

Preliminary communication

REAKTION VON ARYLBROMIDEN MIT COBALOXIM(I). RÖNTGEN-STRUKTURANALYSE DES UMSETZUNGSPRODUKTES VON *cis*-3-ETHOXYCYCLOBUTYLBROSYLAT MIT (PYRIDIN)COBALOXIM(I)

D. LENOIR*, H. DAUNER, I. UGI

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

A. GIEREN, R. HÜBNER und V. LAMM

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Juni 1980)

Summary

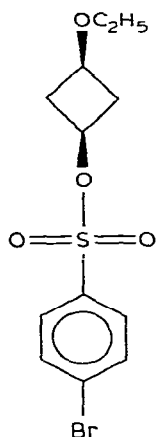
Reactions of aryl bromides of a *p*-benzenesulfonyloxy derivative (I) and of *p*-trifluoromethylbromobenzene (V) with (pyridine)cobaloxim(I) (II) yield the corresponding aryl(pyridine)cobaloxim(III). The structure of the complex derived from I has been determined by X-ray structure analysis.

Einleitung

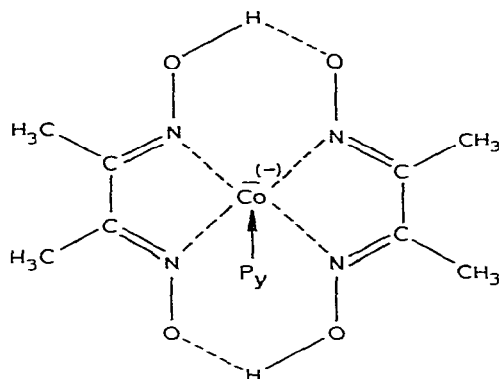
Aufgrund unseres Interesses an der Stereochemie von Austauschreaktionen an kleinen Ringen [1] haben wir den Umsatz von *cis*-3-Ethoxycyclobutylbrosylat (I) mit (Pyridin)cobaloxim(I) (II) [2,3] untersucht. Da Benzosulfonate mit Cobaloxim ausgetauscht werden können [4], erwarteten wir bei der Verbindung I eine Substitution am Kohlenstoffatom des Vierrings. Weil jedoch die Elementaranalyse (C,H,N) nicht diesem erwarteten Produkt entsprach, haben wir zu seiner eindeutigen chemischen und strukturellen Charakterisierung eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle von III siehe Fig. 1, wurden durch Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff/Pyridin im Verhältnis 50/3 gewonnen. Die Kristalle bestehen aus Domänen der orthorhombischen Raumgruppe *Pbnm* mit einem fehlgeordneten (*cis*-3-Ethoxycyclobutyl-oxy)dioxosulfuranil-Rest und aus Domänen der Raumgruppe *P2₁/n* (monokliner Winkel: β 90°), in denen dieser Rest geordnet ist, wobei aber eine Ver-



(I)



(II)

zwillingung nach (001) auftritt: a 14.072, b 18.184, c 11.645 Å; $Z = 4$; $D_x = 1.390 \text{ g cm}^{-3}$; $D_m = 1.389 \text{ g cm}^{-3}$ [5]. Mit Mo- K_α -Strahlung wurden auf einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) die Intensitäten von 2767 unabhängigen Reflexen vermessen ($\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung, $\theta_{\max} = 25^\circ$). 711 Reflexe waren unbeobachtet ($I < 2\sigma(I)$). Gelöst wurde die Struktur über eine Patterson-Synthese und sukzessive Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate in der Raumgruppe $Pbnm$ lieferte einen R -Wert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) von 0.144. Der ungewöhnlich hohe R -Wert ist eine Folge der verzwilligten Domänen der

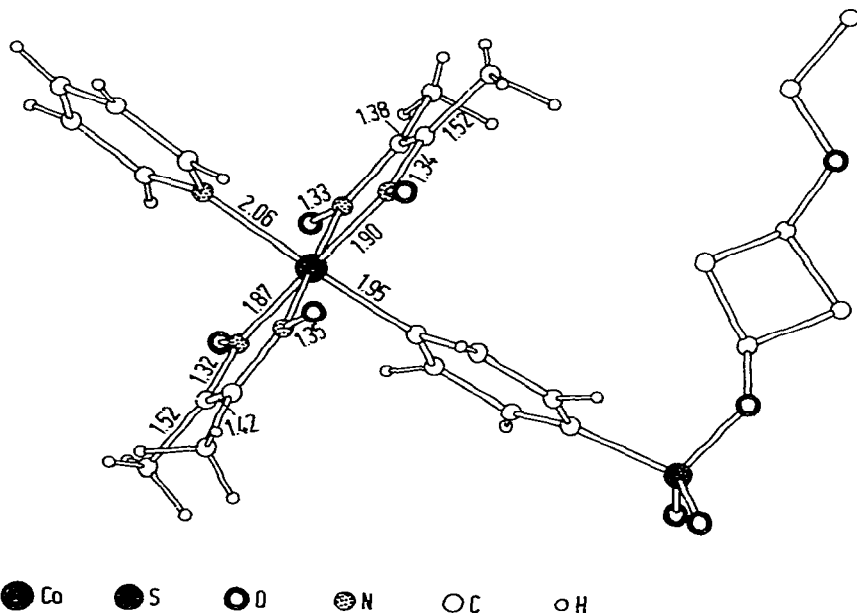
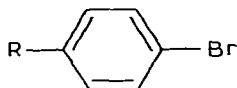


Fig. 1. Molekülstruktur von Bis(dimethylglyoximato- N,N') {4-[(*cis*-3-ethoxycyclobutyloxy)dioxo-sulfuranyl]phenyl} (pyridin)cobalt (III). Es sind nur die Wasserstoffatome eingezeichnet, die in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisierbar waren. Angegebene Bindungslängen in Å.

