

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT ORGANOMETALLISCHER KOMPLEXE I. ÜBER DIE REAKTION VON KOBALTOCEN MIT ORGANYLHALOGENIDEN

G. E. HERBERICH UND E. BAUER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 8. November 1968)

SUMMARY

Cobaltocene reacts very smoothly with benzyl, allyl, and propargyl halides (bromides, iodides, and with some limitations chlorides) to form cyclopentadienyl-(1-*exo*-organylcyclopentadiene)cobalt complexes. Thus, with benzyl chloride, benzyl bromide, *trans*-3-bromo-1-phenylpropene, and 3-bromo-1-phenylpropyne the new 1-*exo*-benzyl, 1-*exo*-(*trans*-3-phenylallyl), and 1-*exo*-(3-phenylpropargyl) derivatives of cyclopentadienyl(cyclopentadiene)cobalt are obtained. For this reaction a two step radical mechanism is discussed. The constitution of the new compounds is derived from their IR and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicyclopentadienylkobalt reagiert mit Organyl-halogeniden vom Typ der Benzyl-, Allyl- und Propargyl-halogenide (R-X; R=Organyl; X=Br, I und mit Einschränkungen Cl) sehr glatt zu Cyclopentadienyl-(1-*exo*-organylcyclopentadien)-kobalt-Komplexen und Dicyclopentadienylkobalt-halogeniden. So werden mit Benzyl-chlorid, Benzyl-bromid, *trans*-3-Phenylallyl-bromid und 3-Phenylpropargyl-bromid schon unterhalb Raumtemperatur die neuen 1-*exo*-Benzyl-, 1-*exo*-(*trans*-3-Phenylallyl)- und 1-*exo*-(3-Phenylpropargyl)-Derivate des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts erhalten. Für diese Reaktion wird ein Zweistufenradikalmechanismus diskutiert. Die Konstitution der neuen Verbindungen folgt aus ihren IR- und Massenspektren.

EINLEITUNG

Eine systematische Untersuchung der Reaktivität von Kobaltocen (Dicyclopentadienylkobalt), $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, (I) gegen verschiedenartige Organyl-halogenide (II) zeigt: Mit reaktiven Organyl-halogeniden werden oft schon unterhalb Raumtemperatur in sehr glatter Reaktion 1-*exo*-substituierte Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalt-Komplexe (III) neben Kobaltocenium-halogeniden (Dicyclopentadienylkobalt-halogenid), $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+\text{X}^-$, (IV) gebildet.

allyl-bromid (*trans*-3-Brom-1-phenyl-1-propen), 3-Phenylpropargyl-bromid (3-Brom-1-phenyl-1-propin), Diphenyldichlormethan, Benzotrichlorid und ähnliche, während Allyl-chlorid und 1,4-Dichlor-2-butin sich bei etwa 50° umsetzen. Die Reaktion kann in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Benzol durchgeführt werden, aber auch in polaren wie Methylenchlorid, Äther oder Äthanol, wenn nur die Reaktanten nicht mit dem Lösungsmittel reagieren. Die isolierten neuen Substanzen, die Benzylverbindung (IIIa), die *trans*-3-Phenylallylverbindung (IIIb) und das 3-Phenylpropargyl-derivat (IIIc), sind rote, tiefschmelzende, kristalline Substanzen, die sich gut aus Pentan bei -40 bis -70° kristallisieren lassen. Ihre analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Benzylverbindung (IIIa) lässt sich bei 60° im Hochvakuum sublimieren, während (IIIb) und (IIIc) bei 70° nur unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden können. In ihren chemischen Eigenschaften ähneln die neuen Komplexe den empfindlicheren der schon bekannten Vertreter^{3,4} des Typs (III). Insbesondere sind sie auch in fester Form ziemlich luftempfindlich.

