

## NEUE $\pi$ -KOMPLEXE DES CHROMS MIT MONOALKENEN UND ALKINEN

MAX HERBERHOLD und HELMUT ALT

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

(Eingegangen den 23. März 1972)

### SUMMARY

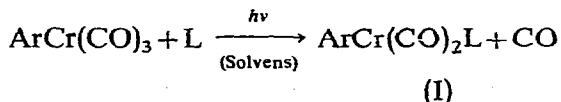
Photolysis of cyclopentadienyldicarbonylnitrosylchromium,  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ , in cyclooctene solution results in the formation of an olefin complex,  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$ . The  $\pi$ -bonded cycloolefin is displaced by various monodentate ligands, L. Some characteristic coordination compounds of the type  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$  containing either monoolefins or alkynes are described.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Photolyse von Cyclopentadienyl-chrom-dicarbonyl-nitrosyl,  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ , in Cycloocten-Lösung führt zu einem Olefinkomplex,  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$ , aus dem sich das  $\pi$ -gebundene Cycloolefin durch zahlreiche einzähnige Liganden, L, verdrängen lässt. Einige charakteristische Koordinationsverbindungen des Typs  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$  (L = Monoolefin oder Alkin) werden beschrieben.

### EINFÜHRUNG

Die bisher beschriebenen  $\pi$ -Koordinationsverbindungen des Chroms mit einfachen Monoolefinen und Alkinen gehören fast ausschliesslich dem Komplexotyp  $ArCr(CO)_2L$  (I) an, der aus Aromat-chrom-tricarbonylen in Lösung durch photoinduzierte Substitution eines Kohlenmonoxid-Liganden entsteht:

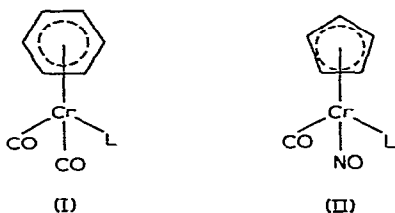


L = Monoalken oder Alkin

Ar =  $\pi$ -gebundener aromatischer Sechsring vom Typ des Benzols

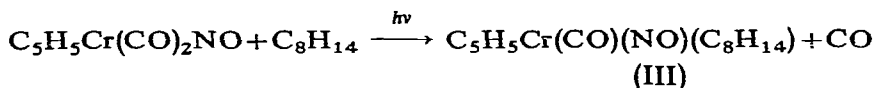
Neben dem Stammolefin Äthylen<sup>1,2</sup> und einigen Cycloolefinen (Cyclopenten und Cyclohepten<sup>2</sup>) wurden auch substituierte Monoolefine wie Acrylnitril<sup>3</sup>, Malein- und Fumar-säure<sup>4</sup>, Norbornen-5-dicarbonsäureanhydrid-2,3<sup>4</sup>, Maleinsäureanhydrid<sup>4,5</sup> und Citraconsäureanhydrid<sup>4</sup> als Liganden (L) in diese Reaktion eingesetzt, ferner die Alkine Phenylacetylen<sup>2</sup>, Diphenylacetylene<sup>2,4</sup> und Acetylendicarbonsäure-diäthylester<sup>2</sup>.

Wir haben nun eine weitere Reihe von  $\pi$ -Komplexen des Chroms dargestellt, die sich von Cyclopentadienyl-chrom-dicarbonyl-nitrosyl ( $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ ) durch Ersatz eines CO-Liganden ableitet:



#### DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE

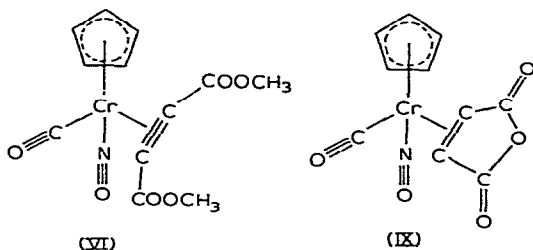
Bei der Bestrahlung einer Lösung von  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  in reinem Cycloocten entsteht nach der Gleichung



