

Journal of Organometallic Chemistry, 365 (1989) C15–C18
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9823PC

Preliminary communication

Antiferromagnetische zweikernige (η^5 -Cyclopentadienyl)- und (Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)chrom(III)dihalogenide

F.H. Köhler *, J. Lachmann, G. Müller, H. Zeh,

*Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

H. Brunner, J. Pfauntsch und J. Wachter

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 27. Januar 1989)*

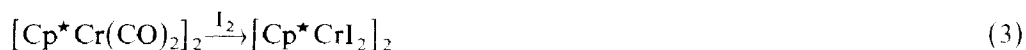
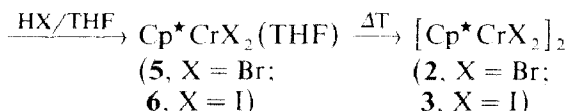
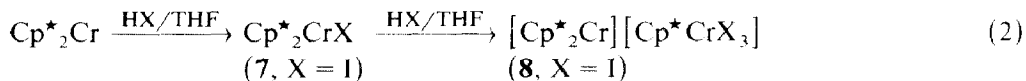
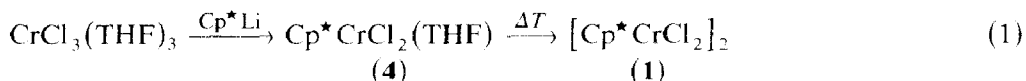
Abstract

The dinuclear chromium(III) half-sandwich molecules $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3)) and $[\text{CpCrX}_2]_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}$, I) have been prepared starting from $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ or chromocenes. When the latter were treated with HX in THF the intermediates Cp^*_2CrI , $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}][\text{Cp}^*\text{CrI}_3]$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrX}_3]$ ($\text{X} = \text{Br}$, I), $\text{Cp}^*\text{CrX}_2(\text{THF})$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), and $\text{CpCrX}_2(\text{THF})$ ($\text{X} = \text{Br}$, I) could be established. The *trans*-isomer of 1 crystallizes in the space group $P\bar{1}$ ($Z=2$). *cis*- and *trans*-isomers were found for 3 in solution. The paramagnetic ^1H NMR data indicate that antiferromagnetic coupling is present in 1–3.

Beim Studium magnetischer Wechselwirkungen in metallorganischen Verbindungen hatte sich gezeigt, daß zweikernige Mangan(II)-Halbsandwich-Verbindungen zwar paramagnetisch verschobene NMR-Signale liefern, daß die NMR-Spektroskopie aber für genauere Untersuchungen wenig geeignet ist [1]. Anders verhält sich $[\text{CpCrCl}_2]_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) [2]; hier ist die Elektronenaustausch-Wechselwirkung so stark, daß sie durch NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden kann. Wir haben deshalb die Titelverbindungen $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3)) auf verschiedenen Wegen synthetisiert und untersucht. Diese Moleküle sind zugleich als Basis für starke metallorganische Oxidationsmittel von Interesse, wie Rauchfuss soeben gezeigt hat [3].

Zwar sind einige Bildungsweisen von $[\text{CpCrX}_2]_2$ bekannt [2,4], als einfachster Zugang zu 1, das bereits auf anderem Wege erhalten wurde [5], bot sich jedoch die Reaktion von $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ mit Cp^{*-} an. Gemäß Gleichung 1 erhielten wir

analysenreines **1** in 65% Ausbeute (nicht optimiert) als blaugrünes Pulver [6]. Der Austausch von Cl^- gegen Br^- oder I^- ist für $[\text{CpCrCl}_2]_2$ nicht befriedigend [6]. Deshalb haben wir **2** und **3** auf den Wegen 2 bzw. 3 hergestellt.



