

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

IV *. C—C-SPALTUNG UND -VERKNÜPFUNG IN KOMPLEXGEBUNDENEM CYCLOOCTATETRAEN, STRUKTUR UND BESTIMMUNG DER ELEKTRONEN-DEFORMATIONS-DICHTE IM μ -OCTATETRAENYL-BIS[(π -CYCLOPENTADIENYL)CHROM] DURCH TIEFTEMPERATUR-RÖNTGENBEUGUNG (X—X) **

WOLFRAM GEIBEL ***, GÜNTHER WILKE, RICHARD GODDARD †,
 CARL KRÜGER † und RICHARD MYNOTT ††

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Juli 1978)

Summary

Reaction of chromocene (Cp_2Cr) with the disodium salt of cyclooctatetraene (Na_2COT) yields crystalline $(\text{CpCr})_2\text{C}_8\text{H}_8$ (IV), which on treatment with CO gives $[\text{CpCr}]_2(\text{CO})_5$ and COT. The determination of the structure and the electron deformation density by (X—X) methods proves that the COT introduced in form of Na_2COT is opened to form a C_8H_8 -chain bound to two Cr-atoms. The existence of a C_8 -chain is also proved by chemical reaction. The NMR-spectra of IV show dynamical behaviour. These data are related to the catalytic synthesis of cyclooctatetraene.

Zusammenfassung

Aus Chromocen (Cp_2Cr) und dem Dinatriumsalz des Cyclooctatetraens (Na_2COT) wird ein kristallines $(\text{CpCr})_2\text{C}_8\text{H}_8$ (IV) erhalten, das mit CO ein $[\text{CpCr}]_2(\text{CO})_5$ sowie COT liefert. Die Bestimmung der Struktur und Elektronen-Deformationsdichte nach (X—X)-Methoden zeigt, dass das als Na_2COT eingeführte COT zu einer an zwei Cr-Atome gebundenen C_8H_8 -Kette aufgespalten vorliegt. Die C_8H_8 -Kette kann auch chemisch nachgewiesen werden. Die NMR-Spektren von IV weisen auf dynamische Vorgänge hin. Die Befunde stehen in Beziehung zur katalytischen Synthese von Cyclooctatetraen.

* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

*** Teil der Dissertation, siehe Ref. 2.

† Röntgenstrukturanalyse und Elektronendichtebestimmung.

†† NMR-Spektren.

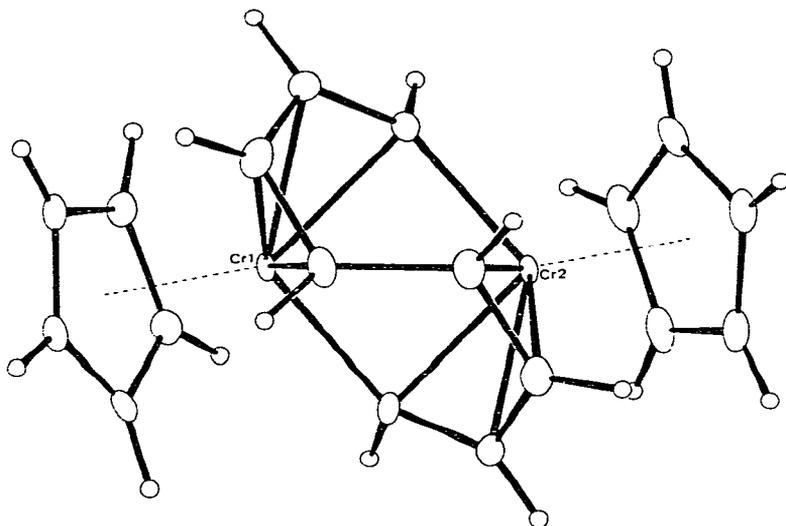


Fig. 1.

ist kürzer als für eine Cr—Cr-Einfachbindung zu erwarten wäre [8–11]. Nach der 18-Elektronenregel könnte formal eine Cr—Cr-Doppelbindung vorliegen.