IR-SPEKTREN, MASSENSPEKTREN UND STRUKTUR

Die Strukturen der Phenyl-[(IIIe), R=C₆H₅-]^{4,5} und der Benzoylverbindung (IIIId)⁶ sind röntgenographisch bestimmt worden. Die Substanzen (IIIa)–(IIIc) haben eine analoge Konstitution; dies folgt aus den IR-Spektren und wird durch die Massenspektren weiter gestützt.

Die IR-Spektren von (IIIa)–(IIIe) sind in Tabelle 2 gegeben. Man findet zwischen 650 und 2000 cm⁻¹ drei Gruppen von gemeinsamen Banden, die sowohl bei (IIIa)–(IIIe) wie auch für R=CH₃⁻³, R=CHCl₂^{-3,7}, R=CHBr₂⁻⁷, R=CCl₃⁻³, R=C₆H₅C≡C⁻⁷, und R=-CH₂C≡CCH₂⁻⁷ auftreten:

(1) vier gut lagekonstante Absorptionen vergleichbarer mittlerer bis hoher Extinktion bei 989–1000 cm⁻¹, 1004–1010 cm⁻¹, 1064–1069 cm⁻¹ und 1104–1110 cm⁻¹, zu denen ausser im Fall von (IIIe) noch eine Bande wechselnder, meist mittlerer Intensität bei 1038–1046 cm⁻¹ hinzukommt. Diese Banden können als diagnostisch wertvoll angesehen werden;

(2) mehrere intensive, oft nicht völlig auflösbare Banden zwischen 780–825 cm⁻¹, von denen gewöhnlich eine Bande bei 783–799 cm⁻¹ und eine Bande bei 801–812 cm⁻¹ zu den stärksten Absorptionen des ganzen Spektrums gehören;

(3) bis zu sieben schwache oder sehr schwache Absorptionen zwischen 1310 und 1425 cm⁻¹, von denen ein Paar bei 1379–1388 cm⁻¹ und 1402–1408 cm⁻¹ bei allen untersuchten Verbindungen gefunden wurde. Diese Absorptionen sind wegen ihrer geringen Intensität diagnostisch wenig nützlich.

Die IR-Spektren von (IIIa)–(IIIe) enthalten ferner die typischen Banden monosubstituierter Benzolderivate im Gebiet von 690–760 cm⁻¹ und 1440–1600 cm⁻¹. Bei der *trans*-Cinnamylverbindung (IIIb) wird das Vorliegen einer intakten *trans*-3-Phenylallylgruppe durch die ν(C=C)-Absorption einer konjugierten Doppelbindung bei 1649 cm⁻¹ und die sehr intensive γ(C-H)-Deformationsschwingung 1,2-disubstituierter *trans*-Äthylene bei 963 cm⁻¹ ausgewiesen, die im *trans*-3-Brom-1-phenyl-1-propen bei 1650 cm⁻¹ bzw. bei 962 cm⁻¹ beobachtet werden. In (IIIc) findet man die ν(C≡C)-Bande der Dreifachbindung bei 2200 cm⁻¹. Schliesslich muss noch die sterische Anordnung des Substituenten R am Komplex anhand des IR-Spektrums diskutiert werden. In neutralen Cyclopentadien-, Cyclohexadien- und

TABELLE 2

IR-SPEKTREN IM BEREICH VON 670-1700 cm^{-1}

s, stark; m, mittelstark; w, schwach; (sh), Schulter; v, sehr; (br), breit.

