

ELEKTROCHEMISCHE SYNTHESSEN METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN

III. DARSTELLUNG UND UMWANDLUNG VON π -CYCLOOCTENYL-1,5-CYCLOOCTADIENCOBALT

H. LEHMKUHL, W. LEUCHTE UND E. JANSSEN

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 22. März 1971).

SUMMARY

By electrolysis of cobalt(II)-acetylacetonate in the presence of 1,5-cyclooctadiene there is obtained π -cyclooctenyl-1,5-cyclooctadienecobalt (I). By heating of I to 60° in 1,5-cyclooctadiene, π -bicyclo[3.3.0]octadienyl-(1,5-cyclooctadiene)cobalt (II) and cyclooctene are formed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Elektrolyse von Cobalt(II)-acetylacetonat in Gegenwart von Cyclooctadien-1,5 lässt sich π -Cyclooctenyl-1,5-cyclooctadienecobalt (I) erhalten. Beim Erwärmen in 1,5-Cyclooctadien auf 60° entsteht aus I π -Bicyclo[3.3.0]octadienyl-(1,5-cyclooctadien)cobalt (II) neben Cycloocten.

Bei der elektrochemischen Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen entstehen bei Gegenwart von Butadien Katalysatorlösungen, die Butadien in cyclische Oligomere verwandeln¹. Die Produktverteilung ist weitgehend identisch mit derjenigen, die man auch mit auf anderen Wegen hergestellten Katalysatoren erhält².

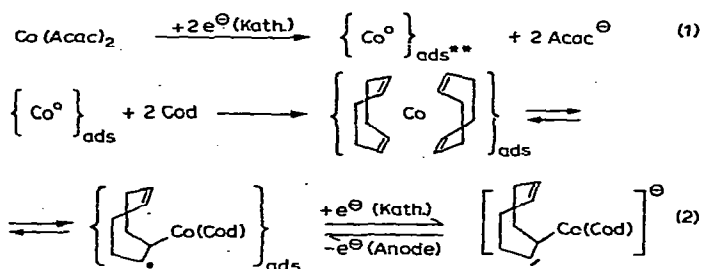
Durch elektrochemische Reduktion von organischen Cobalt-Verbindungen, z.B. Cobalt(II)-bis(aluminiumtetraäthanolat) oder Cobalt(II)-acetylacetonat, entstehen bei Anwesenheit von genügend Butadien Katalysatorlösungen, die Butadien überwiegend in ein Gemisch der offenkettigen Dimeren 1,3,6-Ociatrien und 5-Methyl-1,3,6-heptatrien im Verhältnis 1/10 verwandeln. Auch hier entspricht die Produktverteilung derjenigen, die mit anderweitig hergestellten Cobaltkatalysatoren* erhalten wurde³⁻⁵. Eine andere Arbeitsgruppe⁶ berichtete kürzlich über ähnliche Ergebnisse, die erzielt wurden, als man Butadien auf elektrochemisch aus Cobalt(III)-acetylacetonat in Methanol oder Dimethylformamid gewonnene Katalysatorlösungen einwirken liess.

Als wir versuchten, definierte metallorganische Cobalt-Verbindungen analog

* Siehe Ref. 5; in dieser Arbeit ist auch der Einfluss von Liganden auf die Produktverteilung studiert worden.

wie beim Nickel durch Elektrolyse von Cobalt(II)-Verbindungen bei Gegenwart geeigneter Olefine als Komplexbildner darzustellen, fanden wir beim Einsatz von 1,5-Cyclooctadien folgendes: Bei Verwendung von Anoden aus Aluminium¹ ist die anodische Stromausbeute kleiner als 45%. Das bedeutet, dass, anders als bei der Synthese des Bis-(cyclooctadien)nickels, hier während der Elektrolyse offenbar eine sehr leicht anodisch wieder oxidierbare Spezies entsteht. Bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma steigt dementsprechend die aus dem Gewichtsverlust der Anode bestimmte Stromausbeute auf über 65% und kann 100% erreichen.

Polarographische Untersuchungen an Cobalt(II)-acetylacetonat und 1,5-Cyclooctadien in THF veranlassen uns zu dem Schluss, dass bei der elektrochemischen Reduktion zunächst das Cobalt(II) durch Aufnahme von zwei Elektronen zum Cobalt(0) reduziert wird, und dieses sich durch Reaktion mit 1,5-Cyclooctadien stabilisiert. Der entstehende Zwischenkomplex nimmt sofort ein weiteres Elektron, wahrscheinlich unter Bildung eines Carbanions, auf [Gl. (1) und (2)]. Dies ergibt sich aus folgendem Befund: Während Cobalt(II)-acetylacetonat eine polarographische Stufe bei -1.98 V (vs. SCE*) zeigt, wird 1,5-Cyclooctadien in THF nicht vor dem Leitsalz (Tetrabutylammonium-bromid) reduziert ($> |2.9|$ V). Gibt man zu Lösungen von Cobaltacetylacetonat in THF steigende Mengen 1,5-Cyclooctadien so erfolgt eine Erhöhung der polarographischen Stufe des Cobalts solange, bis man ein Molverhältnis von 1/1 erreicht hat. Aus diesen Ergebnissen und aus dem bekannten Verhalten von Cobaltacetylacetonat bei der Reduktion durch Alkylaluminium-Verbindungen⁷ oder durch Natrium in THF/Pyridin-Mischungen⁸ in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien, wobei π -Cyclooctenyl-cyclooctadiencobalt gebildet wird, schliessen wir auf nachstehende Reaktionsfolge bei der elektrochemischen Reduktion:



