

ZUR REAKTIVITÄT KOMPLEXGEBUNDENER CARBOCYCLEN

XV *. NEUE WEGE ZU INDENYL-DIOLEFIN-KOMPLEXEN VON COBALT UND RHODIUM

A. SALZER* und C. TÄSCHLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH 8057 Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 23. Mai 1985)

Summary

The formation of (indenyl)rhodium(diolefin) complexes is described, using bis(indenyl) magnesium. On protonation of these complexes an $\eta^5-\eta^6$ shift of the indenyl ligand is observed. The corresponding cobalt complexes are obtained by lithium reduction of bis(indenyl)cobalt in the presence of the diolefin. The bidentate ligand 1,5-cyclooctadiene is readily replaced in these complexes by carbon monoxide. All compounds were characterised by ^{13}C NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Darstellung von (Indenyl)rhodium(diolefin)-Komplexen unter Verwendung von Bis(indenyl)magnesium wird beschrieben. Bei Protonierung dieser Komplexe beobachtet man einen $\eta^5-\eta^6$ -Shift des Indenylliganden. Die entsprechenden Cobaltkomplexe sind durch Lithiumreduktion von Bis(indenyl)cobalt in Gegenwart des Diolefins zugänglich. Der zweizählige Ligand 1,5-Cyclooctadien wird aus diesen Komplexen leicht durch Kohlenmonoxid verdrängt. Alle Verbindungen wurden mit ^{13}C NMR charakterisiert.

Einleitung

Eine grosse Anzahl von Metallkomplexen mit dem Indenylliganden sind bisher dargestellt worden. Ein Überblick über ihre Chemie zeigt deutlich, dass diese oft eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Cyclopentadienylkomplexe aufweisen, vor allem in Bezug auf Ligandsubstitutionsreaktionen. Beispiele dafür sind der bereitwillige Austausch von Ethylen in $\text{C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ gegen eine Vielzahl von Liganden

* Für XIV. Mitteilung siehe [1].

[2], sowie entsprechende Reaktionen mit $C_9H_7Mn(CO)_3$ [3], die um Grössenordnungen rascher ablaufen als Substitutionen an $CpRh(C_2H_4)_2$ oder $CpMn(CO)_3$. Dieser Unterschied wird vor allem durch die Fähigkeit des Indenylliganden erklärt, intermediär aus einer η^5 -Koordination in eine η^3 -Koordination überzugehen und so eine Koordinationsstelle für einen neu eintretenden Liganden freizugeben. Dies steht auch in Einklang mit den für solche Prozesse beobachteten kinetischen Daten [4]. Eine Umlagerung eines η^5 -gebundenen in einen η^1 -komplexierten Liganden ist kürzlich ebenfalls entdeckt worden [5]. Einen anderen Typ des "Gleitens" des Metalls über den Indenylliganden unter Änderung der Koordinationsart beobachtet man bei der Umsetzung von $\eta^5-[C_9H_7Cr(CO)_3]^-$ mit CH_3I [6]: über einen intermediär gebildeten σ -Alkylkomplex bildet sich schliesslich ein 1-Methylinden- $Cr(CO)_3$, in dem der Indenligand nunmehr hexahapto über den aromatischen Ring gebunden ist. Solche η^5 - η^6 -Verschiebungen wurden auch bei der Protonierung von Bis(indenyl)eisen beobachtet [7] sowie bei der Deprotonierung von $[C_5Me_5Rh(Inden)]^{2+}$ [8].

Wir hatten uns zum Ziel gesetzt, neue Wege zur Synthese von (Indenyl)cobalt- und -rhodiumkomplexen zu finden und deren Reaktivität bezüglich Protonierung und Ligandsubstitution zu testen. Komplexe dieser Art sind in letzter Zeit vor allem auch als Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Alkinen untersucht worden [9].

