

KOMPLEXE METHYLCHROMVERBINDUNGEN*

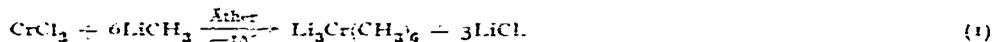
E. KURRAS UND J. OTTO

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsstelle für Komplexchemie, Jena (D.D.R.)
(Eingegangen den 29. Januar 1965)

Über definierte σ -Alkylchromverbindungen ist wenig bekannt. Cyclopentadienyl-dinitrosyl-chrom-alkyle² π -C₅H₅Cr(NO)₂R (R = CH₃, C₂H₅) sind aus dem Halogenid und den entsprechenden Grignardverbindungen erhalten worden. Das grüne Methylchrom(III)-dichlorid-tristetrahydrofuranat³ CH₃CrCl₂(THF)₃ konnte aus Chrom(III)chlorid und Methylgrignard in Tetrahydrofuran dargestellt werden. In wässriger, perchlorsaurer Lösung wurde das kurzlebige Benzylpenta-aquochromkation⁴ [C₆H₅CH₂Cr(H₂O)₅]²⁺ bei der Reduktion von Benzylchlorid mit Chrom(II)-perchlorat nachgewiesen. Methyl-lithium gibt bei -50/-80° in Tetrahydrofuran mit Chrom(III)chlorid braunrote und mit Chrom(II)chlorid schwarze Lösungen, die nach ihren Eigenschaften Trimethylchrom(III) und Dimethylchrom(II) enthalten sollen⁵. Zur Deutung der Synthesen von Di-Aromaten-chromkomplexen durch Cyclisierung von Azetylenkohlenwasserstoffen⁶ oder durch Dehydrierung von Cyclohexadien⁷ mit den Reaktionslösungen von Chrom(III)chlorid und Alkylgrignard in Tetrahydrofuran oder Diäthyläther wurden σ -Alkylchrom(III)verbindungen vom Typ R₃CrL₃ (L = Tetrahydrofuran, Diäthyläther) postuliert.

Erfahrungsgemäss können schwer zugängliche binäre σ -Organoubergangsmetallverbindungen R_nM durch Komplexbildung stabilisiert werden. Da zwischen metallorganischen und rein anorganischen Komplexverbindungen Parallelen bestehen⁸, wurde versucht, σ -Methylchromkomplexe aus Chromhalogeniden und Methyl-lithium, dem die Funktion der metallorganischen Austauschkomponente und des Donatorliganden zukommen sollte, darzustellen.

Sublimiertes Chrom(III)chlorid reagiert in Diäthyläther unter anaeroben Bedingungen in der Kälte augenblicklich mit Methyl-lithium nach



Nachdem überschüssiges Methyl-lithium und Lithiumchlorid als schwerlösliche Dioxanate ausgefällt worden sind, bilden sich in der orangeroten Lösung blutrote, stäbchenförmige Kristalle der Zusammensetzung Li₃Cr(CH₃)₆·3C₄H₈O₂ in durchschnittlich 45%iger Ausbeute.

Die Verbindung löst sich gut in Diäthyläther und Dioxan. Sie ist in Hexan unlöslich und zersetzt sich, darin aufgeschlämmt, beim Erwärmen unter Gasentwicklung. In Benzol wird sie schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von braunen Flocken zerstört. Der Komplex ist äusserst oxydations- und hydrolyseempfindlich

* Vorläufige Mitteilung, siehe Ref. 1.

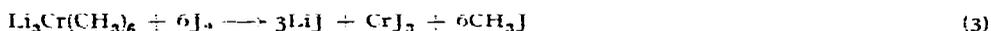
und verbrennt an der Luft. Im geschlossenen, Argon-gefüllten Röhrchen erhitzt, zersetzt er sich oberhalb 68°. Dabei bildet sich ein bisher noch nicht untersuchtes, äusserst pyrophores schwarzes Produkt. Bei der thermischen Zersetzung konnten aus den Abbauprodukten 86.5 % des gebundenen Dioxans erhalten werden.

Von Wasser und anderen protonenaktiven Lösungsmitteln wird der Komplex gemäss



augenblicklich unter Methanentwicklung und Ausfällen von Chrom(III)oxydhydrat zersetzt. Das nach Gl. (2) entbundene Methan und das gebildete Lithiumhydroxyd sind quantitativ gasanalytisch bzw. acidimetrisch erfasst worden. Der auf diese Weise gefundene Lithiumgehalt entsprach flammenphotometrisch bestimmten Werten.

