

## Preliminary communication

## Substituierte $\eta^4$ -Cyclooctadien-1,5- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe durch Comproportionierung von Cobaltocenen und Alken-cobaltaten(1-)

Hans-Ulrich Jürgens und Jens Alm \*

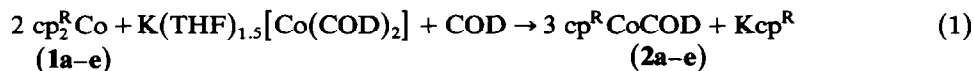
Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Komplexkatalyse, Buchbinderstraße 5–6, O-2500 Rostock (Deutschland)

(Eingegangen den 11. März 1991)

**Abstract**

Substituted  $\eta^4$ -cyclooctadiene-1,5- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-cobalt complexes  $\text{cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{COD})$ , (**2a–e**), are prepared from the corresponding cobaltocenes,  $\text{cp}_2^{\text{R}}\text{Co}$ , (**1a–e**), by reaction with  $\text{K}(\text{THF})_{1,5}[\text{Co}(\text{COD})]$ .

Im Rahmen von Untersuchungen zur komplexkatalysierten Alkincyclotrimerisierung stellten wir substituierte Cobaltocene,  $\text{cp}_2^{\text{R}}\text{Co}$ , **1a–e**, dar. Wir benötigten außerdem die entsprechenden  $\eta^4$ -Cyclooctadien-1,5- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe,  $\text{cp}^{\text{R}}\text{CoCOD}$ , **2a–e**. Diese kann man aus Dicobaltoctabarbonyl und den substituierten Cyclopentadienen auf dem Umweg über die Bis(carbonyl)-Komplexe oder auch über Phosphan- bzw. Phosphitkomplexe des Cobalts gewinnen [1–3]. Die elegante Methode nach Jonas [4]—Ablösen des einen Cyclopentadienylrestes mit Kalium in Gegenwart des Olefins—führt bei Cobaltocenen mit substituierten cp-Ringen in der Regel nicht zum Ziel. Wir fanden nun, daß man in diesen Fällen das Endprodukt des Jonas'schen Reduktion, nämlich das Alkencobaltat(1-),  $\text{K}(\text{THF})_{1,5}[\text{Co}(\text{COD})_2]$ , als Reduktionsmittel einsetzen kann. Diese Comproportionierungsreaktion läßt sich mit Gl. 1 beschreiben:



(R = H (a), Me (b), COMe (c), COOMe (d), COPh (e))

Außer den monosubstituierten Cobaltocenen **1a–e** wurde auch das 1,2,3,4,1',2',3',4'-Octaphenyl-cobaltocen, **1f**, dieser Reaktion unterworfen und das  $\eta^4$ -Cyclooctadien-1,5- $\eta^5$ -1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadienyl-Cobalt, **2f**, erhalten. Bei den nach Gl. 1 eingesetzten Cobaltocenen findet man erwartungsgemäß eine Reaktivitätsabstufung in Abhängigkeit vom Substituenten R. Während die Cobaltocene mit elektronenziehenden Substituenten bereits bei Raumtemperatur die gewünschten Alkenkomplexe bilden, mußten sowohl das Cobaltocen selbst als auch

Tabelle 1

Analytische Angaben zu den Cobaltocenen  $cp_2^R Co$ , 1

R in 1	Kristall- farbe	Fp. (°C)	Ausbeute (% d.Th.)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse (%)			MS ( <i>m/e</i> )
					ber. (gef.)			
					C	H	Co	
<b>1e</b> CPh	blau	106–108	35	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> CoO <sub>2</sub> (397,34)	72,55 (72,60)	4,56 (4,59)	14,83 (14,84)	397 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ), 369, 341, 291
<b>1g</b> COCF <sub>3</sub>	schwarz- blau	101–102	14	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> CoF <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (381,14)	44,12 (45,23)	2,11 (2,30)	15,46 (15,74)	381 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ), 284, 214
<b>1h</b> Si(Me) <sub>2</sub> OEt	schwarz	23–25	45	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> CoO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (393,54)	54,94 (55,10)	7,68 (7,51)	14,97 (14,99)	393 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ), 319, 305, 291

das 1,1'-Dimethyl-cobaltocen sowie das Octaphenyl-cobaltocen bei höheren Temperaturen mit dem Cobaltat(1-) umgesetzt werden. Die Versuche mit 1,1'-Bis(trifluoroacetyl)cobaltocen, **1g**, und mit 1,1'-Bis[ethoxy(dimethyl)silyl]cobaltocen, **1h**, führten dagegen nicht zum Erfolg.