Verbindung	Frequenzen
(IIIa), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$	700 vs, 737 s, 755 s, 802 vs(br), 852 m(br), 906 w, 949 w, 974 w, 990 s, 1004 m, 1026 m, 1038 m, 1066 m, 1074 m, 1106 s, 1155 w, 1199 w, 1214 m, 1279 w, 1304 m, 1332 w, 1348 w, 1370 w, 1385 w, 1404 w, 1437 w, 1449 m, 1492 s, 1597 m;
(IIIb), $\text{R} = \textit{trans}\text{-C}_6\text{H}_5^-$ $\text{CH}=\text{CHCH}_2^-$	692 vs, 733 vs, 758 vs, 785 s, 799 vs, 809 vs, 813 vs, 837 w, 859 s, 873 w, 892 vs, 963 vs, 981 s, 995 s, 1007 s, 1031 vw, 1044 m, 1064 s, 1085 vw, 1107 s, 1158 w, 1181 w, 1201 w, 1250 w, 1271 m, 1304 w, 1316 w, 1333 w, 1350 w, 1374 w, 1387 w, 1407 vw, 1429 m, 1449 m, 1493 m, 1576 w, 1597 m, 1649 w;
(IIIc), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2^-$	691 vs, 695 vs, 708 w, 756 vs, 763 vs, 785 vw, 797 s, 809 vs(br), 818 w(sh), 828 vw, 849 w, 859 m, 916 m, 949 w, 988 s(br), 1007 m, 1029 w, 1046 m, 1068 s, 1109 s, 1157 w, 1167 w, 1209 w, 1248 m, 1281 s, 1312 vs, 1332 w, 1348 w, 1372 w, 1385 w, 1408 w(sh), 1414 m, 1441 m, 1488 s, 1567 vw, 1596 s;
(IIId), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$	692 s, 738 w, 757 s, 794 m(sh), 802 s(sh), 807 s, 837 w, 872 vw, 886 w, 918 w, 944 m(br), 995 m(sh), 1002 s, 1010 s(sh), 1046 w, 1068 m, 1104 m, 1179 m, 1204 vs, 1282 s, 1312 w, 1377 w, 1390 w, 1402 w, 1445 m, 1578 w, 1591 w, 1668 vs;
(IIIe), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5^-$	700 vs, 749 vs, 772 w, 784 s, 806 vs(br), 813 s(sh), 839 w, 856 m, 912 w, 942 vw, 952 w, 992 s, 1004 s, 1027 m, 1036 vw, 1065 s, 1075 m, 1104 s, 1153 w, 1174 vw, 1201 m, 1247 w(br), 1294 w, 1321 w, 1342 w, 1377 vw, 1388 w(sh), 1403 m, 1416 vw, 1445 m, 1482 s, 1590 m.

Cyclohexadienyl-Komplexen mit unsubstituierter Methylengruppe tritt eine ungewöhnlich langwellige und intensive $\nu(\text{C-H})$ -Absorption bei $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ auf⁸. Beim (1-*endo*-2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexadienyl)rhenium-tricarbonyl, in dem die *endo*-Position der Methylgruppe an der monosubstituierten Ringmethylengruppe röntgenographisch⁹ bewiesen ist, ist diese auffällige Bande vorhanden¹⁰; umgekehrt fehlt sie bei (III_d) und bei (III_e), bei denen röntgenographisch die *exo*-Position der Gruppe R an der monosubstituierten Ringmethylengruppe nachgewiesen wurde. Die intensive, langwellige $\nu(\text{C-H})$ -Bande bei $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ist demnach der *exo*-C-H-Bindung zuzuordnen, ihr Fehlen spricht für *exo*-Substitution. Insbesondere ist damit auch für (III_a), (III_b) und (III_c) *exo*-Stellung der Gruppe R anzunehmen, da bei keiner Verbindung vom Typ (III) eine Absorption zwischen 2700 und 2800 cm^{-1} auftritt.

Die Aussagen der Massenspektren von (III_a)–(III_c) und (III_e) sind weniger weitreichend, stützen jedoch die aus den IR-Spektren gezogenen Schlüsse. Das Massenspektrum der Phenylverbindung (III_e) zeigt ein einfaches Fragmentierungsschema. Bei einer nominalen Elektronenenergie von 13 eV beobachtet man nur den Molekülpeak bei $m/e=266$. Bei steigender Elektronenenergie tritt dann in zunehmendem Masse ein Peak bei $m/e=265$ in Erscheinung, welcher der Abspaltung des *endo*-Wasserstoffs unter Bildung des Phenylkobalticenium-Kations zuzuschreiben ist, sowie ein Peak bei $m/e=189$, welcher der Abspaltung der *exo*-Phenylgruppe unter

TABELLE 3

 MASSENSPEKTRUM VON $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(1\text{-}exo\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5)$

 Nominale Elektronenenergie 50 eV .

