

Journal of Organometallic Chemistry, 133 (1977) 187—192
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON LITHIUM-TRIMESITYLOCHROMAT(II) UND DILITHIUM-TETRAMESITYLOCHROMAT(II)

K. SCHMIEDEKNECHT

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Wissenschaftsbereich Koordinationschemie, 69 Jena, August-Bebel-Str. 6—8 (D.D.R.)

(Eingegangen den 6. Dezember 1976)

Summary

By the reaction of $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ with one and two moles of mesityllithium the new tetrahedral complexes $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$ and $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}^*$ are obtained. These compounds are characterized by their chemical, magnetic, spectral and catalytic behaviour.

Zusammenfassung

Durch die Umsetzung von $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ mit einem und zwei Mol von Mesityllithium werden die neuen tetraedrischen Komplexe $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$ und $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}$ erhalten. Diese Verbindungen werden durch ihr chemisches, magnetisches, spektrales und katalytisches Verhalten charakterisiert.

Einführung

Alkaliorganochromate des zweiwertigen Chroms können je nach Art und sterischem Anspruch der Organogruppen in den verschiedensten Strukturen auftreten. Der Schluss auf die Koordinationsverhältnisse ist aus dem magnetischen Moment in einfacher Weise zu ziehen. Das von Kurras und Otto [1] dargestellte gelbe Lithium-tetra-methylochromat(II)-bis-tetrahydrofuranat $[\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CH}_3)_4 \cdot 2 \text{ THF}]_2^*$ ist dimer. Durch eine aus einer σ -, zwei π - und einer δ -Bindung bestehenden Chrom—Chrom-Vierfachbindung kommt es zur Spinkompensation der monomeren d^4 -Systeme, woraus für den dimeren, eclipsed-konformierten Komplex Diamagnetismus resultiert. Diese Erklärung von Kurras und Otto wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von Krause und Schödl [2] bestätigt, die einen bemerkenswert kurzen Chrom—Chrom-Abstand von 1.98 Å ergab.

* Mes = 2,4,6-(CH_3)₃C₆H₂; THF = C₄H₈O; Dx = C₄H₈O₂; Ae = O(C₂H₅)₂.

Im Gegensatz dazu ist das von uns dargestellte zitronengelbe Lithium-tetra-phenylochromat(II)-tetrakis-tetrahydrofuranat $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 4 \text{ THF}$ monomer und vom high-spin-Typ mit einem Magnetmoment von 4.73 BM [3].

Die rotbraunen Verbindungen $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 0.75 \text{ THF}$ und $\text{NaCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 0.75 \text{ THF}$ * sind wiederum diamagnetisch und müssen daher ebenfalls eine starke Chrom—Chrom-Wechselwirkung in einer mindestens dimeren Struktur besitzen, wobei aber die gebrochene Zahl der THF-Moleküle dieser Komplexe eher für tetramere Strukturen spricht. Eine Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an geeigneten Kristallen (Zwillingsbildung).

Vier Methyl- oder drei Phenylgruppen am Chrom erlauben daher eine Chrom-Chrom-Wechselwirkung, vier Phenylgruppen sind hierfür sterisch zu aufwendig.

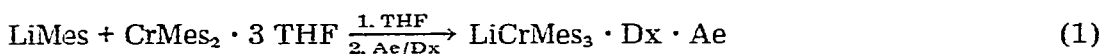
Aus diesem Vergleich ergab sich die Frage nach der Darstellung und Struktur entsprechender Lithium-mesitylochromate(II).

Ergebnisse

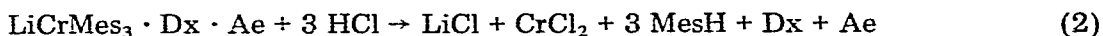
Die Umsetzung von Chrom(II)-halogeniden in Form ihrer Bistetrahydrofuranate in den verschiedensten Lösungsmitteln mit 3 bzw. 4 mol Lithiummesityl ergab in allen Fällen stark farbige Reaktionslösungen, aus denen es aber nicht gelang, die halogenidfreien at-Komplexe des zweiwertigen Chroms in reiner Form zu isolieren.

Daher wurde das von Stolze [5] beschriebene, aus Chrom(II)-chlorid und Mesityl-Grignardlösung hergestellte Dimesitylchrom-tris-tetrahydrofuranat mit 1 bzw. 2 mol Lithiummesityl in THF zur Reaktion gebracht.