In der Umsetzung mit Jod in Dioxan gemäss



wird quantitativ die entsprechende Jodmenge verbraucht. Das gebildete Methyljodid ist qualitativ als Trimethylphenylammoniumjodid nachgewiesen worden.

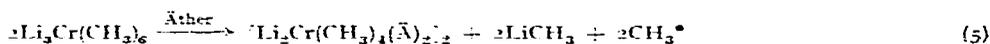
Das Lithium-hexamethylo-chromat(III), $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, liegt nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan monomer gelöst vor. Die magnetische Messung ergab Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 3.75$ B.M. entsprechend einem "spin-free" Komplex mit d^3 -Konfiguration. Es gleicht damit den in Formeltyp, Farbe und Magnetismus analogen Phenyl-⁹, Alkinylo-¹⁰ und Cyanokomplexen¹¹ $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{H})_6$ und $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$.

Wird das Reaktionsgemisch der Umsetzung von Chrom(III)chlorid mit Methylithium zum Sieden erhitzt, bildet sich bei der fraktionierten Dioxanfällung neben den weissen Dioxanaten des Methylithiums und Lithiumchlorids ein gelber, feinkristalliner Niederschlag. Dieser konnte abgetrennt werden und bestand nach der Umkristallisation in Tetrahydrofuran aus dem dimeren Lithiumtetramethylochromat(II)-bis-tetrahydrofuranat $[\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CH}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]_2$. Die Umwandlung wird nicht durch überschüssiges Methylithium bedingt, da sich analysenreines Lithium-hexamethylo-chromat(III) auch als Bodenkörper in gesättigten Lösungen (Äther/Dioxan) nach wochenlangem Stehen bei -10° in das Lithium-tetramethylo-chromat(II) umwandelt.

Eine Dissoziation nach

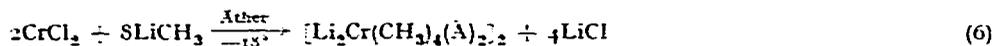


wie sie beim $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ nachgewiesen worden ist¹², konnte nicht festgestellt werden. Es wird vorläufig folgendes Reaktionsschema angenommen



Das Bis-diäthylätherat ist isoliert, das Methylradikal bzw. dessen Folgeprodukte sind nicht nachgewiesen worden.

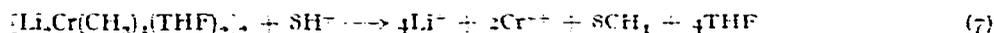
Die direkte Umsetzung von Chrom(II)chlorid mit Methylithium in der Kälte gemäss



ist ein besseres Darstellungsverfahren.

Die äusserst oxydations- und hydrolyseempfindliche Verbindung verbrennt an der Luft. In Tetrahydrofuran kristallisiert sie als Bis-tetrahydrofuranat in goldgelben Oktaedern aus, die sich auch in Diäthyläther und Benzol lösen. In Hexan ist die Substanz unlöslich und zersetzt sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung. Aus ätherischen Lösungen erhält man mit Dioxan ein unlösliches Addukt.

Im geschlossenen, Argon-gefüllten Röhrchen erhitzt, zersetzt sich die Verbindung bei 128–135° unter heftiger Gasentwicklung. Ein schwarzes, pyrophores Pulver bleibt zurück. Auch im Tageslicht färbt sich die Substanz langsam schwarz. Wasser und andere protonenaktive Lösungsmittel hydrolysieren den Komplex augenblicklich nach



Das nach Gleichung (7) entbundene Methan ist gasanalytisch und die Chrom(II)-ionenmenge durch sofortige jodometrische Titration quantitativ bestimmt worden. Die Oxydationsstufe +II des Chroms wird auch durch die direkte Reaktion des Komplexes mit Jod in Tetrahydrofuran bewiesen, bei der ein Jodverbrauch gemäss



festgestellt worden ist. Das Methyljodid konnte qualitativ als Trimethylphenylammoniumjodid nachgewiesen werden.

