

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT ORGANOMETALLISCHER KOMPLEXE III*. ÜBER DIE REAKTION VON DICYCLOPENTADIENYLCOBALT MIT HALOGENMETHANEN

G. E. HERBERICH, E. BAUER UND J. SCHWARZER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 19. März 1969)

SUMMARY

The reaction of dicyclopentadienylcobalt, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, with halomethanes RX forms 1-*exo*-organyl derivatives of cyclopentadienylcyclopentadienecobalt where the organyl R is a halomethyl group with one, two or three halogen atoms. The reaction rate strongly depends on X and increases in the order Cl , Br , I ; it also increases with the number of halogen atoms in the halomethyl group R . Derivatives with $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br , CH_2I , CHBr_2 and the dinuclear derivative with $\text{R} = -\text{CF}_2-$ are described for the first time. For the dichloromethyl compound ($\text{R} = \text{CHCl}_2$) a new and convenient synthesis is reported.

ZUSAMMENFASSUNG

Dicyclopentadienylkobalt, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, reagiert mit Halogenmethanen RX zu 1-*exo*-Organyl-Derivaten des Cyclopentadienylcyclopentadienokobalts, in welchen das Organyl R eine Methylgruppe mit ein, zwei oder drei Halogenatomen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der Reihe der Halogene X vom Chlor zum Jod stark an; sie steigt ferner an mit der Anzahl der Halogenatome in der Gruppe R . Erstmals beschrieben werden die Monohalogenmethyl-Derivate ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CH_2Br und CH_2I), das Dibrommethyl-Derivat ($\text{R} = \text{CHBr}_2$) und ein Difluormethylen-Derivat ($\text{R} = -\text{CF}_2-$), während für das Dichlormethyl-Derivat ($\text{R} = \text{CHCl}_2$) eine neue, bequeme Synthese angegeben wird.

EINLEITUNG

Dicyclopentadienylkobalt (Kobaltocen), $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, (I), reagiert unter milden Bedingungen nach Gl. (1) mit folgenden Klassen von Organylhalogeniden, RX , (II):
(1) mit Verbindungen vom Typ der Benzyl-, Allyl- und Propargylhalogenide, über die in einer früheren Arbeit berichtet worden ist². In gleicher Weise setzen sich Bromaceton, Bromessigester und ähnliche Verbindungen³ um.
(2) mit Verbindungen, die Polyhalogenalkylgruppen tragen. Mit diesen befasst

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Als Produkte entstehen neben Dicyclopentadienylkobalt-halogeniden (IV) in sehr hohen Ausbeuten die 1-*exo*-Methyl-Derivate des Cyclopentadienylcyclopentadien-kobalts (III) mit bis zu drei Halogenatomen in der Methylgruppe. Die schon bekannte Dichlormethyl-Verbindung (III, R = CHCl₂)⁵ ist jetzt bequem zugänglich geworden. Ergänzend muss erwähnt werden, dass man anstelle von Methylchlorid und -bromid höhere Homologe auf Dicyclopentadienylkobalt in Toluol einwirken liess; bei 80° war nach mehreren Stunden keine deutliche Salzabscheidung zu erkennen. Methylenchlorid reagiert bei 80° im Bombenrohr ebenfalls nicht, so dass das Chlormethyl-Derivat (III, R = CH₂Cl) auf diese Weise nicht erhalten werden konnte. Auf der anderen Seite ist bei Tetrabrom- und Tetrajodmethan sehr schnelle Reaktion bei tiefen Temperaturen zu erwarten, welche äusserst labile Produkte liefern würde; auf eine Untersuchung dieser beiden Reaktionen wurde deshalb verzichtet.

Durch Einsetzen gemischter Halogenmethane kann der Anwendungsbereich der Synthese (1) gezielt erweitert werden. So lässt Tabelle 1 erwarten, dass Chlorjodmethan um 0° oder wenig darüber das schon erwähnte Cyclopentadienyl[1-*exo*-(chlormethyl)cyclopentadien]kobalt (III, R = CH₂Cl) ergeben würde. Tatsächlich wurde diese Substanz bei 25° in Benzol in 87% Ausbeute erhalten. Bemerkenswerterweise bildete sich mit Dibromdifluormethan auch bei Temperaturen um -50° und bei Verwendung eines Überschusses von CBr₂F₂ nur das zweikernige Difluormethylenderivat, C₅H₅CoC₅H₅CF₂C₅H₅CoC₅H₅, und nicht die Bromdifluormethyl-Verbindung (III, R = CBrF₂).