Die Reaktion des rotvioletten $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ in THF mit einem Mol lithiumbromidhaltigem Lithiummesityl führte sehr schnell zu einer grünen Lösung, aus der nach Abziehen des THF und Ersatz durch Diäthyläther das Lithiumbromid als Dioxanaddukt abgetrennt werden konnte. Danach kristallisierte in 60% Ausbeute das ebenfalls rotviolette $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$. Die Reaktion verläuft nach Gl. 1.

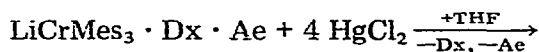


Die Charakterisierung der stark luftempfindlichen, in THF sehr gut mit grüner Farbe und in Diäthyläther mit roter Farbe löslichen Substanz erfolgte durch Elementaranalyse bzw. Zersetzung mit ätherischer Salzsäure oder Methanol, wobei die nach Gl. 2 gebildeten organischen Produkte im erwarteten Ausmass gaschromatographisch quantitativ identifiziert wurden:



Die Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid in THF bewies das Vorliegen von drei σ -gebundenen Mesitylgruppen (quantitative Isolierung als Mesitylquecksilberchlorid) sowie das Vorliegen der Oxydationsstufe +2 des Chroms (Bildung der erwarteten Menge an Hg_2Cl_2) (Gl. 3).

* Die früher als $\text{Me}_2\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3 \text{ Ae}$ (Me = Li, Na) formulierten Verbindungen verlieren leicht im Vakuum eine Teil des Solvatäthers und fallen in der Hitze, aus Toluol oder Benzol mit wenig THF umkristallisiert, in der oben formulierten, vakuumstabilen Form an.



Die Oxydationsstufe +2 des Chroms wird durch das bei Raumtemperatur gemessene magnetische Moment von 4.95 BM bestätigt.

Im Gegensatz zum erwähnten, diamagnetischen, oligomeren $\text{LiCr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 0.75 \text{THF}$ und dem von Hein und Tille [6] dargestellten, ebenfalls diamagnetischen $\text{LiCr}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2)_3 \cdot \text{Ae}$ zeigt das normale magnetische Verhalten von $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$, dass drei Mesitylgruppen eine Oligomerisierung verhindern, womit der erste Fall von Chrom(II)-organoverbindungen der allgemeinen Form LiCrR_3 mit high-spin-Charakter vorliegt.

Die Umsetzung von $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{THF}$ im Verhältnis 1 : 2 mit Lithiummesityl in THF ergab eine rotbraune Lösung, aus der sich das Dilithium-tetramesitylochromat(II)-tetrakis-tetrahydrofuranat in ca. 60%iger Ausbeute in orangegelben Kristalle isolieren liess (Gl. 4).



Die luftempfindliche, in grösseren Mengen pyrophore Substanz ist sehr gut in THF, weniger gut in Diäthyläther, mit jeweils rotbrauner Farbe löslich. Die Charakterisierung erfolgte in gleicher Weise, wie oben für das Lithium-trimesitylochromat(II) beschrieben.

Die magnetische Messung bei Raumtemperatur ergab erwartungsgemäss ein effektives magnetisches Moment von 4.93 BM.

Die magnetischen Messungen lassen keine Aussage über die Koordinationszahl des Chroms in diesen beiden Verbindungen zu. Sowohl für oktaedrische als auch für tetraedrische Strukturen sind im high-spin-Fall vier ungepaarte Elektronen zu erwarten. Weitere Aussagen sollten die UV-VIS-Spektren ermöglichen. Die Spektren sind in Fig. 1 dargestellt. Das Elektronenspektrum des $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{THF}$ in THF zeigt unterhalb einer bei ca. 20000 cm^{-1} beginnenden starken CT-Absorption Bandenmaxima bei 16900 cm^{-1} (ϵ_{max} ca. $200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 14200 cm^{-1} (170), 9000 cm^{-1} (40) und 7900 cm^{-1} (40). Dieses Spektrum ist mit einer tetraedrischen Vierfachkoordination im Einklang, wobei in der genannten Reihenfolge folgende Zuordnungen vorgeschlagen werden: ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^3T_2(H)$; ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$; ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^3T_1(H)$ und ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^1A_1(I)$. Ein für einen tetraedrischen high-spin- d^4 -Komplex zu erwartender Jahn-Teller-Effekt wird im Spektrum nicht direkt sichtbar.