Resultate und Diskussion

Indenylkomplexe werden im allgemeinen unter Verwendung von Indenyllithium oder Indenylkalium hergestellt. Diese Reagenzien sind jedoch nicht exact abwägbar und ausserdem starke Reduktionsmittel, sodass die Synthese von Indenylmetallkomplexen oft von Redoxprozessen begleitet wird. Die in der Literatur angegebene Ausbeute für Bis(indenyl)eisen (25%) ist ein Beispiel dafür [10]; nach unseren Erfahrungen lässt sich in diesem Fall die Ausbeute auf bis zu 70% steigern, wenn die Reaktionspartner bei $-70^\circ C$ zur Reaktion gebracht werden. Dennoch wäre für viele Reaktionen ein stöchiometrisch abwägbares Indenylreagens analog zu $Mg(C_5H_5)_2$ oder $Tl(C_5H_5)$ wünschenswert. Ein Thalliumindenyl ist bis heute unbekannt; die gleichen Anforderungen erfüllt jedoch $Mg(C_9H_7)_2$ (1), das von Atwood und Smith erstmals beschrieben worden ist [11] und auch bereits bei der Synthese von (Indenyl)samariumkomplexen Verwendung gefunden hat [12]. Wir haben dieses Reagens, das entgegen der Literaturvorschrift [11] nicht in 25%, sondern in bis zu 60% Ausbeute durch mehrtägige Vakuumpyrolyse von IndenylMgBr erhältlich ist, zur Synthese einiger (Indenyl)rhodiumkomplexe benutzt. Es setzt sich glatt und in sehr guten Ausbeuten mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$, $[(1,5-C_8H_{12})RhCl]_2$ oder $[(nor-C_7H_8)RhCl]_2$ zu den entsprechenden (Indenyl)rhodium(diolefin)komplexen $(C_9H_7)Rh(C_2H_4)_2$ (2), $(C_9H_7)Rh(1,5-C_8H_{12})$ (3) und $(C_9H_7)Rh(nor-C_7H_8)$ (4) um (Tab. 1). Die Darstellung von (Indenyl)Rh(CO)₂ oder (Indenyl)Rh(Allyl)₂ auf dem gleichen Weg gelingt dagegen nicht.

Auch die Umsetzung mit $[(Allyl)PdCl]_2$, die das bisher unbekannte (Indenyl)Pd(Allyl) liefern sollte, zeigt zwar eine rasche Reaktion unter Rotfärbung der Lösung und charakteristischem Geruch flüchtiger Allylpalladiumkomplexe, die Lösung zersetzt sich jedoch sehr rasch, auch bei $0^\circ C$, unter Ausbildung eines Metallspiegels. Es muss daher angenommen werden, dass diese Verbindung

TABELLE 1

¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE 2-9 (rauschentkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS, 25.2 MHz *J*(Rh-C) (Hz) in Klammern)

Ver- bin- dung	Zuordnung						
	C(2)	C(1,3)	C(4,7)	C(5,6)	C(3a,7a)	C-olef.	C-aliph.
2 ^a	91.4 (5.3)	78.2 (4.4)	123.3	119.0	111.6 (2.6)	43.7 (13.1)	
3 ^a	92.3 (5.2)	75.9 (4.3)	122.2	119.1	112.9 (2.2)	67.3 (13.7)	31.3
4 ^a	91.0 (5.6)	73.4 (4.9)	121.6	119.2	110.1 ^c	37.4 (10.3)	58.1 (6.9) 47.3 (2.7)
5 ^a	97.5 (6.2)	75.2 (3.8)	124.8	118.8	117.3 (2.1)		
8 ^a	88.1	75.1	123.6	122.4	104.7	67.0	30.8
9 ^a	90.2	75.2	125.7	121.3	108.0		
	C(2)	C(1)	C(3)	C(4,5,6,7)	C(3a,7a)	C-olef.	C-aliph.
6 ^b	128.1	145.0	39.2	105.8, 102.5, 102.3, 100.9 ^c	123.2, 118.8 ^c	83.5 (12.9) 82.9 (13.0)	33.0 32.4
7 ^b	128.7	144.1	39.5	104.1, 101.5, 100.6, 100.3 ^c	126.3, 122.4 ^c	46.4 (9.6) 45.9 (10.5)	58.5 (6.9) 47.5 (2.4)

