

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON CYCLOOCTATETRAEN-CYCLOPENTADIENYLCHROM(I)

J. MÜLLER* und H. MENIG

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Februar 1975)

Summary

Paramagnetic $C_5H_5CrC_8H_8$ was synthesized by the reaction of $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ with C_8H_8 in the presence of $i-C_3H_7MgBr$. The π -bonded eight-membered ring contains a free double bond. From NMR data it appears that the ligand undergoes quick rotation. $C_5H_5CrC_8H_8$ is protonated by HPF_6 to form the $C_5H_5CrC_8H_9^+$ ion. The cation is capable of adding nucleophiles to give derivatives of $C_5H_5CrC_8H_{10}$.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ mit C_8H_8 in Gegenwart von $i-C_3H_7MgBr$ wurde paramagnetisches $C_5H_5CrC_8H_8$ synthetisiert. Im π -gebundenen Acht-ring ist eine freie Doppelbindung enthalten, nach NMR-Daten führt der Ligand offensichtlich eine schnelle Rotation aus. Mit HPF_6 lässt sich $C_5H_5CrC_8H_8$ protonieren unter Bildung des $C_5H_5CrC_8H_9^+$ -Ions. Das Kation ist nucleophilen Additionen zugänglich, es entstehen Derivate von $C_5H_5CrC_8H_{10}$.

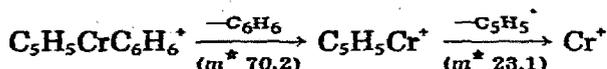
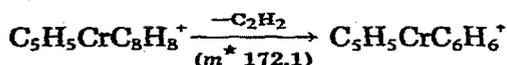
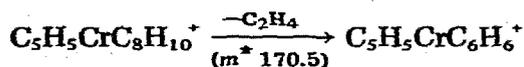
Einleitung

Chrom bildet eine Reihe von π -Sandwich-Komplexen, in denen neben einem Cyclopentadienylring ein zweites fünf- bis achtgliedriges cyclisches Ringsystem enthalten ist: Dicyclopentadienylchrom(II) [1], Benzol-cyclopentadienylchrom(I) [2], Cycloheptatrien-cyclopentadienylchrom(I) [3], Cycloheptatrienyl-cyclopentadienylchrom(0) [4,5] und das Kation $[C_5H_5CrC_7H_7]^+$ [3,4], sowie 1,3,5-Cyclooctatrien-cyclopentadienylchrom(I) [3]. Wir versuchten nun, Cyclooctatetraen-cyclopentadienylchrom, $C_5H_5CrC_8H_8$, zu synthetisieren, wobei die Frage im Vordergrund stand, ob, wie z.B. in Kobaltocen oder Nickelocen, eine die Edelgasschale überschreitende Elektronenkonfiguration am Chromatom erzielt werden könnte. Als Ausgangsmaterial wurde leicht zugängliches $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ [6] (THF = Tetrahydrofuran) gewählt.

Präparative Ergebnisse

Umsetzungen von $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ mit $Na_2C_8H_8$ oder MgC_8H_8 in THF führten nicht zur gewünschten Verbindung. Erst die Anwendung der Isopropyl-Grignard-Methode [7,8] erbrachte über das System $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF/i-C_3H_7MgBr/Cyclooctatetraen/Äther$ in relativ guten Ausbeuten braunes, kristallines $C_5H_5CrC_8H_8$. Der Komplex ist insbesondere in Lösung extrem luftempfindlich und thermisch recht instabil; bereits bei $20^\circ C$ erfolgt unter N_2 langsame Zersetzung, weshalb die Darstellung analysenreiner Proben auf Schwierigkeiten stößt. Die Verbindung ist sehr gut löslich in unpolaren organischen Solventien.

Das Massenspektrum von $C_5H_5CrC_8H_8$ (Tabelle 1) ähnelt weitgehend dem von 1,3,5-Cyclooctatrien-cyclopentadienyl-chrom(I), $C_5H_5CrC_8H_{10}$, welches bereits früher nach der Grignard-Methode über das System $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF/i-C_3H_7MgBr/1,3,5-C_8H_{10}/Äther$ erhalten wurde [3]. Der Zerfall ist in beiden Fällen dadurch charakterisiert, dass ausgehend vom Molekül-Ion zunächst das Fragment $C_5H_5CrC_6H_6^+$ (m/e 195) gebildet wird, das dann in der üblichen Weise nacheinander ein C_6H_6 -Molekül und ein C_5H_5 -Radikal abspaltet:



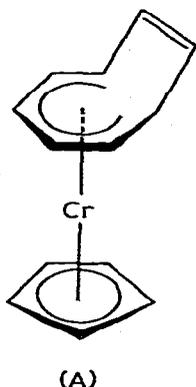
Das magnetische Moment μ_{eff} (Gouy-Methode) von $C_5H_5CrC_8H_8$ beträgt 1.87 ± 0.1 BM, was dem Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons entspricht, jedoch keinen Schluss darauf zulässt, ob eine 17- oder eine 19-Elektronenkon-

