

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT ORGANOMETALLISCHER KOMPLEXE VIII*. DICYCLOPENTADIENYLKOBALT-KATION ALS ELEKTROFUGE GRUPPE

G. E. HERBERICH UND G. GREISS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 10. September 1970)

SUMMARY

Dicyclopentadienylcobalt reacts with α -halocarboxylic esters and α -haloketones to produce 5-*exo*-(2-oxoalkyl) derivatives of cyclopentadienyl(cyclopentadiene)cobalt and dicyclopentadienylcobalt halides. Heterolyses of these 2-oxoalkyl derivatives with formation of dicyclopentadienylcobalt cation and related fragmentation reactions are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicyclopentadienylkobalt reagiert mit α -Halogencarbonsäureestern und α -Halogenketonen zu 5-*exo*-(2-Oxoalkyl)-Derivaten des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts und Dicyclopentadienylkobalt-halogeniden. Die Heterolyse dieser 2-Oxoalkyl-Derivate unter Bildung von Dicyclopentadienylkobalt-Kation und damit verwandte Fragmentierungen werden diskutiert.

EINLEITUNG

Die nucleophile Addition an kationischen Übergangsmetall- π -Komplexen ist gut bekannt². Wir berichten hier über spontane Heterolysen, die formal die Umkehrung nucleophiler Additionen sind.

Die komplexen Kationen unterscheiden sich sehr stark in ihrer Elektrophilie: Kationen mit ausschliesslich aromatischen Liganden wie $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)]^+$ (Ref. 3), $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ (Ref. 4), $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ (Ref. 4-6), $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (Ref. 7, 8), $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (Ref. 9) und $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4)]^+$ (Ref. 10) sind schwache Elektrophile und addieren nur die stärksten C-Nucleophile wie R^- ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, z.B. aus Lithiumorganen) und H^- ; dagegen reagieren Kationen mit nichtaromatischen zyklischen Liganden wie $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_7)]^+$ (Ref. 11, 12), $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]^+$ (Ref. 13) oder $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_{11})]^+$ (Ref. 14) ($\text{C}_8\text{H}_{11} = 2,5$ -

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

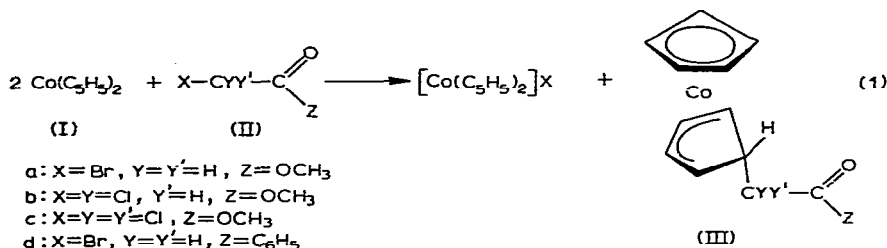
Cyclooctadienyl) auch mit schwachen C-Nucleophilen wie CN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und CH_3O^- und sind damit wesentlich stärkere Elektrophile.

Betrachtet man nun umgekehrt Heterolysen, so sind gerade die wenig elektrophilen Kationen starke Elektrofuge, d.h. gerade diese Kationen können sehr leicht als austretende elektrophile Gruppen entstehen. Wir zeigen das am Beispiel einiger 5-*exo*-Organyl-Derivate des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts, welche nicht durch nucleophile Addition an Dicyclopentadienylkobalt-Kation zugänglich sind.