Auf Grund der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol löst sich die Substanz als $[\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CH}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]_2$. Die magnetische Suszeptibilität wurde bei Zimmertemperatur (19.2°) zu $\chi_g = -0.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. In der ESR-Messung konnte kein Signal beobachtet werden. Da ein tetraedischer "low spin"-Komplex unwahrscheinlich ist, wird zur Erklärung des Diamagnetismus dieser Cr(II)-Verbindung mit d^4 -Konfiguration auf Grund des Molekulargewichtes eine Metall-Metall-Bindung wie beim Chrom(II)azetat angenommen.

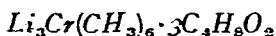
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Soweit nicht anders angegeben, wird unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Als Schutzgas ist gereinigtes Argon verwendet worden. Die allgemeine Versuchstechnik lässt sich auf ältere Arbeiten von Hein *et al.*¹⁴ zurückführen und ist, weiterentwickelt, schon beschrieben worden¹⁵. Vor Gebrauch werden Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan und Benzol von Benzophenonnatrium, Pentan und Hexan von Calciumhydrid abdestilliert.

Analytisches

Die eingewogenen Proben (100–300 mg) werden zunächst mit Wasser zersetzt und das ausgefallene Chrom(III)oxydhydrat durch Filtration abgetrennt. In den

erhaltenen klaren Lösungen ist Lithium gegen Methylrot mit 0.1-N-Salzsäure titriert (Gl. 2) und zusätzlich flammenphotometrisch bestimmt worden. Zur Chrombestimmung wird das abgetrennte Chromoxydhydrat umgefällt und zu Chrom(III)oxyd verglüht. Die Chrom(II)verbindung ist mit 0.1-N-Salzsäure hydrolysiert worden. Vor der Fällung wird mit Jod oxydiert. Für die gasanalytische Bestimmung sind die Komplexe zersetzt (Gl. 2 und Gl. 7) und das Methan über Quecksilber gemessen worden. Zur Reinheitskontrolle wird es mit bekannten Luftvolumina in der Denispette verbrannt, das Kohlendioxyd absorbiert und das Restvolumen bestimmt.

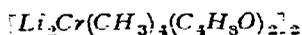


In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil, Argonzuleitung und Einklopfbirne werden 400 ml einer filtrierten, klaren 1.28-M-Methylithiumlösung in absol. Äther auf -18° abgekühlt und unter kräftigem Turbinieren innerhalb von zwei Stunden 6 g (0.038 Mol) Chrom(III)chlorid langsam eingeklopft. Nach weiterem zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückfluss erhitzt. In der tieforangeroten Lösung setzt sich feinkörniges Lithiumchlorid ab, das über eine G₄-Fritte abfiltriert wird. In das Filtrat werden langsam etwa 20 ml Dioxan getropft, bis keine weissen Produkte mehr ausfallen. Nach erneuter Filtration werden zum klaren Filtrat 20 ml Dioxan gegeben. Über Nacht bilden sich bei -15° rote stäbchenförmige Kristalle, die bei 35° aus einem Äther/Dioxan-Gemisch umkristallisiert werden. Ausbeute 8 g entspr. 49.2 % bezogen auf Chrom(III)chlorid. (Gef.: Cr, 12.3; Li, 4.9; CH₄, 22.0; Dioxan, 52.1 %; Mol.-Gew. kryoskopisch in Dioxan, 468. C₁₈H₄₂CrLi₃O₆ ber.: Cr, 12.18; Li, 4.86; CH₄, 22.50; Dioxan, 61.60 %; Mol.-Gew., 427.36.) Die Bestimmung der Grammsuszeptibilität der festen Substanz nach der Zylindermethode ergab bei 19.2° $\chi_g = 13.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, woraus sich das oben angeführte effektive magnetische Moment errechnet.

Thermischer Abbau

In einem Schlenkgefäß werden 700 mg (1.6 mMol) bei laufender Ölpumpe (1 mm) langsam auf 170° erhitzt. Die Substanz bleibt bei Zimmertemperatur unverändert. Bei $50-60^\circ$ verwittert sie und färbt sich hellrot, bei $85-95^\circ$ schwarz. Die Kristalltracht bleibt erhalten. Eine Temperatursteigerung auf 170° ist ohne erkennbaren Einfluss. Das abgespaltene Dioxan wird in Kühlfallen ausgefroren (flüssige Luft), und danach in eine angeschmolzene Ampulle destilliert und ausgewogen (365 mg). Der Brechungsindex wurde zu $n_D^{20} = 1.4222$ bestimmt und mit dem von frisch destilliertem Dioxan $n_D^{20} = 1.4220$ verglichen. Die IR-Spektren waren identisch.