Die Bedingungen, unter denen die Umsetzungen (1) ablaufen, lassen Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Regel (1) (siehe oben!) zeigt, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Organylhalogenids RX (II) ganz oder zumindest weitgehend gelöst wird. Ferner weist Regel (2) auf einen zweiten wichtigen Effekt hin: Da auch Benzyl-, Allyl- und Propargylbromide zu den sehr reaktionsfähigen Organylhalogeniden gehören², könnte es sich bei dem zweiten Effekt um eine Resonanzstabilisierung eines Zwischenprodukts handeln. Ein Zweistufenradikalmechanismus, der mit allen bekannten Tatsachen verträglich ist,

TABELLE 2

ALLGEMEINE UND ANALYTISCHE DATEN

| Verbindung | Ausbeute | Schmp. | Analysen, gef. (ber.) (%) | | |
|------------------------|----------|----------|---------------------------|----------------|------------------|
| | | | C | H | Co |
| R = CH ₂ Cl | 87% | 29° | 55.05 (55.37) | 5.06 (5.07) | 24.83 (24.70) |
| R = CH ₂ Br | 90% | 50° | 46.41 (46.47) | 4.27 (4.27) | 20.64 (20.82) |
| R = CHCl ₂ | 93% | 59° | 48.48 (48.39) | 3.99 (4.06) | |
| R = CHBr ₂ | 95% | 68°(Z.) | 36.79 (36.50) | 3.17 (3.06) | 16.39 (16.28) |
| R = -CF ₂ - | 88% | 155°(Z.) | 59.14 (58.90) | 4.72 (4.71) | 27.41 (27.52) |

wurde bereits früher diskutiert². Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus sind im Gange.

Tabelle 2 enthält die allgemeinen und analytischen Daten der neuen Verbindungen. Die Substanzen sind ziemlich luftbeständig. Ihre thermische Stabilität wird weitgehend bestimmt durch die Art der im Molekül enthaltenen Halogen-Kohlenstoff-Bindungen. Das Difluormethylen-Derivat sublimiert im Hochvakuum bei 125° und die Chlormethyl- und Dichlormethyl-Verbindung sind auch bei 70° noch recht stabil. Dagegen macht sich bei den bromhaltigen Substanzen schon bei Raumtemperatur Zersetzlichkeit störend bemerkbar. Das Jodmethyl-Derivat (III, R=CH₂I) zersetzt sich im festen Zustand schon bei 0° so schnell zu Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-jodid¹, dass auf eine Elementaranalyse verzichtet werden musste. Es gelang jedoch, von Lösungen der Substanz in Hexadeuterobenzol ein ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen, welches die Struktur vollständig belegt. Sämtliche Halogenmethyl-Derivate sind sehr reaktionsfähig. Die solvolytische Umlagerung¹ der Monohalogenmethyl-Verbindungen unter Ringerweiterung zu Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-Salzen ist besonders bemerkenswert; über diese und andere Reaktionen wird noch zu berichten sein.


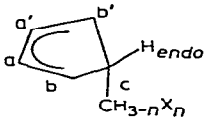
SPEKTREN UND KONSTITUTION

Die ¹H-NMR-Spektren der Halogenmethyl-Derivate sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind wie in anderen Cyclopentadienyl(1-*exo*-organylcyclopentadien)kobalt-Komplexen^{5,6,7} sehr einfach und legen die Konstitution der Komplexe vollständig fest. Die relativen Intensitäten der Signale entsprechen in allen Fällen der

TABELLE 3

¹H-NMR-SPEKTREN

Gemessen in C₆D₆ bei 60 MHz und Raumtemperatur; τ-Werte bezogen auf TMS als externen Standard; Kopplungskonstanten in Hz.