Die C_8 -Kette mit vier Doppelbindungen lässt sich in zwei π -gebundene Butadien-Einheiten aufteilen. Obwohl innerhalb der C_4 -Einheiten Delokalisation festzustellen ist ($C-C_{av}$ 1.418(2) Å), sind die Einheiten untereinander nicht konjugiert ($C(14)-C(15)$ 1.493(4) Å). Somit ergibt sich die in Fig. 2 gezeigte Struktur.

$X-X_{ha}$ -Deformationsdichteverteilungen ergaben sich aus der Fouriertransformation von $F_{obs}/K-F_{calc}$ mit $\Delta p_{Krit.} - \Sigma p_{FA}$. Die genauen Positionen aller Atome ausser Wasserstoff erhielten wir aus einer "high angle-LS"-Verfeinerung mit $\sin \theta/\lambda \geq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ (1173 Reflexe, $R = 0.034$), während die Wasserstoffpositionen durch Verwendung des vollen Datensatzes (3349 Reflexe, $I \geq 2.0\sigma(I)$ $2\theta < 60^\circ$, $R = 0.04$) gewonnen wurden. Der zur Berechnung der Elektronendichteverteilung benötigte Skalierungsfaktor wurde aus dem vollen Datensatz bei festgehaltenen Atomparametern erhalten.

Figur 3 zeigt die so bestimmte Elektronendichte in der Ebene eines Cyclopentadienyl-Ringes (an Cr(1)). Sie stimmt in ihren Details mit der im kristallo-

(Fortsetzung s. S. 144)

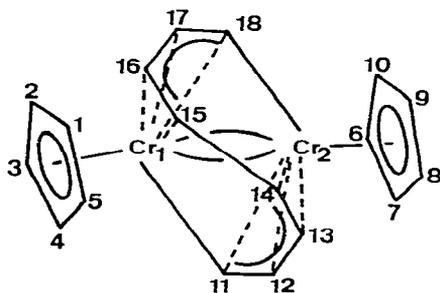
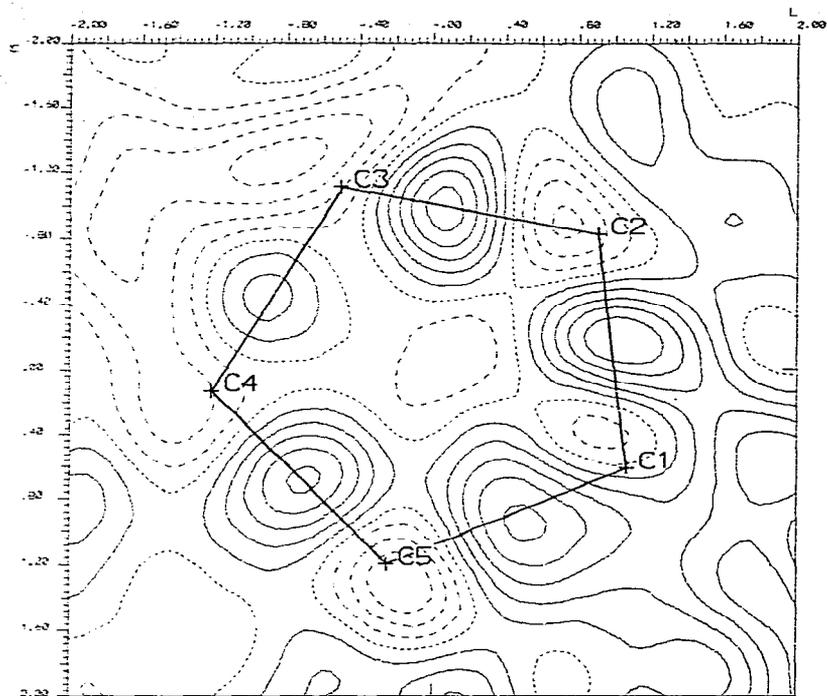
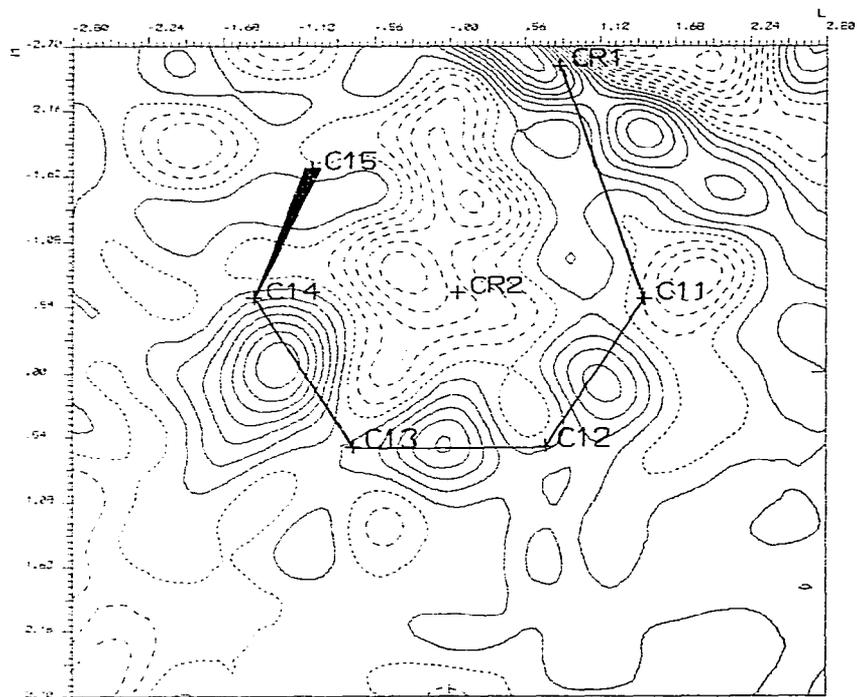