Die Reaktion von Decamethylchromocen [7] mit gasförmigem Iodwasserstoff konnte genauer verfolgt werden: Zunächst fiel ockerfarbiges Decamethylchromoceniumiodid (**7**) aus (in Aceton- d_6 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 3.4$ *). Die weitere Umsetzung von **7** mit HI führte zur Abspaltung von Cp^* und Bildung von $[\text{Cp}^*\text{CrI}_3]^-$ mit $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}]^+$ als Gegenion **8** (in CDCl_3 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H})$ 0.1, $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}]^+$; 94.3, $[\text{Cp}^*\text{CrI}_3]^-$) und schließlich zu tief blaugrünem **3** (Gesamtausbeute 93%). In der analogen Reaktion von Cp^*_2Cr mit HBr konnten wir Zwischenverbindungen entsprechend **7** und **8** nicht fassen; es bildete sich sofort blaugrünes **2** in 46% Ausbeute.

Auch bei der Reaktion von Cp_2Cr mit HBr bzw. HI ließ sich Cp_2CrX nicht nachweisen, wohl aber $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrI}_3]$ (**9**) (in CDCl_3 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 352$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$; -258 , $[\text{CpCrI}_3]^-$) und $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrBr}_3]$ (**10**) (in CDCl_3 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 351$, $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$; -248 , $[\text{CpCrBr}_3]^-$); letzteres fiel im Gemisch mit $\text{CpCrBr}_2(\text{THF})$ (**11**) an (in CDCl_3 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 262$, Cp; -33.2 , THF, H2/5; -4.5 , THF, H3/4). Letztlich entstehen analog zu Weg 2 $[\text{CpCrBr}_2]_2$ (**12**) bzw. $[\text{CpCrI}_2]_2$ (**13**) (in Toluol- d_8 : $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H})$, -159 bzw. $-163/-178$). Diese Befunde werden durch Vergleich der NMR-Daten mit denen von $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrCl}_3]$ (**14**) [2] erhärtet; **11–14**, sowie $[\text{CpCrCl}_3]^-$ und $[\text{CpCrBr}_3]^-$ in Form ihrer Ammoniumsalze wurden bereits auf anderen Wegen hergestellt [4a].

Wie Reaktion 3 zeigt, haben wir **3** auch durch oxidative Decarbonylierung von $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ [8] mit Iod synthetisiert (Ausbeute 26% neben 28% $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\text{I}$) [9]. Das auf Weg 2 und 3 erhaltene analysenreine **3** gab im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale (vgl. $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H})$ und Fig. 2), was auf *cis/trans*-Isomere schließen läßt. Im Gegensatz dazu fanden wir für **1** und **2** nur ein Signal. Im Fall von **1** zeigte die Röntgenstrukturanalyse, daß aus Toluol das *trans*-Isomer (Fig. 1) auskristallisiert; das entspricht dem Bau von $[\text{CpCrCl}_2]_2$ [2] und **2** [3]. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle mit kristallographischer Inversionssymmetrie vor, deren geometrische Details sich wenig unterscheiden. Beim Vergleich mit $[\text{CpCrCl}_2]_2$ fällt auf, daß der zentrale Vierring in **1** stärker von einem Rechteck abweicht.

Mit **1–3** liegt eine neue Reihe antiferromagnetischer Metallorganyle vor. Die partielle Spinabpaarung folgt aus den paramagnetischen NMR-Daten. So ist z.B.

* $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H})$: Experimentelle ^1H -NMR-Signalverschiebung (nach hoher Frequenz mit negativem Vorzeichen) bei 305 K relativ zum (am geringsten verschobenen) Solvenssignal.