| R | H _a | H _d | H _{endo} | H _b | H _c | J _{endo, c} |  |
|--------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------------|--|
| CHCl ₂ | 5.85 | 6.19 | 7.51 | 7.89 | 6.59 | 8.6 |  |
| CHBr ₂ | 5.92 | 6.19 | 7.39 | 7.78 | 6.66 | 9.3 | |
| CH ₂ Cl | 5.74 | 6.12 | 7.84 | 8.04 | 8.42 | 6.8 | |
| CH ₂ Br | 5.75 | 6.11 | 7.88 | 8.03 | 8.57 | 6.3 | |
| CH ₂ I | 5.85 | 6.17 | 7.77 | 8.11 | 8.79 | 6.3 | |

Erwartung. Das Signal der Protonen H_c erscheint als Dublett mit |J_{endo, c}| = 6–9 Hz; seine Lage hängt stark ab von der Anzahl (n = 1 oder n = 2) und der Elektronegativität der Halogenatome in der Methylgruppe. H_{endo} koppelt ausser mit H_c auch mit H_b und H_{b'} mit |J_{endo, b}| ≈ 2.2 Hz und ergibt daher ein Dublett von Triplets bei den Dihalogenmethyl-Verbindungen bzw. ein Triplet von Triplets bei den Monohalogenmethyl-Derivaten. Die Protonen des Olefinteils bilden ein AA'XX'-System. Daher beobachtet man für H_a und H_{a'} ein "Triplet" mit |J_{ab} + J_{ab'}| ≈ 3.8 Hz; für H_b und H_{b'}

ergibt sich wegen $|J_{ab} + J_{ab'}| \approx 2|J_{endo, b}|$ gerade das Bild eines "Quartetts". Dass es sich beim fünften Ringproton um H_{endo} und nicht um ein H_{exo} handelt, wird durch seine chemische Verschiebung relativ zu H_b nahegelegt; dabei muss man die ursprüngliche Zuordnung⁵ der H_{endo} - und H_{exo} -Signale des Cyclopentadienylcyclopentadienkobalts im Lichte neuerer Arbeiten⁸⁻¹⁰ umkehren.

Die IR-Spektren werden in Tabelle 4 angegeben. Wie wir schon früher erwähnt haben², findet man in den IR-Spektren aller Cyclopentadienyl(1-*exo*-organylcyclopentadien)kobalt-Komplexe im Bereich von 650–2000 cm^{-1} drei Gruppen charakteristischer Banden: eine Gruppe sehr intensiver, breiter Banden bei 780–825 cm^{-1} ; vier starke, sehr gut lagekonstante Absorptionen im Bereich von 990–1110 cm^{-1} , zu denen meist noch ein oder zwei Banden bei 1036–1048 cm^{-1} kommen; schliesslich eine Gruppe schwacher Absorptionen bei 1310–1425 cm^{-1} . Diesen Sachverhalt zeigt Tabelle 4 sehr klar. Der Bereich um 2700–2800 cm^{-1} enthält Information über die sterische Anordnung des Substituenten R am Cyclopentadien-

TABELLE 4

 IR-SPEKTREN IM BEREICH VON 770–1420 cm^{-1}

s, stark; m, mittelstark; w, schwach; sh, Schulter; v, sehr; br, breit.
c, charakteristische Bande; d, diagnostisch wertvolle Bande.

| R = CHBr_2 | R = CH_2Cl | R = CH_2Br | R = $-\text{CF}_2-$ | Bemerkungen |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|
| | | 1416 m | | |
| 1402 w | 1411 w | 1410 sh | 1408 m | c |
| 1381 m | 1386 w | 1381 w | 1389 m | c |
| | 1376 vw | 1371 vw | | |
| | 1352 w | 1346 w | 1351 w sh | |
| | | | 1341 s | |
| 1328 w | 1333 w | 1331 w | 1328 w sh | |
| 1311 m | 1318 w | 1314 w | | |
| | 1264 vs | 1258 w | 1289 w | |
| 1203 s | 1247 w | 1235 vs | 1221 vs | |
| 1170 s | 1209 w | 1192 s | 1158 vs | |
| 1155 vs | | 1121 vw | 1139 s | |
| 1109 s | 1108 s | 1107 s | 1107 s | c, d |
| 1066 s | 1069 s | 1067 s | 1072 s | c, d |
| 1042 s | 1046 m br | 1048 w | 1049 m | c |
| | | 1036 m | 1038 m | |
| | | | 1025 s | |
| 1006 m | 1009 s | 1011 s | 1007 s | c, d |
| 992 m | 996 s | 996 s | 995 s | c, d |
| | 976 m | 957 m | 957 s | |
| | 945 w | 856 m | 915 w | |
| 865 m | 855 w | 845 m | 852 m | |
| 827 w | | 838 w | 833 m | |
| | | 816 m | | |
| 813 s | 805 vs vbr | 808 s | 808 s vbr | c, d |
| 801 s | | 796 s | 791 s | c, d |
| 783 s | | 782 m | 781 w | c |