Raumgruppe $P2_1/n$. Die Fig. 1 zeigt die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur [5].

Ergebnisse und Diskussion

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, wird bei der Reaktion von I mit Cobaloxim (II) nicht der Sulfonatrest ausgetauscht, sondern das am Aromaten gebundene Brom. Da eine solche Reaktion bisher nicht beschrieben wurde, haben wir ausserdem den Umsatz der Bromide (IV) und (V) mit (II) untersucht. Während wir beim Umsatz von IV mit II kein zu III analoges Produkt isolieren konnten, gelang der Austausch des Broms am Aromaten bei Trifluormethylbrombenzol (V). Möglicherweise wird die Reaktion durch einen elektro-



(IV, R = H ;
V, R = CF₃)

negativen Substituenten in *p*-Stellung zum Halogen begünstigt.

Es sei erwähnt, dass verschiedene Phenylcobaloxime durch Reaktion der Cobaloxime(III) mit Phenylmagnesiumbromid hergestellt werden konnten [6]. Diese Reaktion dürfte jedoch nach einem anderem Mechanismus, nämlich durch eine reduktive Arylierung am Co^{III} verlaufen. Der von uns gefundene Halogenaustausch bei den Bromiden I und V wird dagegen wahrscheinlich im Sinne einer nukleophilen Austauschreaktion am Aromaten [7] verlaufen. Hiermit wird auch die unterschiedliche Reaktivität der Bromide I und V verständlich, während das Bromid I innerhalb einer Stunde reagiert, benötigt das Bromid V ca. 10 Stunden. Bekanntermassen hat die SO₂R-Gruppe eine grössere induktive Konstante (1.38) als die CF₃-Gruppe (0.92). Es sei erwähnt, dass in Übereinstimmung hiermit das am Aromaten gebundene Fluoratom im *p*-Trifluormethylfluorbenzol ebenfalls durch Cobaloxim(I) ausgetauscht werden kann [8].

Experimenteller Teil

Das Sulfonat (I) wurde nach der in der Literatur beschriebenen Methode [9] dargestellt; es war laut GC zu ca. 99% stereochemisch einheitlich. *p*-Trifluormethylbrombenzol (Fluka) wurde vor dem Umsatz destilliert. Die Aryl(pyridin)cobaloxime(III) wurden in Analogie zu der in der Literatur beschriebenen Methode (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift in [3]) dargestellt. Die Umsetzung von I erforderte ca. 1 Std., die von V ca. 10 Std. Die Ausbeuten betragen 3–5%.

Bis(dimethylglyoximato-N,N') {4-[(*cis*-3-ethoxycyclobutyloxy)dioxo-sulfuranyl] phenyl} -(pyridin)cobalt (III); orangefarbene Kristalle, F. (Zers.) 250°C. IR (KBr): 3600–3300 (OH), 3070, 2960, 1560, 1350, 1170 cm⁻¹. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.93; H, 5.34; N, 11.02. C₂₅H₃₄CoN₅O₈ (*M* = 623.6) ber.: C, 48.15; H, 5.50; N, 11.23%.

Bis(dimethylglyoximato-N,N') {4-[4-trifluormethylphenyl]}(pyridin)cobalt (VI); orangefarbene Kristalle, F. (Zers.) 220–230°C. IR (KBr): 3650–3200 (OH), 3080 (C–H arom.), 1585, 1555, 1230, 1105–1070 (CF₃). ¹⁹F (in Aceton-d₆): 70.5 ppm (Sing.), bezogen auf TFE extern. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.40; H, 4.43; N, 13.38; Co, 10.78. C₂₀H₂₃CoF₃N₅O₄ ber.: C, 46.79; H, 4.52; N, 13.64; Co, 11.48%.

Dank

Wir danken Herrn Dr. H. Eckert für Diskussionsbemerkungen. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literatur

- 1 H. Dauner, D. Lenoir und I. Ugi, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1745, und die dort zitierte Literatur.
- 2 Siehe Übersicht: G.N. Schrauzer, Angew. Chem., 88 (1976) 465; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 417.
- 3 H. Eckert, D. Lenoir und I. Ugi, J. Organometal. Chem., 141 (1977) C13.
- 4 G.N. Schrauzer und E. Deutsch, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3341.
- 5 A. Gieren, V. Lamm und R. Hübner, Acta Cryst., in Vorbereitung.
- 6 G.N. Schrauzer und J. Kohle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056.
- 7 Siehe z.B. Morrison-Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 895–904, β. Auflage, 1974, Verlag Chemie.
- 8 H. Dauner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 T. Elgomati, J. Gasteiger, D. Lenoir und I. Ugi, Chem. Ber., 109 (1976) 826.