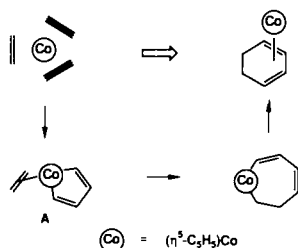


Reaktionen von substituierten Alkinen an einem konformativ starren (Olefin)cobalt-Komplexfragment**

Von Jun Okuda*, Karl Heinz Zimmermann und Eberhardt Herdtweck

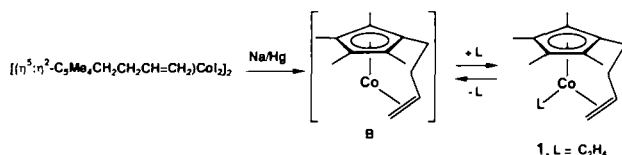
Zwei Alkine können mit einem Olefin in der Koordinationssphäre des 14-Elektronen-Komplexfragmentes (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt CpCo in einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition zu Cyclohexadien-Derivaten gekuppelt werden^[1]. So haben Vollhardt et al. die intramolekulare Cyclisierung von Endiinen mit [CpCo(CO)₂] zum Aufbau von Steroidgerüsten angewendet^[2]. Die intermolekulare Verknüpfung von zwei Alkinen mit einem Olefin^[3] verspricht synthetisch nützlich zu werden, wenn es gelingt, gezielt die Cobalt-induzierte Di- und Trimerisierung der Alkine zu unterdrücken und den stereochemischen Verlauf der C-C-Bindungsknüpfung aufzuklären. Dabei kommt dem Metallacyclus A (Schema 1^[1,4])



Schema 1.

als reaktiver Zwischenstufe eine Schlüsselstellung zu. Wir haben aufgrund molekülmechanischer Überlegungen das Olefin in Form eines 3-Butenyl-Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden in der Koordinationssphäre des Cobaltzentrums fixiert^[5]. Die Umsetzung von Alkinen an dem daraus resultierenden (η^2 -Alken)cobalt-Fragment B ergab in Abhängigkeit von den Alkin-Substituenten neben Cyclohexadien-Komplexen erstmalig einen (η^2 -Alkin)(η^2 -alken)-cobalt- und einen (η^2 -Alken)cobaltacyclopentadien-Komplex.

Das koordinativ ungesättigte 16-Elektronen-Komplexfragment B bildet sich bei der Reduktion des Diiodids [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CoI}_2$]₂ mit Natriumamalgam in THF und kann mit Zweielektronen-Liganden L wie PR₃ und CO abgefangen werden^[5,6]. Der Ethen-Komplex 1 (L = C₂H₄) spaltet in siedendem Hexan den Ethen-Liganden wieder ab und eignet sich daher ebenfalls als Quelle für B (Schema 2)^[6b]. Wird B in Gegenwart von Bis(trimethyl-



Schema 2.

[*] Dr. J. Okuda, Dipl.-Chem. K. H. Zimmermann, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Funktionalisierte Cyclopentadienyl-Liganden, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Bund der Freunde der TU München, der Leonhard-Lorenz-Stiftung sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann für seine Unterstützung. – 4. Mitteilung: J. Okuda, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1649.

silyl)acetylen erzeugt, so entsteht unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ der Alkin-Komplex 2 in Form roter, bei 27 °C schmelzender Kristalle (Schema 3). Seine chirale, auf der NMR-Zeitskala auch in Lösung starre Struktur ist durch spektroskopische Daten^[7] und eine Röntgenstrukturanalyse belegt^[8]. Jedes der Enantiomere im racemischen 2 trägt einen Alkin- und einen Alken-Liganden^[9], die parallel zueinander angeordnet sind und zusammen mit dem nahezu planaren, η^5 -gebundenen Cp-Liganden das Cobalt(I)-Zentrum trigonal-planar koordinieren (Abb. 1).

