

Preliminary communication

STABILE TERTIÄRE UND SEKUNDÄRE COBALOXIME. REAKTION VON COBALOXIM(I) MIT BROMIDEN AUS DER REIHE DES ADAMANTANS UND NORBORNANS

H. ECKERT*, D. LENOIR und I. UGI

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München, Arcisstr. 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. August 1977)

Summary

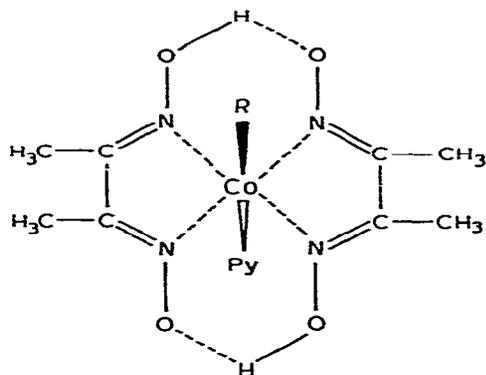
Reactions of polycyclic bromides of adamantane and norbornane with cobaloxime(I) yield the stable alkyl(pyridine)cobaloximes(III). Possible mechanisms for the exchange at the bridgehead position are discussed.

Einleitung

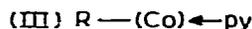
Die Umsetzung von Kobalt(I)-Supernukleophilen mit primären und sekundären Halogeniden wurde eingehend untersucht [1–6]. Aus einer Reihe von Befunden, vor allem aus der Tatsache, dass der Austausch unter Inversion verläuft [7], wurde auf einen S_N2 -Mechanismus [8] geschlossen. Tertiäre Alkyl-cobaloxime können nur in Ausnahmefällen, durch Einführung eines elektronegativen Substituenten, gefasst werden [9], in der Regel beobachtet man Eliminierung. Ein stabiles tertiäres Alkyl-cobaloxim mit einem Cyclopropanring liess sich isolieren [10], eine Aussage bezüglich des stereochemischen Ablaufs der Reaktion war jedoch nicht möglich.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man sekundäre und tertiäre Bromide aus der Reihe des Adamantans (I und II), sowie des Norbornans (III bis V) mit (Pyridin)cobaloxim(I) um, so erhält man die stabilen Alkyl(pyridin)cobaloxime(III) (VI bis IX) (siehe Tabelle 1), welche spektroskopisch ($^1\text{H-NMR}$, IR) und durch Elementaranalysen (C, H, N) charakterisiert wurden. Die dabei erzielten Ausbeuten liegen unter 25%, Konkurrenzreaktionen an den Alkylbromiden (I bis V) werden dabei nicht beobachtet, denn diese lassen sich nach erfolgter Reaktion unverändert zurückgewinnen.



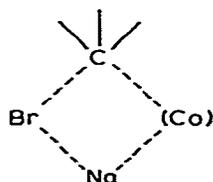
Alkyl (pyridin) cobaloxim (III)



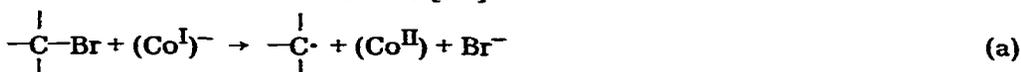
Bei den Brückenkopfbromiden I und III kann die Substitution nicht anders als unter Retention verlaufen. Die Stabilität der tertiären Brückenkopf-cobaloxime VI und VIII dürfte aus dem Umstand herrühren, dass olefinbildende Prozesse hier nach der Bredt'schen Regel [11] energetisch sehr ungünstig sind. Ein stabiler Brückenkopfkobalt-Komplex mit einem anderen Ligandenfeld wurde von Goh beschrieben [12].

Für den Mechanismus des Austausches der Bromide sind folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

1. Austausch über einen viergliedrigen Übergangszustand [13]:



2. Austausch über einen zweistufigen Elektronen-Transfer-Mechanismus mit einem Radikal als Zwischenstufe [14]:



3. Austausch über einen intermediären fünffach koordinierten Kohlenstoff-Komplex, welcher infolge Umordnung durch eine Turnstile-Rotation [15] oder einen dazu analogen synchronen Rotationsmechanismus [16] zu Retention führen kann.



Die Reaktion der Bromide I und III mit Cobaloxim(I) läuft mit etwa gleicher Geschwindigkeit ab. Da einerseits S_N1 -Prozesse zwischen Halogeniden des Typs I und III um den Faktor 10^{10} diskriminieren [17] und andererseits bei radikalischen Prozessen 1-Norbornylverbindungen ca. 10^3 mal langsamer reagieren als die entsprechenden 1-Adamantyl-Derivate [18], kommt der unter Punkt 2 erwähnte Mechanismus nicht in Betracht.

Das sekundäre Bromid II reagiert mit Cobaloxim(I) zu einem von I spektroskopisch unterscheidbaren 2-Adamantyl(pyridin)cobaloxim(III) (II). Sowohl das sekundäre 2-*exo*-Norbornylbromid (IV), als auch das 2-*endo*-Isomere V liefern ein röntgenographisch identisches Cobaloxim(III) (IX) mit noch nicht ermittelter Konfiguration [19].

Experimentelles

Die Bromide I und II werden vor den Umsetzungen im Vakuum sublimiert, die Bromide III bis V im Vakuum destilliert. Chloro(pyridin)cobaloxim wird nach [20] hergestellt.

TABELLE I

UMSETZUNG DER ALKYL-BROMIDE R-Br MIT (PYRIDIN)COBALOXIM(I) ZU DEN ALKYL-(PYRIDIN)COBALOXIMEN(III) R-(Co)-py

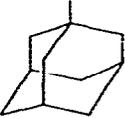
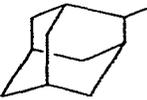
R	R-Br	R-(Co)-py
	I	VI
	II	VII
	III	VIII
	IV	
	V	IX

TABELLE 2

EXPERIMENTELLE DATEN DER ALKYL(PYRIDIN)COBALOXIME(III) (VI bis IX)

R-(Co)-py	Reaktionszeit (h) ^a	Ausbeute (%)	Kristallfarbe	F. (Zers.) (°C)	IR-Daten ^b (cm ⁻¹)	¹ H-NMR-Daten ^c (ppm)	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%)) ^d		
							C	H	N
VI	3	11	braunrot	180	3430(breit), 2900, 2850, 1600, 1556, 1450, 1270, 1230, 1090, 1020, 768, 706	1,58 ((br), 15 Adamantyl-H), 2,09 (12 Cobaloxim-H), 7,1-7,8 (5 Pyridin-H), 8,0-9,0 ((br), 2 OH)	55,03 (54,90)	6,78 (6,76)	13,72 (13,91)
VII	3	8	rot	200	2925, 2870, 1600, 1555, 1450, 1230, 1080, 1040, 895, 770, 705	1,25 und 1,69 ((br) 15 Adamantyl-H), 2,09 (12 Cobaloxim-H), 7,1-7,8 (5 Pyridin-H), 8,0 (2 OH)	54,59 (54,90)	6,94 (6,76)	13,56 (13,91)
VIII	2	3	dunkel-orange	180	3400(breit), 2940, 2880, 1600, 1555, 1450, 1230, 1070, 1035, 768, 705	0,8-1,8 (11 Norbornyl-H), 2,09 (12 Cobaloxim-H), 7,1-7,8 (5 Pyridin-H), 8,0 (2 OH)	51,61 (51,87)	6,36 (6,48)	15,07 (15,12)
IX aus IV	0,2	21			3430(breit), 2950, 2885, 1606, 1560, 1450, 1235, 1090, 1040, 768, 705	0,9-1,8 (11 Norbornyl-H), 2,09 (12 Cobaloxim-H), 7,1-7,8 (5 Pyridin-H), 8,05 (2 OH)	51,85 (51,87)	6,41 (6,48)	15,05 (15,12)
IX aus V	0,25	25	orange-rot	180			52,02 (51,87)	6,45 (6,46)	14,98 (15,12)

^a Bestimmt anhand des Farbumschlages der Reaktionslösung von blau nach rotbraun. ^b Festphasenspektren (Phase KBr) auf Perkin-Elmer Modell 257. ^c Spektren in CDCl₃ mit TMS intern auf JEOL Modell C-60 HL. ^d Genauigkeit der Bestimmung ±0,3% (Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität München).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkyl(pyridin)cobaloxime(III) (VI bis IX). Zu 4.0 g Chloro(pyridin)cobaloxim(III) (10 mmol) in 30 ml Äthanol tropft man unter N₂ und kräftigem Rühren bei 0–5°C 1.0 g NaBH₄ (26 mmol), gelöst in 30 ml Äthanol, dem 0.5 ml Pyridin zugefügt sind. Innerhalb 30 min werden ca. 1.5 l Wasserstoff entwickelt, die Reaktionsmischung ist grün gefärbt. Nun gibt man zur Stabilisierung des Cobaloxim(I)-Anions 4 ml 2.5 N Natronlauge hinzu, wobei sich die Reaktionslösung tiefblau färbt. Zur Zerstörung von überschüssigem NaBH₄ versetzt man bei 0°C mit 5 ml N₂-gesättigtem Aceton. Bei 10°C gibt man 20 mmol des Bromides hinzu. Nach beendeter Reaktion, erkennbar an der braunroten Lösungsfarbe wird die Aufarbeitung an der Luft vorgenommen. Man giesst das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser und extrahiert mit CCl₄ bis zur Farblosigkeit der Extrakte. Die vereinigte CCl₄-Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Aus dem öligen Rückstand wird durch Digerieren mit Petroläther (40–80°C) das überschüssige Bromid entfernt und durch Destillation bzw. Sublimation in allen Fällen zu ca. 90% isoliert.

Das Umfallen des Rückstandes aus Pyridin mit Wasser und anschliessend aus CH₂Cl₂, welches ein paar Tropfen Pyridin enthält, mit Pentan liefert orangerote bis rotbraune Kristalle.

Die experimentelle Daten der Verbindungen VI bis IX sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 G.N. Schrauzer und E. Deutsch, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3341.
- 2 siehe Übersicht: G.N. Schrauzer, Angew. Chem., 88 (1976) 465; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 417.
- 3 H. Eckert, G.N. Schrauzer und I. Ugi, Tetrahedron, 31 (1975) 1399.
- 4 H. Eckert und I. Ugi, Angew. Chem., 87 (1975) 847; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 825.
- 5 H. Eckert und I. Ugi, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C55, C59.
- 6 H. Eckert, I. Lagerlund und I. Ugi, Tetrahedron, im Druck.
- 7 F.R. Jensen, V. Madan und D.H. Buchanan, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1414.
- 8 zur Definition siehe C.K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, 1969.
- 9 G.N. Schrauzer und R.J. Windgassen, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 1999.
- 10 F.R. Jensen und D.H. Buchanan, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1973) 153.
- 11 J. Bredt, Liebigs Ann. Chem., 437 (1924) 1.
- 12 L.Y. Goh, J. Organometal. Chem., 88 (1975) 249.
- 13 siehe z.B. K. Ssido, S. Kozima und K. Takizawa, Tetrahedron Lett., (1967) 33.
- 14 P.W. Schneider, P.F. Phelau und J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 77.
- 15 D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P.D. Gillespie, Angew. Chem., 85 (1973) 99; Angew. Chem. Int. Ed., 12 (1973) 91.
- 16 W.-D. Stohrer, Chem. Ber., 109 (1976) 285.
- 17 R.C. Bingham und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 3129.
- 18 C. Rüdhardt, Angew. Chem., 82 (1970) 845, 988; Angew. Chem. Int. Ed., 9 (1970) 522, 830.
- 19 A. Gieren, Privatmitteilung.
- 20 L. Tschugaeff, Ber. Deut. Chem. Ges., 40 (1907) 3498.