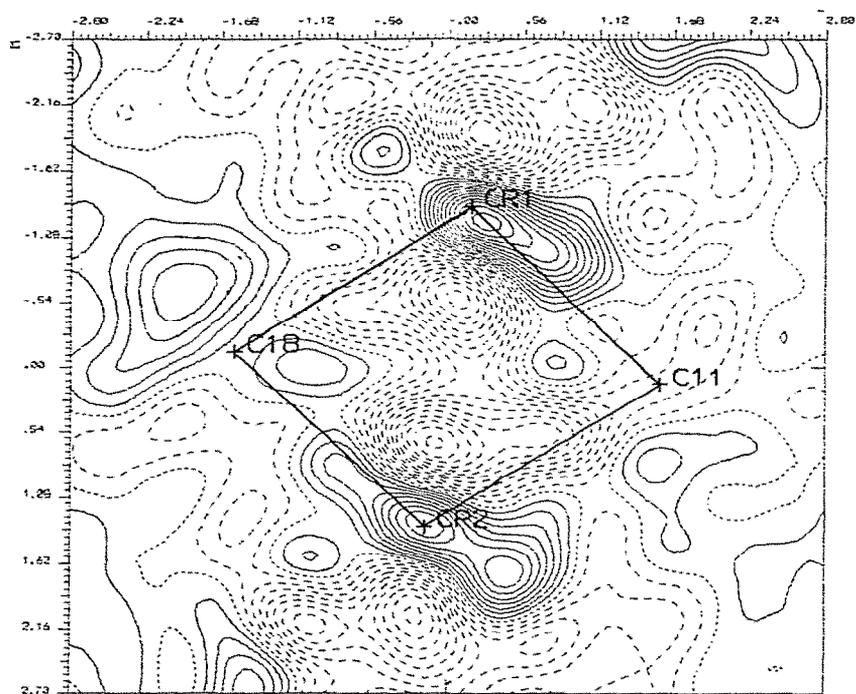
Fig. 2.