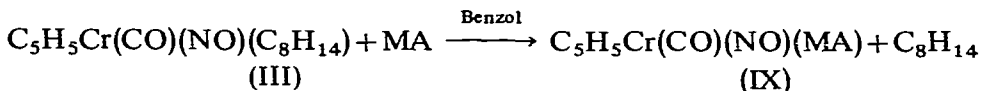
ein braun-roter  $\pi$ -Cycloocten-Komplex, der als Zwischenstufe für die Darstellung von Verbindungen des Typs  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$  (II) geeignet ist. So verdrängt gasförmiges Äthylen das  $\pi$ -gebundene Cycloocten in benzolischer Lösung unter Bildung des  $\pi$ -Äthylen-Komplexes  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$  (IV); durch einen analogen Ligandenaustausch mit Acetylen bildet sich der  $\pi$ -Acetylen-Komplex  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$  (V). Alle diese Komplexe des Typs (II) zeigen im IR-Spektrum jeweils eine  $C\equiv O$ - und  $N\equiv O$ -Valenzabsorption, während sich der  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienylring im  $^1H$ -NMR-Spektrum durch das scharfe Singulett der fünf gleichartigen Ringprotonen zu erkennen gibt (Tabelle 1).

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der  $\pi$ -Äthylen-Verbindung (IV) (in Aceton- $d_6$ ) ist die Absorption der olefinischen Protonen gegenüber dem freien Äthylen ( $\tau$  4.63) zu höheren Feldern verschoben; bei normaler Arbeitstemperatur des NMR-Spektrometers ( $\sim 35^\circ$ ) wird ein nahezu symmetrisches Multipllett beobachtet, das sich als AA'BB'-System interpretieren lässt (Zentrum bei  $\tau$  7.60). Das Spektrum ist temperaturabhängig. Auch der  $\pi$ -Acetylen-Komplex (V) zeigt eine temperaturabhängige Aufspaltung der Acetylenprotonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum<sup>6</sup>; bei  $35^\circ$  erscheint ein etwas verbreitertes Singulett.

Die Verdrängung des  $\pi$ -gebundenen Cyclooctens in (III) lässt sich in gleicher Weise zur Einführung flüssiger oder fester Alkene und Alkine in den Komplex  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$  (II) verwenden; als Beispiele sind in der Tabelle die Koordinationsverbindungen mit  $L = \text{Acetylendicarbonsäure-methylester}$  und  $L = \text{Acenaphthylen}$  (VI) bzw. (VII) angegeben. Bei flüssigen Alkenen und Alkinen kann die direkte Bestrahlung von  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  im flüssigen Liganden als Alternative gewählt werden, wie etwa im Falle des Norbornen-Komplexes (VIII). Die zweistufige Darstellung der Komplexe des Typs (II) über die Cycloocten-Verbindung (III) ist jedoch vielseitiger anwendbar und ergibt im allgemeinen bessere Ausbeuten als die direkte Photolyse von  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  im flüssigen Liganden L.



Ein thermisch recht beständiger  $\pi$ -Monoolefin-Komplex lässt sich beim Ligandenaustausch mit Maleinsäureanhydrid (MA) erhalten:



In (IX) konkurrieren drei Akzeptorliganden (CO, NO und MA) um die in den nicht-bindenden  $d$ -Orbitalen des Chroms für die Metall-Ligand-Rückbindung zur Verfügung stehende Ladung. Die stark elektronensaugende Wirkung des Liganden MA offenbart sich in den ungewöhnlich hohen  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ -Frequenzen im IR-Spektrum sowie in der bei tiefem Feld liegenden chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen (vgl. Tabelle 1). Die  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen der Anhydridgruppierung im IR-Spektrum ( $1852$  und  $1782\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) im freien MA) sinken durch den Ladungsübergang  $\text{Cr}\rightarrow\text{MA}$  auf  $1818$  bzw.  $1750\text{ cm}^{-1}$  ab. Eine ähnliche Frequenzerniedrigung wird in allen vergleichbaren Maleinsäureanhydrid-Komplexen (z.B.  $\text{ArCr}(\text{CO})_2(\text{MA})^{4,7}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MA})$  oder  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{MA})^8$ ) ebenfalls beobachtet; dieser Effekt konnte daher im Falle des Chrom-nitrosyl-Komplexes (IX) zu einer versuchsweisen Festlegung der Nitrosyl-Valenzschwingung  $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$  herangezogen werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes (IX) erscheinen die olefinischen Protonen als AB-System bei  $\tau$  5.74 ( $\text{H}_A$ ,  $\tau$  5.32;  $\text{H}_B$ ,  $\tau$  6.16;  $J_{AB}$ , 4.6 Hz). Demgegenüber wird im freien MA ein Singulett bei  $\tau$  2.67 (in Aceton- $d_6$ ) beobachtet; als Kopplungskonstante wurden bei  $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln Werte zwischen 5.6 und 6.2 Hz gefunden<sup>9,10</sup>.

