

Preliminary communication

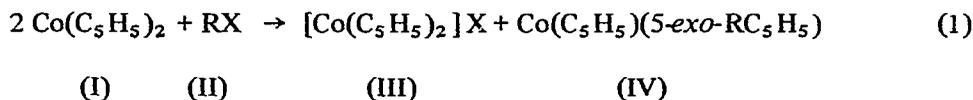
Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe XI*. Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Dicyclopentadienylkobalt mit organischen Halogeniden

G.E. HERBERICH und J. SCHWARZER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1971)

Dicyclopentadienylkobalt reagiert mit zahlreichen organischen Halogeniden nach Gleichung (1) unter Bildung von Dicyclopentadienylkobalt-halogeniden und 5-*exo*-Organyl-Derivaten des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)kobalts:



Nachdem schon um 1960 einige Beispiele dieser Umsetzung gefunden worden waren²⁻⁵, haben wir in einer Reihe präparativer Arbeiten gezeigt, dass ganz allgemein Polyhalogenmethane^{6,7}, Benzyl-, Allyl- und Propargylhalogenide⁸ sowie α -Halogenketone und α -Halogencarbonsäureester⁹ nach Gl.(1) reagieren. Wir berichten hier kurz über eine kinetische Untersuchung¹⁰ der Reaktion (1).

Die Reaktion (1) wurde in Äthanol als Solvens photometrisch bei 366 nm verfolgt. Die Konzentration von I war 1–5 mMol/l, die von II 20- bis 100-mal grösser. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien I und II und bei strengstem Luftausschluss traten Nebenreaktionen praktisch nicht auf. (Beispielsweise wurden 3.24 mMol I und 1.68 mMol CH₂ClII in Äthanol 2 Stdn. bei 25° umgesetzt; 99.6% Ausbeute an III, bestimmt als Tetraphenylborat (vgl. die Bestimmung des Kaliums¹¹), und 96.4% an Cyclopentadienyl[5-*exo*-(chlormethyl)-cyclopentadien]kobalt (IV, R = CH₂Cl) wurden ausgewogen.)

Kinetische Messungen mit einigen Halogenmethanen (CH₂ClII, CHCl₃, CHCl₂Br, CHBr₃, CCl₄) und Benzylbromid-Derivaten (*p*-XC₆H₄CH₂Br, X = H, Cl, CN, COOC₂H₅) ergaben das Geschwindigkeitsgesetz (2) mit den Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1.

$$\frac{d}{dt} [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] = -2 k_2 [\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2] [\text{RX}] \quad (2)$$

*Für X. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

RX	Solvens	Temp. (°C) ^a	k_2 (l/Mol·sec)	Δk_2^b (l/Mol·sec)	n^c	Aktivierungsparameter	
<i>(a) Halogenmethane</i>							
CH ₂ Cl	MeOH	20.0	0.0387	0.0007	6	$\Delta H^\ddagger = 13.6 \pm 0.6 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = -16.7 \pm 1.8 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$	
	EtOH ^d	20.0	0.0139	0.0003	11		
CHCl ₃ ^d	i-PrOH ^d	20.0	0.0082	0.0003	6		
	EtOH	60.0	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	4		
CHCl ₂ Br ^d	EtOH	10.0	0.0402	0.0004	6		
	EtOH	20.0	0.092	0.002	8		
CHBr ₃ ^d	EtOH	30.0	0.218	0.003	6		
	EtOH	20.0	1.07	0.02	6		
CCl ₄	EtOH	10.0	0.181	0.004	6		$\Delta H^\ddagger = 12.8 \pm 0.2 \text{ kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = -18.7 \pm 0.6 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$
	EtOH	20.0	0.387	0.009	8		
EtOH	30.0	0.81	0.01	6			
<i>(b) Benzylbromide, p-XC₆H₄CH₂Br</i>							
X = H	EtOH	20.0	0.0363	0.0009	7		
X = Cl	EtOH	20.0	0.084	0.001	6		
X = COOEt	EtOH	20.0	1.47	0.10	6		
X = CN	EtOH	20.0	2.19	0.02	6		

^a Mit Temperaturkonstanz besser als $\pm 0.1^\circ$. ^b Durchschnittliche Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert k_2 bzw. von der Extrapolationsgeraden. ^c Anzahl der Messungen. ^d k_2 bestimmt durch Extrapolation auf $[\text{RX}] = 0$.

