

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

LXXXII*. ÜBER DIE REAKTION VON LITHIUMCARBAMOYL- UND LITHIUMBENZOYLPENTACARBONYLCHROMAT MIT DICYCLOPENTADIENYLTITANDICHLORID

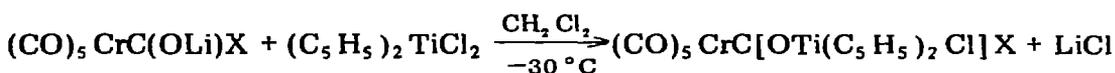
HELGARD GYSBERTUS RAUBENHEIMER** und ERNST OTTO FISCHER*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. März 1975)

Wie schon früher berichtet, reagieren Lithiummethyl [2,3], Lithiumdimethylamid [4] und Lithiumphenyl [2,3] mit Metallhexacarbonyl zu Lithiumacetyl-, Lithiumcarbamoyl- und Lithiumbenzoylpentacarbonylmetalaten. Die Umsetzung eines Gemisches aquimolarer Mengen von Lithiumacetylpentacarbonylchromat und Dicyclopentadienylyltitandichlorid in Methylenchlorid bei Raumtemperatur lieferte μ -Acetylpentacarbonylchrom(0)-dicyclopentadienylyltitanchlorid, $(\text{CO})_5 \text{CrC}[\text{OTi}(\text{C}_5 \text{H}_5)_2 \text{Cl}]\text{CH}_3$ und Bis[μ -acetylpentacarbonylchrom(0)]dicyclopentadienylyltitan, $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5 \text{H}_5)_2 \text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$ [5].

Wird zu Dicyclopentadienylyltitandichlorid bei tiefen Temperaturen langsam eine Lösung von Lithiumcarbamoyl- bzw. Lithiumbenzoylpentacarbonylchromat zugetropft, so entstehen keine disubstituierten sondern nur monosubstituierte Dicyclopentadienylyltitanderivate, die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert und analytisch gesichert wurden.



(I) X = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; (II) X = $\text{C}_6 \text{H}_5$

Der aminosubstituierte Carbenkomplex I lässt sich mittels Säulenchromatographie an Kieselgel leicht mit Methylenchlorid bei -30°C von dem Rest des Reaktionsgemenges abtrennen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von Lithiumbenzoylchromat mit $(\text{C}_5 \text{H}_5)_2 \text{TiCl}_2$ diente Toluol als Eluierungsmittel. Es wurden zwei Zonen beobachtet, wovon jedoch nur das Produkt aus der zweiten Zone analysenrein gefasst und als μ -Benzoylpentacarbonylchrom(0)-

*LXXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Alexander von Humboldt Stipendiat, Chemistry Dept., Rand Afrikaans University, Johannesburg, Südafrika.

dicyclopentadienyltitanchlorid, $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]\text{C}_6\text{H}_5$ (II), identifiziert werden konnte. Die erste Zone enthielt nach Aussage von IR- und ^1H -NMR-Spektren kein disubstituiertes Titanderivat.

Der neue, diamagnetische Komplex II ist in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Dioxan, Benzol, Methylenchlorid sehr gut, in Kohlenwasserstoffen und Wasser nicht löslich. Dagegen ist I nur in sehr polaren organischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Tetrahydrofuran löslich. Lösungen sind relativ stabil bei -30°C , bei Raumtemperatur tritt Zersetzung ein. II ist viel stabiler als I.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren (KBr) der Komplexe I und II zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine sehr intensive Bande (E, A_1^2) bei 1916 cm^{-1} (I) bzw. 1930 cm^{-1} (II); daneben tritt eine weitere Bande (A_1^1) mittlerer Intensität bei ca. 2052 cm^{-1} auf. Eine schwache Schulter bei ca. 1970 cm^{-1} sollte der B_1 -Bande zuzuordnen sein. Aus der gegenüber Alkoxycarbenkomplexen [4,6] langwelligen Verschiebung der E - und A_1 -Banden ist zu entnehmen, dass die $\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Cl-Gruppe einen besseren Donor-Effekt ausübt als eine Alkoxygruppe.

Die Lage der Frequenzen für die C_5H_5 -Schwingungen (Tab. 1) zeigt weiter eindeutig, dass die Liganden am Titanatom wie auch in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{acac})^+$ [7] kovalent gebunden und tetraedrisch ausgerichtet [8] sind, da die entsprechenden Banden dieser Verbindungen (Tab. 1) fast keine Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten am $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gerüst zeigen. Die schwachen bei ca. 3110 cm^{-1} liegenden Banden und die starken Banden bei ca. 820 cm^{-1} entstehen durch $\nu(\text{C-H})$ Schwingungen der C_5H_5 -Reste.

TABELLE 1

CYCLOPENTADIENYL-IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -KOMPLEXEN (KBr)

I	II	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{acac})^+$ [7]
3110 w	3126	3110 m	3114 m
1444 m	1432	1442 m	1437 s
1132 w	1130	1130 w	—
1017 m	1015	1015 m	1017 m
823 vs	824	818 s	834 s

TABELLE 2

^1H -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I UND II IN ACETON- d_6 (τ -Werte bez. auf int. TMS. Intensitäten und Multipletts in (): s = Singlett, m = Multiplett)

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_5	C_5H_5
I 6.40 <i>trans</i> (3, s) 6.91 <i>cis</i> (3, s)	—	3.40 (10, s)
II	2.54 (5, m)	3.31 (10, s)

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen I und II sind in Tabelle 2 angegeben. Die Spektren deuten darauf hin, dass die Elektronenabzug aus dem (C₅H₅)₂Ti-Rest durch die "(CO)₅CrC(O)C₆H₅"-Gruppe grosser ist als durch "(CO)₅CrC(O)N(CH₃)₂".

