^5\text{-Cp}^{**})\text{Co}]_4\text{H}_4$ **11**

Während 2 h werden in einem rotierenden Metaldampfreaktor (80 U min⁻¹) 4,0 g (67,1 mmol) Cobalt in 150 ml einer auf -120 °C gekühlten 5-proz. Lösung von Cp^{Me₄Et}H in Methylcyclohexan verdampft. Gegen Ende der Reaktion hat sich eine braunschwarze Reaktionslösung gebildet. Diese wird bei R.T. ausgehebert, filtriert und im Hochvakuum eingeengt. Der ölige hochviskose Rückstand wird in wenig THF aufgenommen, mit Al₂O₃ (5% H₂O) versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Chromatographie (Al₂O₃, 5% H₂O): 1. Zone (Pentan): rotes Öl, **9** (2,4 g, 6,7 mmol, 10%), Isomerengemisch, wachsartige Masse auch nach wiederholter Chromatographie und anschließender Sublimation bei 60 °C/10⁻³ Torr. – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 358 (12) [M^+], 343 (47), 329 (100). – IR (KBr): ν = 1025 (s), 1050 (m), 1305 (m), 1370 (ss), 1460 (ss, br), 2720 (schw, ν_{Hexo}), 2900 (ss, sbr). – ¹H-NMR {[D₆]Benzol,

(400 MHz)} des Isomerengemisches von **9**: 0,21 (d); 0,26 (d); 0,34 (t); 0,71 (m); 0,87 (t); 0,94 (td); 1,09 (t); 1,34 (m); 1,60 (m); 1,66 (s); 1,83 (d); 1,82 (s); 1,94 (m); 2,10 (m); 2,20 (q); 2,23 (t); 2,56 (m).

$C_{22}H_{35}Co$ (358,21)

Ber. C 73,21 H 9,85 Co 16,45%,

Gef. C 73,20 H 9,83 Co 16,81%.

2. Zone (Pentan): semikristallin, 150 mg **11** (0,18 mmol, <1%), schwarze Kristalle (Ethanol/Ether, -30 °C). – MS (EI, 10 eV), m/z (%): 836 (1) [M^+], 682 (1), 628 (6), 560 (2), 418 (11), 357 (100). – ¹H: siehe Tab. I. – IR (KBr): ν = 870 (vs, br), 1015 (s), 1150 (s), 1360 (s, br), 1445 (ss, sbr), 2900 (s, sbr).

$C_{44}H_{72}Co_4$ (836,78)

Ber. C 63,15 H 8,67 Co 28,17%,

Gef. C 63,06 H 8,61 Co 28,32%.

3. Zone (Pentan/Ether): schwarzes Öl, 1,5 g (2,4 mmol, 4%) **10**, schwarze Kristalle (Ethanol/Ether, -78 °C). – MS (EI, 70 eV), m/z (%): 628 (32) [M^+], 618 (99), 462 (28), 357 (100). – ¹H: siehe Tab. I. – IR (KBr): ν = 755 (s, sbr), 1015 (s), 1050 (w), 1260 (m, sbr), 1355 (s), 1370 (s), 1400 (s), 1450 (ss, br), 2890 (ss, br), 2960 (s).

$C_{33}H_{55}Co_3$ (628,60)

Ber. C 63,05 H 8,82 Co 28,12%,

Gef. C 62,85 H 8,84 Co 28,40%.

- [1] J. Müller, H. Dörner, *Angew. Chem.* **85**, 867 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 843 (1973).
- [2] R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. C. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **104**, 1100 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1077 (1992).
- [3] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Polyhedron* **8**, 1939 (1989).
- [4] K. H. Theopold, J. L. Kersten, A. L. Rheingold, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem.* **104**, 1364 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 1341 (1992).
- [5] K. J. Deck, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **32**, 2794 (1993).
- [6] J. J. Schneider, C. Krüger, R. Goddard, S. Werner, B. Metz, *Chem. Ber.* **124**, 301 (1991).
- [7] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **103**, 1145 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1125 (1991).
- [8] R. B. A. Pardy, G. W. Smith, M. E. Vickers, J. *Organomet. Chem.* **252**, 341 (1983).
- [9] S. z.B. J. R. Blackborrow, D. Young, *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, S. 1–20, Springer Verlag, New York (1979).
- [10] J. J. Schneider, *Habilitationsschrift*, Universität GH-Essen (1993).
- [11] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, L. D. Schertz, T. J. Marks, *Inorg. Synth.* **21**, 181 (1982).
- [12] K. Jonas, *Habilitationsschrift*, Ruhr-Universität Bochum (1978), K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 520 (1980).
- [13] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **221**, C25 (1981).
- [14] F. H. Köhler, K. H. Doll, W. Prössdorf, *J. Organomet. Chem.* **224**, 341 (1982).
- [15] D. Henneberg, B. Weinmann, E. Ziegler, *Chromatographica* **7**, 483 (1974).
- [16] P. L. Timms, *Angew. Chem.* **87**, 295 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 273 (1975).