

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) C13–C15
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20772PC

Preliminary communication

Ein μ_2 -Benzylidenkomplex des Chroms mit ungepaarten Elektronen

F.H. Köhler *, C. Krüger * und H. Zeh

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 8046 Garching (B.R.D.)
 (Eingegangen den 31. Januar 1990)

Abstract

The benzylidene-bridged dichromium complex $[\text{CpCr}]_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-CHC}_6\text{H}_5)$ (**4**) has been obtained by thermolysis of $[\text{CpCr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\mu\text{-Br})_2$. ^1H NMR spectroscopy shows that **4** is antiferromagnetic and a barrier of 64.0 kJ mol^{-1} slows down the rotation of the phenyl group.

Zweikernige Cyclopentadienylchrom-Komplexe sind ein lohnendes Ziel für die Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen in metallorganischen Verbindungen, und schon vor einiger Zeit ist über deren ungewöhnlichen Magnetismus berichtet worden [1]. In solchen Molekülen kommt es zur teilweisen Abpaarung ungepaarter Elektronen, die sich mit NMR-Spektroskopie im Fall von Verbindungen des Typs $[\text{CpCrX}]_2(\mu\text{-X})_2$ (**1**) besonders einfach nachweisen lässt [2]. Der naheliegende Ersatz der endständigen Halogenide X in **1** durch Alkylreste ist von Theopold [3], Herrmann [4] und der eigenen Gruppe [5] realisiert worden. Dabei hatten wir gefunden, dass $[\text{CpCr}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)]_2(\mu\text{-Cl})_2$ (**2**) für die Deuteronen der CD_2 -Gruppe eine wesentlich geringere NMR-Signalverschiebung aufweist als $[\text{CpCr}(\text{CD}_2\text{C}_6\text{D}_5)]_2(\text{PEt}_3)$ und damit, ähnlich wie **1**, antiferromagnetisch ist [5b].

Beim Versuch, den Antiferromagnetismus durch temperaturabhängige NMR-Untersuchung genauer zu belegen, erwiesen sich **2** und ähnliche Verbindungen als thermisch instabil. Zum Beispiel färbte sich die violette Lösung von $[\text{CpCr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\mu\text{-Br})_2$ (**3**) [5] in Benzol beim Erhitzen auf ca. 80°C langsam grün. Dabei verschwanden die ^1H -NMR-Signale von **3** ** zugunsten von neuen,

* Gastprofessor 1987 vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.

** Zwei Signale für die Cp-Protonen zeigten *cis/trans*-Isomere an; die Signale für CHC_6H_5 wurden nicht lokalisiert (vgl. aber **2** in Ref. 5b); die restlichen Signale liessen keine Unterscheidung der Isomeren zu. $\delta_{303}^{\text{exp}}(^1\text{H})$ –94.1/–124.1, Cp; –21.6, –0.3, –19.1, C_6H_5 , *ortho*, *meta*, *para*; alle Werte bei 305 K relativ zum Methylsignal des Lösungsmittels Toluol, negatives Vorzeichen entspricht einer Verschiebung zu hoher Frequenz.

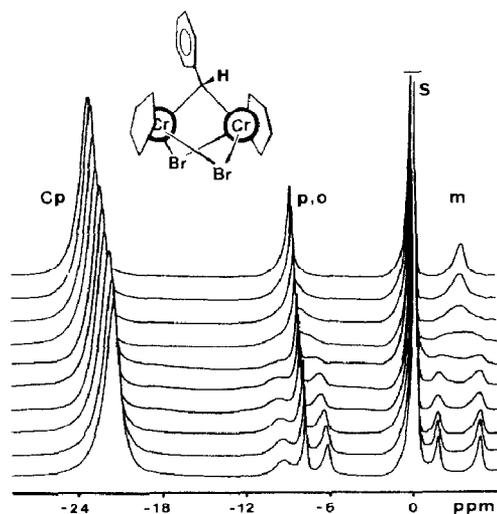


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4** (von unten nach oben: 282, 286, 295, 305, 309, 318, 327, 336, 345, 354 K). Die Skala ist auf das Solvens ($\text{C}_6\text{HD}_5 = \text{S}$) bezogen und gibt δ^{exp} wieder.

