JOM 23670

Heterozyklen als Liganden

XVIII *. Synthese und Struktur von Tricarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylpyrrol)chrom(0) –der Einfluß der Methylsubstituenten auf die Koordinationseigenschaften des Pyrrol-Liganden

Norbert Kuhn, Jörg Kreutzberg und Eva-Maria Lampe

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-47048 Duisburg (Deutschland)

Dieter Bläser und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität (GH) Essen, Universitätsstr. 3-5, D-45117 Essen (Deutschland) (Eingegangen den 25. Februar 1993)

Abstract

Tricarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethyl)chromium(0) (II) is obtained from pentamethylpyrrole and tetracarbonyl(norbornadiene)chromium(0) in good yield. The molecular geometry of II calculated from X-ray data indicates pentamethylpyrrole to be a stronger donor ligand on comparison with N-methylpyrrole in tricarbonyl(N-methylpyrrole)chromium(0) (I). This result is confirmed by an AM1 calculation of N-methylpyrrole and pentamethylpyrrole.

Zusammenfassung

Tricarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylpyrrol)chrom(0) (II) wird aus Pentamethylpyrrol und Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) in guten Ausbeuten erhalten. Die aus Beugungsdaten errechnete Molekülgeometrie von II weist Pentamethylpyrrol im Vergleich mit N-Methylpyrrol in Tricarbonyl(N-methylpyrrol)chrom(0) (I) als stärkeren Donorliganden aus. Dieses Ergebnis wird durch eine AM1-Berechnung von N-Methylpyrrol und Pentamethylpyrrol bekräftigt.

1. Einleitung

In Pyrrol-Komplexen des Eisens [2–5] und Cobalts [2,3] mit Sandwich-Struktur führt der formale Austausch der Wasserstoff-Substituenten gegen Methyl-Gruppen im Ringliganden zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität der koordinativen Bindung gegenüber den labilen Komplexen des N-Methylpyrrols [6-8]. Hierdurch ist diese bislang wenig beachtete Substanzklasse weiterreichenden Untersuchungen zugänglich geworden [9].

Als Ursache für den stabilisierenden Effekt der Methyl-Substitution im Pyrrol-Liganden kommen kinetische wie thermodynamische Argumente in Betracht; erstere beruhen auf einer erhöhten Abschirmung des Koordinationszentrums und können nur schwer quantifiziert werden. Zum Vergleich der Bindungsverhältnisse wollen wir dem spektroskopisch wie strukturell

Correspondence to: Prof. Dr. N. Kuhn.

^{*} XVII. Mitteilung siehe Lit. 1.



gut charakterisierten Komplex $(C_4H_4NMe)Cr(CO)_3$ (I) [7,8] die analoge Verbindung des Pentamethylpyrrol-Liganden gegenüberstellen.

2. Synthese und Struktur von (C₄Me₄NMe)Cr(CO)₃

Die Synthese von $(C_4 Me_4 NMe)Cr(CO)_3$ (II) ist ausgehend vom aus 3,4-Dimethylhexan-2,5-dion erhältlichen Pentamethylpyrrol leicht zu realisieren. Der in Form ockergelber Kristalle in guten Ausbeuten anfallende Komplex übertrifft in seiner Stabilität seinen Vorgänger I deutlich und läßt sich unter Schutzgas wochenlang unzersetzt lagern. Versuche zur gezielten Substitution der Carbonyl-Liganden waren jedoch bislang nicht erfolgreich. Das ¹³C-NMR-Spektrum von II zeigt, wie auch bei $[(C_5H_5)Fe(C_4Me_4NMe)]^+$ [2,4] und $[(C_5H_5)Co(C_4Me_4NMe)]^{2+}$ [2] beobachtet, mit $\delta =$ 106.78 und 98.26 ppm gegenüber $C_4 Me_4 NMe$ ($\delta =$ 121.9 und 112.6 ppm [3]) die charakteristische Hochfeldverschiebung der den ringständigen Kohlenstoff-Atomen zugehörigen Signale infolge Koordination. Das Cr(CO)₃-Fragment entspricht bezüglich seiner spektroskopischen Daten (¹³C-NMR: δ 237.90 ppm. IR: ν (CO) = 1917, 1832 und 1609 cm⁻¹) dem durch andere Aren-Komplexe diesen Typs vorgegebenen Erwartungsbereich. Der von uns ebenfalls erhaltene Trimethylpyrrol-Komplex III weist gegenüber II nur geringfügig abweichende Eigenschaften auf.