Ion	m/e	I^a
$\text{CoC}_{16}\text{H}_{15}^+$ = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)^+$	266	35
$\text{CoC}_{16}\text{H}_{14}^+$ = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5)^+$	265	64
$\text{CoC}_{11}\text{H}_9^+$ = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5)^+$	200	3
$\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^+$ = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	189	13
$\text{C}_{11}\text{H}_9^+$ = $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5^+$	141	11.5
$\text{CoC}_{16}\text{H}_{15}^{++}$ = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)^{++}$	133	1
CoC_5H_5^+	124	6.5
C_9H_7^+	115	5
CoC_3H_3^+	98	1.8
Co^+	59	7.5

Metastabile Peaks

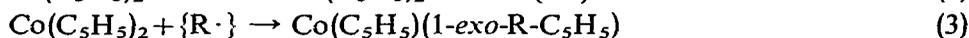
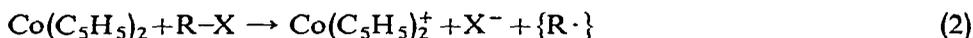
m^*	Prozess
264? ^b	$\text{CoC}_{16}\text{H}_{15}^+ \rightarrow \text{CoC}_{16}\text{H}_{14}^+ + \text{H}\cdot$
150.9	$\text{CoC}_{16}\text{H}_{14}^+ \rightarrow \text{CoC}_{11}\text{H}_9^+ + \text{C}_5\text{H}_5\cdot$
134.3	$\text{CoC}_{16}\text{H}_{15}^+ \rightarrow \text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\cdot$
99.4	$\text{CoC}_{11}\text{H}_9^+ \rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_9^+ + \text{Co}$
93.8	$\text{C}_{11}\text{H}_9^+ \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7^+ + \text{C}_2\text{H}_2$
81.4	$\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^+ \rightarrow \text{CoC}_5\text{H}_5^+ + \text{C}_5\text{H}_5\cdot$
77.5	$\text{CoC}_5\text{H}_5^+ \rightarrow \text{CoC}_3\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2$
28.1	$\text{CoC}_5\text{H}_5^+ \rightarrow \text{Co}^+ + \text{C}_5\text{H}_5\cdot$

^a Relative Intensität. ^b Unsicher.

Bildung des Kobalticenium-Kations entspricht. Wie Tabelle 3 zeigt, schliessen sich bei 50 eV nominaler Elektronenenergie an diese beiden Primärprozesse eine Reihe weiterer Fragmentierungen an, die sämtlich durch metastabile Peaks nachgewiesen werden können. In den Massenspektren von (IIIa)–(IIIc) stehen dieselben zwei Primärprozesse, nämlich Abspaltung des *endo*-Wasserstoffs und Abspaltung des Substituenten R, noch stärker im Vordergrund, so dass der Molekülpeak mit nur geringer Intensität auftritt. Dies ist konsistent mit der angenommenen Struktur; die noch leichtere Abspaltung der Gruppe R erklärt sich zwanglos durch die Mesomeriestabilisierung der Benzyl-, 3-Phenylallyl- und 3-Phenylpropargyl-Radikale. Das Fragmentierungsverhalten wird freilich verdunkelt durch thermische Zersetzung der Komplexe (IIIa)–(IIIc), die zur Bildung von zahlreichen Kohlenwasserstoffionen und von Kobalticeniumion Anlass gibt.