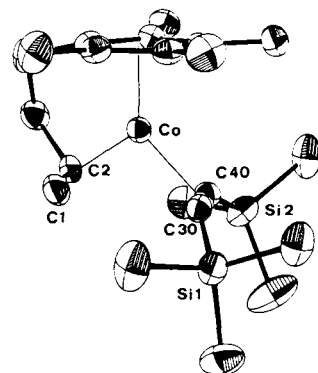
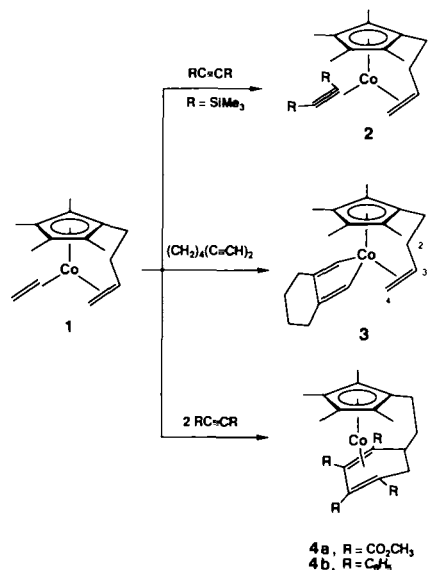


Abb. 1. Struktur eines Enantiomers von 2 im Kristall (ORTEP, Ellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-C2 1.409 (3), Co-C1 2.023 (2), Co-C2 2.036 (2), C30-C40 1.249 (3), Co-C30 2.010 (2), Co-C40 2.007 (2), Co-Cp (Zentrum des Fünfrings) 1.692, Si1-C30-C40 151.4 (2), Si2-C40-C30 151.3(2), C1-C2-C3 122.5 (3), C2-C3-C21 111.5 (2).

Mit 1,7-Octadiin reagiert 1 hingegen in 90% Ausbeute zum Cobaltacyclopentadien 3, einem rotbraunen Öl, das nach ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektren einen fünf-gliedrigen Metallacyclus mit intaktem Fragment B aufweist (Schema 3)^[7]. Analog zu Chelat-Komplexen des Typs 1



Schema 3.

(L = CO, PR₃) erscheinen die Signale der beiden Olefin-Kohlenstoffatome bei δ = 48.56 und 68.49 als Triplet (¹J_{CH} = 153 Hz) bzw. Dublett (¹J_{CH} = 151 Hz, 3 ist im Vergleich zu den durch Yamazaki et al. ausführlich untersuchten Cobaltacyclopentadienen^[10] ungewöhnlich inert und cyclisiert selbst bei höherer Temperatur (80 °C, 24 h) nicht zum entsprechenden Cyclohexadien-Komplex. 3 ist unseres Wis-

sens der erste isolierbare Cobaltacyclopentadien-Komplex mit einem π -gebundenen Liganden (Alken oder Alkin)^[11].

Die cobaltzentrierte [2 + 2]-Cycloaddition mit **B** beobachtet man schließlich mit aktivierten Alkinen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) oder Tolan. So führt die Reaktion von **1** mit DMAD quantitativ zum braunen, kristallinen η^4 -Cyclohexadien-Komplex **4a** mit einem verbrückten Ligandensystem. Spektroskopische Daten zeigen eindeutig, daß die Cyclisierung unter Einbeziehung der C-C-Doppelbindung der 3-Butenyl-Kette erfolgt^[7]. Strukturbeweisend sind die ¹³C-NMR-Signale der ursprünglich olefinischen Kohlenstoffatome der 3-Butenyl-Kette, die in **4a** bei $\delta = 35.32$ und 42.55 als Dublett bzw. Triplett mit jeweils $^1J_{CH} = 126$ Hz erscheinen. Eine Röntgenstrukturanalyse des analog mit Tolan gebildeten Komplexes **4b** bestätigt das Vorliegen eines infolge „Verhenkelung“ verzerrten Cyclohexadien-Rings^[6b].