## DISKUSSION

Die hier dargestellten  $\pi$ -Komplexe des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$  (II) sind in dreierlei Hinsicht von besonderem Interesse: (1) neben der kürzlich beschriebenen Rhenium, Cycloocten-Verbindung  $[\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}_2]_2$ <sup>11</sup> handelt es sich um eine weitere Gruppe von Komplexen, die erstmals Nitrosyl-Liganden neben  $\pi$ -gebundenen Monoolefinen oder Alkinen enthalten; (2) als "pseudo-tetraedrische", chirale Koordinationsverbindungen mit vier verschiedenen Liganden besitzen die Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$  (II) ein Asymmetriezentrum am Metallatom und sollten sich daher in optische Antipoden spalten lassen<sup>12</sup>; (3) die Komplexe eignen sich gut zur Abschätzung der Donor-Akzeptor-Eigenschaften von Monoolefinen und Alkinen, weil das elektronische Verhalten des Liganden L im Komplex leicht an den als "Sonden" wirkenden Nachbarliganden CO, NO und  $\text{C}_5\text{H}_5$  spektroskopisch verfolgt werden kann. In ähnlicher Weise lassen sich Ligand-Ligand-Wechselwirkungen anhand der spektroskopischen Parameter  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ,  $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$  und  $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$  (vgl. Tabelle 1) verfolgen.

TABELLE 1  
CHARAKTERISTISCHE SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR KOMPLEXE DES TYPUS  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$

| No.    | Komplex                          | L.   | Farbe       | $\nu(C\equiv O)(cm^{-1})^a$ | $\nu(N\equiv O)(cm^{-1})^a$ | $\tau(C_5H_5)^b$ |
|--------|----------------------------------|--|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
|        | $C_5H_5Cr(CO)_2NO$               | Kohlenmonoxid                                | orange      | 2020, 1946                  | 1695                        | 4,72             |
| (III)  | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_6H_{14})$    | Cycloocten                                   | braun-rot   | 1957                        | 1656                        | 4,93             |
| (IV)   | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$       | Äthylen                                      | orange-gelb | 1971                        | 1664                        | 4,87             |
| (V)    | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_2)$       | Acetylen                                     | gelb        | 1987                        | 1661                        | 4,85             |
| (VI)   | $C_5H_5Cr(CO)(NO)[C_2(COOMe)_2]$ | Acetylen-<br>dicarbonsäure-<br>dimethylester | gelb        | 2039                        | (~1700)                     | 4,51             |
| (VII)  | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_{12}H_8)$    | Acenaphthylen                                | rot-braun   | 1982                        | 1677                        | 4,89             |
| (VIII) | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_7H_{10})$    | Norbornen                                    | goldgelb    | 1957                        | 1661                        | 4,95             |
| (IX)   | $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_4H_2O_3)$    | Malensäure-<br>anhydrid                      | gelb        | 2049                        | 1720                        | 4,36             |

<sup>a</sup> IR-Lösungsspektrum in  $CH_2Cl_2$ . <sup>b</sup> Cyclopentadienylprotonensignal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; Messlösung:  $10^{-4}$  Mol Komplex in 0,3 ml Aceton- $d_6$ , 35°, als Bezugssystem wurde das Restprotonensignal des Lösungsmittels ( $\tau 7,97$ ) verwendet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die folgenden Arbeitsvorschriften sind typisch für die Darstellung von  $\pi$ -Komplexen der Zusammensetzung  $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$  (II).

Alle Operationen werden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

(a) *Darstellung von  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$  (III)*