ring: Bei keiner Verbindung (III, R = Organyl) beobachtet man in diesem Bereich eine Absorption; daher ist der Substituent stets in *exo*-Stellung anzunehmen^{5,8-10}.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Operationen sind unter Luftausschluss durchzuführen. Die Lösungsmittel sind absolut und luftfrei zu verwenden.

Cyclopentadienyl[1-*exo*-(chlormethyl)cyclopentadien]kobalt

Die Lösung von 1.32 g (7 mMol) Dicyclopentadienylkobalt in 60 ml Benzol wird mit 0.5 ml (7 mMol) Chlorjodmethan versetzt und bei 25° über Nacht gerührt. Man filtriert in ein Schlenkrohr, wäscht mit Benzol nach und engt das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe ein. Dann versieht man das Schlenkrohr mit einem Kühlfinger, der mit Aceton/Trockeneis-Gemisch gekühlt wird. Das rote Rohprodukt wird im Hochvakuum bei 20° Badtemperatur an den Kühlfinger sublimiert, von dort mit 10 ml Pentan in ein kleines Schlenkrohr gespült und durch langsames Kühlen auf etwa -60° auskristallisiert. Wiederholung der Reinigungsoperation ergibt 730 mg (87%) Ausbeute.

Cyclopentadienyl[1-*exo*-(brommethyl)cyclopentadien]kobalt

Dicyclopentadienylkobalt (3.92 g, 20.07 mMol) in 50 ml absolutem Benzol wird mit 10 ml Methylenbromid versetzt und dann bei genau 40° 5 Stdn. gerührt. Die Farbe der Lösung schlägt in dieser Zeit von braun nach rubinrot um. Man filtriert über eine G4-Fritte, wäscht mehrmals mit etwas frischem Benzol nach und zieht das Lösungsmittel des Filtrats bei höchstens 30° Badtemperatur ab. Das zurückbleibende Öl wird bei Zimmertemperatur in einer gerade ausreichenden Menge Pentan gelöst; dann wird sehr langsam (besonders im Bereich von -10° bis -30°) bis -60° gekühlt. Man dekantiert die Mutterlauge und wäscht die roten Kristalle einmal mit einigen Tropfen gekühlten Pentans. In der gleichen Weise kristallisiert man ein zweites Mal und erhält so 2.5 g (90% Ausbeute) des analysenreinen Produkts.

Cyclopentadienyl[1-*exo*-(jodmethyl)cyclopentadien]kobalt und Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-jodid

Die Lösung von 3.15 g (16.65 mMol) Kobaltocen in 200 ml Hexan wird mit einem Eisbad auf 0° temperiert und dann unter starkem Rühren mit 2 ml (25 mMol) Methylenjodid versetzt. Man lässt die Temperatur langsam auf 20° ansteigen und rührt noch einige Stunden. Dann wird durch eine G4-Fritte filtriert und mehrmals mit etwas Hexan nachgewaschen. Das Filtrat enthält das Cyclopentadienyl[1-*exo*-(jodmethyl)cyclopentadien]kobalt und unumgesetztes Methylenjodid.

Zur Weiterverarbeitung auf Cyclohexadienylcyclopentadienylkobalt-jodid zieht man das Hexan am Wasserstrahlvakuum ab und entfernt das Methylenjodid bei 30° am Hochvakuum. Den roten Rückstand bewahrt man noch zwei Tage bei Raumtemperatur auf; das Material ist dann völlig umgelagert und hexanunlöslich. Man löst in möglichst wenig Wasser, filtriert über eine G4-Fritte und bringt das Filtrat im Hochvakuum vorsichtig zur Trockne. Lösen in absolutem Methanol und Fällen mit Diäthyläther ergibt 2.4 g (88%) analysenreines Cyclohexadienylcyclo-

tadienylkobalt-jodid. Alle Operationen mit dem Salz müssen unter Vermeidung von Lichteinwirkung ausgeführt werden; dagegen scheint das Salz luftbeständig zu sein.

