

Gerhard E. Herberich und Rainer Michelbrink

Nucleophile Additionen an Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Kation^{1,2)}

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Juli 1970)



Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Salze $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]X$ ($X = J, PF_6^-$) addieren bei Raumtemperatur Nucleophile unter Bildung von 5-*exo*-substituierten Derivaten des Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalts $Co(C_5H_5)(C_6H_7)Y$ ($Y = CH(CO_2CH_3)_2, N(CH_3)_2, N[C_2H_4]_2O, OCH_3$).

Addition of Nucleophiles to Cyclopentadienyl(cyclohexadienyl)cobalt Cation^{1,2)}

Cyclopentadienyl(cyclohexadienyl)cobalt salts $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]X$ ($X = I, PF_6^-$) at room temperature readily add nucleophiles to form 5-*exo*-substituted derivatives of cyclopentadienyl(cyclohexadiene)cobalt $Co(C_5H_5)(C_6H_7)Y$ ($Y = CH(CO_2CH_3)_2, N(CH_3)_2, N[C_2H_4]_2O, OCH_3$).



Die Faktoren, die den Ablauf nucleophiler Additionen an kationischen Übergangsmetall- π -Komplexen^{3,4)} beherrschen, sind noch wenig geklärt. Ursachen für die sehr unterschiedliche Reaktivität verschiedener Kationen sind vor allem dann klar erkennbar, wenn Kationen einer homologen Reihe wie $[Fe(C_{5+n}H_{5+2n})(CO)_3]^+$ ($n = 0-2$) verglichen werden⁵⁾ oder wenn zwei verschiedene Liganden im gleichen Kation um ein Nucleophil konkurrieren wie etwa beim Cyclopentadienyl-benzol-eisen-Kation^{6,7)} oder beim Cyclopentadienyl-cyclooctadien-(2.5)-yl-kobalt-Kation⁸⁾.

¹⁾ VI. Mitteil. über „Untersuchungen zur Reaktivität organometallischer Komplexe“; V. Mitteil.: G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, J. organometal. Chem. 22, 723 (1970).

²⁾ Vorgetragen: Chemiedozententagung, Köln, 10. 4. 70; Univ. Marburg, 11. 5. 70; Techn. Hochschule Aachen, 11. 6. 70; Univ. Kiel, 23. 6. 70.

³⁾ D. A. White, Organometal. Chem. Reviews A 3, 497 (1968).

⁴⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Chemistry, 3. Aufl., Band 2, Methuen & Co. Ltd., London 1968.

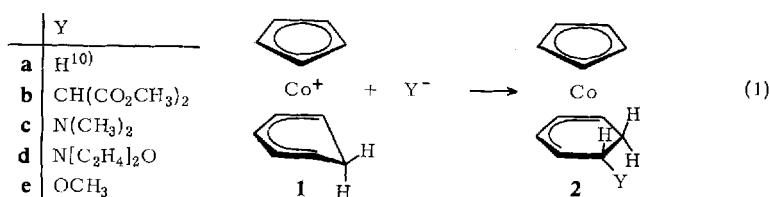
⁵⁾ M. A. Hashmi, J. D. Munro, P. L. Pauson und J. M. Williamson, J. chem. Soc. [London] A 1967, 240.

⁶⁾ J. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, J. chem. Soc. [London] C 1969, 2024.

⁷⁾ H. Müller, Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule München, 1970.

⁸⁾ J. Lewis und A. W. Parkins, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1150.

Beim Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-Kation^{9,10)} $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)]^+$ erfolgen nucleophile Additionen ausschließlich am Cyclohexadienyl-Ring:



Der Cyclohexadienyl-Ligand ist also der nucleophilen Addition wesentlich leichter zugänglich als der Cyclopentadienyl-Ligand. Zum gleichen Befund führt auch der Vergleich von Cyclopentadienyl- und Cyclohexadienyl-tricarbonyl-eisen-Kation⁵⁾. Das Nucleophil Y kann ähnlich wie beim Cyclohexadienyl-tricarbonyl-eisen-Kation^{5,11)} in einem weiten Bereich variiert werden, wie die Darstellung der Additionsprodukte **2b**–**2e** belegt. Die Addition erfolgt in konz. Lösungen bei 20° fast augenblicklich; die Ausbeuten betragen 80–90 %. Qualitative Versuche ergänzen diese Ergebnisse. Ammoniak und aliphatische Amine wie Methylamin, Piperidin und Methylbenzylamin werden ebenfalls addiert; mit Cyanid¹²⁾ und Hydroxid tritt Zersetzung ein. Anilin, Phenolat, Rhodanid und Acetat reagieren nicht. Mit Organo-Lithium- und Grignard-Verbindungen wird die nucleophile Addition zur Nebenreaktion; reduktive Dimerisierung des Kations und reduktive Zersetzung überwiegen¹³⁾. Die tiefroten Komplexe **2** sind wenig luftempfindlich, jedoch thermisch und gegen elektrophilen Angriff labil. Insbesondere die Methoxy-Verbindung **2e** zersetzt sich schon bei 40° langsam; mit verdünnter Säure bildet sie augenblicklich das Kation **1** zurück und an Silicagel zerfällt sie unter Schwarzfärbung.

Die Konstitution der Komplexe **2b**–**2e** wurde durch ¹H-NMR-Spektren (Tab.), Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die ¹H-NMR-Spektren lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß sich die addierte Gruppe Y in der 5-exo-Position des Cyclohexadien-Liganden befindet. Sämtliche Signale sind unter dem Einfluß des Substituenten Y im Vergleich zur Stammverbindung **2a** zu tieferem Feld verschoben. Die sehr breiten, wenig strukturierten Signale der Dien-Protonen $\text{H}_{(1)}\cdots\text{H}_{(4)}$, das Singulett der Cyclopentadienyl-Protonen und die Signale der Protonen der Gruppe Y sind in allen Verbindungen leicht zuzuordnen. Lediglich die drei sehr stark aufgespaltenen Resonanzen von $\text{H}_{(5endo)}$, $\text{H}_{(6exo)}$ und $\text{H}_{(6endo)}$ bedürfen näherer Betrachtung: Zwei Signale zeigen neben anderen Aufspaltungen eine gegenseitige Kopplung von 15 Hz und stammen daher von den geminalen Protonen der unsubstituierten Methylengruppe des Cyclohexadien-Rings; das Signal bei höherem Feld

⁹⁾ G. E. Herberich, E. Bauer und J. Schwarzer, J. organometal. Chem. **17**, 445 (1969).

¹⁰⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, Chem. Ber. **103**, 2016 (1970).

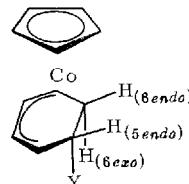
¹¹⁾ A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White und S. B. Wild, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 332.

¹²⁾ Intermediäre Addition von Cyanid ist wahrscheinlich, doch werden Komplexe des Typs **2** durch Cyanid zerstört.

¹³⁾ G. E. Herberich, G. Greif und H. F. Heil, unveröffentlicht.

ist $H_{(6\text{-}exo)}$ zuzuordnen, das bei niedrigerem Feld $H_{(6\text{-}endo)}$ ¹⁴⁾. Das verbleibende dritte Signal erscheint auch bei Berücksichtigung des Einflusses von Y bei so tiefem Feld, daß nur die Zuordnung zu $H_{(5\text{-}endo)}$ und nicht etwa zu einem $H_{(5\text{-}exo)}$ sinnvoll erscheint¹⁴⁾. Damit muß sich die Gruppe Y in der 5-exo-Position des Cyclohexadien-Rings befinden, wie es auch zu erwarten war aufgrund von Röntgenstrukturanalysen anderer Additionsprodukte mit Addition an 4⁻¹⁵⁾, 5⁻¹⁶⁾, 6⁻¹⁷⁾ und 7-gliedrigen Ringen¹⁸⁾.