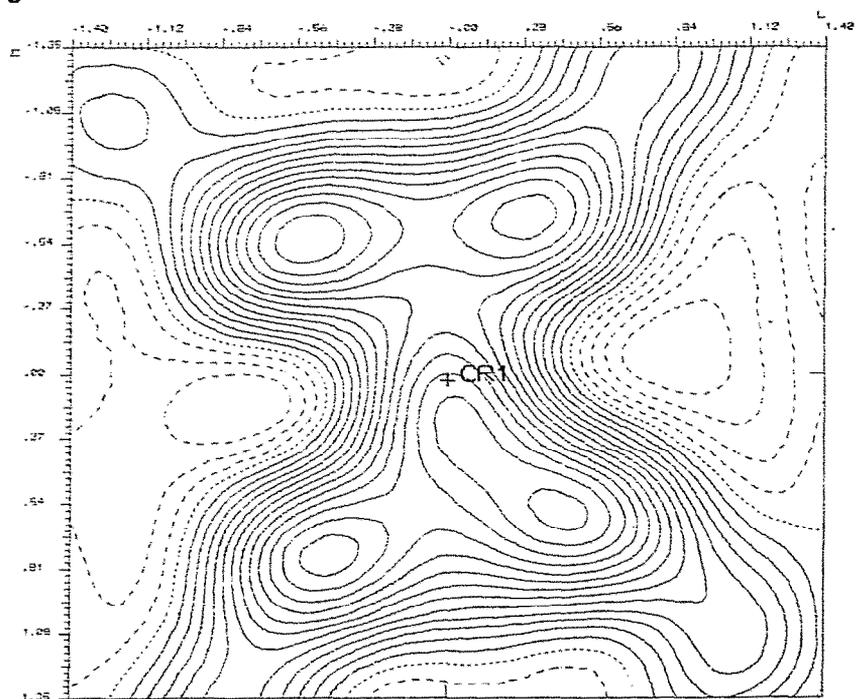
3



4



5



6

Fig. 3—6. Differenzdichte - Schnitte durch Molekülteile von IV. Die Konturen entsprechen $0.1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, wobei positive Dichte voll ausgezogenen Linien entspricht.

graphisch unabhängigen zweiten Cp-Ring an Cr(2) gut überein. Die Deformationsdichte einer der beiden planaren η^4 -gebundenen Butadien-Einheiten (an Cr(2)) zeigt Fig. 4. In allen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen lässt sich Elektronendichte beobachten, auffallend ist eine besondere Anhäufung zwischen den Atomen C(13) und C(14) (bzw. C(15), C(16)). Zwischen beiden Cr-Atomen ist keine Dichte festzustellen (Fig. 5). Diese überraschende Beobachtung ist entweder mit einer 16-Elektronenkonfiguration der Cr-Atome, oder aber wahrscheinlicher durch Elektronenpaarung der formalen Metall-Metall-Doppelbindung über beide verbrückende C-Atome zu erklären. Unsere Aussage steht im Einklang mit einer [X-N]-Untersuchung einer carbonyl-verbrückten Struktur, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ [7,12].

Die gefundene Dichteverteilung lässt weiterhin den Schluss zu, dass die Brücken-C-Atome jeweils nur an ein Cr-Atom σ -gebunden sind, während zum zweiten Cr-Atom eine π -Wechselwirkung besteht. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wie auch die Cr-C-Abstände (gemittelt 2.023(2) bzw. 2.101(2) Å) sind mit diesem Bild vereinbar.

Acht zusätzliche Peaks in der Deformationsdichte-Synthese sind unübersehbar; jeweils vier scharen sich in einem Abstand von 0.7–0.8 Å um jedes Cr-Atom (Fig. 6), wobei sie nahezu rechtwinklig zueinander und senkrecht zu einem Cr-C-Vektor stehen. Wir sehen hierin die Besetzung eines e_g -Orbitals, welches sich aus den in einem quadratisch planar verzerrten Oktaederfeld befindlichen Cr^{II} - d -Orbitalen ableitet. Von methodischer Bedeutung ist, dass die Deformationsdichte des gesamten Moleküls, obwohl kristallographisch nicht gefordert, annähert die Symmetrie C_2 aufweist und somit der Molekülgeometrie folgt.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von IV

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von IV sind unterhalb ca. -60°C mit der im Festkörper gefundenen Struktur vereinbar. Die Daten sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst. Die Zuordnung erfolgte gemäss Fig. 2 bezogen auf eine Molekülhälfte. Neben den Signalen der Cyclopentadienyl-Protonen werden vier weitere Signale gefunden. Die Tatsache, dass keine Kopplung $^3J(\text{H}(14)\text{H}(15))$ beobachtet wird, ist mit einem Diederwinkel von ca. 90° vereinbar. Bei höherer Temperatur wird H(11) stark zu niedrigerem Feld verschoben und verbreitert. H(13), H(14) und H(Cp) werden ebenfalls beeinflusst.