Die Fixierung der C-C-Doppelbindung am Komplexfragment **B** hat offensichtlich zur Folge, daß einzelne Schritte der Cycloadditionsreaktion in Abhängigkeit von der Natur der Alkin-Substituenten mit erheblichen Aktivierungsbarrieren verbunden sind. So beobachtet man am Komplexfragment **B** keine katalytische Alkin-Trimerisierung, sondern die chemo-selektive Bildung von **2**, **3** oder **4**. Die Isolierbarkeit und vor allem die unerwartete Inertheit^[12] von **3** kann darüber hinaus als ein weiterer Hinweis darauf gewertet werden, daß die Cobalt-vermittelte Cyclohexadien-Bildung über einen (η^2 -



Alkin)cobaltacyclopenten-Komplex **C**^[13] als reaktive Zwischenstufe abläuft.

Eingegangen am 21. Dezember 1990 [Z 4282]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132157-56-3; **2**, 132157-57-4; **3**, 132157-58-5; **4a**, 132157-59-6; **4b**, 132157-60-9; $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$, 14630-40-1; $(\text{CH}_2)_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, 871-84-1; $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$, 762-42-5; $\text{H}_3\text{C}_6\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, 501-65-5.

- [1] C.-A. Chang, C. G. Francisco, T. R. Gadek, J. A. King, Jr., E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon, Oxford 1981, S. 81; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [2] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1574.
- [3] D. W. Macomber, A. G. Verma, *Organometallics* 7 (1988) 1241.
- [4] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 169; U. Külle, B. Fuss, *Chem. Ber.* 119 (1986) 116; Rhodium: P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 962.
- [5] Bei der Konzipierung des Liganden wurde neben präparativen Gesichtspunkten (Peralkylierung des Cyclopentadienylrings) berücksichtigt, daß sich nur bei geeigneter Kettenlänge ein Cobaltkomplexfragment mit möglichst starrem Chelatgerüst bildet. Die mit einer EHMO-Rechnung ermittelte Gesamtenergie des Modellkomplexfragmentes $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ hängt nur unwesentlich vom Cp-Co-C₂H₄-Winkel ab: P. Hofmann, Technische Universität München, unveröffentlicht. Details zur Elektronenstruktur des Fragments CpCoL: P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* 2 (1983) 1273.
- [6] a) J. Okuda, K. H. Zimmermann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1645; *ibid.* 123 (1990) 1641. b) K. H. Zimmermann, *Dissertation*, Technische Universität München 1990; J. Okuda, E. Herdtweck, K. H. Zimmermann in K. H. Dötz, R. W. Hoffmann (Hrsg.): *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig 1991, S. 207.
- [7] Konsistente spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen liegen für **2**, **3**, **4a** und **4b** vor: ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 2.07, 2.37$ (q, $^1J_{CH} = 119$ Hz, SiCH₃), 8.80, 10.42, 12.48 (q, $^1J_{CH} = 126$ Hz, CCH₃), 19.63 (t, $^1J_{CH} = 125$ Hz, C-1), 38.84 (t, $^1J_{CH} = 126$ Hz, C-2), 44.40 (t, $^1J_{CH} = 153$ Hz, C-4), 62.13 (d, $^1J_{CH} = 153$ Hz, C-3), 93.21, 94.01, 94.07, 95.17, 98.26 (s, Fünfring-C), 109.80, 111.58 (s, C \equiv C). Keine Koaleszenz der Resonanzsignale diastereotoper Kohlenstoffatome bis +80 °C. **3**: ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 9.38, 9.58, 10.31, 11.62$ (q, $^1J_{CH} = 126$ Hz, CCH₃), 19.58 (t,