ERGEBNISSE

Die Reaktion von Dicyclopentadienylkobalt mit α -Halogen-carbonyl-Verbindungen

Dicyclopentadienylkobalt (I) reagiert mit α -Halogenketonen und α -Halogen-carbonsäureestern (II), in denen die Halogen-Kohlenstoff-Bindung des α -ständigen Halogenatoms durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert ist, ähnlich wie Allyl- und Benzylhalogenide¹⁵ und andere reaktive organische Halogenide^{7,16,17} nach Schema (1):



Die Produkte (III) sind bei Zimmertemperatur zersetzlich (siehe unten) und werden durch die organischen Halogenide (II) langsam oxidiert. Wenn daher wie üblich^{7,15-17} mit einem Überschuss der Halogenid-Komponente [bezogen auf (I)] gearbeitet wird, misslingt die Isolierung von (III). Wir haben deshalb Dicyclopentadienylkobalt im Überschuss eingesetzt, welches nach der Reaktion durch Filtrieren der Reaktionslösung über eine kurze CuCl-Säule nach Gl. (2) sehr bequem entfernt werden kann.



Die Konstitution der neuen Komplexe (III) wird durch ihre ¹H-NMR-

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN

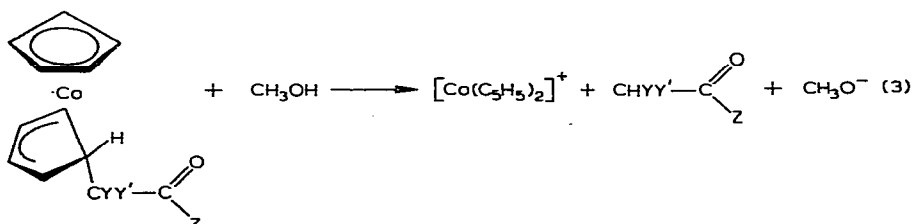
Gemessen in C₆D₆ bei 60 MHz und 32°; τ-Werte bezogen auf internes TMS; Kopplungskonstanten in Hz.

Verbindung	H(2) H(3)	C ₅ H ₅	H _{endo}	H(1) H(4)	Y, Y'	H _Z	J(H _{endo} -Y)
(IIIa)	4.96	5.42	6.95	7.32	8.52	6.63	6.7
(IIIb)	5.07	5.53	6.70	7.12/7.45	7.03	6.68	6.5
(IIIc)	4.95	5.49	6.15	7.12		6.62	
(III d)	5.01	5.49	6.78	7.33	7.96	3.0-3.9	6.7

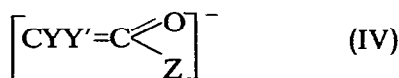
Spektren (Tabelle 1) festgelegt. (IIIa), (IIIc) und (IIIId) ($Y = Y'$) zeigen das für Cyclopentadienyl(5-*exo*-organylcyclopentadien)kobalt-Komplexe typische Muster^{7,17} neben den Signalen der Organylgruppe. Bei (IIIb) ($Y \neq Y'$) bewirkt die Asymmetrie des Organylrests eine Aufspaltung des Signals von H(1) und H(4); statt des üblichen Pseudoquartetts für H(1) und H(4) mit der relativen Intensität 2 beobachtet man zwei Multipletts der relativen Intensität 1, die um 0.33 ppm gegeneinander verschoben sind.

Heterolysen und Fragmentierungen

Die Komplexe (III) zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Labilität aus, die in der Reihenfolge (IIIa) \ll (IIIb) \ll (IIIc), (IIIId) stark zunimmt. In Substanz und in unpolaren Medien tritt eine unübersichtliche und vergleichsweise langsame Zersetzung unter Bildung von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation ein, die besonders bei (IIIc) und (IIIId) die Isolierung und Analyse sehr erschwert. In absolutem Methanol dagegen heterolysieren die Verbindungen (III) schnell nach Gl (3):