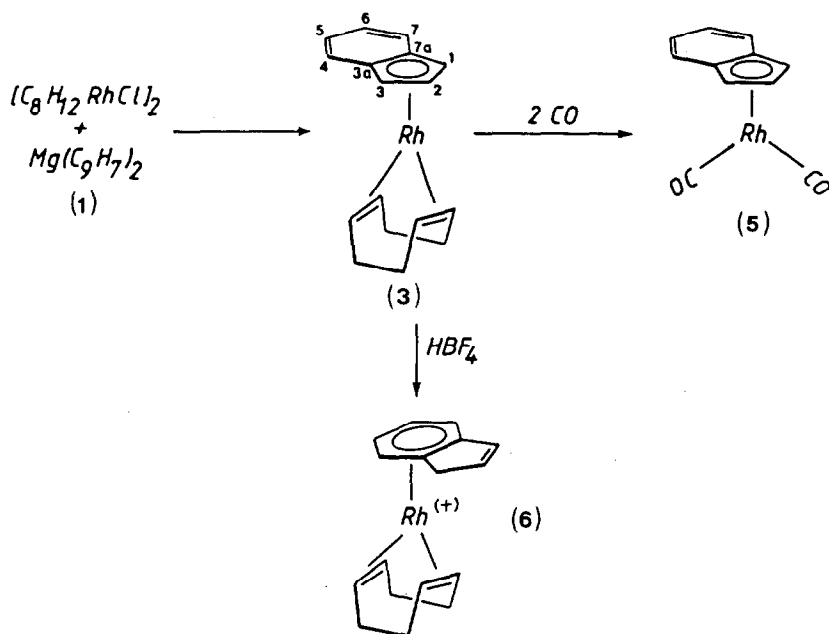
^a In CDCl₃, ^b In CD₃NO₂, ^c *J*(Rh-C) nicht exact bestimmbar.

prinzipiell wenig stabil ist. Auch Reaktion von **1** mit dem Tripeldeckerkation $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$ liefert kein $(C_5H_5)Ni(C_9H_7)$, sondern lediglich $Ni(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_9H_7)_2$ in recht guten Ausbeuten.

2 und **3** waren bereits früher von Nixon [2] beschrieben worden. Von **2** war bekannt, dass sich der Ethylenligand leicht durch Olefine, CO und Lewis-Basen verdrängen lässt. Erstaunlicherweise haben wir nun festgestellt, dass dies auch für den (nicht-flüchtigen) zweizähligen Liganden 1,5-Cyclooctadien zutrifft, der sich bei Raumtemperatur glatt durch Kohlenmonoxid verdrängen lässt. Die Reaktion ist nach wenigen Stunden abgeschlossen und liefert in nahezu quantitativen Ausbeuten $(C_9H_7)Rh(CO)_2$ (**5**). Die "Gleitfähigkeit" des Indenylliganden scheint also für diese Art von Substitution wichtiger zu sein als die rasche Entfernung des substituierten Liganden aus dem Gleichgewicht, wie sie für gasförmiges Ethylen gegeben ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über elektrophile Additionsreaktionen mit komplexgebundenen Olefinen haben wir auch die Umsetzung von **3** und **4** mit Säuren untersucht. In beiden Fällen beobachtet man eine glatte Reaktion mit HBF₄ unter quantitativer Bildung kationischer Komplexe $[(C_9H_8)Rh(C_8H_{12})]^+$ (**6**) und $[(C_9H_8)Rh(C_7H_8)]^+$ (**7**). Das ¹³C-NMR von **6** und **7** zeigt deutlich, dass der Indenylligand nun über die 6 Kohlenstoffe des aromatischen Rings gebunden ist [13]. Es hat also die auch bei der Protonierung von Bis(indenyl)eisen beobachtete η^5 - η^6 -Verschiebung der Metalleinheit stattgefunden, allerdings ohne die bei dieser als Hauptreaktion auftretende Zersetzung [14]. Interessanterweise sind sowohl die olefinischen als auch die aliphatischen Kohlenstoffe des Diolefins unter dem Einfluss des asymmetrischen η^6 -Indenliganden aufgespalten; eine genaue Aussage über die relative Lage der Liganden zueinander ist jedoch nicht möglich.