TABELLE 1

^1H -NMR-DATEN ^a

	$\delta(\text{H}) (-60^\circ\text{C})$	$J(\text{HH}) (\text{Hz})$	$\delta(\text{H}) (+30^\circ)$	$\delta(\text{H}) (+80^\circ\text{C})$
11	9.6 d	$J_{12} = 8$	≈ 11 ^b	≈ 13 (sehr breit)
12	6.70 dd	$J_{23} = 6$	6.72	6.7
13	3.38 dd	$J_{34} = 6$	3.94	} breit, nicht aufgelöst
14	2.75 d		3.26	
Cp	4.23 s		4.55	5.00

^a In Toluol- d_6 ; Zuordnung gesichert durch Homoentkopplung. Bruker WP-80 FT-NMR-Spektrometer bei 80 MHz. δ bezogen auf externen TMS. Zuordnung gemäss Fig. 2. ^b Halbwertsbreite ≈ 90 Hz.

TABELLE 2

 ^{13}C -NMR-DATEN ^a

	δ_c (Toluol- d_8 , -60°C)	δ_c (Toluol- d_8 , THF- d_8 , -80°C)	(-20°C)	($+35^\circ\text{C}$)
11	178.6	179.6	nicht beobachtet	
12	112.11	112.4	112.8	113.8 ^b
13	93.70	94.1	93.9	93.0 ^b
14	57.05	56.9	57.5	57.8
Cp	90.30	91.0	91.0	91.0

^a Varian XL-100-15A FT-NMR-Spektrometer bei 25.2 MHz. Zuordnung: SFORD-Spektren und Vergleich mit ^1H -NMR-Spektrum. Lösungsmittellinien als Referenz: Verschiebungen umgerechnet auf TMS: THF- d_8 ($\beta\text{-CD}_2$ 25.3 ppm), Toluol- d_8 ($-\text{CD}_3$ 20.49 ppm). Zuordnung gemäss Fig. 2. ^b Halbwertsbreite ca. 6 Hz (C(4), Hwb. 2 Hz).

Die ^{13}C -NMR-Spektren in Toluol- d_8 bzw. THF- d_8 sind praktisch identisch. Die Linie bei δ 179 ppm (-60°C) liegt in einem Bereich ähnlich dem des verbrückenden Carben-C-Atoms in $[\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CO}]$ ($\delta_c = 185.2$) [13]. Normalerweise liegen Carben- ^{13}C -Signale bei wesentlich niedrigerem Feld [14]. Bei Temperaturerhöhung verbreitert sich diese Linie bis zum Verschwinden; ausserdem werden die Signale von C(12), C(13) bei 35°C auch breiter.

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten lassen sich nicht mit einem Ringschluss vereinbaren, da in diesem Fall eine Hochfeldverschiebung von H(11) wie auch C(11) zu erwarten wäre. Wenn H(11) bei höherer Temperatur nach niedrigem Feld verschoben wird, ist eine analoge Verschiebung für C(11) wahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei Erhöhung der Temperatur die verbrückende Geometrie des Carben-C-Atoms, teilweise unter schnellem Austausch, aufgehoben wird.

Folgereaktionen

Obwohl die röntgenographische Strukturanalyse das Vorliegen einer C_8H_8 -Kette im Einkristall von IV eindeutig beweist und die NMR-Spektren zumindest Hinweise darauf geben, dass IV auch in Lösung analog strukturiert ist, erschien es von Interesse, diesen Befund auch chemisch abzusichern. Unter der Voraussetzung, dass in IV Cr-C- σ -Bindungen vorliegen, sollte durch Protolyse ein Octatetraen-(1,3,5,7) erhältlich sein. In diesem Sinne wenig erfolgreich verliefen jedoch Versuche sowohl unter Verwendung von anorganischen als auch organischen Säuren. Nach Aufarbeitung und nachfolgender katalytischer Hydrierung liess sich gaschromatographisch n-Octan nur in Spuren nachweisen. Cyclooctan wurde ebenfalls nur in Spuren gefunden. Unter den Bedingungen der Protolyse kommt es offenbar zu einer Polymerisation der C_8 -Einheit.