Die Kristallstrukturanalyse von II (Abb. 1, Tab. 1 und 2) zeigt das Molekül in der klassischen Klavierstuhlgeometrie, die auch für $(C_4H_4NMe)Cr(CO)_3$ [8] gefunden wurde. Anders als in I wird im Pentamethylpyrrol-Derivat die Qualität der Strukturlösung durch eine Fehlordnung des Ringliganden bezüglich der Achse Pyr_{zentrum}-Cr beeinträchtigt. Die durchschnittlichen Bindungslängen Cr-C_{co} (1.801 Å) und C-O (1.167 Å) weisen dem Pyrrol-Liganden eine Mittelstellung bezüglich seiner Donoreigenschaften im Komplextyp (L)Cr(CO)₃ zwischen L = Hexamethylbenzol [10] und 2,6-Di-butylpyridin [11] zu. Einzelhei-



Abb. 1. Struktur von Tricarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylpyrrol)chrom-(0) (II) im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

ten der Molekülgeometrie werden im nachfolgenden Strukturvergleich besprochen.

3. $(C_4H_4NMe)Cr(CO)_3$ und $(C_4Me_4NMe)Cr(CO)_3$ im Vergleich

Die Molekülstrukturen von $(C_4H_4NMe)Cr(CO)_3$ (I) und $(C_4Me_4NMe)Cr(CO)_3$ (II) zeigen auf den ersten Blick eine fast lückenlose Übereinstimmung; in beiden Fällen ist der Pyrrol-Ligand unter Betätigung seiner

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope U-Werte von II

Atom	x	у	z	U _{eq} ^a
Cr	83(2)	3195(2)	2555(1)	42(1)
O(1)	- 3751(10)	6013(10)	2144(7)	114(4)
O(2)	- 1832(11)	1574(12)	4406(5)	99(4)
O(3)	- 1261(9)	760(9)	1247(5)	77(3)
N	3302(9)	2105(9)	2785(6)	58(3)
C(1)	- 2259(12)	4901(11)	2320(7)	65(4)
C(2)	- 1077(12)	2206(12)	3685(6)	58(3)
C (3)	- 733(11)	1743(10)	1757(6)	49(3)
α4	2615(10)	3552(10)	3435(6)	46(3)
α (s)	1873(1A)	5130(9)	2783(5)	43(3)
C(6)	2123(10)	4672(10)	1735(5)	44(3)
C(7)	3015(10)	2806(12)	1727(6)	53(3)
C(8)	4465(13)	230(11)	3169(9)	77(4)
C(9)	2867(14)	3351(16)	4598(7)	74(4)
C(10)	1120(14)	7016(12)	3104(8)	78(4)
C(11)	1765(14)	6018(16)	804(7)	84(5)
C(12)	3731(14)	1736(15)	804(8)	78(4)

^a Äquivalente isotrope U sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{i} -Tensors.

TABELLE 2. Bindungslängen (Å) und ausgewählte Winkel (°) von II

2.176(6)
1.797(7)
1.814(9)
1.792(9)
2.218(8)
2.223(8)
2.204(8)
2.194(7)
1.409(10)
1.404(10)
1.490(10)
1.387(9)
1.488(11)
1.401(10)
1.484(11)
1.394(11)
1.479(12)
1.482(13)
89.0(4)
87.9(4)
108.6(6)
107.5(6)
108.0(6)
109.0(6)
106.8(7)

 π -Elektronen an das Cr(CO)₃-Fragment koordiniert, wobei das Stickstoff-Atom in *trans*-Stellung zu einem der Carbonyl-Liganden angeordnet ist. Bei näherer Betrachtung sind jedoch zwei Unterschiede auffällig: im Vergleich mit II ist die Projektion des Koordinationszentrums in I auf die Ringebene des Pyrrol-Liganden etwas stärker in Richtung auf das Stickstoffatom verschoben; zudem ist in II in dem zum Stickstoffatom in *trans*-Position befindlichen Carbonylliganden, anders als in I, im Vergleich mit den beiden anderen Carbonylliganden keine nennenswerte Abweichung der Geometrie in Folge einer verstärkten Rückbindung zu beobachten. Die Gegenüberstellung der für die Beurteilung der Bindungssituation relevanten Struktur-

