

Mono- und Dicarbonyl-Komplexe des Decamethylchromocens Eine CO-induzierte $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Ringverschiebung

E. U. VAN RAAIJ und H. H. BRINTZINGER*

Konstanz, Fakultät für Chemie der Universität

L. ZSOLNAI und G. HUTTNER

Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Professor Egon Uhlig zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Decamethylchromocen, $(C_5(CH_3)_5)_2Cr$, bildet mit CO den 18-Elektronen-Komplex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)$. Unter höheren CO-Drucken entsteht der Dicarbonyl-Komplex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$, der auch in Abwesenheit von CO stabil ist. Eine Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß diese Verbindung einen η^3 - und einen η^5 -koordinierten Ringliganden enthält und damit ebenfalls als 18-Elektronen-Teilchen vorliegt.

Mono- and Dicarbonyl Complexes of Decamethylchromocene

Abstract. Decamethylchromocene, $(C_5(CH_3)_5)_2Cr$, reacts with CO at ambient pressure to form the 18-electron species $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)$. At elevated CO pressures, the dicarbonyl complex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ is formed, which persists in the absence of CO. An X-ray structure determination of $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ shows the presence of one η^3 - and one η^5 -coordinated ring ligand and hence an 18-electron configuration even for this compound.

1. Einleitung

Beim Chromocen fehlen stabile Verbindungen des Typs $(C_5H_5)_2ML_nX_m$, mit Neutralliganden L bzw. anionischen Liganden X am Zentralatom, wie sie sich in großer Zahl von den anderen Metallocenen aus den ersten vier Nebengruppen des Periodensystems ableiten, bisher fast völlig.

So sind Chromocen-Verbindungen wie $(C_5H_5)_2CrI$ oder $(C_5(CH_3)_5)_2CrPF_6$ offenbar aus axialsymmetrischen $(C_5R_5)_2Cr^+$ -Kationen und hiervon getrennten I^- - bzw. PF_6^- -Anionen aufgebaut [1, 2]¹⁾. Auch der 18-Elektronen-Komplex $(C_5H_5)_2Cr(CO)$ zerfällt bei Normaldruck und Zimmertemperatur weitgehend in CO und $(C_5H_5)_2Cr$ [4]²⁾.

1) Pseudohalogen-Verbindungen des Typs $(C_5H_5)_2CrX_2$ mit $X = SCN^-$, $SeCN^-$ sind vor einiger Zeit beschrieben [3], strukturell jedoch nicht charakterisiert worden.

2) Eine Verknüpfung der beiden Ringliganden begünstigt die CO-Aufnahme; der Tetramethylethylen-verbrückte Komplex $(CH_3)_4C_2(C_5H_4)_2Cr(CO)$ läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren [5].

Bei CO-Drucken um 100 bar und Temperaturen unter 0°C andererseits entsteht im Gleichgewicht mit $(C_5H_5)_2Cr(CO)$ ein Dicarboxyl-Komplex $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2$ wie wir kürzlich durch IR-Untersuchungen unter erhöhten CO-Drucken zeigen konnten [6]. Die Beobachtung ähnlicher $\nu(CO)$ -Banden wie im schon länger bekannten Wolframocen-Analogen $(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2$ [4, 7, 8] ließ vermuten, daß hier ebenfalls einer der beiden Ringliganden η^3 -koordiniert vorliegt. Im Gegensatz zu dieser Wolframverbindung ist $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2$ jedoch wiederum instabil; unter Normaldruck wird rasch CO abgegeben, so daß die Struktur dieses Chromocen-Komplexes nicht bestimmt werden konnte.

Wir haben nun untersucht, ob ähnliche Reaktionen mit CO auch beim Decamethylchromocen ablaufen und ob hier stabilere Produkte entstehen.

2. Umsetzung von $(C_5(CH_3)_5)_2Cr$ mit CO zu $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)$ und $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$

Wird eine Toluollösung von $(C_5(CH_3)_5)_2Cr$ [2] bei 0°C einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, so beobachtet man die rasche und vollständige Ausbildung einer $\nu(CO)$ -Bande bei 1857 cm^{-1} , die wir dem Monocarbonyl-Komplex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)$ zuordnen. Diese Verbindung läßt sich durch Erhöhung des CO-Drucks auf etwa 100 bar in langsamer, aber praktisch vollständiger Reaktion in einen Dicarboxyl-Komplex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ umwandeln, der sich durch zwei $\nu(CO)$ -Banden bei 1840 und 1903 cm^{-1} zu erkennen gibt (Tab. 1). Bei 0°C und 100 bar CO-Druck beträgt die IR-spektroskopisch [9] bestimmte Halbwertszeit für diese Umsetzung etwa 200 min. Damit ist diese Reaktion um vieles langsamer als die entsprechende Reaktion beim unsubstituierten Chromocen, die unter 100 bar CO-Druck mit ähnlicher Halbwertszeit bereits bei -30°C abläuft [6].