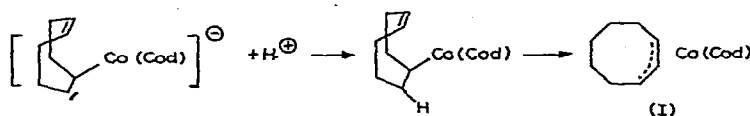
Acac = Acetylacetonat - Rest
Cod = 1,5-Cyclooctadien

Die in geschweiften Klammern stehenden Zwischenkomplexe sind instabil. Bei Abwesenheit von Protonen erfolgt offenbar bevorzugt eine Oxidation des Carbanions

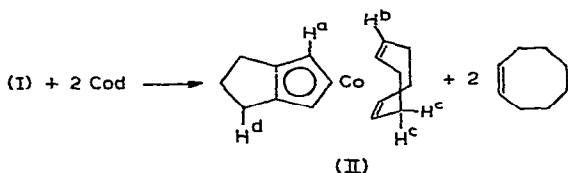
* Um bei Verwendung einer Kalomel-Elektrode das Eindringen von Wasser in den Elektrolyten zu vermeiden, benutzen wir im allgemeinen folgende Arbeitstechnik: wir messen zunächst gegen eine Elektrode aus Hg/Hg₂Cl₂/NBu₄Br in THF und messen dann das Potential dieser Elektrode gegen SCE; Messgerät: Electrochemistry System PAR 170.

** Der Index "ads" soll bedeuten, dass die betreffende Spezies an der Elektrode adsorbiert bleibt und dort für weitere elektrochemische Umwandlungen zur Verfügung steht.

an der Anode; das ist der Grund für die unvollständige Auflösung einer Aluminium-Anode. Dies kann vermieden werden, wenn dem Elektrolyten ein Alkohol, z.B. Methanol oder Äthanol zur Protonolyse des Carbanions zugesetzt wird. Wir erhielten dann eine Auflösung der Aluminium-Anode, die der aufgewandten Strommenge entsprach:



Zur präparativen Herstellung von (I) arbeitet man nach unseren bisherigen Erfahrungen am besten in Pyridin als Lösungsmittel, (I) kann dann in Ausbeuten zwischen 30 und 50% in reiner, kristalliner Form isoliert werden. Erhitzt man (I) in 1,5-Cyclooctadien auf ca. 60°, so erhält man quantitativ π -Bicyclo[3.3.0]octadienyl-(1,5-cyclooctadien)cobalt (II) neben Cycloocten. Das überschüssige Cyclooctadien geht zum Teil in die isomeren 1,3- und 1,4-Verbindungen über⁹:



(II) ist weitgehend beständig gegen Luft und Wasser; Schmp. 86°; NMR-Spektrum (-40°): H^a 5.95; H^b 6.92; H^c 7.62; H^d 7.93; H^e 8.31 ppm im Intensitätsverhältnis 2.7/3.5/4.2/6.4/4.2; ber.: 3/4/4/6/4. Das NMR-Spektrum entspricht weitgehend dem des ähnlichen π -Cyclopentadienyl-1,5-cyclooctadiencobalt¹⁰. Molekulargewicht (massenspektrometrisch) 272.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. LEHMKUHL UND W. LEUCHTE, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C 30.
- 2 H. BREIL, P. HEIMBACH, M. KRÖNER, H. MÜLLER UND G. WILKE, *Makromol. Chem.*, 69 (1963) 18.
- 3 G. WILKE UND E. W. MÜLLER, (Studiengesellschaft Kohle), Österr. Pat. 219, 580 (1959).
- 4 P. HEIMBACH UND R. TRAUMÜLLER, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Chem. Taschenbuch, Verlag Chemie, 1971 S. 147.
- 5 G. WILKE, H. BÖNNEMANN UND W. KOPP, unveröffentlicht; W. KOPP, Dissertation, Universität Bochum, 1971.
- 6 H. MATSCHINER, H. J. KERRINNES UND K. ISSLEIB, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 380 (1971) 1.
- 7 G. WILKE UND CH. GRARD, unveröffentlicht; CH. GRARD, Dissertation, Universität Bochum, 1967; G. WILKE, *Chem. Ind. (Japan)*, 20 (1967) 1308.
- 8 S. OTSUKA UND M. ROSSI, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2630.
- 9 G. WILKE UND H. BÖNNEMANN, unveröffentlicht.
- 10 R. B. KING, P. M. TREICHEL UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.