TABELLE 3. Vergleich von Strukturdaten der Komplexe I und II *

	I ^b	II	
$\overline{d(Cr-C_{CO})}$	1.813	1.801	
d(C-O)	1.162	1.167	
d(Cr-N)	2.154	2.176	
$d(Cr-C_{max})$	2.213	2.210	
$d(N-C_{min})$	1.389	1.407	
$d(C_{nvr} - C_{nvr})$	1.395	1.394	
$d(Cr-Pyr_{rent})$	1.869	1.854	
slip ^c	0.086	0.061	
· •			

^a In Å. ^b Lit. 8.

^c Verschiebung der Projektion des Koordinationszentrums auf die Ringebene in Richtung des Stickstoffatoms.

TABELLE 4. Ergebnisse der AM1-Berechnung

	C ₄ H ₄ NH	C ₄ H ₄ NMe	C_4Me_4NMe
Bildungsenthalpie (kcal mol ⁻¹)	39.8779	44.3614	14.0372
Dipolmoment (Debye)	1.9513	2.2423	1.9574
Ionisierungspotential (eV)	8.6570	8.6069	8.0214
HOMO/LUMO-Differenz (eV)	10.0354	9.9340	9.2496
MO-Energien (eV)			
X 1	- 14.2938	- 12.8350	11.7438
X2	- 9.4513	- 9.1802	- 8.6328
X3	- 8.6571	- 8.6069	- 8.0214
X4	1.3784	1.3271	1.2282
X5	2.1947	2.2310	2.0108
$(\sigma + \pi)$ -Ladungsdichten			
N1	-0.18	-0.14	-0.13
C2	-0.15	-0.14	-0.08
C3	-0.20	-0.20	- 0.14
R-N1	+0.24	-0.07	-0.07
R-C2	+0.16	+ 0.16	-0.15
R-C3	+0.15	+0.15	-0.14.
π -Ladungsdichten		, -	
N1	1.60	1.56	1.55
C2	1.12	1.11	1.12
C3	1.08	1.09	1.09
R-N1	1.02	1.03	0.72
R-C2		0.98	1.01
R-C3			1.01

parameter von I und II (Tab. 3) zeigt darüber hinaus nur für das $Cr(CO)_3$ -Fragment deutliche Differenzen. Hier spricht eine Verkürzung des mittleren Bindungsabstandes $Cr-C_{co}$ in II verbunden mit einer Aufweitung der C--O-Bindung für eine Erhöhung der Donoreigenschaften des Pyrrol-Liganden in Folge von Methylierung. Dieser Befund wird bestätigt durch den Vergleich der IR-Daten ($\nu(CO)$, I: 1933, 1842, 1808 [7]; II; 1917, 1832, 1806 cm⁻¹). Insgesamt läßt sich aus den erhaltenen Daten eine differenzierte Bindungssituation in den Komplexen I und II erkennen. Jedoch erscheint auf Grund der vergleichsweise geringen Unterschiede zweifelhaft, ob die gegenüber I signifikant erhöhte Stabilität von II hiermit im Schwerpunkt begründet werden kann.

4. AM1-Berechnungen von Pyrrol, N-Methylpyrrol und Pentamethylpyrrol

Die Eigenschaften eines Liganden im nicht-koordinierten Zustand gestatten nur eine mittelbare Aussage über seine Koordinationseigenschaften, d.h. über den koordinierten Zustand. Zur Abrundung unserer Untersuchungen haben wir dennoch eine vergleichende AM1-Berechnung [12] von N-Methylpyrrol und Pentamethylpyrrol durchgeführt (Tab. 4) [13].