Tabelle 1 Infrarot-Banden im $\nu(CO)$ -Bereich für Mono- und Dicarboxyl-Komplexe von Chromocen und Decamethylchromocen (Wellenzahlen in cm^{-1})

	$(C_5R_5)_2Cr(CO)$	$(C_5R_5)_2Cr(CO)_2$	Lit.
R = H	1900	1875, 1940	[4]
R = CH_3	1857	1840, 1903	d. A.

Im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion beim unsubstituierten Chromocen erweist sich das Produkt dieser zweiten Carbonylierung auch nach Verminderung oder völliger Entfernung des CO-Überschusses als stabil. Durch Abkühlen einer Toluollösung auf -80°C oder durch Abdampfen einer Diethyletherlösung im Vakuum erhält man den Komplex $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ in nahezu theoretischer Ausbeute in Form gelbbrauner Kristalle, die sich bei $60-70^\circ\text{C}$ im Hochvakuum sublimieren lassen. $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ gleicht somit in seiner Stabilität tatsächlich dem Wolframkomplex $(\eta^3-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2$ mehr als dem unsubstituierten $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2$. Durch eine Röntgenstrukturanalyse war nun zu klären, ob dieser Komplex des Decamethylchromocens einen η^3 -gebundenen Ringliganden enthält.

3. Röntgenstrukturanalyse von $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$

Raumgruppe $(C2/c)$, Gitterparameter ($a = 1501,1(3)$, $b = 875,5(2)$, $c = 3122,9(6)$ pm, $\beta = 100,92(2)^\circ$) und Intensitäten wurden auf einem 4-Kreis-diffraktometer (Nicolet) bei 298 K bestimmt (MoK α , Graphit-Monochromator). Die Elementarzelle enthält 8 Moleküleinheiten.

Für die Lösung (Patterson-Methode, Programm SHELXTL Plus) und Verfeinerung der Struktur wurden 3347 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet. Die Verfeinerung (mit H-Atomen in den berechneten Positionen) konvergiert bei $R_1 = (\sum||F_o| - |F_c||)/\sum|F_o| = 0,057$ und $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}/[\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,052$. Die erhaltenen Atomlagen sind in Tab. 2, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 2 Relative Atomkoordinaten von $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ mit Temperaturfaktoren U_{eq} (1/3 der Spur des anisotropen U_{ij} -Tensors)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å ²)
Cr	0,69857(4)	0,52853(7)	0,13878(2)	0,0347(2)
C1	0,7714(3)	0,6959(5)	0,1482(1)	0,050(2)
O1	0,8179(3)	0,8005(4)	0,1577(1)	0,082(2)
C2	0,6150(3)	0,6718(5)	0,1448(1)	0,049(1)
O2	0,5641(1)	0,7642(4)	0,1524(1)	0,077(1)
C3	0,7501(3)	0,5951(5)	0,0724(1)	0,043(1)
C4	0,6800(3)	0,4836(5)	0,0702(1)	0,040(1)
C5	0,5990(3)	0,5679(5)	0,0688(1)	0,044(1)
C6	0,6167(3)	0,7263(5)	0,0566(1)	0,047(1)
C7	0,7064(3)	0,7423(5)	0,0587(1)	0,044(1)
C8	0,8473(3)	0,5617(6)	0,0696(2)	0,067(2)
C9	0,6843(3)	0,3256(5)	0,0514(1)	0,065(2)
C10	0,5049(3)	0,5009(6)	0,0631(1)	0,067(2)
C11	0,5439(3)	0,8451(6)	0,0469(2)	0,071(2)
C12	0,7591(3)	0,8823(5)	0,0519(6)	0,068(2)
C13	0,7190(3)	0,4758(5)	0,2081(1)	0,056(2)
C14	0,7957(3)	0,4230(5)	0,1931(1)	0,053(1)
C15	0,7688(3)	0,3039(5)	0,1633(1)	0,046(1)
C16	0,6749(3)	0,2837(5)	0,1597(1)	0,047(1)
C17	0,6434(3)	0,3894(5)	0,1872(1)	0,053(2)
C18	0,7174(5)	0,5897(6)	0,2445(2)	0,106(3)
C19	0,8936(3)	0,4691(7)	0,2095(2)	0,099(2)
C20	0,8339(4)	0,2032(6)	0,1452(2)	0,078(2)
C21	0,6200(4)	0,1522(5)	0,1377(2)	0,077(2)
C22	0,5481(4)	0,3965(7)	0,1965(2)	0,100(3)

Weitere Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53636, der Autoren und des Zeitschriften-Zitats angefordert werden.