Cyclopentadienyl[1-exo-(dichlormethyl)cyclopentadien]kobalt

Die Lösung von 1.32 g (7 mMol) Dicyclopentadienylkobalt in 50 ml Chloroform wird unter Rühren 50 Stunden am Rückfluss gekocht. Man überführt das Reaktionsgemisch an Luft mit Methylenchlorid und Wasser in einen Scheidetrichter und oxydiert Reste von unumgesetztem Dicyclopentadienylkobalt mit Luft. Die Methylenchlorid-Phase wird unter Stickstoff mit gepulvertem Calciumchlorid getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. Hochvakuumsublimation bei 50° ergibt 890 mg (93%) Produkt. Spuren eines farblosen Öls entfernt man durch Umkristallisieren aus Pentan und erneute Sublimation.

Cyclopentadienyl[1-exo-(dibrommethyl)cyclopentadien]kobalt

Dicyclopentadienylkobalt (1.32 g, 7 mMol) in 40 ml Toluol wird unter Rühren bei -20° mit 0.34 ml (3.9 mMol) Bromoform versetzt. Man rührt vier Stunden bei -10°, filtriert über eine G4-Fritte, wäscht mit Toluol nach und bringt das Filtrat bei maximal 0° Badtemperatur am Ölvakuum zur Trockne; zuletzt werden Lösungsmittelreste am Hochvakuum entfernt. Die Rohausbeute beträgt 1.2 g (95%). Zur Reinigung löst man in 170 ml Pentan und filtriert über eine G4-Fritte, die mit etwas Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, 6% Wasser) bedeckt ist. Bei langsamem Kühlen auf etwa -60° bilden sich schöne rote Kristalle. Man dekantiert, wäscht mit gekühltem Pentan nach und trocknet erst bei -60°, dann bei 0° am Hochvakuum. Das Produkt wird bei -80° aufbewahrt.

$C_5H_5CoC_5H_5-CF_2-C_5H_5CoC_5H_5$

Zu 1.32 g (7 mMol) Dicyclopentadienylkobalt in 50 ml Benzol gibt man bei 5° unter Rühren 0.17 ml Dibromdifluormethan. Nach einigen Minuten filtriert man und wäscht mit Benzol nach. Das Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht. Zur Reinigung wird der rote, kristalline Rückstand in 10 ml Toluol gelöst, mit 90 ml Pentan versetzt und sehr langsam auf -80° gekühlt. Nach einem Tag dekantiert man die Mutterlauge, wäscht die Kristalle mit wenig gekühltem Pentan nach und trocknet am Vakuum. Die Ausbeute beträgt 660 mg (88%). Die gleiche Reaktion kann bei -50° in Toluol durchgeführt werden und dauert dann einige Stunden. Das Produkt sublimiert im Hochvakuum bei 125° unzersetzt.

Spektren

Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A60-Spektrometer registriert. Hexadeuterobenzol als Lösungsmittel erwies sich als vorteilhaft, da in diesem Solvens die Überlappung der Signale H_{endo} und H_b , die in Schwefelkohlenstoff auftritt, teils ganz, teils weitgehend vermieden wird.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen aufgenommen.

DANK

Herrn Professor E. O. Fischer gilt unser Dank für die Überlassung von Institutsmitteln. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für wertvolle Personal- und Sachmittel.

LITERATUR

- 1 G. E. HERBERICH UND J. SCHWARZER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 153.
- 2 G. E. HERBERICH UND E. BAUER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 301.
- 3 G. E. HERBERICH UND J. SCHWARZER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 S. KATZ, J. F. WEIHER UND G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6459.
- 5 M. L. H. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 6 H. H. HOEHN, L. PRATT, K. F. WATTERSON UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2738.
- 7 H. P. FRITZ UND H. J. KELLER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2259.
- 8 D. JONES UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2479.
- 9 P. H. BIRD UND M. R. CHURCHILL, *Chem. Commun.*, (1967) 777.
- 10 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE, *Organometallic Compounds*, Vol. II, Methuen, London, 3rd ed., 1968, pp. 80, 137, 216.

J. Organometal. Chem., 17 (1969) 445-452