

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXIV¹⁾

Fünfgliedrige Cobaltacyclen durch Carben-Addition an Dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt

Wolfgang A. Herrmann^{*)**}, Isolde Steffl^{*}, Manfred L. Ziegler^{**)†} und Klaus Weidenhammer^{**)†}

Institut für Chemie der Universität Regensburg^{*},
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1, und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^{**)†},
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 19. Juli 1978

Durch Photolyse der Diazomalonsäure-dialkylester **2a–g** in Gegenwart von Dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**) in Tetrahydrofuran sind die Cobaltacyclen **3a–g** zugänglich. Die Bildung der neuen, am Beispiel von **3c** auch röntgenstrukturanalytisch gesicherten Verbindungen ist formal das Ergebnis einer [2 + 3]-Cycloaddition der von den Diazo-Vorstufen **2a–g** abgeleiteten Carbene an das Organometall-Substrat **1**. Unter Öffnung des metallacyclischen Strukturelements sind die cyclischen Cobalt-Derivate **3a–g** bei thermischer Umsetzung mit **1** in die zweikernigen μ -Methylen-Cobalt-Komplexe **4a–g** überführbar.

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXIV¹⁾

Five-Membered Cobalta Cycles from Carbene Addition to Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt

Photolysis of the dialkyl diazomalonates **2a–g** in the presence of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**) in tetrahydrofuran yields the cobalta cycles **3a–g**. The formation of the new compounds, established by X-ray structural determination in the case of **3c**, can be explained formally as a result of a [2 + 3]-cycloaddition of the carbenes derived from the diazo precursors **2a–g** to the organometallic substrate **1**. The cyclic cobalt compounds **3a–g** are converted by a thermal reaction with **1** through opening of the metalla cyclic structural element into the dinuclear μ -methylene cobalt compounds **4a–g**.

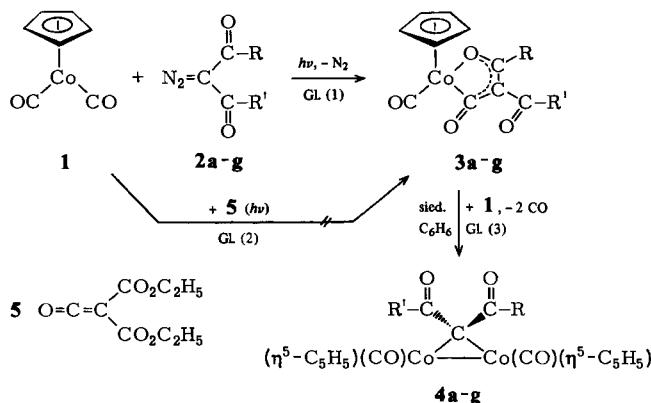
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**) ergibt mit aliphatischen Diazoverbindungen unter thermischen Reaktionsbedingungen zweikernige Carbonyl-Komplexe vom Typ μ -CRR'[(η^5 -C₅H₅)Co(CO)]₂, in denen die von den Diazo-Vorstufen abgeleiteten Carbene als μ -Methylen-Brückenzugliganden stabilisiert sind^{2–5)}. Dieses auch auf andere Metallcarbonyl-Komplexe anwendbare Verfahren der Carben-Übertragung von Diazoalkanen auf Komplexsubstrate bietet einen einfachen synthetischen Zugang in die Verbindungs-klasse der μ -Methylen-Komplexe^{4–7)}.

Das Produktbild ändert sich hingegen signifikant, wenn auf die thermische Belastung der Reaktionssysteme (η^5 -C₅H₅)Co(CO)₂ (**1**)/Diazoalkane verzichtet wird und die Komponenten statt dessen bei tieferen Temperaturen photochemisch miteinander umgesetzt

werden: Anknüpfend an eine vorläufige Mitteilung⁸⁾ berichten wir hier über die Synthese der fünfgliedrigen Cobaltacyclen **3a–g** durch photolytisch induzierte Carben-Addition an Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**) unter Verwendung der 1,3-Dioxo-2-diazoalkane **2a–g** sowie über die Kristallstrukturanalyse der Schlüsselverbindung **3c**.

A. Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die Bestrahlung von **1** mit einem Überschuß der 1,3-Dioxo-2-diazoalkane **2a–g** mit dem pyrexgefilterten Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe führt in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen –40 und –20°C vorwiegend zur Bildung der stickstofffreien, einkernigen, diamagnetischen Komplexverbindungen **3a–g** (Gl. 1). In geringen Mengen treten auch die teilweise bereits früher beschriebenen μ -Methylen-Komplexe **4a–g** auf²⁾.



2,3,4	a	b	c	d	e	f	g
R	OCH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O ^t C ₄ H ₉	CO ₂ C ₂ H ₅	O ^t C ₄ H ₉
R'	OCH ₃	O ^t C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	O ^t C ₄ H ₉	O ^t C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	CH ₃

Die grünen, sehr gut kristallisierenden, mäßig luftstabilen, in stark polaren organischen Solventien gut löslichen Reaktionsprodukte **3a–g** liefern Bruttoformeln, aufgrund derer die neuen Verbindungen als Additionsprodukte der aus den Diazo-Vorstufen **2a–g** abgeleiteten Carbene an das Metallicarbonyl **1** formuliert werden müssen. Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen zwar das Vorliegen des allgemeinen Strukturtyps (η^5 -C₅H₅)Co(CO)L sicher nach, erbringen aber über die Konstitution des neugebildeten Liganden L keine schlüssige Aussage. In den Massenspektren treten bei allen Verbindungen als massenhöchste Peaks die [M – CO]⁺-Signale auf; bei Anwendung der Felddesorptions-Methode sind in einigen Fällen die Molekülionen M⁺ nachweisbar (Tab. 7), wenngleich deren Intensitäten gering sind. Die ¹H-NMR-Spektren weisen für die aus den symmetrischen Diazomalonsäure-dialkylester-Derivaten **2a**, **2c** und **2e** synthetisierten Cobalt-Komplexe **3a**, **3c** bzw. **3e** eine Verdopplung der CH₃-, C₂H₅- bzw. ¹C₄H₉-Protonen-

signale auf, was chemische und magnetische Nichtäquivalenz beweist (Tab. 2). Entsprechendes gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3c** (Tab. 3). Ein eindeutiger, alle Zweifel ausschließender Strukturbeweis war hingegen nur von einer Röntgenstrukturanalyse zu erwarten, die wir am Beispiel des Diethyl-Derivats **3c** durchgeführt haben.

Tab. 1. IR-Daten der Cobaltacylen **3a–g** und der μ -Methylen-Komplexe **4b, d, e**

Verbindung	$\nu(\text{Co})\text{C} \equiv \text{O}$		$\nu(\text{Co})\text{C} = \text{O}$ bzw. $\nu \text{C} = \text{O}$ (Ester) [in KBr]
	[in CH_2Cl_2]	[in KBr]	
3a	2052 sst	2032 sst	1694 sst, 1683 sst (Sch)
3b	2048 sst	2033 sst	1694 sst, 1683 sst (Sch)
3c	2042 sst	2043 sst	1712 sst (Sch)
3d	2042 sst	2038 sst	1704 st
3e	2036 sst	2025 sst	1714 st
3f	2055 sst	2062 sst	1748 sst, 1718 st
3g	2050 sst	2049 sst, 2041 sst	1703 st
4b	1985 sst	1983 st-sst 1973 sst	1679 st
4d	1987 sst	1985 st, 1974 sst	1674 st
4e	1983 sst	1980 sst (ca. 1997 Sch)	1668 m

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Cobaltacylen **3a–g** sowie der μ -Methylen-Komplexe **4b, d, e^{a)}**

Verb.	R	R'	$\tau \text{C}_5\text{H}_5$	τCH_2	τCH_3	$\tau ^1\text{C}_4\text{H}_9$
3a^{b)}	OCH_3	OCH_3	$^{14.75}$ (5)	—	$^{16.25}$ (3) $^{16.38}$ (3)	—
3b	OCH_3	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{14.78}$ (5)	—	$^{16.23}$ (3)	$^{18.53}$ (9)
3c	OC_2H_5	OC_2H_5	$^{14.83}$ (5)	$^{45.86}$ (4)	$^{38.76}$ (6) $^{38.78}$ (6)	—
3c^{c)}	OC_2H_5	OC_2H_5	$^{15.50}$ (5)	$^{45.72}$ (4) $^{46.05}$ (4)	$^{38.80}$ (6) $^{39.01}$ (6)	—
3d	OC_2H_5	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{14.73}$ (5)	$^{45.80}$ (2)	$^{38.72}$ (3)	$^{18.45}$ (9)
3e	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{14.80}$ (5)	—	—	$^{18.55}$ (18) $^{18.63}$ (18)
3f	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	OC_2H_5	$^{14.68}$ (5)	$^{45.72}$ (4) $^{45.83}$ (4)	$^{38.70}$ (6) $^{38.77}$ (6)	—
3g	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	CH_3	$^{14.77}$ (5)	—	$^{17.70}$ (3)	$^{18.50}$ (9)
4b	OCH_3	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{15.10}$ (5)	—	$^{16.35}$ (3)	$^{18.55}$ (9)
4d	OC_2H_5	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{15.13}$ (5)	$^{45.83}$ (2)	$^{37.33}$ (3)	$^{18.53}$ (9)
4e	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}^1\text{C}_4\text{H}_9$	$^{15.10}$ (5)	—	—	$^{18.50}$ (18)

^{a)} τ -Werte geg. int.-TMS als Standard; hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten; Lösungsmittel: CDCl_3 . — ^{b)} Lösungsmittel: CD_2Cl_2 . —

^{c)} Lösungsmittel: C_6D_6 .

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Cobaltacyclen **3a** und **3c**^{a)}

Verb.	$\delta \text{C}_5\text{H}_5$	δCH_2	δCH_3	$\delta \text{M}-\text{CO}$
3a ^{b)}	92.61	—	50.63	≈ 200.0
3c ^{b)}	92.61	63.04 59.21	14.69	≈ 200.5

^{a)} Ca. 1.5 M Lösungen in CD_2Cl_2 ; δ -Werte; int. TMS; + 32 °C.

^{b)} Übrige Signale nicht zweifelsfrei zuzuordnen: 161.50, 183.79, 205.63, 214.08 (für **3a**); 161.05, 183.60, 205.43 (für **3c**).

Aus der Konstitution der Produkte folgt, daß bei Verwendung der unsymmetrisch substituierten Diazomalonsäure-dialkylester **2b** und **2d** sowie der Diazoalkane **2f** und **2g** als Vorstufen die resultierenden Komplexe **3b**, **d**, **f** bzw. **g** in Form von jeweils zwei Konstitutionsisomeren auftreten sollten, die sich durch die Koordination des Carbonyl-Sauerstoffatoms entweder des Substituenten $\text{C}(=\text{O})\text{R}$ oder von $\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ unterscheiden. Ob hierbei spezifisch nur eines der beiden denkbaren Isomeren gebildet wird oder ob ein Gemisch aus beiden Formen vorliegt, ließ sich durch die verfügbaren spektroskopischen Daten nicht sicher entscheiden: Die Lösungs-IR-Spektren weisen nur eine νCO -Bande im Bereich terminaler Metallcarbonylgruppen auf (Tab. 1), und auch die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2) enthalten keine Hinweise auf das Vorliegen von Isomerengemischen. Dies könnte aber auch auf die nur geringfügig unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse in zusammengehörigen Isomerenpaaren zurückzuführen sein.

B. Strukturbestimmung

3c ($\text{R} = \text{R}' = \text{OC}_2\text{H}_5$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5 \cdot P2_1/c$. Die röntgenographischen Daten enthält Tab. 4, die Atomkoordinaten sowie die thermischen Parameter Tab. 5. Die Justierung des Kristalls und die Bestimmung der Gitterkonstanten wurden zunächst grob mittels Drehkristall- bzw. Equiinclinations-Weissenberg-Aufnahmen (Cu-K_{α} -Strahlung) durchgeführt. Drehachse war die a -Achse. Die genaue Bestimmung der Gitterparameter erfolgte nach einem Ausgleichsverfahren⁹⁾ mit den auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer der Fa. Siemens exakt gemessenen Θ -Werten von 69 ausgewählten Reflexen. Es wurden insgesamt

Tab. 4. Röntgenographische Daten der Cobalt-Verbindung **3c**

$$a = 1124.6 \pm 0.4 \text{ pm}, b = 799.7 \pm 0.5 \text{ pm}, c = 1900.8 \pm 0.6 \text{ pm}$$

$$\beta = 119.50 \pm 0.02^\circ$$

$$Z = 4, F_{(000)} = 696, V = 1487.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$$

$$d_{\rho, \text{kn.}} = 1.43 \text{ g/cm}^3, d_{\rho, \text{theor.}} = 1.509 \text{ g/cm}^3$$

Raumgruppe: $C_{2h}^5 \cdot P2_1/c$, Formel: $\text{CoC}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6$, rel. Molmasse 338.2

Fünfwertmessung, Θ , 2Θ -Abtastung (scan-Methode), Mo-K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$); vermessener Bereich: $65.6 \geq 2\Theta \geq 4.16$; 1393 Reflexe mit $I > 2.568 \times \sigma(I)$; $R = 0.064$

Dimensionen des Kristalls: $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$

Systematische Auslöschungen: $0k0$ für $k = 2n + 1$
 $h0l$ für $l = 2n + 1$

1393 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe erhalten. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Die Struktur wurde aus 3d-Patterson- und 3d-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Lage der Wasserstoffatome ergab sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese unter Zuhilfenahme eines Modells. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹⁰⁾ verfeinert. Zehn isotrope und fünf anisotrope Zyklen ohne die Wasserstoffatome führten zum R-Wert 0.074. In einer abschließenden Verfeinerung wurden in vier Zyklen die Lageparameter der Wasserstoffatome ($B = 5.5$) gemeinsam (mixed) mit den anderen Atomen (anisotrop) verfeinert, was zum R-Wert 0.064 führte. Die Bezeichnung der Atome in der Abb. entspricht der in Tabb. 5 und 6.

Tab. 5. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkanten; Co $\times 10^5$, C $\times 10^4$, O $\times 10^4$, H $\times 10^3$) sowie thermische Parameter ($\times 10^5$)

[Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n)]

	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	20550 (19)	40031 (27)	39123 (10)	1528 (23)	2528 (40)	350 (6)	85 (34)	460 (10)	35 (17)
C(1)	2623 (23)	6402 (23)	3780 (9)	2739 (329)	2597 (329)	442 (70)	121 (292)	671 (141)	37 (128)
C(2)	2893 (17)	5268 (29)	3316 (9)	1674 (215)	3831 (449)	516 (68)	29 (268)	507 (107)	414 (148)
C(3)	1602 (24)	4661 (23)	2714 (10)	2742 (317)	3223 (430)	402 (64)	-39 (369)	633 (126)	298 (150)
C(4)	0608 (16)	5306 (24)	2865 (10)	1564 (207)	3787 (465)	604 (75)	484 (273)	608 (114)	661 (158)
C(5)	1267 (18)	6391 (20)	3553 (9)	2110 (255)	2509 (377)	499 (68)	311 (254)	654 (113)	259 (126)
C(6)	3112 (20)	2379 (24)	4152 (9)	3128 (346)	3261 (456)	411 (60)	934 (332)	682 (125)	490 (141)
C(7)	0802 (14)	3045 (17)	4743 (7)	1537 (184)	2194 (287)	412 (53)	44 (197)	462 (87)	180 (104)
C(8)	1953 (12)	3828 (17)	5358 (6)	1311 (148)	2394 (289)	290 (41)	-172 (200)	343 (69)	-66 (99)
C(9)	2907 (14)	4448 (20)	5131 (7)	1307 (171)	3591 (414)	349 (49)	342 (232)	366 (81)	189 (115)
C(10)	-1263 (17)	1478 (18)	4228 (9)	1983 (233)	1593 (328)	626 (73)	-195 (219)	508 (109)	-136 (111)
C(11)	-2290 (13)	1087 (22)	4515 (9)	1330 (177)	3661 (399)	734 (75)	-615 (260)	629 (98)	-129 (161)
C(12)	2199 (14)	3946 (19)	6190 (7)	1586 (174)	2412 (295)	381 (48)	-87 (235)	476 (81)	116 (117)
C(13)	3540 (18)	5258 (25)	7465 (9)	2158 (262)	3623 (454)	457 (64)	672 (306)	649 (118)	215 (141)
C(14)	4661 (16)	6512 (22)	7821 (9)	1798 (216)	3640 (461)	561 (70)	-620 (272)	381 (10)	-417 (147)
O(1)	3865 (16)	1230 (20)	4310 (8)	4238 (317)	4565 (407)	847 (69)	2038 (311)	1260 (129)	783 (144)
O(2)	0638 (9)	2916 (13)	4026 (5)	1716 (134)	3364 (249)	426 (36)	-439 (150)	504 (60)	-102 (79)
O(3)	3990 (9)	5094 (15)	5489 (5)	1229 (118)	5314 (342)	390 (37)	-522 (176)	346 (56)	-10 (45)
O(4)	-0142 (9)	2387 (12)	4881 (5)	1415 (115)	2868 (211)	432 (36)	-502 (139)	422 (56)	-165 (75)
O(5)	1564 (10)	3224 (15)	6449 (5)	2030 (152)	4799 (327)	420 (37)	-1035 (182)	582 (66)	-98 (91)
O(6)	3231 (9)	4949 (13)	6636 (5)	1813 (132)	2899 (218)	346 (33)	-296 (154)	474 (57)	-95 (75)

	x/a	y/b	z/c
H(1)	320 (9)	729 (12)	419 (5)
H(2)	368 (9)	487 (12)	332 (5)
H(3)	152 (9)	377 (12)	243 (5)
H(4)	-037 (9)	515 (12)	259 (5)
H(5)	099 (9)	690 (12)	379 (5)
H(101)	-101 (9)	043 (12)	403 (5)
H(102)	-184 (9)	271 (12)	374 (5)
H(111)	-185 (9)	003 (12)	497 (5)
H(112)	-238 (9)	207 (13)	449 (5)
H(113)	-283 (10)	037 (12)	413 (5)
H(131)	374 (9)	395 (13)	775 (5)
H(132)	260 (9)	558 (12)	736 (5)
H(141)	436 (9)	657 (12)	828 (5)
H(142)	562 (9)	607 (13)	785 (5)
H(143)	419 (9)	747 (13)	738 (6)

5.5 = B_{isotrop}

Die Struktur von **3c** beweist, daß es sich bei den Photolyseprodukten **3a–g** um fünfgliedrige Metallacyclen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{L}$) handelt. Die zweizähnigen Liganden L repräsentieren hierbei die formal durch Carbonylierung der den Diazo-Vorstufen

Tab. 6. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]a) Abstände^{a)}:

Co – C (1)	208.8 (15)	C (1) – C (2)	145.1 (23)	C (6) – O (1)	118.4 (22)
C (2)	204.2 (17)	C (2) – C (3)	141.7 (17)	O (2) – C (7)	129.2 (14)
C (3)	213.9 (13)	C (3) – C (4)	137.6 (24)	C (7) – C (8)	140.4 (13)
C (4)	212.3 (12)	C (4) – C (5)	143.4 (18)	C (8) – C (9)	144.6 (20)
C (5)	207.6 (13)	C (5) – C (1)	136.7 (24)	C (9) – O (3)	117.1 (15)
O (2)	192.9 (9)	C (7) – O (4)	130.9 (17)	C (8) – C (12)	146.4 (14)
C (9)	205.8 (11)	C (4) – C (10)	145.3 (12)	C (12) – O (5)	118.7 (18)
C (6)	168.9 (17)	C (10) – C (11)	151.6 (22)	C (12) – O (6)	133.7 (13)
				O (6) – C (13)	145.0 (15)
				C (13) – C (14)	149.0 (20)

b) Winkel:

O(2)–Co–C(9)	84.9 (5)	Co–O(2)–C(7)	113.0 (7)	O(2)–C(7)–C(8)	120.6 (12)
C(7)–C(8)–C(9)	115.5 (10)	C(8)–C(9)–Co	105.7 (7)	C(1)–C(2)–C(3)	107.1 (13)
C(2)–C(3)–C(4)	107.8 (12)	C(3)–C(4)–C(5)	108.6 (12)	C(4)–C(5)–C(1)	108.7 (15)
C(5)–C(1)–C(2)	107.5 (11)	C(6)–Co–C(9)	87.3 (6)	C(6)–Co–C(2)	96.5 (7)
Co–C(6)–O(1)	176.1 (17)	Co–C(9)–O(3)	120.3 (11)	C(8)–C(9)–O(3)	133.9 (11)
O(2)–C(7)–O(4)	118.1 (8)	C(7)–C(8)–C(12)	122.5 (12)	O(5)–C(12)–O(6)	122.7 (10)
C(8)–C(7)–O(4)	121.3 (11)	C(9)–C(8)–C(12)	121.9 (9)	C(12)–O(6)–C(13)	115.4 (9)
C(7)–O(4)–C(10)	117.5 (10)	C(8)–C(12)–O(5)	125.5 (10)	O(6)–C(13)–C(14)	105.1 (12)
O(4)–C(10)–C(11)	104.6 (10)	C(8)–C(12)–O(6)	111.8 (11)		

^{a)} Die C – H-Abstände im Cyclopentadienyl-System liegen im Bereich 79–99 pm, die übrigen C – H-Bindungslängen zwischen 79 und 114 pm.

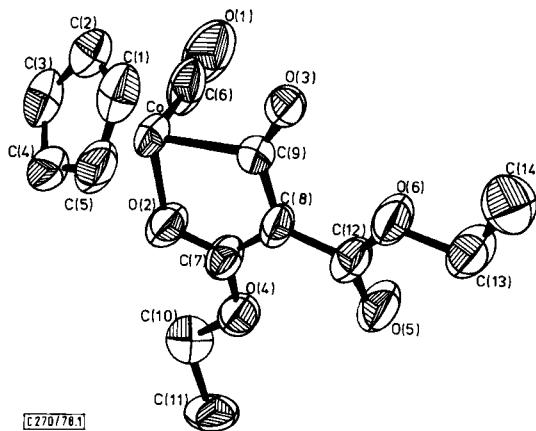


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 3c. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

2a–g zugrundeliegenden Carbene $[C(C=O)R]C(=O)R'$ entstandenen Ketene $O=C=C[C(=O)R]C(=O)R'$, die sowohl über das C(9) eines ursprünglichen CO-Liganden als auch über das Carbonyl-Sauerstoffatom einer Estergruppe (hier: O(2), vgl.

Abb. 1) an das Metallzentrum koordiniert sind. Die Abstandsparameter weisen dem metallacyclischen, vollkommen planaren Bauelement eine ausgeprägte Mesomerie-Stabilisierung zu. Was die Elektronenbilanz in den Cobaltacylen 3a–g betrifft, so verhalten sich die neuen, zweizähnigen Keten-Liganden als Zweielektronen-Donator/Akzeptor-Systeme, die aufgrund der hochfrequenten Lage der CO-Valenzschwingungsfrequenzen der verbleibenden Metall-Carbonyl-Gruppen ausgeprägte Akzeptoreigenschaften besitzen (vgl. Tab. 1).

Der Cyclopentadienyl-Ring [C(1), C(2), C(3), C(4) und C(5)] sowie der durch die Atome Co, O(2), C(7), C(8) und C(9) definierte Metallacyclus sind innerhalb der Standardabweichungen planar. Die Abweichungen der Seitenketten von der besten Ebene des metallacyclischen Systems errechnen sich wie folgt (Angaben in pm): O(4) 2.5, O(6) 25.6, C(10) – 8.6, C(13) 32.9, C(11) 16.0, C(14) 66.7, C(12) 1.7, O(5) – 16.1. Die besten Ebenen des Cyclopentadienylringes und des Metallacyclus schließen einen spitzen Winkel von 45.0° ein.

C. Diskussion von Bildungsmechanismen

Für den Bildungsmechanismus der metallacyclischen Cobalt-Verbindungen 3a–g müssen zwei grundsätzlich unterschiedliche Reaktionswege diskutiert werden:

1. Der Carbonyl-Komplex 1 wird photochemisch unter CO-Eliminierung und Bildung der hochreaktiven ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(CO)-Spezies fragmentiert, während die Diazoalkane 2a–g gleichzeitig und ebenfalls photoinduziert unter Freisetzung von Distickstoff in die Carbene $|\text{C}[\text{C}(=\text{O})\text{R}]\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ übergehen. Letztere können, möglicherweise metallkatalysiert, durch das bei der Photolyse von 1 freiwerdende Kohlenmonoxid carbonyliert werden. Das resultierende Keten wird schließlich unter 1,4-Addition und Bildung der Cobaltacylen 3a–g an das Komplexfragment ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(CO) koordiniert. Die Carben-Carbonylierung wird seit längerem postuliert^{11, 12)} und konnte kürzlich auch präparativ nachgewiesen werden^{1, 13)}.

2. Die photolytisch erzeugten Carbene $|\text{C}[\text{C}(=\text{O})\text{R}]\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ addieren sich im Zuge einer 1,3-Addition an das unfragmentierte Metallcarbonyl 1. Unter Koordination eines Carbonyl-Sauerstoffatoms des Carben-Bausteins an das Metall und Umwandlung einer Co–CO-Gruppe in eine Co–Acyl-Funktion erhöht sich die Koordinationszahl des Metallzentrums, das sich schließlich in verzerrt tetraedrischer Umgebung befindet. [2 + 3]-Carbenadditionen dieser Art haben zwar in der metallorganischen Chemie kein Vorbild, doch sind sie formal als oxidative Additionen zu klassifizieren, die in der Chemie von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (1) eine wohl-dokumentierte Sonderstellung einnehmen^{14, 15)}. Die Gründe hierfür gehen letztlich auf die niedrige Koordinationszahl des Metallatoms zurück, das genügend Raum für nucleophile Angriffe am Molekülzentrum bietet.

Um über beide Reaktionsmöglichkeiten eine beweiskräftige Aussage herbeiführen zu können, haben wir den in der Komplexverbindung 3c fixierten Liganden Bis(ethoxy-carbonyl)keten (5) nach Staudinger und Mitarb. durch metallkatalysierte Wolff-Umlagerung aus 2-Diazo-3-oxobernsteinsäure-diethylester (2f) unabhängig synthetisiert¹⁶⁾ und unter denselben Bedingungen wie den Diazomalonsäure-diethylester (2c) mit ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(CO)₂ (1) umgesetzt. Hierbei war nach Gl. (2) das Produkt 3c zu erwarten, falls im Zuge der Cobaltacylen-Synthese nach Gl. (1) intermediär die korrespondierenden Ketene auftreten. Dieser Parallelversuch verlief jedoch negativ. Es waren weder 3c noch andere stabile Metallkomplexe isolierbar, weshalb der zuerst angesprochenen Reaktionsmöglichkeit keine Realität zukommen kann.

Wir schließen hieraus, daß die Cobaltacyclen *in brutto* durch Carben-Addition an 1 gebildet werden, ohne daß derzeit detaillierte Aussagen über den Reaktionsverlauf gemacht werden können. Es darf angenommen werden, daß die Fragmentierung der Diazoalkane **2a–g** erst nach deren O-Koordination an das Komplexsubstrat **1** erfolgt, da das Auftreten freier Carbene aufgrund der bisherigen Erfahrungen in der Chemie der Übergangsmetall-Carben-Komplexe unwahrscheinlich ist^{17, 18)}.

D. Öffnung des cyclischen Strukturelements

Die Cobaltacyclen **3a–g** sind in Lösung bei Raumtemperatur und im kristallisierten Zustand bis mindestens 85°C thermisch stabil (vgl. Tab. 7). Die Derivate **3a–e** lassen sich aber in siedendem Benzol unter teilweiser Zersetzung in die teils schon beschriebenen Zweikern-Komplexe **4a–e** überführen (Tabb. 1, 2 und 7). In Gegenwart von überschüssigem Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**) verlaufen diese unerwarteten Umwandlungsreaktionen quantitativ (Gl. 3). Die μ -Methylen-Komplexe **4a** und **4c** sind bereits an anderer Stelle beschrieben²⁾.

Aus der Konstitution der Produkte **4a–g**¹⁹⁾ folgt, daß für die thermische Umwandlung der Cobaltacyclen nach Gl. (3) nicht nur der Bruch der Co–O-Bindung, sondern auch die Öffnung des metallacyclischen Systems an der ursprünglichen Verknüpfungsstelle C(8)–C(9) notwendig ist (Abb. 1). Dieser Prozeß ist deshalb so erstaunlich, weil die C(8)–C(9)-Bindung aufgrund der intermolekularen Parameter in das mesomeriestabilisierte fünfgliedrige Strukturelement inkorporiert ist. Über den Mechanismus dieser ganz sicher nicht über die freien Carbene verlaufenden, letztlich zur μ -Koordination des ursprünglichen Carben-C-Atoms C(8) führenden ungewöhnlichen intermolekularen Umwandlungsreaktionen können noch keine Aussagen gemacht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Metallkomplexen wurden unter Ausschuß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Destillationen: Glasrohrofen Büchi GKR-50; Schmelzpunkte: Büchi SMP-20 (abgeschmolzene Kapillaren; Aufheizgeschwindigkeit 1–2°C/min); IR: Beckman-IR 4240 mit Datenkoppler A 4060; $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60-A (+33°C); $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 90 (22.63 MHz; +32°C); MS: Varian MAT CH 5 (P 70 eV; Em 300 μA ; Direkteinlaß) und Varian 411-A (Feld-desorption); osmotrische Molmasse-Bestimmungen: Knauer Dampfdruckosmometer; Metallanalysen: Beckman-Absorptionsspektralphotometer Modell 1272²⁰⁾.

Die Photolyse wurden unter Verwendung einer Pyrex-Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung ausgeführt^{20a)}; als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150/Z1 der Original Quarzlampengesellschaft mbH Hanau. Die Photolyseapparatur wurde extern durch einen Lauda-Ultrakryostaten UK-75 DL gekühlt.

Ausgangsverbindungen: Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**1**)²¹⁾ (vgl. Anmerkung in Lit.²⁾); Diazomalonsäure-dimethylester (**2a**)²²⁾; Diazomalonsäure-diethylester (**2c**)²³⁾; Diazomalonsäure-di-*tert*-butylester (**2e**)²⁴⁾; 2-Diazo-3-oxobernsteinsäure-diethylester (**2f**)²⁵⁾; Diazacetessigsäure-*tert*-butylester (**2g**)²⁶⁾. Diazomalonsäure-*tert*-butylester-methylester (**2b**) und Diazomalonsäure-*tert*-butylester-ethylester (**2d**) wurden durch Diazogruppen-Übertragung mittels

Tab. 7. Schmelzpunkte und analytische Daten der Cobalt-Heterocyclen **3a – g** und der μ -Methylen-Komplexe **4b, d, e**

Verb.	R	R'	Schmp. (°C)	Summenformel	Molmasse	Elementaranalysen				
						C	H	N	O	
3a	OCH ₃	OCH ₃	145 – 149	C ₁₂ H ₁₁ CoO ₆	Ber. 310.2 Gef. 305 ^a)	Ber. 46.48 Gef. 46.52	35.57 35.56	0.00 0.00	19.00 19.03	30.95 31.61
3b	OCH ₃	O'C ₄ H ₉	≈ 88 (Zers.)	C ₁₅ H ₁₇ CoO ₆	Ber. 352.2 Gef. 360 ^a)	Ber. 51.16 Gef. 51.18	4.87 4.88	0.00 0.05	16.73 16.83	
3c	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	118 – 119	C ₁₄ H ₁₅ CoO ₆	Ber. 338.2 Gef. 315 ^a)	Ber. 49.72 Gef. 49.98	4.47 4.55	0.00 0.00	17.43 17.41	28.38 28.10
3d	OC ₂ H ₅	O'C ₄ H ₉	> ca. 140 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₉ CoO ₆	Ber. 366.3 Gef. 381 ^a)	Ber. 52.47 Gef. 52.29	5.23 5.20	0.00 0.00	14.93 15.19	
3e	O'C ₄ H ₉	O'C ₄ H ₉	137	C ₁₈ H ₂₃ CoO ₆	Ber. 394.3 Gef. 398 ^a)	Ber. 54.83 Gef. 54.89	5.88 6.00	0.00 0.07	14.94 14.62	
3f	CO ₂ C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	81 – 83	C ₁₅ H ₁₅ CoO ₇	Ber. 366.2 Gef. 387 ^a)	Ber. 49.20 Gef. 49.16	4.13 4.07	0.00 0.05		
3g	O'C ₄ H ₉	CH ₃	115 – 116	C ₁₅ H ₁₇ CoO ₅	Ber. 336.2 Gef. 333 ^a)	Ber. 53.59 Gef. 53.58	5.10 5.19	0.00 0.04	17.53 17.79	
4b	OCH ₃	O'C ₄ H ₉	≈ 160 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₂ Co ₂ O ₆	Ber. 476.3 Gef. 476 (MS)	Ber. 50.43 Gef. 50.51	4.66 4.73	0.00 0.00		
4d	OC ₂ H ₅	O'C ₄ H ₉	≈ 180 (Zers.)	C ₂₁ H ₂₄ Co ₂ O ₆	Ber. 490.3 Gef. 484 ^a)	Ber. 51.44 Gef. 51.41	4.93 4.88	0.00 0.03	24.04 24.16	
4e	O'C ₄ H ₉	O'C ₄ H ₉	171 – 176	C ₂₃ H ₂₈ Co ₂ O ₆	Ber. 518.3 Gef. 523 ^a)	Ber. 53.30 Gef. 53.31	5.45 5.61	0.00 0.00	22.74 22.36	

^a) Dampfdruckosmometrisch in Chloroform. – ^b) Felddesorptions-Massenspektrometrie.

Tab. 8. Experimentaldaten zur Synthese der Cobaltacyclen 3a-g

Diazo-	Eingesetzte Mengen 2a-g (g; mmol)	Temp. (°C)	Reakt.- Zeit (h)	Chromato- graphie 3a-g	Ausb. (g; %, bez. auf 1)	
-malonsäure- dimethylester (2a)	3.70; 24	3.60; 20	-25	10	Aceton	3.60; 58
-malonsäure- <i>tert</i> - butylester-methylester (2b)	5.00; 25	3.60; 20	-30	15	Aceton	2.18; 31
-malonsäure- diethylester (2c)	4.50; 24	3.60; 20	-25	10	Aceton	4.13; 61
-malonsäure- <i>tert</i> - butylester-ethylester (2d)	3.00; 14	1.50; 8.3	-30	20	Methylenchlorid	1.37; 45
-malonsäure-di- <i>tert</i> - butylester (2e)	4.84; 20	1.50; 8.3	-40	15	Ether	1.37; 42
2...-3-oxobernsteinsäure- diethylester (2f)	2.78; 13	1.50; 8.3	-20	15	Aceton	2.01; 66
-acetessigsäure- <i>tert</i> - butylester (2g)	2.58; 14	1.50; 8.3	-25	10	Ether/ Methylenchlorid (10:1)	0.67; 24

Tosylazid in Triethylamin (ohne Lösungsmittel!) nach der folgenden, auch auf die Darstellung von Diazomalonsäure-di-*tert*-butylester (**2e**) anwendbaren allgemeinen Arbeitsvorschrift bereitet: 50 mmol des entsprechenden Malonsäure-dialkylesters werden unter Röhren mit 11.0 g (56 mmol) Tosylazid und 6.0 g (60 mmol) trockenem Triethylamin versetzt. Die exotherme Reaktion verursacht einen Temperaturanstieg auf max. 45°C. Nach kurzer Zeit fällt Tosylamid aus. Das nunmehr breiartige Reaktionsgemisch versetzt man mit ca. 50 ml Benzol und läßt noch 5 h röhren. Nach dem Filtrieren trennt man durch Zusatz von Petrolether (40/60°) zum Filtrat weiteres Tosylamid ab. Die i. Wasserstrahlvak. eingeengte Lösung des Rohprodukts wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (**2b**, **2d**: Luftbadtemp. 65°C/6 · 10⁻³ Torr, **2e**: Luftbadtemp. 50–55°C/5 · 10⁻² Torr). Die Ausbeuten liegen für **2b**, **2d** und **2e** zwischen 47 und 58%.

1. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Cobaltacyclen **3a–g**: 3.60 g (20 mmol) Dicarbonyl-(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt (**1**) und 24 mmol des entsprechenden Diazomalonsäure-dialkylesters **2a–g** werden in 200 ml Tetrahydrofuran (THF) unter den in Tab. 8 angegebenen Bedingungen in einer Pyrex-Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung und einem Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau bestrahlt. Dabei nimmt die anfangs braunrote Lösung allmählich einen braungrünen bis tiefgrünen Farnton an. Nach Beendigung der Photolyse wird das Lösungsmittel bei max. +25°C i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der größte Teil an unverbrauchtem **1** läßt sich anschließend i. Hochvak. abdampfen. Das ölige Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck 7734/0.063–0.200 mm/Akt.-St. II–III; l = 48, Ø = 2.0 cm) in seine Komponenten aufgetrennt. Hierbei wird zuerst mit Benzol restliches **1** als rasch wandernde, rote Zone eluiert (Identitätsnachweis: IR- und ¹H-NMR-Spektren). Mit Ether (für **2a–e**, **2g**) bzw. Methylenchlorid (**2f**) folgt eine kurze braune Zone, aus der sich 50–200 mg der Zweikernkomplexe **4a–g** isolieren lassen (vgl. Lit.²⁾). Die Carben-Addukte **3a–g** werden mit den in Tab. 8 angegebenen Elutionsmitteln als tiefgrüne Banden entwickelt. Der nach dem Einengen des Eluats i. Wasserstrahlvak. (< +25°C) verbleibende, meist ölige Rückstand wird i. Hochvak. bei Raumtemp. mehrere h getrocknet und dann aus Ether/Methylenchlorid bei –35 bis –78°C kristallisiert (vgl. Tab. 8). Die dunkelgrünen, metallglänzenden Kristalle sind nach dem Waschen mit 3 × 10 ml eiskaltem Ether und Hochvak.-Trocknung analysenrein.

2. Thermische Umwandlung der Cobaltacyclen **3a–e** in die μ-Methylen-Komplexe **4a–e**: 1 mmol der entsprechenden Cobalt-Verbindung **3a–e** in 50 ml Benzol wird nach Zugabe von 2.0 g (11.7 mmol) **1** 20 h unter Rückfluß gekocht. Hierbei schlägt die Farbe der Reaktionslösung allmählich von Grün nach Braun um. Nachdem man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgedampft hat, wird der ölige Rückstand an 45 × 1.8 cm Kieselgel bei ca. 15°C (Wasserkühlung) säulenchromatographiert. Unverbrauchtes **1** wird mit Benzol als rote Zone entwickelt. Das zweikernige μ-Methylen-Cobalt-Derivat **4a–e** wird mit Ether als braune Zone eluiert, die i. Wasserstrahlvak. eingeengt wird. Der Rückstand ist nach Umkristallisation aus einem Ether/Pentan-Gemisch und Trocknung im Hochvakuum analysenrein. Identitätsnachweis: IR, MS und Elementaranalyse (vgl. Tabb. 1, 2 und 7 sowie Lit.²⁾). Ausb. 78–94%, bez. auf **3a–e**.

Literatur

- ¹⁾ XXIII. Mitteil.: W. A. Herrmann und J. Plank, Angew. Chem. **90**, 555 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 525 (1978).
- ²⁾ W. A. Herrmann, Chem. Ber. **111**, 1077 (1978).
- ³⁾ W. A. Herrmann und I. Schweizer, Z. Naturforsch., Teil B, **33**, 911 (1978).
- ⁴⁾ W. A. Herrmann, Habilitationsschrift, Univ. Regensburg 1977.
- ⁵⁾ Übersicht: W. A. Herrmann, Angew. Chem. **90**, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978).
- ⁶⁾ W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organomet. Chem. **97**, 245 (1975).
- ⁷⁾ W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, J. Organomet. Chem. **140**, 73 (1977).

- ⁸⁾ *M. L. Ziegler, K. Weidenhammer und W. A. Herrmann, Angew. Chem.* **89**, 557 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 555 (1977).
- ⁹⁾ *W. Berdesinski und B. Nuber, Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **104**, 113 (1966).
- ¹⁰⁾ X-Ray System Version 1970, *J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland, USA. Version Universität Heidelberg 1973.*
- ¹¹⁾ *Ch. Rüchardt und G. N. Schrauzer, Chem. Ber.* **93**, 1840 (1960).
- ¹²⁾ *B. Dorrer und E. O. Fischer, Chem. Ber.* **107**, 2683 (1974).
- ¹³⁾ *T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki und K. Nakatsu, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 252.
- ¹⁴⁾ *J. P. Collman und W. R. Rooper, Adv. Organomet. Chem.* **7**, 53 (1968).
- ¹⁵⁾ *R. Kummer und W. A. G. Graham, Inorg. Chem.* **7**, 523 (1968).
- ¹⁶⁾ *H. Staudinger und H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 2522 (1916); **50**, 1024 (1917).
- ¹⁷⁾ *K.-H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber.* **105**, 1356 (1972).
- ¹⁸⁾ *C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.
- ¹⁹⁾ Der aus den analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitete Strukturtyp **4a–g** ist inzwischen auch durch Röntgenstrukturanalysen belegt: *M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann und I. Steffl, Publikation in Vorbereitung; W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, J. Organomet. Chem.* **165**, C 17 (1979); vgl. auch Lit.⁵⁾.
- ²⁰⁾ Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, 5251 Elbach/Engelskirchen, und im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg ausgeführt. — ^{20a)} Vgl. *W. A. Herrmann und I. Schweizer, Z. Naturforsch., Teil B*, **33**, 1128 (1978).
- ²¹⁾ *M. D. Rausch und R. A. Genetti, J. Org. Chem.* **35**, 3888 (1970).
- ²²⁾ *B. W. Peace, F. C. Carman und D. S. Wulfman, Synthesis* **1971**, 658.
- ²³⁾ *M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber.* **99**, 3128 (1966).
- ²⁴⁾ *H. Ledon, Synthesis* **1974**, 347.
- ²⁵⁾ *H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1978, 1982 (1916).
- ²⁶⁾ *M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Synth.* **48**, 36 (1968).

[270/78]