Die in Abb. 1 dargestellte Struktur zeigt, daß tatsächlich ein Dicarbonyl-Komplex mit einem η^3 - und einem η^5 -koordinierten Ringligand vorliegt. Der die Atome C3—C7 umfassende Fünfring ist an C3 und C5 um einen Winkel von $17,4^\circ$ geknickt; die Ring-Atome C6 und C7 sind 314—315 pm vom Metallzentrum entfernt und miteinander durch eine auf 134 pm verkürzte Doppelbindung verbunden. Die Cr—C-Abstände für das am Cr-Atom koordinierte Allylfragment (Cr—C3 241,5, Cr—C4 214,3, Cr—C5 242,7 pm) haben einen nur wenig größeren Mittelwert (232,8 pm), als diejenigen für den η^5 -koordinierten Fünfring (224,0 pm).

Tabelle 3 Bindungs- und nichtbindende Abstände (in pm) und Bindungs- und Diederwinkel (in Grad) für $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$

Cr—C1	181,6(4)	C1—O1	115,6(5)	Cr...C6	314,8
Cr—C2	180,9(4)	C2—O2	117,0(6)	Cr...C7	314,2
Cr—C3	241,5(4)	C3—C4	142,6(6)	C9...C20	350,6
Cr—C4	214,3(3)	C4—C5	141,7(5)	C9...C21	338,8
Cr—C5	242,7(3)	C5—C6	147,5(6)	O1...C12	333,2
Cr—C13	217,8(4)	C6—C7	134,3(6)	O2...C11	332,8
Cr—C14	221,9(4)	C7—C3	147,3(6)	C1—Cr—C2	80,4(2)
Cr—C15	229,5(4)	C13—C14	140,2(7)	Cr—C1—O1	174,4(4)
Cr—C16	228,9(4)	C14—C15	143,5(6)	Cr—C2—O2	174,2(3)
Cr—C17	221,9(5)	C15—C16	140,4(6)		
		C16—C17	140,3(6)		
		C17—C13	141,5(6)		
E1—E2 ^{a)}	89,6	E1—E3 ^{a)}	89,1	E2—E3 ^{a)}	40,7
				E3—E4 ^{a)}	17,4

^{a)} Beste Ebenen: E1: alle Atome des Moleküls (beste Spiegelebene); E2: C13, C14, C15, C16, C17; E3: C3, C4, C5; E4: C5, C6, C7, C3