magnetisch verschobenen Signalen. Ein intensives Signal bei $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 310.7$ belegte die Bildung von Chromocen, das nach Entfernung des Solvens absublimiert wurde. Die Extraktion des Rückstandes mit Hexan ergab eine grüne Lösung und nach Kühlen ein kristallines Produkt (Ausbeute 17%). Es enthielt laut Elementaranalyse einen Benzylrest weniger als 3, die genaue Zahl der Wasserstoffatome blieb jedoch unsicher.

Eine Einkristallstrukturanalyse [5b] zeigte, dass als weiteres Thermolyseprodukt $[\text{CpCr}]_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-CHC}_6\text{H}_5)$ (**4**) (Fig. 1) entstanden war, in dem zwei Cyclopentadienylchromfragmente durch zwei Bromatome und einen Benzylidenrest verklammert sind. Der Abstand des Benzyliden-C-Atoms von Chrom beträgt 2.061 und 2.091 Å, Cr–Cr 2.666 Å und die Abstände Cr–Br je 2.490 Å. Die Phenylgruppe richtet sich weitgehend parallel zu den Cp-Ringen aus.

Auch in Lösung ist dieses Atropisomer bevorzugt, denn im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten je zwei Signale für die Protonen in *ortho*- und *meta*-Position auf ($\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 9.8/-6.6$ und $1.3/4.3$). Die Signale der Protonen in *para*-Stellung und von Cp erscheinen bei $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 7.9$ und -22.1 ; das Signal des Alkyliden-Protons ist offenbar unbeobachtbar breit. Figur 1 ist zu entnehmen, dass die *ortho*- und *meta*-Signale bei Temperaturerhöhung koaleszieren. Die Aktivierungsbarriere für die Rotation des Phenylrests ergibt sich zu $\Delta G_{341}^\ddagger = 64.0 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ferner zeigt sich an den Signalen für Cp und *ortho*-H besonders deutlich, dass der Betrag der Verschiebung mit der Temperatur zunimmt. Daraus ist, ähnlich wie bei **1** [2], auf antiferromagnetische Wechselwirkung zu schliessen. Bemerkenswert ist die Analogie zu $[\text{CpCr}]_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2(\mu\text{-S})$, für das ebenfalls Antiferromagnetismus gefunden wurde [1b].

Die Bildung der μ_2 -Alkyliden-Verbindung **4** ist insofern überraschend, als die Thermolyse des analogen $[\text{CpCr}(\text{CH}_3)]_2(\mu\text{-Cl})_2$ ausschliesslich zum μ_3 -Alkylidinderivat $[\text{CpCrCl}]_3(\mu_3\text{-CH})$ führt [3a]. Wie wir jetzt für $[\text{CpCr}(\text{CH}_3)]_2(\mu\text{-X})_2$ fanden, verläuft dessen Thermolyse über $[\text{CpCr}]_2(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-CH}_2)$; darüber wird an anderer Stelle berichtet.

Dank. Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 (a) H. Benn, G. Wilke und D. Henneberg, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1052; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 1001; (b) A.A. Pasynskii, I.L. Eremenko, Yu. V. Rakitin, V.M. Novotortsev, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov, und Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 57; (c) M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine und D.C. Rideout, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 120.
- 2 (a) F.H. Köhler, R. Cao, K. Ackermann und J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1406; (b) F.H. Köhler, J. Lachmann, G. Müller und H. Zeh, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) C15.
- 3 (a) D.S. Richeson, S.-W. Hsu, N.H. Fredd, G. Van Duyne und K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8273; (b) D.S. Richeson, J.F. Mitchell und K. Theopold, *Organometallics*, 8 (1989) 2570.
- 4 W.A. Herrmann, W.R. Thiel und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 323.
- 5 (a) H. Zeh, Dissertation, Technische Universität München, 1989; (b) A. Grohmann, F.H. Köhler, G. Müller und H. Zeh, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 897.