Das Elektronenspektrum des $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$ ist in der Gestalt mit dem des vorgenannten Komplexes weitgehend identisch. In gleicher Weise zuordenbare Bandenmaxima bei $\sim 19200 \text{ cm}^{-1}$ (185) (br); $\sim 14500 \text{ cm}^{-1}$ (160) (br) und $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ (30) (br) sind zu erkennen. Danach kann man auch dieser Verbindung eine pseudotetraedrische Struktur zuschreiben.

Diese beiden Verbindungen sind die ersten tetraedrischen Chrom(II)-organoverbindungen und können anderen tetraedrischen Chrom(II)-verbindungen wie z.B. $\text{CrBr}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{CrJ}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [7] and die Seite gestellt werden. Eine planare Struktur, wie sie für $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_3\text{CCOCHCOC}(\text{CH}_3)_3]_2$ wegen des Auftretens zweier Banden bei 23000 cm^{-1} (360) und 16000 cm^{-1} (12) vorgeschla-

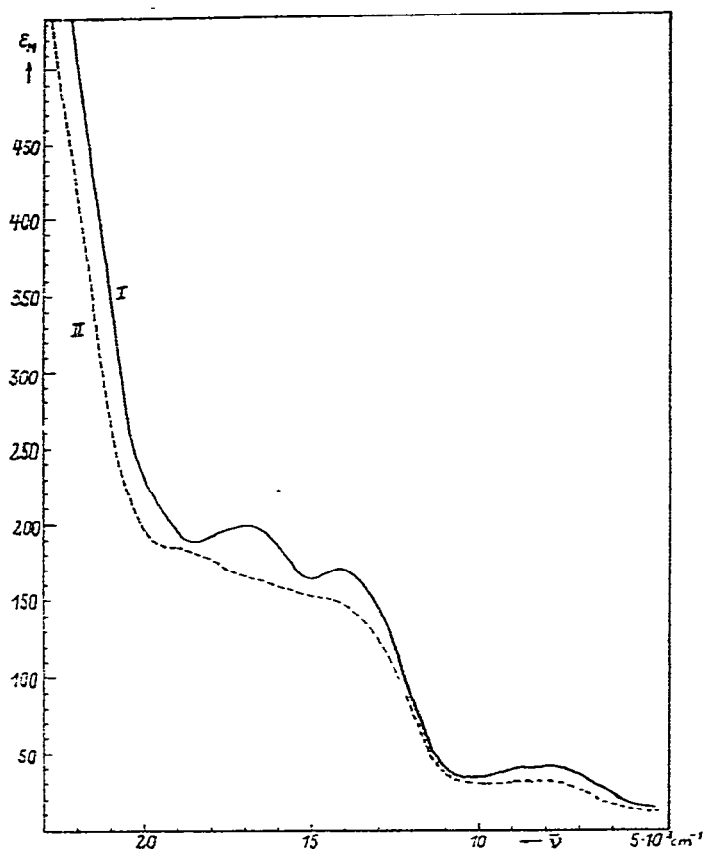


Fig. 1. UV-VIS-Spektren der Lithium-mesitylochromate(II) in THF-Lösung; Kurve I: $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}$; Kurve II: $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$.

gen wird [8], scheint nach den UV-VIS-Spektren wenig wahrscheinlich.

Tetramesitylverbindungen des Chroms existieren damit in drei Oxydationsstufen des Zentralatoms in der Reihe $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}$, $\text{LiCrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}$ [9] und CrMes_4 [10], Trimesitylchromverbindungen in zwei Oxydationsstufen mit den Verbindungen $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$ und $\text{CrMes}_3 \cdot \text{THF}$ [11].

Beide Lithiummesitylochromate(II) sind ohne zusätzliche Cokatalysatoren in der Lage, Butadien zu polymerisieren [12]. Nach 12 Stunden hatte $\text{Li}_2\text{CrMes}_4 \cdot 4 \text{ THF}$ in ca. 10^{-3} molarer benzolischer Lösung, die 20% Butadien enthielt, in homogener Katalyse mit 70%iger Ausbeute das Butadien polymerisiert, wobei das Polybutadien 42% 1,4-*trans* und 58% 1,2-verknüpft war. $\text{LiCrMes}_3 \cdot \text{Dx} \cdot \text{Ae}$ ergab unter den gleichen Bedingungen mit 100%iger Ausbeute ein Polymeres bestehend aus 37% 1,4-*trans* und 63% 1,2-Polybutadien.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter strengem Luftausschluss in Argonatmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel waren sorgfältig gereinigt und getrocknet sowie über Natriumketyl abdestilliert.