Im ¹H-NMR-Spektrum von I können wie bei Äthoxydimethylaminocarbenpentacarbonylchrom(0) [4] entsprechend dem starken Doppelbindungscharakter der C_{Carben}⁻N-Bindung bereits bei Raumtemperatur *cis/trans*-Isomere beobachtet werden.

Elektronenspektren

Das Elektronenspektren von (CO)₅CrC[OTi(C₅H₅)₂Cl]C₆H₅ (II) zeigt im sichtbaren Bereich bei 23.150 cm⁻¹ eine relativ scharfe Absorption (kein deutlich definiertes Maximum in diesem Bereich bei (CO)₅CrC[OTi(C₅H₅)₂Cl]N(CH₃)₂ wahrnehmbar). Diese charge-transfer-Bande ist im Vergleich mit Methoxyphenylcarbenpentacarbonylchrom [9] (24.500 cm⁻¹) deutlich nach niedrigen Wellenzahlen hin verschoben. Dies spricht dafür, dass eine grossere π-Ladungsdelokalisierung bei II auftritt.

Reaktivität

Die Verbindungen I und II können nicht wie Lithiumbenzoylpentacarbonylchromat [3] und Lithiumcarbamoylpentacarbonylchromat [4] mit Trimethylxoniumtetrafluorborat alkyliert werden. Dies bestätigt den kovalenten Charakter der C_{Carben}-O/Ti-Bindung. Erste weitere Resultate deuten darauf hin, dass II wie Alkoxy(phenyl)carben-Komplexe [9-12] aminolysiert oder mit BCl₃ zu *trans*-Chlorotetracarbonylphenylcarbinchrom [13] umgesetzt werden kann.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und vom Sauerstoff befreit.

(a) (CO)₅Cr{C[OTi(C₅H₅)₂Cl]N(CH₃)₂} (I)

Aus je 10 mmol Cr(CO)₆ und LiN(CH₃)₂ nach [4] dargestelltes Li[(CO)₅CrC(O)N(CH₃)₂] wird in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und bei -40 °C zu 2.5 g (10 mmol) (C₅H₅)₂TiCl₂, gelöst in 150 ml CH₂Cl₂, zugegropft. Anschliessend wird noch 40 Minuten bei -30 °C gerührt und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der braunrote Rückstand wird zeimal mit je 20 ml extrahiert, die Extrakte filtriert man und chromatographiert dann an einer auf -30 °C gekühlten Saule über Silicagel (Fa. Merck) mit CH₂Cl₂. Aus der dunkelrot gefarbtten Zone fallen nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei -30 °C braunrote Kristalle (Zers. 90 °C) an. Ausbeute: 1.21 g, (25% bez. auf Cr(CO)₆). (Gef.: C, 44.96; H, 3.44; Cl, 7.60; Cr, 10.52; N, 2.71; O, 20.20; Ti, 10.10. C₁₈H₁₆ClCrNO₆Ti ber.: C, 45.25; H, 3.38; Cl, 7.42; Cr, 10.88; N, 2.93; O, 20.10; Ti, 10.03%.)

(b) (CO)₅Cr{C[OTi(C₅H₅)₂Cl]C₆H₅} (II)

Aus je 10 mmol Cr(CO)₆ und LiC₆H₅ nach [3] dargestelltes Li[(CO)₅-CrC(O)C₆H₅] wird wie bei (a) mit 10 mmol (C₅H₅)₂TiCl₂ umgesetzt. Die Produkte werden saulenchromatographisch über Silicagel bei -30 °C getrennt. Beim Eluieren mit Toluol kann II aus der zweiten Zone gewonnen werden, ein Teil davon läuft jedoch zusammen mit der ersten Zone (¹H-NMR); quantitative Trennungsversuche blieben bislang erfolglos. Durch Abziehen des Lösungsmittels erhält man aus der zweiten Zone II als rotes Kristallisat (Zers. 127°C) Ausbeute: 1.02 g, (20% bez. auf Cr(CO)₆). (Gef.: C, 51.39; H, 3.05; Cl, 7.50; Cr, 10.36; O, 18.50; Ti, 9.50. C₂₂H₁₅ClCrO₆Ti ber.: C, 51.72; H, 2.97; Cl, 6.94; Cr, 10.18; O, 18.79; Ti, 9.38%.)

Dank

H.G.R. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung, Bonn-Bad Godesberg, für ein Stipendium.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, S. Fontana und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 3 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 4 E.O. Fischer, E. Winkler, C.G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 922.
- 5 E.O. Fischer und S. Fontana, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 159.
- 6 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407.
- 7 G. Doyle und R.S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1111.
- 8 H.P. Fritz, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 9 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 237.
- 10 B. Heckl, H. Werner und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 817.
- 11 E.O. Fischer, B. Heckl und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 359.
- 12 E.O. Fischer und M. Leupold, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 599.
- 13 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.