Die für die Diskussion der elektronischen Struktur der Pyrrol-Liganden im Rahmen der Grenzorbital-



Näherung [14] wichtigen π -Molekülorbitale können auf einfache Weise von den bekannten Molekülorbitalen des isoelektronischen Cyclopentadienid-Ions [15] abgeleitet werden. Bedingt durch die beim Übergang vom Cyclopentadienid-Ion zum Pyrrol-Molekül erfolgte Erniedrigung der Symmetrie wird die Entartung des vormaligen HOMO- bzw. LUMO-Orbitalsatzes ("e₁" bzw. "e₂") aufgehoben. Wie aus der Störungstheorie 1. Ordnung [16] folgt, werden dabei die π -MOs energetisch abgesenkt, in denen der Koeffizient des p,-Orbitals von N von Null abweicht (Tab. 4, zur Zuordnung der Orbitale vgl. Abb. 2). Die Betrachtung der berechneten Ionisierungsenergien ergibt den erwarteten Verlauf; mit zunehmender π -Donorfähigkeit des Liganden nimmt die Ionisierungsenergie ab und erreicht beim Pentamethylpyrrol ein Minimum; in gleicher Weise wird der HOMO-LUMO-Abstand verringert.

Die Erhöhung der π -Donorfähigkeit des Pyrrol-Liganden durch Methylierung kann mit den Eigenschaften der Methyl-Gruppe in Zusammenhang gebracht werden. Allgemein wird dieser, im Vergleich mit dem Wasserstoff-Substituenten, eine höhere Gruppenelektronegativität verbunden mit der besseren Befähigung zur Ladungsverteilung zugestanden [17]. Ein Vergleich der Gesamtladungsdichten der ringständigen Atome in den Pyrrolen (Tab. 4) zeigt einen deutlichen Akzeptorcharakter der Methylgruppe. Dieser wirkt sich auf die π -Ladungsdichten nicht nennenswert aus; jedoch wird eine geringfügige Absenkung der π -Bindungsordnung für die ringständigen Bindungen beobachtet. Dies räumt bei der Begründung des Donorcharakters dem induktiven Argument einen gewissen Vorrang vor einer auf die Befähigung der Methylgruppe zur Hyperkonjugation abzielenden Argumentation ein [18,19].

Das Ergebnis der AM1-Berechnung bestätigt den experimentell beobachteten Befund einer Verstärkung des Donorcharakters durch Methyl-Substitution für den Pyrrol-Liganden. Jedoch erscheint fraglich, ob der drastische Zuwachs an Stabilität von II gegenüber I hiermit allein sinnvoll begründet werden kann. Insgesamt werten wir das Resultat unserer Arbeit als Bestätigung der Auffassung, die der kinetischen Stabilisierung durch permethylierte π -Liganden, d.h. dem abschirmenden Effekt der Methylsubstituenten, entscheidenden Einfluß zuweist.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. (C7H8)Cr(CO)4 [20] und C₄Me₄NMe [21] wurden nach Literaturangaben erhalten. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung des Programmpakets MOPAC 6.0 [22]. NMR-Spektren: Bruker WM 300 (¹³C), JEOL PMX 60 SI (¹H). IR: Nicolet 20 DXB. Röntgenstrukturanalyse: Nicolet-R 3m/Vierkreisdiffraktometer. Röntgenstrukturanalyse von II [23*]. Nicolet-R 3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Mo Ka-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen (mm) $0.28 \times 0.18 \times 0.16$, Meßtemperatur 298 K, Zelldimensionen a 6.913(1), b 7.661(2), c 12.730(4) Å, α 84.50(2), β 87.02(2), γ 74.06(2)°, V = 645.0(3) Å³, Z = 2, $D_{\text{ber}} = 1.407$ g/cm³, $\mu = 0.86 \text{ mm}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\overline{1}$ (Nr. 2), ω -Scan-Datensammlung von 1811 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$), davon 1508 [$F_0 \ge 4\sigma(F)$] beobachtet. Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS (Vers. 4.11/V); R = 0.076, $R_{\rm w} = 0.066, \, w^{-1} = [\sigma^2(F_{\rm o}) + 0.0005F_{\rm o}^2].$

5.1. Tricarbonyl(1,2,3,4,5-pentamethylpyrrol)chrom (II)

0.50 g (2.00 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien) chrom und 2.40 g (17.5 mmol) Pentamethylpyrrol werden 3 h auf *ca*. 90°C erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird mit 10 ml n-Pentan gewaschen und aus Toluol/ n-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 0.51 g (96%), ockergelbe Kristalle, Schmp. 165°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ (N-CH₃) = 3.27 (s); δ (C2,5-CH₃) = 2.33 (s); δ (C3,4-CH₃) = 1.98 (s) ppm. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (CO) = 237.90; δ (C2,5) = 106.78; δ (C3,4) = 98.26; δ (N-CH₃) = 34.33; δ (C2,5-CH₃) = 10.67; δ (C3,4-CH₃) = 9.78 ppm. IR (KBr): ν (CO) bei 1917, 1832 und 1806 cm⁻¹. Gef.: C, 52.62; H, 5.60; N, 5.19. C₁₂H₁₅CrNO₃ ber.: C, 52.75; H, 5.53; N, 5.13%.