Die katalytische Hydrierung von IV unter Zusatz von Raney-Nickel bei 160°C und 78 atm führte ebenfalls nicht zum Ziel. Dagegen erhielten wir n-Octan in Ausbeuten bis zu 60%, wenn IV mit überschüssigem Diisobutylaluminiumhydrid bei 80°C behandelt und das Reaktionsprodukt nach Protolyse katalytisch hydriert wurde. Möglicherweise addieren sich unter diesen Bedingungen die Al-H-Gruppen sowohl an die Cr-C- σ -Bindungen als auch an die komplexgebundenen C=C-Bindungen in IV. Analoges haben wir früher bei

der Umsetzung von Bis- π -allylnickel mit Diisobutylaluminiumhydrid beobachtet [15]. Damit konnte auch chemisch bewiesen werden, dass in IV eine C_8 -Kette vorliegt. Bemerkenswert ist, dass unter den genannten Bedingungen im Reaktionsprodukt neben n-Octan auch Propylcyclopentan auftritt. Die Verteilung der Elektronendichten gemäss Fig. 4 zwischen C(13)—C(14) bzw. C(15)—C(16) könnte als Andeutung für einen möglichen Ringschluss von C(11) nach C(16) bzw. C(18) nach C(14) gewertet werden.

Diskussion

Der Befund, dass in einem COT-Molekül unter dem Einfluss zweier Cr-Atome eine C—C-Bindung gespalten und auch wieder geknüpft werden kann, hat einerseits interessante strukturchemische Aspekte, andererseits aber allgemeinere Bedeutung für stöchiometrische und vor allem katalytische Vorgänge, an denen mehr als ein Metallatom beteiligt ist.

Ein Vergleich der Strukturen von I, IV und V zeigt, dass offenbar die an die $Cr_2C_8H_8$ -Einheit zusätzlich gebundenen Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität haben. Während in I und V die $Cr_2C_8H_8$ -Einheiten neben COT- bzw. CO-Liganden ein verbrückendes COT enthalten, induzieren in IV die Cp-Liganden die C—C-Spaltung zur C_8H_8 -Kette. Möglicherweise kann dieser Effekt auf die im Vergleich zu COT und CO höhere Elektronenaffinität des Cp-Radikals zurückgeführt werden. D.h. werden die genannten Liganden an die $Cr_2C_8H_8$ -Einheit komplexgebunden, so resultieren unterschiedliche Ladungsverhältnisse an den Cr-Atomen und vermutlich im Falle der CpCr-Gruppe der stärkste Ladungsabfluss. Durch Spaltung einer C—C-Bindung im komplexgebundenen COT und Ausbildung von Cr—C- σ -Bindungen und gleichzeitiger Komplexierung der C=C-Bindungen könnte dann wiederum ein Ladungsausgleich zustandekommen.

Auf die Bedeutung obiger Befunde für katalytische Prozesse und insbesondere die katalytische Cyclotetramerisierung des Acetylens zu Cyclooctatetraen hat der eine von uns [16] bereits hingewiesen. Die Grundidee war dabei, dass die Cyclooctatetraen-Synthese in einem binuklearen Komplex über die Zwischenstufen von Metallacyclopentadienen und $M_2C_8H_8$ -Einheiten vom Typ IV ablaufen soll. Als Katalysator war in diesem Fall das $Ni_2[COT]_2$ angenommen worden, wobei einer der beiden COT-Ringe zwei Ni-Atome in definiertem Abstand zueinander halten soll, während der zweite COT-Ring durch Acetylen verdrängt wird. Die Vorstellung, dass die Cyclooctatetraen-Synthese an einem binuklearen Katalysator abläuft, wurde — offenbar angeregt durch unsere erste Mitteilung [16,17] — neuerdings von anderen Autoren übernommen und durch zusätzliches experimentelles Material belegt [18].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Darstellung von $C_8H_8Cr_2Cp_2$. 7.54 g (50 mmol) Na_2COT werden in 200 ml Tetrahydrofuran suspendiert, die Mischung auf etwa $-20^\circ C$ gekühlt und mit 18.29 g (100 mmol) $CrCp_2$ versetzt. Nach 3—4 Tagen zieht man das Lösungs-

mittel ab und extrahiert das Reaktionsprodukt zur Trennung von NaCp mit heissem Toluol (80°C). Das Lösungsmittel wird wiederum abgezogen und das Rohprodukt aus Toluol oder Tetrahydrofuran umkristallisiert. Die schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 10.2 g (60%). (Gef.: C, 64.25; H, 5.15; Cr, 30.7. C₁₈H₁₈Cr₂ (338) ber.: C, 63.9; H, 5.32; Cr, 30.77%.)