Während bei CCl_4 und bei den Benzylbromid-Derivaten Gl. (2) innerhalb der Messgenauigkeit erfüllt war, traten bei den polaren Halogenmethanen im Bereich höherer Konzentrationen (> 1 Vol.%) signifikante Abweichungen von (2) auf; dafür gibt Tabelle 2 ein Beispiel. Da Zugabe einiger Vol.% von Benzol oder des nicht reagierenden Methylenchlorids ebenfalls erhöhte Geschwindigkeiten bewirkt, muss es sich um einen Effekt nichtidealen Lösungsverhaltens handeln. Dieser Effekt wurde bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch Extrapolation auf verschwindende Konzentration $[\text{RX}]$ eliminiert.

TABELLE 2

BEISPIEL EINER MESSREIHE

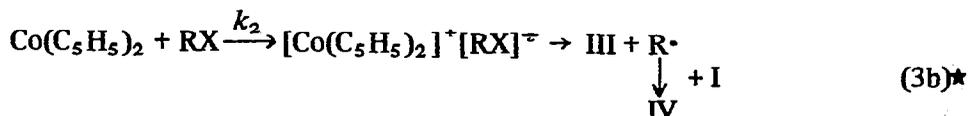
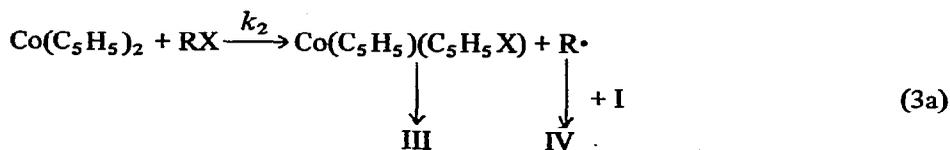
RX = CH_2ClI ; Temp., 20.0° ; Solvens, EtOH.

$[\text{CH}_2\text{ClI}]$	$10^2 k_{\text{ps}}^a$	$10^2 k_2'^b$	Koeffizienten der Extrapolationsgeraden c
0.0793	0.114	1.43	$k_2 = 0.0139 \pm 0.0003 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$
0.0793	0.109	1.37	
0.143	0.226	1.59	$k_3 = 0.0076 \pm 0.0010 \text{ l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$
0.143	0.220	1.54	
0.285	0.456	1.60	
0.285	0.462	1.62	
0.285	0.452	1.59	
0.436	0.746	1.72	
0.436	0.757	1.74	
0.440	0.759	1.72	
0.440	0.746	1.70	

a Gemessene Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung. b $k_2' = k_{\text{ps}}/[\text{CH}_2\text{ClI}]$.

c Die Koeffizienten der Extrapolationsgeraden $k_2' = k_2 + k_3[\text{CH}_2\text{ClI}]$ und ihre Standardfehler wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Nach Stöchiometrie (1) und Geschwindigkeitsgesetz (2) liegt ein Mehrstufenprozess vor. Als reaktive Zwischenstufe sind Radikale $\text{R}\cdot$ sehr wahrscheinlich, obwohl für diese ein direkter Nachweis noch fehlt. Schon früher konnte nämlich gezeigt werden, dass I bei der thermischen Zersetzung von Azoisobutyronitril als exzellenter Radikalfänger fungiert; dabei wird stereospezifisch das Radikaladditionsprodukt Cyclopentadienyl[5-*exo*-(1-cyan-1-methyl-äthyl)cyclopentadien]kobalt (IV, $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$) gebildet¹². Für den Mechanismus bietet sich die Alternative von Halogenabzugsmechanismus (3a) und Ein-Elektron-Transfermechanismus (3b). Diese Alternative, die auch bei den Reaktionen anderer