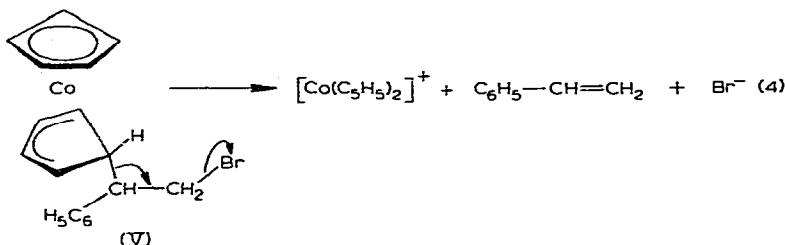
Nebenreaktionen treten nicht auf, wie ¹H-NMR-spektroskopisch festgestellt wurde. Das Methoxycarbonylmethyl-Derivat (IIIa) zerfällt in absolutem Methanol nach 1. Ordnung zu $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, Methylacetat und Methylat; die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 20.2° $k = 1.22 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, entsprechend einer Halbwertszeit von 9.5 Minuten. Die übrigen Komplexe (IIIb)–(IIIId) reagieren wesentlich schneller nach Gl. (3), so dass insbesondere beim Lösen von (IIIc) und (IIIId) in Methanol bei Zimmertemperatur nur noch die Farbe des $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kations beobachtet wird. Triebkraft für diese Heterolysen liefern das Dicyclopentadienylkobalt-Kation als sehr energiearmes Elektrofug und ein ebenfalls energiearmes Nucleofug. In aprotischen Medien wird das Nucleofug das mesomeriestabilisierte Enolat-Ion (IV) sein, das



zusätzlich induktiv [z.B. in (IIIc) mit $Y = Y' = \text{Cl}$] stabilisiert sein kann; damit steht die beobachtete Reihenfolge der Labilität der Komplexe (III) im Einklang. In Methanol kommt noch eine Stabilisierung durch das Solvens hinzu, wobei die genaue Natur des Nucleofugs—ob solvatisiertes Enolat oder Enol—offen bleibt.

Qualitative Beobachtungen legen nahe, dass auch heterolytische Fragmentierungen^{18,19} durch den elektrofugen Charakter des Dicyclopentadienylkobalt-Kations verursacht werden können. Da Benzylbromid¹⁵, nicht aber n-Butylbromid¹⁷, bei 0° mit (I) in bekannter Weise reagiert^{7,15–17}, könnte man erwarten, dass Styrol-dibromid mit (I) den Komplex (V) liefern würde. Tatsächlich erhält man bei 0° in

Pentan ohne Nebenreaktion Styrol und Dicyclopentadienylkobalt-bromid, also gerade die Produkte, die das Ergebnis der heterolytischen Fragmentierung von (V) sind:



In gleicher Weise wird auch Hexachloräthan durch (I) ohne Nebenreaktion in Tetrachloräthylen übergeführt und 1,1,2-Tribromäthan liefert Vinylbromid.

EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Produkte (III) erfolgt unter Luftausschluss; die Lösungsmittel müssen absolut und sauerstoff-frei sein.

(1). *Cyclopentadienyl{5-exo-[(methoxycarbonyl)methyl]cyclopentadien}kobalt, (IIIa)*

Eine Lösung von 505 mg (2.67 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 0.124 ml (1.30 mMol) $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3$ in 20 ml Benzol wird 12 Stdn. bei 40° gerührt. Man filtriert dann über 3 cm CuCl , wäscht mit wenig Benzol nach und zieht das Lösungsmittel bei 0° am Hochvakuum ab. Destillation des roten, öligen Rückstands bei 40° im Hochvakuum ergibt 320 mg (94%) analysenreines (IIIa). (Gef. C, 59.57; H, 5.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CoO}_2$ ber.: C, 59.55; H, 5.77%.)

(2). *Cyclopentadienyl{5-exo-[chlor(methoxycarbonyl)methyl]cyclopentadien}kobalt, (IIIb)*

Eine Lösung von 624 mg (3.30 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 0.155 ml (1.50 mMol) $\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$ in 25 ml Benzol wird 2 Stdn. bei 40° gerührt. Aufarbeitung wie unter (1) ergibt ein öliges Rohprodukt, welches aus 15 ml Pentan bei -35° kristallisiert wird. Ausbeute 393 mg (88%) orangerote Kristalle von (IIIb), Schmp. 27° . (Gef.: C, 52.55; H, 4.75. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClCoO}_2$ ber.: C, 52.64, H, 4.76%.)

(3). *Cyclopentadienyl{5-exo-[dichlor(methoxycarbonyl)methyl]cyclopentadien}kobalt, (IIIc)*

Zu einer Lösung von 435 mg (2.30 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 20 ml Toluol fügt man bei -50° 0.130 ml (1.09 mMol) $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$ und erwärmt dann auf 0° . Beim Filtrieren über CuCl , Nachwaschen und Einengen auf 3 ml darf eine Temperatur von 0° nicht überschritten werden. Die konzentrierte Rohlösung wird mit 10 ml vorgekühltem Pentan versetzt. Bei -40° erhält man 316 mg (87%) orangerote Kristalle von (IIIc), Schmp. 40° . (Gef.: C, 47.16; H, 3.90. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CoO}_2$ ber.: C, 46.20; H, 3.96%.)

(4). *Cyclopentadienyl(5-exo-phenacylcyclopentadien)kobalt, (III d)*

Zu einer Lösung von 505 mg (2.67 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 20 ml Toluol fügt man bei -10° 250 mg (1.25 mMol) Phenacylbromid und rührt 30 Min. Das Filtrieren

über CuCl_2 , Nachwaschen mit wenig Toluol und Einengen auf 2 ml soll bei nicht über -10° erfolgen. Man fügt dann 10 ml vorgekühltes Pentan zu und erhält durch Kühlen auf -70° 327 mg (85%) orangerote Kristalle von (III_d), Schmp. 88° (Zers.). (Gef.: C, 69.85; H, 5.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CoO}$ ber.: C, 70.13; H, 5.56%.)

(5). Heterolysen und Fragmentierungen

Alle Produkte wurden durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und/oder gaschromatographisch mit Vergleichssubstanzen identifiziert. In einem typischen Experiment wurden 100 mg (III_a) in 0.3 ml CH_3OH gelöst; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nach einigen Minuten neben den Signalen der Produkte noch die Signale von (III_a). Nach 2 Stdn. waren als einzige Signale noch die Resonanzen von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$ zu beobachten.

(6). Kinetische Messungen

In die thermostatisierte 1 cm-Küvette des Photometers ("Eppendorf", Fa. Netheler und Hinz, Hamburg) wurden 2.5 ml absolutes Methanol gegeben und auf 20.2° temperiert. Nach Zugabe von $3 \mu\text{l}$ (III_a) wurde die Extinktion bei 366 nm über zehn Halbwertszeiten gemessen. Die Temperaturkonstanz war besser als $\pm 0.03^\circ$. Die Auswertung erfolgte graphisch.

DANK

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir für Institutsmittel. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für wertvolle Personal- und Sachmittel zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 G. E. HERBERICH UND J. SCHWARZER, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 D. A. WHITE, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 3 (1968) 497.
- 3 E. O. FISCHER UND M. W. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3782.
- 4 D. JONES. L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4458.
- 5 D. JONES UND G. WILKINSON, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 1408.
- 6 I. U. KHAND, P. L. PAUSON UND W. E. WATTS, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.
- 7 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 8 E. O. FISCHER UND G. E. HERBERICH, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1517.
- 9 R. J. ANGELICI UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3733.
- 10 A. EFRATY UND P. M. MAITLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3744.
- 11 M. A. HASHMI, J. D. MUNRO, P. L. PAUSON UND J. M. WILLIAMSON, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 240.
- 12 A. J. BIRCH, P. E. CROSS, J. LEWIS, D. A. WHITE UND S. B. WILD, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 332.
- 13 G. E. HERBERICH UND R. MICHELBRINK, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 J. LEWIS UND A. W. PARKINS, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1150.
- 15 G. E. HERBERICH UND E. BAUER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 301.
- 16 H. H. HOEHN, L. PRATT, K. F. WATTERSON UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2738.
- 17 G. E. HERBERICH, E. BAUER UND J. SCHWARZER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 445.
- 18 C. A. GROB UND P. W. SCHIESS, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 1.
- 19 C. A. GROB, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 535.