5.2. Tricarbonyl(1,2,5-trimethylpyrrol)chrom (III)

0.36 g, (1.50 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien) chrom und 0.82 g (7.5 mmol) 1,2,5-Trimethylpyrrol werden 2 h auf 120° C erhitzt. Die filtrierte Lösung wird mit 10 ml n-Pentan versetzt. Ausbeute nach Um-

^{*} Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

kristallisation des resultierenden Feststoffs aus Toluol/n-Pentan 0.14 g (41%), gelber Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ (C3,4-H) = 4.92 (s); δ (N-CH₃) = 3.28 (s); δ (C2,5-CH₃) = 2.37 (s) ppm. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ (CO) = 236.93; δ (C2,5) = 110.47; δ (C3,4) = 82.47; δ (N-CH₃) = 33.75; δ (C2,5-CH₃) = 12.40 ppm. Gef.: C, 48.33; H, 4.26; N, 5.49, C₁₀H₁₁CrNO₃ ber.: C, 48.98; H, 4.53; N, 5.71%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren Dipl.-Ing. W. Riemer und J. Bitter (Mülheim a.d.R.) für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie Frau Dr. A. Kuhn und Herrn Dipl.-Chem. M. Speis für ihre Mitarbeit.

Literatur

- 1 N. Kuhn, K. Jendral, S. Stubenrauch und R. Mynott, Inorg. Chim. Acta, 206 (1993) 1.
- 2 N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser und R. Boese, Angew. Chem., 100 (1988) 572.
- 3 N. Kuhn, E.-M. Horn und E. Zauder, Inorg. Chim. Acta, 149 (1988) 163.
- 4 N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart und R. Boese, Chem. Ber., 122 (1989) 1891.
- 5 N. Kuhn, A. Kuhn und E.-M. Lampe, Chem. Ber., 124 (1991) 997.
- 6 K.K. Joshi, P.L. Pauson, A.R. Quazi und W.H. Stubbs, J. Organomet. Chem., 1 (1964) 471.

- 7 K. Öfele und E. Dotzauer, J. Organomet. Chem., 30 (1971) 211.
- 8 G. Huttner und O.S. Mills, Chem. Ber., 105 (1972) 301.
- 9 Übersicht: N. Kuhn, Bull. Soc. Chim. Belg. 99 1990) 707.
- 10 M.F. Bailey und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 1298.
- 11 R.E. Schmidt und W. Massa, Z. Naturforsch., Teil B, 39 (1984) 213.
- 12 M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy und J.J.P. Steward, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3902.
- 13 Zur Übersicht über frühere Berechnungen vgl. D.J. Chadwick in R.A. Jones (Hrsg.) *Pyrroles*, Wiley, New York, 1990.
- 14 K. Fukui, Angew. Chem., 94 (1982) 852.
- 15 F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York, 1990.
- 16 Vgl. hierzu M.J.S. Dewar und R.C. Dougherty, *The PMO Theory* of Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1975.
- 17 Vgl. hierzu J.E. Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- 18 Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse in C_6R_6 (R = H, Me) vgl. S. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 4493; *ibid.*, 84 (1962) 2681.
- 19 Die gegenüber der Stammverbindung erhöhte Donorfähigkeit des Pentamethylcyclopentadienid-Ions wird gelegentlich ohne Begründung erwähnt, vgl. z.B. Ch. Elschenbroich und A. Salzer, Organometallchemie, B.G. Teubner, Stuttgart, 1990; P. Jutzi, J. Organomet. Chem., 400 (1990) 1.
- 20 H. Hart und A. Teuerstein, Synthesis, (1979) 693.
- 21 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1961) 2037.
- 22 Quantum Chemistry Program Exchange, MOPAC 6.0 QCPE No. 455, J.P. Steward.
- 23 Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400151, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.