Bei der Verwendung von CF₃COOD zur Protonierung von **3** wird lediglich der Einbau von einem D an C(3) beobachtet; das Signal bei 39.2 ppm spaltet in ein Triplett mit *J*(C-D) 20 Hz auf. Vermutlich verläuft die Protonierung zunächst über ein Metallhydrid; ob die anschließende Ringprotonierung mit dem η^5 - η^6 -Shift



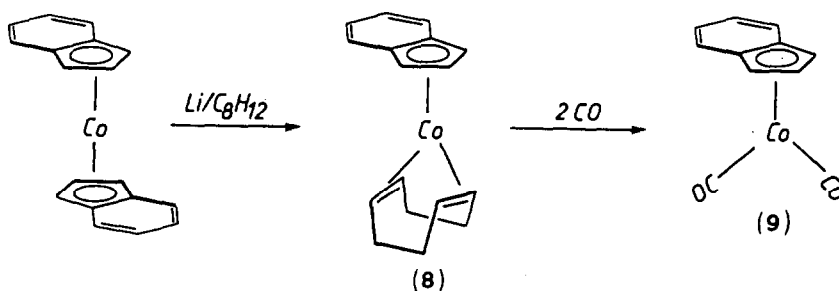
SCHEMA 1

allerdings in saurer Lösung irreversibel ist, lässt sich nicht zweifelsfrei sagen. Mit starken Basen lässt sich die Protonierung auf jeden Fall umkehren: bei der Reaktion von **6** mit Butyllithium wird **3** teilweise zurückgewonnen, diesmal unter η^6 - η^5 -Shift. Die Reaktivität von Komplexen des Typs $[(\text{Aromat})\text{Rh}(\text{Diölefin})]^+$ wird von uns zur Zeit weiteruntersucht.

(Indenyl)cobalt(Diölefin)-Komplexe sind nicht auf dem gleichen Weg wie die Rhodiumverbindungen zugänglich und unseres Wissens bisher nicht in der Literatur beschrieben. Lediglich $\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_2$ wurde von Abel ausgehend von IndenylSnMe₃ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dargestellt [15]. Eine Synthese dieses Komplexes gelingt dagegen nach eigenen Untersuchungen nicht nach der allgemeinen Methode von Rausch und Genetti [16] ausgehend von Inden und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; es wird lediglich die Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ beobachtet.

$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Diölefin})$ -Komplexe sind nach der Methode von Jonas [17] durch reduktive Spaltung von Cobaltocen mit Lithium oder Kalium in Gegenwart eines Diölefins zugänglich; eine Ausdehnung dieser Reaktion auf Bis(indenyl)cobalt war daher naheliegend. Tatsächlich beobachtet man bei der Umsetzung von Bis(Indenyl)cobalt mit einem Äquivalent Lithium in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien zwischen -30°C und Raumtemperatur eine rasche Umsetzung. (Indenyl) $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (**8**) lässt sich dabei in 55% Ausbeute als dunkle, rostbraune Kristalle isolieren.

Eine Protonierung dieser Verbindung analog zu **3** gelingt nicht; bei der Umsetzung mit HBF_4 wird lediglich Zersetzung beobachtet. Ligandverdrängungen scheinen dagegen an **8** ebenso leicht wie an **3** möglich zu sein: Beim Einleiten von CO werden nach 2 h 80% $\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_2$ (**9**) isoliert, auch hier eine erstaunliche Verdrängung eines zweizähligen Liganden unter milden Bedingungen. Der Dicarbonylkomplex **9**



SCHEMA 2

ist auch direkt aus dem System Bis(indenyl)cobalt/Lithium/CO zugänglich, diesmal in 57% Ausbeute.

Nach Abschluss dieser Arbeiten wurde eine weitere Methode zur Darstellung von **8** bekannt, wobei $\text{Co}(\text{acac})_3$ mit Inden und C_8H_{12} und Anthracen-aktiviertem Magnesium umgesetzt wird [18].

Unsere Untersuchungen über die Reaktivität von Indenylkomplexen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12, für die ^{13}C -NMR-Spektren ein Varian XL 100. $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Mg}$ [11] und $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{CO}$ [19] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durchgeführt.

