

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

XLV*. ÜBER DIE REAKTION VON LITHIUMACETYLPENTACARBONYL- CHROMAT MIT DICYCLOPENTADIENYLTITANDICHLORID

ERNST OTTO FISCHER und SANDRO FONTANA

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Februar 1972)

SUMMARY

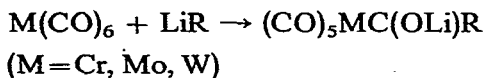
Lithiumacetylpentacarbonylchromate, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ reacts with dicyclopentadienyltitanium dichloride $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ to give μ -acetylpentacarbonylchromium(0)dicyclopentadienyltitanium chloride, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ and bis[μ -acetylpentacarbonylchromium(0)] dicyclopentadienyltitanium, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$. From their $\nu(\text{C}=\text{O})$ IR bands and ^1H NMR spectra the electronegativity of the $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{O}$ groups towards the $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ groups is derived to be equal to chloride.

ZUSAMMENFASSUNG

Lithium-acetylpentacarbonylchromat $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ reagiert mit Dicyclopentadienyltitandichlorid $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ zu μ -Acetylpentacarbonylchrom(0)-dicyclopentadienyltitanchlorid $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und Bis-[μ -acetylpentacarbonylchrom(0)] dicyclopentadienyltitan, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$. Aus deren $\nu(\text{C}=\text{O})$ und ^1H -NMR-Spektren folgt, dass die Elektronegativität einer $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Gruppe gegenüber der $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Gruppe der des Chlors vergleichbar sein dürfte.

EINLEITUNG

Übergangsmetall-carbonyl-Verbindungen addieren Lithiumorganyle²⁻⁸, wobei Lithium-acylcarbonylmetallate entstehen, z.B.



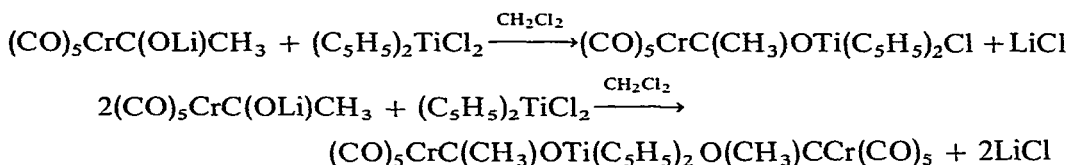
Nachfolgend wird über die äquimolare Umsetzung von Lithium-acetylpentacarbonylchromat mit Dicyclopentadienyltitandichlorid berichtet.

* Für XLIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Lithium-acetylpentacarbonylchromat $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ reagiert in Methylenchlorid mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ bereits bei Raumtemperatur bereitwillig. Die rasch verlaufende Umsetzung ist an der Vertiefung der Farbe zu verfolgen. Die Einengung des zunächst gelösten Reaktionsgemisches lieferte ein Konzentrat mit einem dunklen Rückstand, dessen Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid erfolgte. Es wurden drei Zonen bei der Auftrennung beobachtet.

Das aus der ersten, am raschesten laufenden Zone isolierte Produkt konnte durch IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie Totalanalyse und Molgewichtsbestimmung als Bis- $[\mu\text{-acetylpentacarbonylchrom(0)}]$ dicyclopentadienyltitan $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$ identifiziert werden. Aus dem Eluat der dritten Zone erhielten wir eine feste Substanz, die mittels derselben Methoden als $\mu\text{-Acetylpentacarbonylchrom(0)dicyclopentadienyltitanchlorid}$ $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ gesichert wurde. Die zweite Zone wurde verworfen. Folgende Bildungsgleichungen dürfen für die neuen Carbenkomplexe angenommen werden:



IR-SPEKTREN

Im Spektrum von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ finden sich in Benzol im $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereich drei Valenzschwingungen bei 2051, 1968 und 1923 cm^{-1} , $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$ zeigt solche bei 2049, 1964 und 1919 cm^{-1} . Daraus ist zu folgern, dass die C_{4v} -Symmetrie des Pentacarbonylchromrestes im wesentlichen erhalten ist; auf eine geringfügige, durch den jeweiligen Carbenliganden verursachte Verzerrung weist das Auftreten der B_1 -Schwingung^{9,10} hin. Tabelle 1 fasst die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen beider Komplexe mit denen von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ zum Vergleich zusammen.

Es ist ihr eindeutig zu entnehmen, dass die $\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ -Gruppe einen besseren Donor-Effekt besitzt als die OCH_3 -Gruppe. Dies wird durch die langwellige

TABELLE 1

$\nu(\text{C}=\text{O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OR}$ -KOMPLEXEN

(in cm^{-1} , aufgenommen in Benzol)

($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$)

Verbindung	A_1^2	B_1	A_1^1, E
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3^3$	2063 w ^a	1980 sh ^a	1941 vs ^a
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	2051 w	1968 sh	1923 vs
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$	2049 w	1964 sh	1919 vs

^a w = schwach, vs = stark, sh = Schulter.