Dimesitylchrom wurde nach der von Stolze [5] beschriebenen Vorschrift präpariert, Mesityllithium aus Mesitylbromid und Butyllithium in Benzol/Äther hergestellt und in fester Form isoliert. Das so erhaltene Produkt bestand zu ca. 60% aus Lithiummesityl, der Rest entfiel auf Lithiumbromid.

Lithium-trimesitylochromat(II)-dioxanat-diäthylätherat

Zu 8.3 g $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ in 50 ml THF wurden bei -30°C 3.4 g LiMes (Reinheit 60.8%) unter Rühren zugegeben. Beide Ausgangsverbindungen lösten sich vollständig zu einer grasgrünen Lösung, von der das THF abgezogen und der grüne sirupöse Rückstand in 150 ml Diäthyläther aufgenommen wurde. Nach Zusatz von 20 ml Dioxan färbte sich die Lösung rot, das Lithiumbromid fiel als Dioxanaddukt aus und wurde sehr schnell über eine G-3-Fritte abgetrennt. Im Filtrat setzten sich rotviolette Kristalle ab, die durch Einengen auf ca. 100 ml vermehrt, über eine G3-Fritte abgetrennt, mit kaltem Diäthyläther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 5.85 g (60%). Analyse: Gef.: C, 72.23; H, 8.63; Cr, 9.01; Li, 1.13; Mes, 62.19 (gaschrom.) bzw. 57.39 (als MesHgCl); Dx, 14.00 (gaschrom.); Ae, 12.5 (gaschrom.); Cr : $1/2 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$, 1 : 0.77. $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{CrLiO}_3$ (578.7) ber.: C, 72.63; H, 8.88; Cr, 8.99; Li, 1.20; Mes, 65.78; Dx, 15.22; Ae, 12.81; Cr : $1/2 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$, 1 : 1. $\chi_g = 17.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (19.1°C) entspr. $\chi_{\text{mol}} = 10505 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Dilithium-tetramesitylochromat(II)-tetrakis-tetrahydrofuranat

Zu 6.1 g $\text{CrMes}_2 \cdot 3 \text{ THF}$ in 60 ml THF wurden bei -30°C 5.0 g LiMes (60.80%) unter Rühren zugegeben. Unter Auflösen des Ausgangssubstanzen entstand eine rotbraune Lösung, die auf ca. 10 ml in der Kälte eingengt und mit ca. 20 ml Diäthyläther versetzt wurde. Über Nacht im Kühlschrank setzten sich orangegelbe Kristalle ab, die über eine G-3-Fritte abgetrennt, mit kaltem Diäthyläther nachgewaschen und so lange im Vakuum getrocknet wurden, bis sie nicht mehr durch Ae/THF-Abgabe aufwirbelten. Ausbeute: 6.0 g (60%). Analyse: Gef.: C, 76.10; H, 9.25; Cr, 6.33; Li, 1.68; Mes, 57.23 (gaschrom.) bzw. 54.96 (als MesHgCl); THF, 33.95 (gaschrom.); Cr : $1/2 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$, 1 : 0.95. $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{CrLi}_2\text{O}_4$ (831.0) ber.: C, 75.15; H, 9.22; Cr, 6.26; Li, 1.67; Mes, 57.36; THF, xxx; Cr : $1/2 \text{ Hg}_2\text{Cl}_2$, 1 : 1. $\chi_g = 11.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (18.1°C) entsprechend $\chi_{\text{mol}} = 10456 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Dank

Fräulein Uta Schneider danke ich herzlich für ihre umsichtige experimentelle Mitarbeit, Herrn Professor Dr. E. Uhlig für sein förderndes Interesse.

Literatur

- 1 E. Kurras und J. Otto, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 479.
- 2 J. Krausse, G. Marx und G. Schödl, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 159.
- 3 W. Seidel, K. Fischer und K. Schmiedeknecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 273.
- 4 F. Hein und K. Schmiedeknecht, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 45.
- 5 G. Stolze und J. Hähle, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 301.
- 6 F. Hein und D. Tille, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 329 (1964) 72.
- 7 D.E. Scaife, *Austr. J. Chem.*, 20 (1967) 845.

- 8 R.H. Holm und D.H. Gerlach, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2292.
- 9 W. Seidel und G. Kreisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 10 W. Seidel und I. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 11 G. Stolze, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 383.
- 12 B. Heyn und K. Schmiedeknecht, DDR-Patent 89.709, 5-5-1972.