¹H-NMR-Spektren von **2** in C₆D₆ (60 MHz, 30°)



	C ₅ H ₅	H _{(2),H₍₃₎}	H _{(1),H₍₄₎}	H _(5endo)	H _{(6endo)^{b)}}	H _{(6exo)^{b)}}	Y
2a ¹⁰⁾	6.03	5.80	7.58	9.1	9.1	9.7	9.7
2b	5.42 ^{a)}	5.19	7.05	7.05	7.97	9.29	6.60 (3 H), 6.67 (3 H), 7.05 (1 H)
2c	5.44	5.12	7.26	6.86	8.40	9.26	7.99 (6 H)
2d	5.46	5.17	7.33	6.95	8.25	9.32	6.44 (4 H), 7.81 (4 H)
2e	5.48	5.07	7.43, 7.05	6.21	7.99	9.37	6.93 (3 H)

^{a)} τ-Werte, gemessen gegen internes TMS. — ^{b)} |J_(6endo, 6exo)| = 15 Hz.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und für Institutsmittel. Herr Doz. Dr. J. Müller hat freundlicherweise die Massenspektren aufgenommen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für wertvolle Personal- und Sachmittel zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt.

1. *Cyclopentadienyl-[5-exo-(dimethoxycarbonylmethyl)-cyclohexadien-(1,3)]-kobalt (2b):* Zu einer Lösung von 0.1 g Natrium in 4 ccm Dimethylmalonat gibt man 330 mg (1.00 mMol) [Co(C₅H₅)(C₆H₇)]J¹⁰⁾ und röhrt, bis das Salz gelöst ist. Nach Zugabe von 5 ccm Äther wird über eine Schicht von 2 cm Al₂O₃ (neutral, luftfrei, mit 6% Wasser deaktiviert) filtriert. Den Äther und das Dimethylmalonat zieht man vorsichtig ab und destilliert das Produkt bei 55° i. Hochvak. Ausb. 268 mg (80%). Zur Analyse wird in absol. Methanol über eine 30 cm lange Sephadex-LH 20-Säule chromatographiert und erneut destilliert.

¹⁴⁾ Die verschiedenen chemischen Verschiebungen von exo- und endo-ständigen Protonen werden z. B. erläutert in l. c.^{6,11)}.

¹⁵⁾ W. E. Oberhansli und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **4**, 150, 629 (1965).

¹⁶⁾ M. R. Churchill und R. Mason, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 112; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **279**, 191 (1964); O. V. Starovskij und Ju. T. Strućkov, Ž. strukt. chim. **6**, 248 (1965), C. A. **63**, 7723 d (1965).

¹⁷⁾ P. H. Bird und M. R. Churchill, Chem. Commun. **1967**, 777; M. R. Churchill und F. R. Scholer, Inorg. Chem. **8**, 1950 (1969).

¹⁸⁾ P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, Chem. Commun. **1965**, 425; P. E. Baikie und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 2704.

Massenspektrum: m/e 334 (72%; M^+), 332 (24%; $- H_2$), 268 (32%; $CoC_{11}H_{13}O_4^+$), 267 (35%; $CoC_{11}H_{12}O_4^+$), 266 (78%; $CoC_{11}H_{11}O_4^+$), 256 (76%; $- C_6H_6$), 224 (41%; $- C_6H_6$, $- CH_3OH$), 203 (33%; $- CH(CO_2CH_3)_2$), 196 (29%; $- C_6H_6$, $- CH_3OH$, $- CO$), 190 (20%; $CoCH(CO_2CH_3)_2^+$), 151 (26%; $CoC_7H_8^+$), 138 (25%; $CoC_6H_7^+$), 137 (46%; $CoC_6H_6^+$), 125 (32%; $CoC_5H_6^+$), 124 (100%; $CoC_5H_5^+$), 59 (30%; Co^+).

$CoC_{16}H_{19}O_4$ (334.3) Ber. C 57.49 H 5.73 Co 17.64

Gef. C 57.52 H 5.90 Co 17.73 Mol.-Gew. 334 (massenspektroskop.)

2. *Cyclopentadienyl-5-exo-(dimethylamino)-cyclohexadien-(1,3)-kobalt* (**2c**): In ein Schlenk-Rohr mit 5 ccm 40 proz. wäsr. Dimethylamin-Lösung und 50 ccm Pentan gibt man 330 mg (1.00 mMol) $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]J$ und führt 15 Min. Die Pentanphase wird über Na_2SO_4 getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wird bei 40° i. Hochvak. destilliert. Ausb. 205 mg (83%).

Massenspektrum: m/e 247 (88%; M^+), 245 (74%; $- H_2$), 243 (21%; $- H_2$, $- H_2$), 180 (13%; $CoC_6H_5N(CH_3)_2^+$), 137 (30%; $CoC_6H_6^+$), 124 (30%; $CoC_5H_5^+$), 122 (16%; $C_8H_{12}N^+$), 120 (100%; $C_6H_5N(CH_2)(CH_3)^+$), 78 (20%; $C_6H_6^+$), 59 (46%; Co^+).

$CoC_{13}H_{18}N$ (247.2) Ber. C 63.15 H 7.34 Co 23.84

Gef. C 63.22 H 7.36 Co 23.99 Mol.-Gew. 247 (massenspektroskop.)

3. *Cyclopentadienyl-5-exo-morpholino-cyclohexadien-(1,3)-kobalt* (**2d**): In einem Schlenk-Rohr werden 10 ccm Pentan, 330 mg (1.00 mMol) $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]J$ und 1 ccm (~11 mMol) Morpholin 30 Min. gerührt. Dann filtriert man über eine G4-Fritte, wäscht mehrfach mit 1 ccm Äther nach und zieht den Äther i. Wasserstrahlvak. und das Morpholin bei 30° i. Hochvak. ab. Der ölige Rückstand wird bei -15° aus 3 ccm Pentan kristallisiert. Sublimation i. Hochvak. bei 60° , erneute Kristallisation und sorgfältiges Trocknen i. Hochvak. ergibt 260 mg (90%) reines **2d**. Schmp. 50°.

Massenspektrum: m/e 289 (100%; M^+), 287 (66%; $- H_2$), 285 (25%; $- H_2$, $- H_2$), 163 (20%; $C_{10}H_{13}NO^+$), 162 (96%; $C_6H_5NI[(C_2H_3)(C_2H_4)]O^+$), 137 (47%; $CoC_6H_6^+$), 124 (47%; $CoC_5H_5^+$), 78 (45%; $C_6H_6^+$), 59 (62%; Co^+).

$CoC_{15}H_{20}NO$ (289.3) Ber. C 62.28 H 6.97 Co 20.38

Gef. C 62.11 H 6.97 Co 20.51 Mol.-Gew. 289 (massenspektroskop.)

4. *Cyclopentadienyl-5-exo-methoxy-cyclohexadien-(1,3)-kobalt* (**2e**): Man löst 0.2 g Natrium in 25 ccm absol. Methanol und fügt dann unter Rühren 660 mg (2.00 mMol) $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]J$ zu. Nach 10 Min. gibt man zuerst 20 ccm Pentan, dann 20 ccm Wasser zu. Die Pentanphase wird abpipettiert, die Wasserphase mehrfach mit 20-ccm-Portionen von Pentan extrahiert, bis sie farblos wird. Die Pentanextrakte werden über Na_2SO_4 gesammelt, nach dem Trocknen filtriert und durch Destillation aufgetrennt. Das Produkt wird bei 35° Badtemperatur i. Hochvak. destilliert. Ausb. 400 mg (85%).

Massenspektrum: m/e 234 (60%; M^+), 232 (53%; $- H_2$), 217 (44%; $- H_2$, $- CH_3$), 189 (42%; $- H_2$, $- CH_3$, $- CO$), 167 (28%; $CoC_6H_5OCH_3^+$), 137 (42%; $CoC_6H_6^+$), 124 (100%; $CoC_5H_5^+$), 78 (52%; $C_6H_6^+$), 59 (78%; Co^+).

$CoC_{12}H_{15}O$ (234.2) Ber. C 61.55 H 6.46 Co 25.17

Gef. C 61.83 H 6.49 Co 25.10 Mol.-Gew. 234 (massenspektroskop.)