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN VON $C_5H_5CrC_8H_8$ UND $C_5H_5CrC_8H_{10}$ (Atlas-CH4. 50 eV)

m/e	Ion	Relative Intensität	
		$C_5H_5CrC_8H_8$	$C_5H_5CrC_8H_{10}$
223	$CrC_{13}H_{15}^+$	—	34
221	$CrC_{13}H_{13}^+$	58	6.0
208	$CrC_{12}H_{12}^+$	—	4.8
195	$CrC_{11}H_{11}^+$	12	18
182	$CrC_{10}H_{10}^+$	1.4	4.2
157	$CrC_8H_9^+$	—	1.6
155	$CrC_8H_7^+$	3.4	1.2
154	$CrC_8H_6^+$	5.1	1.3
143	$CrC_7H_7^+$	3.1	0.8
131	$CrC_6H_7^+$	0.8	4.0
129	$CrC_6H_5^+$	1.7	3.5
117	$CrC_5H_5^+$	100	100
90	$CrC_3H_2^+$	3.4	2.5
52	Cr^+	69	84

figuration am Zentralmetall vorliegt. Diese Entscheidung gestattet erst das IR-Spektrum, in dem eine mittelstarke Bande bei 1642 cm^{-1} auftritt, die eine freie Doppelbindung im Achtring-Liganden und damit ein 17-Elektronensystem am Cr-Atom beweist (im freien C_8H_8 erscheint die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption bei 1635 cm^{-1} , im Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_{10}$ ist keine derartige Schwingung nachweisbar). Neben zahlreichen weiteren Banden, die dem C_8H_8 -Liganden zugeordnet werden müssen, werden ferner die charakteristischen Absorptionen des π -gebundenen C_5H_5 -Ringes bei 1412, 1103, 998 und ca. 800 cm^{-1} beobachtet. Der Komplex ist folglich als 1-6- η -Cyclooctatetraen-cyclopentadienyl-chrom(I) zu formulieren (A).



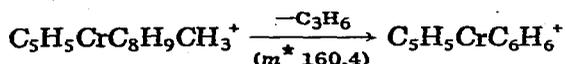
Der Magnetismus und das IR-Spektrum zusammen schliessen mit Sicherheit eine Verbindung aus, die das [4.2.0]-bicyclische Valenztautomere des Cyclooctatetraens enthält. In diesem Zusammenhang ist auf die Analogie zum diamagnetischen Tricarbonylcyclooctatetraen-chrom(0) [9] hinzuweisen, das ebenfalls eine freie $\text{C}=\text{C}$ -Bindung enthält ($\nu(\text{C}=\text{C})$ bei 1668 cm^{-1}).

Normalerweise lassen sich freie Doppelbindungen in π -gebundenen Ringssystemen katalytisch leicht hydrieren; so nimmt z.B. $\text{C}_8\text{H}_8\text{PtJ}_2$ zwei Mole H_2 auf [10]. Der Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_8$ reagiert dagegen in Hexan bei 20°C in Gegenwart von Raney-Nickel nicht mit molekularem Wasserstoff. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen an $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [10] und steht in diesem Falle möglicherweise mit der in Lösung erfolgenden sehr schnellen "Rotation" des C_8H_8 -Liganden im Zusammenhang [9], durch die die freien und koordinativ gebundenen Doppelbindungen gegeneinander ausgemittelt werden. Es liegt nahe, auch für $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_8$ eine entsprechende Ligandenfluktuation anzunehmen.

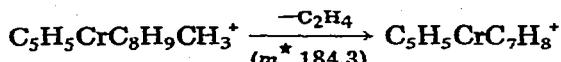
Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen ein Hydrierungsversuch mit $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ [9] durchgeführt, der eine, allerdings ungewöhnlich langsame, Wasserstoffaufnahme durch den Komplex unter Bildung von $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ ergab. In $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde ebenfalls Ligandenrotation des Achtringes nachgewiesen ($\Delta F^\ddagger = 15.4\text{ kcal/mol}$), die allerdings wesentlich langsamer ist als bei $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($\Delta F^\ddagger = 7.2\text{ kcal/mol}$) [9]. Es besteht Grund zu der Annahme, dass die Aktivierungsenergie der Ligandenbewegung in $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_8$ kleiner ist als bei $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$, da der C_5H_5 -Ring am Cr-Atom eine grössere Elektronendichte erzeugt als drei CO-Liganden.