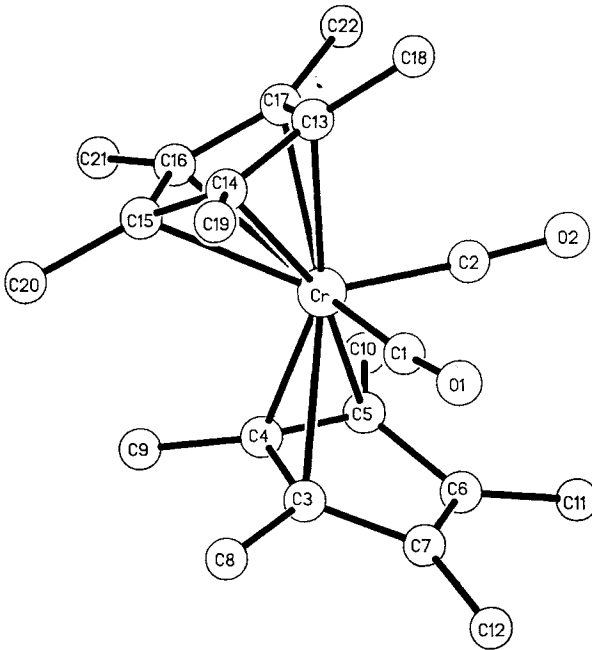


Abb. 1. Molekülstruktur von $(C_5(CH_3)_5)_2Cr(CO)_2$ im Kristall

Anders als im sonst ähnlich gebauten $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2$ [8] ist das Allylfragment nun jedoch in einer *exo*-Konformation — d. h. mit seiner offenen Seite in Richtung auf die Carbonylliganden — an das Metallatom gebunden. Eine solche Anordnung war für das ringverbrückte Dicarbonyl $(\text{CH}_3)_4\text{C}_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_2$ postuliert [6], bisher jedoch nicht belegt worden. Diese Konformation und die hierzu auf Lücke gestellte Konformation des η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylrings geben dem in Abb. 1 dargestellten Molekül, trotz des Fehlens einer kristallographischen Spiegelebene, idealisierte Spiegelsymmetrie in bezug auf die Ebene durch Cr, C4, C13 und die Mitte von C6 und C7.

4. Diskussion

Die Bildung von $(\eta^3\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ durch CO-Aufnahme von $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2)_5)_2\text{Cr}(\text{CO})$ stellt — neben der entsprechenden Reaktion der Wolframocen-Carbonyl-Komplexe [12] — ein weiteres Beispiel für die bei Ligandsubstitutionen an Metallocenen öfters postulierte, bis heute sonst jedoch kaum belegte $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Cyclopentadienylverschiebung dar³⁾.

Die gegenüber dem unsubstituierten Analogon beträchtlich erhöhte Stabilität dieses Dicarbonyl-Komplexes geht sicherlich größtenteils auf eine — als Folge der Methylsubstitution — erhöhte Elektronendichte am Zentralmetall zurück, die sich auch durch eine Rotverschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden um 35–40 cm^{-1} zu erkennen gibt (Tab. 1). Damit erhebt sich die Frage, ob beim Decamethylchromocen nicht auch Verbindungen höherer Oxidationsstufen mit vergleichbarer Stabilität wie bei den entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Komplexen erhalten werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur

- [1] FISCHER, E. O.; ULM, K.: Chem. Ber. **95** (1962) 692.
- [2] ROBBINS, J. L.; EDELSTEIN, N.; SPENCER, B.; SMART, J. C.: J. Amer. Chem. Soc. **104** (1982) 1882.
- [3] MORAN, M.; FERNÁNDEZ, V.: J. Organomet. Chem. **165** (1979) 215.
- [4] WONG, K. L. T.; BRINTZINGER, H. H.: J. Amer. Chem. Soc. **97** (1975) 5143.
- [5] SCHWEMMLEIN, H.; ZSOLNAI, L.; HUTTNER, G.; BRINTZINGER, H. H.: J. Organomet. Chem. **256** (1983) 285.
- [6] VAN RAAIJ, E. U.; BRINTZINGER, H. H.: J. Organomet. Chem. **356** (1988) 315.
- [7] BELL, L. G.; BRINTZINGER, H. H.: J. Organomet. Chem. **135** (1977) 173.

³⁾ Siehe z. B. [10] und dort zitierte Literaturstellen. Während η^3 -koordinierte Indenyl-Liganden erwartungsgemäß häufiger beobachtet werden, ist unseres Wissens sonst nur für den Aluminium-Komplex $((\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Al}(\text{CH}_3)\text{Cl})_2$ [11] ein η^3 -koordinierter Cyclopentadienyl-Ligand nachgewiesen worden.

- [8] HUTTNER, G.; BRINTZINGER, H. H.; BELL, L. G.; FRIEDRICH, P.; BEJENKE, V.; NEUGEBAUER, D.; J. Organomet. Chem. **145** (1978) 329.
- [9] VAN RAALJ, E. U.; SCHMULBACH, C. D.; BRINTZINGER, H. H.: J. Organomet. Chem. **328** (1987) 275.
- [10] O'CONNOR, J. M.; CASEY, C. P.: Chem. Rev. **87** (1987) 307.
- [11] SCHONBERG, P. R.; PAINE, R. T.; CAMPANA, C. F.; DUESLER, E. N.: Organometallics **1** (1982) 799.
- [12] MÖNKEBERG, S.; VAN RAALJ, E. U.; KIESELE, H.; BRINTZINGER, H. H.: J. Organomet. Chem. **365** (1989) 285.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. H. H. BRINTZINGER, E. U. VAN RAALJ, Fakultät für Chemie d. Univ.,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Prof. Dr. G. HUTTNER, Dr. L. ZSOLNAI, Anorg.-chem. Inst. d. Univ., Im Neuen-
heimer Feld 270, D-6900 Heidelberg