★Unsere Experimente berühren die Frage nach der Existenz und Lebensdauer der Spezies $[\text{RX}]$ nicht; vgl. Ref. 13.

magnetisch anomaler (low spin) d^7 -Komplexe des Kobalts mit organischen Halogeniden betrachtet werden muss¹⁴, lässt sich dann klar entscheiden, wenn die beiden Reaktionswege verschiedene Produkte liefern. Im vorliegenden schwierigeren Fall ist man dagegen auf indirekte Argumente angewiesen, und die Entscheidung zwischen (3a) und (3b) kann mit den bisherigen Messergebnissen nicht sicher getroffen werden. Wir halten jedoch den Ein-Elektron-Transfermechanismus (3b) für wahrscheinlicher:

1. In dem engen Bereich der Solvenspolarität, den die Löslichkeiten von I und III zuließen, wird ein signifikanter Solvens-Effekt ($RX = CH_2Cl$, $m = 0.40 \pm 0.06$, vgl. Ref. 15) beobachtet, der für (3b) und gegen (3a) spricht.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Benzylbromid-Derivate wird durch elektronenziehende Substituenten ($p-CN$, $p-COOC_2H_5$) stark erhöht. Das entspricht der Erwartung für den Ein-Elektron-Transfermechanismus, während bei Halogenabzugsreaktionen wie der Reaktion von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ¹⁶ und von Dihydropyridinyl-Radikalen^{17,18} mit organischen Halogeniden experimentell nur geringe Substituenteneinflüsse gefunden worden sind.
3. Bemerkenswerterweise reagiert BBr_3 mit I schon bei -80° heftig¹⁹, während $(CH_3)_3NBBR_3$ auch bei 60° keinerlei Anzeichen einer Reaktion mit I zeigt. Von den beiden Bor-Verbindungen ist BBr_3 wahrscheinlich die mit dem höheren Elektronen-Akzeptorvermögen und der höheren B-Br-Bindungsenergie. Die Reaktivität wird demnach durch das Elektronen-Akzeptorvermögen und nicht durch die Bindungsenergie der zu spaltenden B-Br-Bindung bestimmt. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich aus dem Vergleich von BBr_3 mit dem wesentlich weniger reaktiven $CHBr_3$ (mit Bindungsenergien $D(B-Br) = 87.4 \pm 1.2$ kcal/Mol²⁰ und $D(C-Br) = 55.5$ kcal/Mol²¹). Diese qualitativen Überlegungen sprechen wieder für den Ein-Elektron-Transfermechanismus (3b).

DANK

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 H. Müller, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2781.
- 2 S. Katz, J.F. Weiher und A.F. Voigt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6459.
- 3 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 4 H.H. Hoehn, L. Pratt, K.F. Waterson und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2738.
- 5 E.O. Fischer und G.E. Herberich, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1517.
- 6 G.E. Herberich, E. Bauer, und J. Schwarzer, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 445.
- 7 G.E. Herberich, G. Greiss und H.F. Heil, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 723.
- 8 G.E. Herberich und E. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 301.
- 9 G.E. Herberich und G. Greiss, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 113.
- 10 J. Schwarzer, *Dissertation*, Technische Universität München, 1971.
- 11 W. Geilmann und W. Gebauhr, *Z. Anal. Chem.*, 139 (1953) 161.
- 12 G.E. Herberich und J. Schwarzer, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 897.
- 13 W.E. Wentworth, R. George und H. Keith, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 1791.
- 14 L.G. Marzilli, P.A. Marzilli und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1374.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)

- 15 E. Grunwald und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 846.
- 16 J.K. Kochi und D.D. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5264.
- 17 E.M. Kosower und I. Schwaiger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5528.
- 18 E.M. Kosower und M. Mohammad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3271.
- 19 G.E. Herberich, G. Greiss, H.F. Heil und J. Müller, *Chem. Commun.*, (1971) 1328.
- 20 A. Finch und P.J. Gardner, *Progress Boron Chem.*, 3 (1970) 204.
- 21 A.H. Sehon und M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 209A (1951) 110.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)