DISKUSSION

Die hohe Reaktivität der Organyl-halogenide vom Typ der Benzyl-, Allyl- und Propargyl-halogenide legt folgenden hypothetischen Mechanismus für Reaktion (1) nahe:



Dieser Zweistufenradikalmechanismus wird durch dreierlei Tatsachen gestützt. Reaktion (1) lässt sich auch in protischen Lösungsmitteln, z.B. in Äthanol, praktisch stöchiometrisch durchführen; somit scheiden Carboniumionen und Carbanionen als mögliche Zwischenstufen aus. Zum zweiten muss die R-X-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion (zumindest weitgehend) gelöst werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe vom Chlorid zum Jodid sehr stark ansteigt. Schliesslich ist die Reaktion (1) immer dann schnell, wenn das hypothetische Radikal R· resonanzstabilisiert ist. Diese Resonanzstabilisierung kann durch Konjugation mit π -Elektronensystemen zustandekommen, wie bei den Benzyl-, Allyl- und Propargylsystemen oder beim Bromessigester; sie kann weniger wirksam aber auch durch die einsamen Elektronenpaare α -ständiger Heteroatome bewirkt werden.

Versuche zur Untermauerung des vermuteten Mechanismus, insbesondere kinetische Messungen und Versuche zum direkten Nachweis der Radikaladditionsreaktion (3) sind im Gange.

EXPERIMENTELLES

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Komplexe (IIIa)–(IIIc)

Sämtliche Operationen müssen unter strengem Luftausschluss durchgeführt werden.

0.7 g (3.7 mMol) Kobaltocen werden in 30 ml Hexan gelöst. Man gibt einen Überschuss (10–20%) des Organyl-bromids zu und rührt 10–20 Min bei Raumtemperatur. Die braunviolette Farbe der Kobaltocencolösung ist dann in ein reines Rot übergegangen. Man filtriert über eine G3-Fritte vom ausgefallenen Salz ab und wäscht mit mehreren kleinen Portionen Hexan nach. Das Hexan im Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum abgezogen.

(a) *Benzyl-derivat (IIIa)*. Der Rückstand wird dann im Ölvakuum von Benzylbromidresten befreit und schliesslich im Hochvakuum bei 60–70° sublimiert. (IIIa) wird so analysenrein in 95% Ausbeute erhalten.

(b) *trans-3-Phenylallyl-derivat (IIIb)*. Der Rückstand wird mit Hexan an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, 6% Wasser) chromatographiert. Das Eluat wird so weit wie möglich eingengt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert bei scharfem Kühlen und wird dann am Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Zur Analyse wird zweimal aus Pentan umkristallisiert durch Lösen bei Raumtemperatur und langsames Kühlen auf –78°.

(c) *3-Phenylpropargyl-derivat (IIIc)*. Die Aufarbeitung erfolgt genau wie bei (IIIb). Die Substanz wird zur Analyse zweimal aus Pentan umkristallisiert durch Lösen bei Raumtemperatur und Kühlen auf etwa –45°.

Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen gemessen. Die Massenspektren wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH4-Massenspektrometer aufgenommen. Die Verdampfung der Substanzen erfolgte dabei in der TO4-Ionenquelle.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER für seine grosszügige Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. J. MÜLLER für die Aufnahme der Massenspektren. Wertvolle Sachmittel wurden uns vom Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise überlassen.

LITERATUR

- 1 G. E. HERBERICH, E. BAUER UND J. SCHWARZER, in Vorbereitung.
- 2 S. KATZ, J. F. WEIHER UND A. F. VOGT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6459.
- 3 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON. *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 4 E. O. FISCHER UND G. E. HERBERICH, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1517.
- 5 M. R. CHURCHILL UND R. MASON, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 279 (1964) 191.
- 6 M. R. CHURCHILL, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 258.
- 7 G. E. HERBERICH UND E. BAUER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE. *Organometallic Compounds*, Vol. II, Methuen, London. 3rd ed., 1968, pp. 80, 137, 216.
- 9 P. H. BIRD UND M. R. CHURCHILL, *Chem. Commun.*, (1967) 777.
- 10 G. WINKHAUS UND H. SINGER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 418.