In einem Schlenkrohr aus Duranglas werden 2.03 g (0.01 Mol)  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  in 40 ml  $N_2$ -gesättigtem Cycloocten gelöst und 10 Stdn. mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia S-200W) bestrahlt. Anschliessend wird Cycloocten bei Raumtemperatur am Hochvakuum (HV) abgezogen, das zurückbleibende schwarz-braune Öl wird in Benzol aufgenommen und auf eine G3-Fritte gegeben, die 10 cm hoch mit Kieselgel (in Benzol) beschichtet ist. Mit Benzol lässt sich eine gelb-braune Lösung eluieren, die zur Trockne gebracht wird. Der feste, braune Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen, über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte filtriert, eingengt und auf  $-20^\circ$  gekühlt, bis der braun-rote Komplex  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$  (III) auskristallisiert. Zersetzung ab  $75^\circ$  (an Luft). Ausbeute 1.35–1.50 g ( $50 \pm 3\%$ ). Aus der Pentanlösung können etwa 30% des eingesetzten  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  zurückgewonnen werden. (Gef.: C, 58.78; H, 6.69; N, 5.00; Cr, 17.99; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 285.  $C_{14}H_{19}CrNO$  ber.: C, 58.94; H, 6.71; N, 4.91; Cr, 18.22%; Mol.-Gew., 285.31)\*.

(b) *Darstellung von  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$  (IV)*

Durch eine Lösung von 0.43 g (0.0015 Mol) des nach (a) dargestellten Cycloocten-Komplexes (III) in 30–40 ml Benzol wird 3 Stdn. unter Rühren ein schwacher Äthylenstrom geleitet. Die gelb-braune Lösung wird bei Raumtemperatur eingengt und am HV getrocknet. Der Rückstand wird in n-Pentan gelöst, über Filterflocken filtriert und auf  $-80^\circ$  gekühlt; dabei kristallisiert der orange-gelbe Äthylenkomplex  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$  (IV) aus. Die Kristalle färben sich an Luft ab  $47^\circ$  dunkel und zersetzen sich bei  $86^\circ$  zu einem schwarzen Öl. Ausbeute 0.23 g (75%). Der Komplex lässt sich im HV bei Raumtemperatur an einen tief-gekühlten Sublimationsfinger sublimieren. (Gef.: C, 47.40; H, 4.40; N, 6.88; Cr, 25.15; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 203.  $C_8H_9CrNO_2$  ber.: C, 47.30; H, 4.47; N, 6.89; Cr, 25.59%; Mol.-Gew. 203.16).

(c) *Darstellung von  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_4H_2O_3)$  (IX)*

0.43 g (0.0015 Mol) des nach (a) dargestellten Cycloocten-Komplexes (III) und 0.30 g (0.003 Mol) Maleinsäureanhydrid (MA) werden in 30–40 ml Benzol gelöst. Nach einigen Stunden wird die olivgrüne Lösung eingengt und der Rückstand am HV bei  $30-40^\circ$  von freigesetztem Cycloocten und überschüssigem MA befreit. Das Rohprodukt  $C_5H_5Cr(CO)(NO)(MA)$  (IX) wird in wenig THF aufgenommen und über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte in 200 ml vorgelegtes n-Pentan eingetropft; dabei flockt (IX) aus. Ausbeute 0.30 g (72%). Der gelbe Komplex (IX) (Zers.  $\sim 145^\circ$  an Luft) sublimiert am HV ab  $130^\circ$  unter teilweiser Zersetzung. (Gef.: C, 43.87;

\* *Anmerkung bei der Korrektur.* Bei der Bestrahlung stärker verdünnter Lösungen (z.B. 2.03 g  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$  in 400 ml Cycloocten) steigen die Ausbeuten an III auf über 80% an.

H, 2.73; N, 5.20; Cr, 19.08; Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol), 307.  $C_{10}H_7CrNO_5$  ber.: C, 43.97, H, 2.58; N, 5.13; Cr, 19.03%; Mol.-Gew., 273.17).

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Professor Dr. H. Brunner und Herrn Privatdozent Dr. C. G. Kreiter für zahlreiche Diskussionen.

## LITERATUR

- 1 E. O. Fischer und P. Kuzel, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 475.
  - 2 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1598; vgl. auch W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (1965) 178.
  - 3 J. F. Guttenberger und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2807.
  - 4 R. J. Angelici und L. Busetto, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1935.
  - 5 M. Herberhold und C. Jablonski, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 457.
  - 6 M. Herberhold, H. Alt und C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 413.
  - 7 M. Herberhold und C. R. Jablonski, in *Progress in Organometallic Chemistry (Proc. IVth Int. Conf. Organometal. Chem. Bristol. 1969)*, paper U1.
  - 8 E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
  - 9 C. Ganter, L. E. Newman und J. D. Roberts, *Tetrahedron*, Suppl. 8, Part II (1966) 507.
  - 10 H. M. Hutton und T. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1602.
  - 11 A. Trovati, P. Uguagliati und F. Zingales, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 851.
  - 12 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 249.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)