Verschiebung der (C=O)-Valenzfrequenzen im Monoacyl-Komplex gegenüber $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ belegt. Wird das restliche Cl-Atom in ihm durch eine weitere Acetylpentacarbonylchrom(0)-Gruppe ersetzt, so beobachtet man nochmals eine zusätzliche, jedoch kaum mehr signifikante Verschiebung nach niedrigeren (C=O)-Frequenzen. Man muss daraus schliessen, dass die Elektronegativität einer Acetylpentacarbonylchrom-Gruppe nahezu der von Chlor entspricht.

¹H-NMR-SPEKTREN

Die ¹H-NMR-Spektren beider Komplexe zeigen nur zwei Singulets, von denen eines für die Protonen des π -gebundenen Cyclopentadienylringes, das andere für die am Carbenkohlenstoff gebundene CH_3 -Gruppe charakteristisch ist. Tabelle 2 fasst die chemischen Verschiebungen der Protonensignale beider Verbindungen, ferner die entsprechenden von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ zusammen.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OR}$ UND $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$

(in τ , aufgenommen in CD_3COCD_3 bez. auf i. TMS) ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$)

Verbindung	CH_3	Intensitäten	C_5H_5	Intensitäten
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	6.95	3		
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$	7.25	3	3.40	10
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$	7.05	6	3.25	10
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$			3.39	

Die chemischen Verschiebungen der Protonen des Cyclopentadienylringes bleiben praktisch gleich, was wiederum für die recht ähnlichen Elektronegativitäten des Cl-Atoms und der $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{O}$ -Gruppe spricht. Auch die Substitution des letzten Cl-Atoms führte wieder nur zu einer geringen Verschiebung nach tieferem Feld. Damit wird unabhängig bestätigt, dass die Elektronegativität der Acetylpentacarbonylchrom-Gruppe in der Grössenordnung von Chlor liegen muss.

Die Signale der C_{CH_3} -Protonen von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ erscheinen im übrigen bei tieferem Feld als die der beiden neuen Komplexe. Daraus dürfte zu folgern sein, dass bei letzteren am Carbenkohlenstoff mehr negative Ladung als im Methylmethoxycarben-Komplex lokalisiert ist.

Wird schliesslich im Monoacyl-Komplex das letzte Cl-Atom ebenfalls noch durch eine Acetylpentacarbonylchrom(0)-Gruppe ersetzt, so werden die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen um 0.2 τ kleiner; dies deutet auf eine geringfügig grössere Elektronegativität der Acetylpentacarbonylchrom(0)-Gruppe im Vergleich zum Halogen hin.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungs-

mitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente ein A-60 Spektrometer der Fa. Varian. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 21 mit LiF-Optik aufgenommen.

Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit Hg-Überdruckventil und Stickstoffansatz versehen ist, werden 2.44 g (10 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$ und 2.5 g (10 mMol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Man lässt die Mischung unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur 1 Stunde reagieren und filtriert anschliessend über 2 cm Filterwatte auf einer G_3 -Fritte, um entstandenes LiCl abzutrennen. Das Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum bis auf etwa 20 ml eingeeengt, wobei eine grössere Menge feste dunkle Substanz ausfällt; das Konzentrat wird an einer auf -10° gekühlten Säule (Länge 25 cm, Durchmesser 3.5 cm) über SiO_2 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Es bilden sich drei dunkelrote Zonen aus, die relativ einfach und schnell zu eluieren sind. Die zweite, sehr schwache, mittlere konnte nicht näher identifiziert werden. Die beiden anderen Eluate werden für sich zuerst am Wasserstrahlvakuum eingeeengt, dann am Hochvakuum zur Trockne gebracht. Es bleibt bei ihnen jeweils ein dunkelrotes Pulver zurück.

Zone I: Ausbeute 0.94 g $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$ entspr. 28% bezogen auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$. Zers. 90° (Gef.: C, 44.87; H, 2.72; Cr, 16.29; Ti, 7.50; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 659. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{O}_{12}\text{Ti}$ ber.: C, 44.45; H, 2.47; Cr, 16.05; Ti, 7.47%; Mol.-Gew., 648.1).

Zone III: Ausbeute 2.13 g $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OTi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ entspr. 47% bezogen auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OLi})\text{CH}_3$. Zers. 157° (Gef.: C, 45.51; H, 2.91; Cl, 8.40; Cr, 11.80; O, 20.91; Ti, 10.70; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 462. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClCrO}_6\text{Ti}$ ber.: C, 45.48; H, 2.99; Cl, 7.82; Cr, 11.60; O, 21.41; Ti, 10.70%; Mol.-Gew., 448.6).

DANK

Wir danken dem Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela für die Gewährung eines Stipendiums für S.F., dem Verband der Chemischen Industrie "Fonds der Chemischen Industrie" für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen und Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

- 1 E. O. Fischer und K. H. Dötz, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C4.
- 2 E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645.
- 3 E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 4 E. O. Fischer und A. Riedel, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 156.
- 5 E. O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1495.
- 6 E. O. Fischer und E. Offhaus, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2449.
- 7 J. Kollmeier, *Dissertation*, Technische Hochschule München, 1970.
- 8 H. J. Beck, *Dissertation*, Technische Universität München, 1970.
- 9 L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 10 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4436.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)