$^1J_{CH} = 127$ Hz, C-1), 28.08 (t, $^1J_{CH} = 127$ Hz, C-2), 30.08, 32.15, 39.42, 40.37 (t, $^1J_{CH} = 126$ Hz, CH₂CH₃), 48.56 (t, $^1J_{CH} = 153$ Hz, C-4), 68.49 (d, $^1J_{CH} = 151$ Hz, C-3), 76.42 (d, $^1J_{CH} = 153$ Hz, CoCH), 81.10 (s, CoCH = C), 92.31, 93.51, 93.69, 96.57, 102.71 (s, Fünfring-C), 126.03 (d, $^1J_{CH} = 153$ Hz, CoCH), 151.44 (s, CoCH = C). **4a**: ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta = 8.36, 8.73, 8.82, 9.30$ (q, $^1J_{CH} = 128$ Hz, CCH₃), 18.97 (t, $^1J_{CH} = 128$ Hz, C-1), 27.27 (t, $^1J_{CH} = 133$ Hz, C-2), 35.32 (d, $^1J_{CH} = 126$ Hz, C-3), 42.55 (t, $^1J_{CH} = 126$ Hz, C-4), 50.90, 51.02, 52.09, 52.17 (q, $^1J_{CH} = 146$ Hz, OCH₃), 53.94, 59.88, 93.34, 98.44 (s, Sechsring-C), 85.36, 90.89, 91.65, 97.30, 99.84 (s, Fünfring-C), 168.88, 168.90, 173.37, 173.60 (s, CO).

- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Rotc. Quader, 0.75 × 0.5 × 0.5 mm; Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); $a = 14.251(1)$, $b = 17.414(1)$, $c = 18.234(2)$ Å; $V = 4525$ Å³; C₂₁H₃CoSi₂; $M_r = 404.6$; $Z = 8$; $F(000) = 1740$; $\rho_{\text{ber}} = 1.188$ g cm⁻³. Enraf-Nonius CAD-4, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.70930$ Å), Graphit-Monochromator; $T = -100 \pm 5$ °C; $1.0 < \theta < 25.0$; ω -Scan; Scan-Breite: $1.50 + 0.30 \tan \theta \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\text{max})$: 90 s. 4462 gemessene Reflexe, 3187 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0 \sigma(I)$; 217 Parameter, Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung; Direkt-Methoden, Differenz-Fourier-Technik; LP-Korrektur; numerische Absorptionskorrektur; Korrektur auf Zersetzung; Extinktion korrigiert; H-Atomlagen teilweise gefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Anomale Dispersion berücksichtigt. Shift/Err: < 0.001 im letzten Verfeinerungscyclus; Restelektronendichte: $+ 0.49/-0.46$ e_s/Å³, $R = 0.054$, $R_w = 0.040$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55144, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, M. D. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1716; M. Green, K. R. Nagle, C. M. Woolhouse, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1793.
- [10] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907.
- [11] K. Pörschke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1288.
- [12] Versuche zur intermolekularen [2 + 2]-Cycloaddition von DMAD an **3** führen zwar zur Bildung von **4a** in geringen Mengen, jedoch nicht von nachweisbaren Mengen an 5,6,7,8-Tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester. Die große Differenz der ¹³C-chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome des Metallacyclus von **3** deutet auf besondere Bindungsverhältnisse hin.
- [13] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1123; M. Scozzafava, A. M. Stolzenberg, *Organometallics* 7 (1988) 1073; M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, M. D. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2459.

[{Re₂Cl₄(dppm)₂}₂(μ -TCNQ)], ein neuartiger Charge-Transfer-Komplex mit einem Donor mit Metall-Metall-Mehrfachbindung **

Von Stuart L. Bartley und Kim R. Dunbar*

Synthetische Metalle sind ein fruchtbares Forschungsgebiet; zahlreiche niedrigdimensionale Verbindungen sind nicht nur elektrisch leitfähig, sondern haben auch interessante optische und magnetische Eigenschaften^[1]. Die Entdeckung hochleitfähiger Salze von Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) mit TCNQ hat zu intensiver Suche nach neuen organischen Charge-Transfer(CT)-Komplexen geführt^[2]. Unser Ziel ist die Synthese neuer anorganisch/organischer CT-Komplexe aus zweikernigen Übergangsmetallkomplexen mit M-M-Mehrfachbindungen und organischen Donoren oder Acceptoren. Die

[*] Prof. K. R. Dunbar, S. L. Bartley
Center for Fundamental Materials Research und
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Center for Fundamental Materials Research der Michigan State University und der National Science Foundation (Mittel für Röntgendiffraktometer, Projekt CHE-8403823) gefördert. Wir danken Dr. L. R. Falvello für die Hilfe bei der kristallographischen Verfeinerung. – dppm = Bis(diphenylphosphino)methan; TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan.