

Su un nuovo complesso del cobalto con di-olefine coniugate che catalizza la dimerizzazione del butadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene.

Mentre sono noti da tempo derivati carbonilici del cobalto contenenti gruppi π -allilici (¹), risulta finora descritto sommariamente un solo derivato allilico del cobalto non contenente ossido di carbonio e precisamente il cobalto triallile (²).

Legami π -allilici tra Co e una catena idrocarburica sono stati ipotizzati (³) per spiegare il meccanismo di crescita nella polimerizzazione del butadiene a polibutadiene 1,4 *cis*, con composti di cobalto e alluminioalchilalogenuri, analogamente a quanto osservato per la polimerizzazione del butadiene con Ni allilbromuro (⁴).

Riteniamo perciò interessante descrivere un complesso cristallino del cobalto, da noi isolato, che catalizza la dimerizzazione del butadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene. Il complesso avente p.f. 36,5 - 37°C, contiene soltanto cobalto, carbonio e idrogeno ed è stato ottenuto facendo reagire a -30°C, in soluzione etanolica, il cloruro di cobalto con sodio boroidruro, in presenza di butadiene.

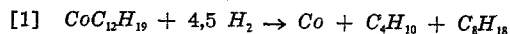
Il composto cristallino è insolubile in acqua, dalla quale non viene decomposto a freddo, mentre si scioglie negli idrocarburi, negli alcoli e nei chetoni dando luogo a soluzioni colorate in rosso e può essere cristallizzato da questi solventi per raffreddamento a bassa temperatura; si ossida lentamente all'aria e si decompone se mantenuto fuori dal contatto dell'aria per qualche ora a temperatura ambiente, mentre resta inalterato, anche per lungo tempo, qualora sia conservato a temperature inferiori a -50°C.

I dati analitici concordano con una formula bruta $CoC_{12}H_{19}$; la crioscopia in benzene dimostra che in tale solvente il complesso non è associato.

	Calc. per $CoC_{12}H_{19}$	Trov.
Co %	26,6	26,6
C %	64,8	64,5-64,6
H %	8,55	8,5-8,9
peso molecolare	222	226

Le misure magnetiche, effettuate allo stato solido, mostrano che il composto non è paramagnetico.

Il complesso reagisce velocemente, a temperatura e a pressione ambiente, sia in soluzione idrocarburica che alcolica, con idrogeno, assorbendone circa 4,5 moli per mole di complesso; durante la reazione si osserva precipitazione di cobalto metallico e decolorazione completa della soluzione. Dai gas residui e dalla soluzione si recuperano circa 1 mole di *n*-butano e 1 mole di 3-metil-eptano per mole di complesso (schema 1).



Tenuto conto anche del fatto che, almeno nel caso del Ni diallile e del Ni dicrotile, non si hanno dimerizzazioni dei radicali idrocarburici durante la reazione con idrogeno, i risultati di tali reazioni possono essere interpretati ammettendo la presenza, nel complesso, di due gruppi organici insaturi, di cui uno costituito da quattro e l'altro da otto atomi di carbonio, legati al cobalto. Il complesso $CoC_{12}H_{19}$ reagisce prontamente con ossido di carbonio, a temperatura ambiente, in soluzione alcolica o idrocarburica, assorbendo tre moli di CO per mole di complesso.

Dai prodotti di reazione si isolano, per distillazione,

butadiene e 3-metil-1,4,6-eptatriene in quantità pressochè equimolecolari. Dal residuo della distillazione sono stati isolati due derivati cobalto carbonilici, per distillazione a pressione ridotta e per cromatografia su allumina.

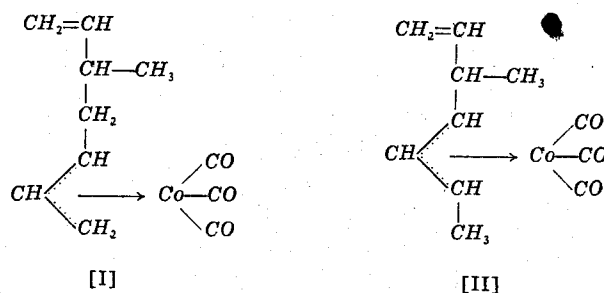
Uno di essi distilla a 26°C a 2 mm Hg e solidifica a -78°C; tale composto, che in base alla determinazione del Co e del CO ed alla determinazione del peso molecolare per crioscopia in benzolo risulta avere una formula bruta $CoC_8H_7O_3$, è stato identificato, mediante la determinazione dello spettro I.R. e dello spettro di R.M.N., come il già noto butenil cobalto tricarbonile (¹).

L'altro derivato carbonilico del cobalto, che si presenta sotto forma di un liquido colorato di rosso, distilla a 28°C a 3×10^{-4} mm Hg. Dall'analisi chimica e dalla determinazione del peso molecolare, abbiamo attribuito a questo composto la formula bruta $Co(C_8H_{13})(CO)_3$.

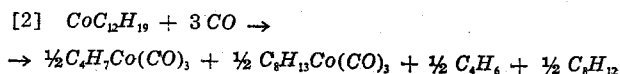
	Calc. per $Co(C_8H_{13})(CO)_3$	Trov.
Co %	23,37	23
C %	52,39	52,97
H %	5,197	5,47
CO %	33,31	32,77
peso molecolare	252,15	257

Lo spettro I.R. di questo composto presenta molte analogie con quello del butenil cobalto tricarbonile; come in quello sono presenti gli assorbimenti a 2060 cm^{-1} e 1980 cm^{-1} caratteristici dei CO metallo-carbonilici e l'assorbimento a 1490 cm^{-1} attribuibile agli « stretching » C=C dei legami del tipo π -allilico (⁵); inoltre sono presenti gli assorbimenti a 1640, 993 e 916 cm^{-1} caratteristici del gruppo vinilico. Lo stesso prodotto è stato sintetizzato per reazione tra $[Co(CO)]_2$ e 3-metil-1,4,6-eptatriene in acido acetico, in condizioni analoghe a quelle usate per la preparazione del butenil cobalto tricarbonile (⁶).

In base a tali dati si deve perciò attribuire a questo composto la formula [I] o [II]:

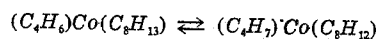


Pertanto la reazione in soluzione idrocarburica fra il complesso $CoC_{12}H_{19}$ e ossido di carbonio può essere così schematizzata (schema 2):



Risultati analoghi sono stati ottenuti nella reazione fra il complesso $CoC_{12}H_{19}$ e la tributilfosfina operando in soluzione idrocarburica. Il complesso catalizza la dimerizzazione del butadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene anche a temperatura ambiente, sia in soluzione idrocarburica che alcolica; 0,5 g di complesso sciolti in 10 cm^3 di *n*-eptano convertono in poche ore, alla temperatura di 60°C, 300 g di butadiene; il prodotto di reazione è costituito per l'80% da 3-metil-1,4,6-eptatriene.

Il comportamento chimico del complesso, in soluzione idrocarburica, è in accordo con l'esistenza dei composti [III] e [IV] in equilibrio fra loro; entrambi tali composti potrebbero esistere in più forme isomere



[III]

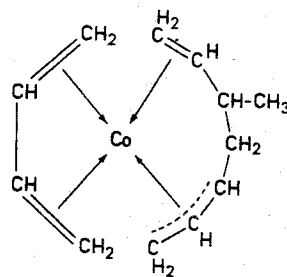
[IV]

a seconda della posizione assunta dal gruppo π -allilico nel gruppo idrocarburico contenente otto atomi di carbonio, analogamente a quanto può aver luogo per i derivati [I] e [II], ed a seconda della disposizione dei due gruppi idrocarburici nello spazio intorno all'atomo di cobalto.

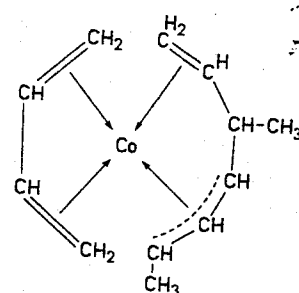
In entrambi i casi, in accordo con l'assenza nello spettro I.R. di bande corrispondenti a doppi legami non complessati, la presenza di assorbimenti a 1515 cm^{-1} attribuibili a doppi legami complessati e la presenza di una banda a 3060 attribuibile a vibrazioni di valenza CH_2 di un gruppo vinilico complessato, il cobalto risulterebbe legato ai gruppi idrocarburici mediante 3 legami π , che impegnano i doppi legami olefinici, ed un legame π -allilico.

La reazione tra il complesso allo stato solido, supportato su allumina, ed ossido di carbonio ha portato alla formazione di butadiene e del derivato carbonilico $Co(C_8H_{13})(CO)_3$; benchè il risultato di questa prova non sia determinante in quanto l'allumina, non essendo un supporto inerte, può avere influito sullo spostamento dell'equilibrio tra i composti [III] e [IV],

tuttavia, tenuto presente anche il modo di formazione del complesso e la sua attività catalitica nella dimerizzazione del butadiene a 3-metil-1,4,6-eptatriene, riteniamo che le formule di struttura più probabili per il complesso allo stato cristallino siano quelle indicate come [V] e [VI].



[V]



[VI]

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano

Istituto ricerche « G. Donegani » della Soc. Montecatini, Milano

Istituto di Chimica organica industriale dell'Università, Pisa.

G. NATTA, U. GIANNINI, P. PINO, A. CASSATA

BIBLIOGRAFIA

- (1*) C. L. ALDRIDGE, R. B. JONASSEN, E. PULKINEN, *Chemistry & Industry* 374 (1960).
- (2) E. O. FISCHER, R. D. FISCHER, *Z. Naturforsch.* 16b, 475 (1961).
- (3) R. F. HECK, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 651, 655 (1963).
- (4) R. F. HECK, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 65 (1963).
- (5) R. F. HECK, *J. Org. Chem.* 28, 604 (1963).
- (6) R. F. HECK, D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4438 (1960).
- (7) R. F. HECK, D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1097 (1960).
- (8) R. F. HECK, D. S. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 750 (1960).
- (9) H. B. JONASSEN, R. I. STEARNS, J. VIENTTÄMAA, D. V. MOORE, A. G. WHITTAKER, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2586 (1958).
- (10) D. W. MCBRIDE, R. L. PRUETT, E. PITCHER, F. G. A. STONE, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 497 (1962).
- (11) G. WILKE, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2, 110 (1962).
- (12) G. NATTA, L. PORRI, A. CARBONARO, A. GRECO, *Makromol. Chem.* 71, 207 (1964).
- (13) G. NATTA, L. PORRI, *Rend. Accad. Naz. Lincei, Ser. VIII*, 37, 9 (1964).
- (14) H. P. FRITZ, *Ber.* 94, 1217 (1961).
- (15) W. R. MCCLELLAN, H. H. HOEHN, H. N. CRIPPS, E. L. MUETTERTIES, B. W. HOWE, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1601 (1961).

Ricevuto il 23 aprile 1965.