Darstellung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ (4)

580 mg (2.28 mmol) $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Mg}$ werden bei 0°C in 20 ml THF vorgelegt und langsam mit 1180 mg $[(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{RhCl}]_2$ (2.28 mmol) versetzt. Dabei entsteht eine dunkelgelbe, klare Lösung. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 200 ml Hexan warm extrahiert und filtriert. Durch langsames Abkühlen bis -80°C bilden sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle. Ausbeute 1210 mg (86%). (Gef.: C, 61.85; H, 4.89. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Rh}$ ber.: C, 61.95; H, 4.87%). **2** und **3** werden analog synthetisiert, identisch mit den unter [2] beschriebenen Verbindungen.

Umsetzung von 3 mit CO

326 mg **3** (1 mmol) werden in Hexan gelöst und während 2 h mit einem leichten Strom CO gesättigt. Die Lösung wird über wenig Al_2O_3 filtriert, eingengt und bei -30°C auskristallisiert. Ausbeute 250 mg (91.5%). IR (cm^{-1} , Hexan): 2050vs, 1990vs, 1961w.

Protonierung von 3

Zu einer Lösung von 326 mg **3** (1 mmol) in 2 ml Propionsäureanhydrid wird langsam eine äquimolare Menge 50% wässrige HBF_4 getropft. Nach Ausfällen mit 100 ml Ether bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Ether

gewaschen wird. Ausbeute 385 mg (93%). (Gef.: C, 49.00; H, 4.67; F, 18.38. $C_{17}H_{20}BF_4Rh$ ber.: C, 49.31; H, 4.86; F, 18.35%).

Darstellung von $(C_9H_7)Co(1,5-C_8H_{12})$ (8)

1700 mg frisch sublimiertes $(C_9H_7)_2Co$ (5.9. mmol) werden bei $-30^\circ C$ in 40 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 6 ml (49 mmol) 1,5-Cyclooctadien gegeben sowie 40 mg frisch-gepresster Lithiumdraht. Die Reaktionslösung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Die Lösung wird bei $-80^\circ C$ auskristallisiert, wobei sich rostbraune Kristalle bilden. Ausbeute 920 mg (55%). Molmasse: (massenspektrometrisch bezogen auf ^{59}Co) 282. (Gef.: C, 72.03; H, 6.62; Co, 20.39. $C_{17}H_{19}Co$ ber.: C, 72.34; H, 6.78; Co, 20.88%).

Umsetzung von 8 mit CO

Reaktionsbedingungen wie mit 3 mit 300 mg 8 (1.06 mmol). Nach Chromatographie der Hexan-Lösung über Al_2O_3 (Akt. stufe III) wird die rotbraune Lösung auf $-80^\circ C$ gekühlt. Es fallen dunkelrote Kristalle aus. Ausbeute 200 mg (82%). IR (cm^{-1} , Hexan): 2030vs, 1970vs. Molmasse (massenspektrom. bezogen auf ^{59}Co): 230 (Gef.: C, 57.18; H, 3.32. $C_{11}H_7CoO_2$ ber.: C, 57.42; H, 3.07%).

Dank

Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte diese Untersuchungen (Projekt-Nr. 2.165-0.83).

Literatur

- 1 A. Salzer, T. Egolf und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 1145.
- 2 H. Eshtiagh-Hosseini und J.F. Nixon, *J. Less-Common Met.*, 61 (1978) 107.
- 3 M.E. Rerek, L.N.Ji und F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1208.
- 4 C. White und R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 261.
- 5 C.P. Casey und J.N.O'Connor, *Organometallics*, 4 (1985) 384.
- 6 A.N. Nesmeyanow, N.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, Yu.A. Ustynyuk, Yu.F. Oprunenko und Yu.N. Luzikov, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 239.
- 7 P.M. Treichel und J.W. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 207.
- 8 C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1654.
- 9 P. Caddy, M. Green, E.O'Brien, L.E. Smart und P. Woodward, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1654.
- 10 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, p. 73.
- 11 K.D. Smith und J.L. Atwood, *Inorg. Synth.*, XVI (1976) 137.
- 12 J.L. Atwood, J.H. Burns, und P.G. Lauberau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1830.
- 13 F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 570.
- 14 P.M. Treichel, J.W. Johnson und J.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 215.
- 15 E.W. Abel und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1706.
- 16 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 17 K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 19, (1981) 112.
- 18 H. Bönnemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264.
- 19 H.P. Fritz, F.H. Köhler und K.H. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P14.