Die analytischen Angaben zu den bisher noch nicht beschriebenen substituierten Cobaltocenen **1e**, **g**, **h** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel entsprechend vorbehandelt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren in einer Thiele-Apparatur bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten am Massenspektrometer LKB 9000 (70 eV).

Die Darstellung der Cobaltocene **1a–d**, **f** erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften [5,6] aus den Alkalicyclopentadieniden und Cobalthalogeniden, ebenso die der neuen Cobaltocene **1e**, **g**, **h** (siehe Tab. 1). Dabei muß für das 1,1'-Bis(trifluoroacetyl)cobaltocen, **1g**, eine Reaktionstemperatur von  $-25^\circ\text{C}$  eingehalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels THF wird der Rückstand bei  $-30^\circ\text{C}$  mit Ether behandelt, die etherische Lösung filtriert, eingeeengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Kristallisation abgestellt. Das 1,1'-Bis[ethoxy(dimethyl)silyl]cobaltocen, **1h**, ist extrem gut löslich; es wurde aus konzentrierter Lösung in n-Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallin erhalten. Das Cobaltat(1-),  $\text{K}(\text{THF})_{1,5}[\text{Co}(\text{COD})_2]$ , wurde nach [7] dargestellt.

Die Comproportionierungsreaktion wird beispielhaft für **2d** angegeben: 4,4 g (16,1 mmol) **1d** werden in 300 ml THF gelöst und 3 ml COD zugegeben. Hierzu tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 3,4 g (8,05 mmol)  $\text{K}(\text{THF})_{1,5}[\text{Co}(\text{COD})_2]$  in 200 ml THF unter Rühren hinzu. Man rührt noch 3 h und zieht das Lösungsmittel dann im Vakuum ab. Der verbleibende Rückstand wird mit n-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf ca. 150 ml eingeeengt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  scheiden sich orangerote Kristalle ab, die abgesaugt, mit kaltem n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Nach Umkristallisation aus n-Heptan erhält man 5,11 g **2d** (66,2% d. Th.).

Analog werden **2c** und **2e** gewonnen; bei **2e** nimmt man Ether anstelle von n-Pentan zum Lösen des Rohproduktes. Bei **2a–b** wird die Reaktion bei  $50^\circ\text{C}$  (4 h),

bei **2f** under Rückflußbedingungen (12 h) durchgeführt. Auch bei **2f** wird Ether anstelle von n-Pentan benutzt.

Wir erhielten folgende Ausbeuten (% d. Th.): **2a** 60,6; **2b** 68,0; **2c** 77,2; **2d** 66,2; **2e** 72,6; **2f** 70,3. Mit Ausnahme von **2e** (Fp. 98–99 °C; Lit. [10] 80–81 °C) und **2f** (Fp. 224–225 °C; Lit. [11] 220–221 °C) entsprechen die Schmelzpunkte sowie die <sup>1</sup>H-NMR-Signale den Literaturdaten [8–11], die Analysen den berechneten Werten.

## Literatur

- 1 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 2 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264.
- 3 H. Yamazaki und Y. Wakatzuki, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 157.
- 4 K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. Sekutowski und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 808.
- 5 M.-P. Hart, M.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.
- 6 M.P. Castellani, St. J. Geib, A.L. Rheingold und W.C. Trogler, *Organometallics*, 6 (1987) 1703.
- 7 K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly und P.J. Robinson, *J. Catal.*, 43 (1976) 322.
- 8 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.
- 9 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann und W. Meurers, *Helv. Chim. Acta*, 67 (1984) 1616.
- 10 W. Meurers, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1985.
- 11 M. Radermacher, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1985.