Reaktion mit Jod. In 20 ml Dioxan werden 697.35 mg (5.49 mMol) Jod gelöst und zu 64.3 mg (0.15 mMol) Substanz unter Rühren zugetropft. Das Dioxanat des Lithiumjodids fällt als weisser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird an der Luft mit 750 ml schwach angesäuertem Wasser hydrolysiert und das überschüssige Jod mit 0.1-N-Thiosulfatlösung zurücktitriert; 213.35 mg Jod (93.6 % d. Th.) hatten reagiert. Das gebildete Methyljodid wurde ausgeäthert und mit N,N-Dimethylanilin als quaternäres Ammoniumsalz gefällt, Schmp. 226° (Mischschmelzpunkt ohne Depression).



Wie oben schon erwähnt, werden in einem 250-ml-Dreihalskolben 200 ml einer klar filtrierten 1.25-M-Methylithiumlösung in Äther auf -18° abgekühlt und 2.5 g

(20 mMol) Chrom(II)chlorid innerhalb einer Stunde unter heftigem Rühren eingeklopft. Auf Zimmertemperatur erwärmt, wird noch 10 Minuten gerührt, filtriert (G₄) und das klare Filtrat auf 2/3 des Volumens eingeeengt. Über Nacht bilden sich gelbe Kristalle des Diäthylätherates, die durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran in das Tetrahydrofuranat umgewandelt und gereinigt werden. Ausbeute 3.34 g, 62 % d.Th. bezogen auf das CrCl₂. (Gef.: Cr, 19.6; Li, 5.3; CH₄, 23.8; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 522. C₂₄H₅₆Cr₂Li₄O₄ ber.: Cr, 19.4; Li, 5.2; CH₄, 23.8 %; Mol.-Gew., 270.5.) Nach der Zylindermethode wurde bei 19.2° eine Gramsuszeptibilität von $\chi_g = -0.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ gemessen.

Reaktion mit Jod. Die Umsetzung wurde in Tetrahydrofuran, sonst wie oben erwähnt, ausgeführt. Von 2027.8 mg Jod reagierten 1507.8 mg mit 396.9 mg Substanz, entsprechend 90.5 % d.Th.

Oxydationszahlbestimmung. Die Substanz (243.8 mg) wird mit 25 ml 0.1-N-Salzsäure zersetzt und sofort mit 25 ml einer 0.1-N-Jodlösung oxydiert. Der Jodüberschuss wurde mit 0.1-N-Thiosulfatlösung zurücktitriert; 98 % des theoretischen Jodverbrauches wurden gefunden.

DANK

Herrn Prof. Dr. h.c. FR. HEIN danken wir herzlichst für das fördernde Interesse, Herrn Dr. W. SEIDEL, Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, für die Ausführung der magnetischen Messungen.

SUMMARY

The methyl complexes $\text{Li}_3\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ and $[\text{Li}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]_2$ can be obtained by the reaction of methylolithium with anhydrous chromium trichloride or chromium dichloride in diethyl ether. The preparation and some properties are described.

LITERATUR

- 1 E. KURRAS UND J. OTTO, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 705; 6 (1964) 267.
- 2 G. WILKINSON UND T. S. PIPER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1959) 104.
- 3 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 378.
- 4 F. A. L. ANET UND E. LEBLANC, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2649.
- 5 K. CLAUS UND C. BEERMANN, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 627.
- 6 H. ZEISS, *Organometallic Chemistry*, Reinhold, New York, 1960, S. 415.
- 7 E. O. FISCHER, J. MÜLLER UND P. KUZEL, *Rev. Chim. Bucharest*, 7 (1962) 827.
- 8 FR. HEIN, *Chemische Koordinationslehre*, Hirzel, Leipzig, 1950, S. 419 ff.
- 9 FR. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 10 R. NAST UND E. SIRTIL, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1723.
- 11 F. V. D. CRUSER UND E. H. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 28 (1906) 1133.
- 12 B. HEYN, Dissertation Universität Jena, 1962.
- 13 B. N. FIGGIS UND R. L. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3845.
- 14 FR. HEIN, E. PETZSCHNER, K. WAGLER UND F. A. SEGITZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 141 (1924) 161.
- 15 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 1 (1964) 1.