Zur Überprüfung wurden ^1H -NMR-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_8$ in C_6D_6 mit einem Jeol-C60HL-Gerät bei 308 K aufgenommen. Es wurde lediglich ein sicher

tritt ebenfalls das Ion $C_5H_5CrC_6H_6^+$ (m/e 195) auf, das nach folgender Zerfallsreaktion entsteht:



Darüber hinaus wird jedoch auch Athylenabspaltung beobachtet gemäss:



Dieser Prozess ist entweder als Umlagerung unter H-Wanderung zu deuten oder stellt ein Analogon zur Äthyleneliminierung von $C_5H_5CrC_8H_{10}$ dar. Falls letztere Deutung zuträfe, müsste die Methylgruppe an ein olefinisches C-Atom des Achteckring-Liganden gebunden sein, was angesichts des angewandten Syntheseweges jedoch wenig wahrscheinlich ist.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten müssen unter N_2 -Schutzgas und unter Verwendung absoluter und O_2 -freier Lösungsmittel durchgeführt werden.

(1) Darstellung von $C_5H_5CrC_8H_8$

Zu einem Gemisch von 3.45 g (13.3 mmol) $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$, 16 ml Cyclooctatetraen und 75 ml Äther fügt man bei $-50^\circ C$ unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 30 min eine Grignard-Lösung, bereitet aus 0.972 g (40 mmol) Mg und 4 ml $i-C_3H_7Br$ in 50 ml Äther. Es entsteht eine braunschwarze Lösung. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt 5 h mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Q81, Fa. Heraeus/Hanau). Sodann wird der Äther am Wasserstrahlvakuum und überschüssiges C_8H_8 3 h am Hochvakuum abgezogen. Den Rückstand eluiert man mehrfach mit insgesamt 120 ml Pentan, filtriert die Lösung über Glaswolle und zieht das Pentan ab. Man erhält 2.0 g (9.04 mmol; 68%) rohes $C_5H_5CrC_8H_8$. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Umkristallisation unter Tiefkühlung aus Pentan (Fp. unter N_2 $57^\circ C$, Zers.). (Gef.: C, 69.98; H, 5.92; Mol.-Masse massenspektrometr., 221. $C_{13}H_{13}Cr$ ber.: C, 70.58; H, 5.92%; Mol.-Masse, 221.24.)

(2) Darstellung von $[C_5H_5CrC_8H_9]PF_6$

Zu einer Lösung von $C_5H_5CrC_8H_8$ in Äther fügt man tropfenweise HPF_6 . Sofort fällt ein helbrauner Niederschlag aus. Man setzt die Zugabe solange fort, bis die überstehende Lösung nur noch schwach braun oder gerade farblos ist (HPF_6 -Überschuss vermeiden!). Der Niederschlag wird mehrere Male mit Äther gewaschen; dann löst man in Aceton und fällt durch Ätherzugabe wieder aus. Mehrmalige Wiederholung der Umfällung liefert ein analysenreines Produkt, Ausbeute ca. 35%. (Gef.: C, 42.39; H, 4.05; Cr, 14.20. $C_{13}H_{14}CrPF_6$ ber.: C, 42.52; H, 3.84; Cr, 14.16%.)

(3) Umsetzung von $[C_5H_5CrC_8H_9]PF_6$ mit $LiAlH_4$

Zu einer Suspension von $[C_5H_5CrC_8H_9]PF_6$ in Äther tropft man langsam

ätherische LiAlH_4 -Lösung, bis sich das hellbraune Salz vollständig gelöst hat. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird über Glaswolle filtriert, der Äther abgezogen und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Aus der Pentanlösung erhält man mit ca. 90% Ausbeute bekanntes [3] $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_{10}$.

(4) Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_9]\text{PF}_6$ mit LiCH_3

Reaktion und Aufarbeitung wie bei 3. unter Verwendung ätherischer LiCH_3 -Lösung. Aus der Pentanlösung erhält man bei -78°C braune Kristalle, die massenspektroskopisch als $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_8\text{H}_9\text{CH}_3$ identifiziert wurden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 444.
- 2 E.O. Fischer und H.P. Kögler, Z. Naturforsch. B, 13 (1958) 197.
- 3 E.O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. B, 18 (1963) 1137.
- 4 E.O. Fischer und S. Breitschaft, Angew. Chem., 75 (1963) 94.
- 5 R.B. King und M.B. Bisnette, Tetrahedron Lett., 18 (1963) 1137.
- 6 E.O. Fischer, K. Ulm und P. Kuzel, Z. Anorg. Allg. Chem., 319 (1963) 253.
- 7 J. Müller und W. Goll, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 257; dort weitere Zitate.
- 8 J. Müller, C.G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, Chem. Ber., 108 (1975) 273.
- 9 C.G. Kreiter, A. Maasböl, F.A.L. Anet, H.D. Kaesz und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 3444.
- 10 T.A. Manuel und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 366.
- 11 S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und E.C. Friedrich, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 3267.
- 12 R.B. King, Inorg. Chem., 7 (1968) 90.