Umsetzung von C₈H₈Cr₂Cp₂ mit CO. Eine Lösung von 1.155 g (3.42 mmol) C₈H₈Cr₂Cp₂ in 80 ml Toluol nimmt innerhalb von 5 Tagen bei 105–110°C 371 Nml CO (16.56 mmol = 4.85 CO pro C₈H₈Cr₂Cp₂) auf. Anschliessend wird im Hochvakuum bei RT alles Flüchtige entfernt. Das Destillat enthält 2.05 mmol COT, entsprechend 60% d.Th. Das Reaktionsprodukt wird in Ether aufgenommen und abfiltriert. Der unlösliche Rückstand enthält 0.36 mg-at. Chrom. Man entfernt den Ether vollständig, suspendiert den Rückstand in wenig Pentan, filtriert das grüne kristalline Produkt ab und trocknet es im Hochvakuum. Ausbeute: 700 mg (54.7%) (Gef.: Cr, 26.8. C₁₅H₁₀O₅Cr₂ (374) ber.: Cr, 27.8%.) MS: *m/e* 346 (*M* – CO); 318 (*M* – 2 CO); 290 (*M* – 3 CO); 162 (*M* – 4 CO); 134 (*M* – 5 CO) = [Cr₂Cp₂]⁺. IR: 3 Banden im Carbonylbereich bei 1755, 1875 und 1885 cm⁻¹. Die Bande bei 1755 cm⁻¹ resultiert vom Brücken-CO.

Umsetzung von C₈H₈Cr₂Cp₂ mit (iso-C₄H₉)₂AlH. 1.1 g (3.25 mmol) C₈H₈Cr₂Cp₂ werden in 18.8 g (132 mmol) (iso-C₄H₉)₂AlH suspendiert und bei 80°C solange gerührt, bis sich eine klare, leicht viskose Lösung gebildet hat. Man verdünnt mit Cyclohexan und zersetzt anschliessend unter Kühlung mit 30 ml Ethanol und etwa 150 ml 5 N H₂SO₄. Nach anschliessender katalytischer Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig enthält die organische Phase 1.93 mmol n-Octan entsprechend 59.5% d.Th., sowie 0.24 mmol Propylcyclopentan (7.4%).

Literatur

- 1 H.-J. Kablitz und G. Wülke, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 241.
- 2 W. Geibel, Dissertation, Bochum, 1977.
- 3 H. Breil und G. Wülke, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 942.
- 4 D.J. Brauer und C. Krüger, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2511.
- 5 C. Krüger und Y.-H. Tsay, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 F.A. Cotton und St.A. Koch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7371.
- 7 P. Coppens, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 33.
- 8 A.T. McPhail und G.A. Simm, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 1858.
- 9 M.A. Bush und G.A. Simm, *J. Chem. Soc. A.* (1970) 611.
- 10 L.Y.Y. Chan und F.W.B. Einstein, *Acta Cryst. B*, 26 (1970) 1899.
- 11 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 12 A. Mitschler, B. Rees und M.S. Lehmann, Privatmitteilung.
- 13 T. Yamamoto, A.R. Garber, J.R. Wilkinson, C.B. Boss, W.E. Streib und L.J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 354.
- 14 M.H. Chisholm und S. Godleski, *Progr. Inorg. Chem.*, 20 (1976) 299.
- 15 G. Wülke et al., *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
- 16 G. Wülke, Opening lecture, VII International Conference on Organometallic Chemistry, Kyoto, Japan, 12.9.1977.
- 17 G. Wülke, *J. Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- 18 S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 221.