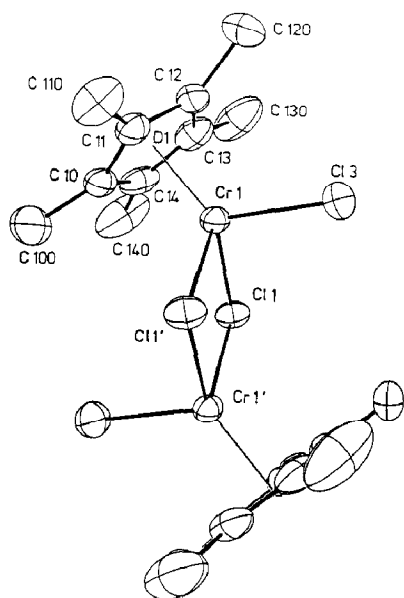


Fig. 1. Struktur von einem der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$ (1). Wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für Moleküle I/II: Cr–D1 1.88/1.88, Cr1–C11 2.394(1)/2.372(1), Cr1'–C11 2.398(1)/2.388(1), Cr1–C13 2.287(1)/2.294(2); D1–Cr–Cr1–C13 123.5/122.8, D1–Cr1–C11 121.5/122.5, D1–Cr1–C11' 122.8/121.9, C11–Cr1–C13 97.1(1)/96.8(1), C11'–Cr1–C13 95.8(1)/97.2(1), C11–Cr1–C11' 87.9(1)/87.5(1), Cr1–C11–Cr1' 92.1(1)/92.5(1).

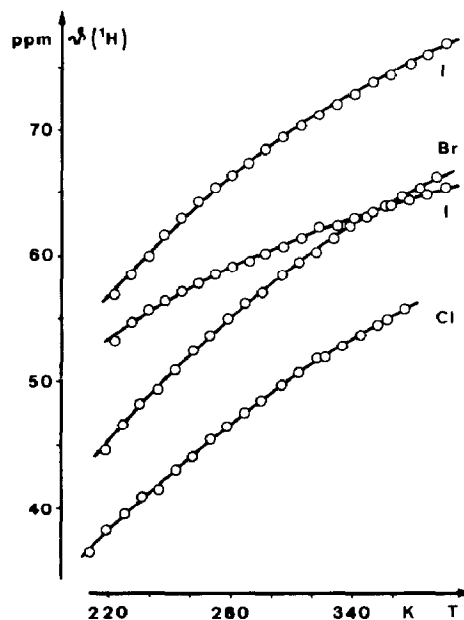


Fig. 2. (rechts) Temperaturabhängigkeit der reduzierten paramagnetischen ^1H -NMR-Verschiebung des Methylsignals von $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), I (3)), letzteres mit *cis/trans*-Isomeren.

das ^1H -NMR-Signal der zweikernigen Moleküle 1–3 20 bis 28 ppm weniger weit verschoben als die analogen Signale der Einkernkomplexe $\text{Cp}^*\text{CrX}_2(\text{THF})$ 4–6. Noch deutlicher wird der Antiferromagnetismus in 1–3 durch ^1H -NMR-Messungen bei variiertem Temperatur. Trägt man wie in Fig. 2 die reduzierten Signalverschiebungen $\vartheta = \delta^{\text{para}}(^1\text{H})T/298$ gegen die absolute Temperatur T auf, [2] so ergeben sich große Abweichungen von Parallelen zur T -Achse, was typisch für Antiferromagnetismus ist.

Über die detaillierte Untersuchung des Magnetismus berichten wir gesondert.

Röntgenstrukturanalyse: Enraf–Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, T 23°C. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Cr}_2$, $M_r = 516.266$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 8.587(1), b 8.898(1), c 15.856(1) Å, α 91.82(1), β 102.84(1), γ 94.24(1) $^\circ$, $Z = 2$, d_{ber} 1.457 g/cm 3 , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 13.6 cm $^{-1}$, $F(000) = 532$. 4115 unabhängige Reflexe, davon 3389 “beobachtet” mit $F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$. $R(R_w) = 0.049$ (0.050), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ (anisotrop, H konstant, 235 Parameter, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{final}} = +1.08 / -0.82 \text{ e}/\text{Å}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53750, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank. Für die Förderung der Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG.

Literatur

- 1 F.H. Köhler, N. Hebdanz, G. Müller, U. Thewalt, B. Kanellakopulos und R. Klenze, *Organometallics*, 6 (1987) 115.
- 2 F.H. Köhler, R. Cao, K. Ackermann und J. Sedlmair, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1406.
- 3 D.B. Morse, T.B. Rauchfuss und S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8234.
- 4 (a) E.O. Fischer, K. Ulm und P. Kuzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 253; (b) M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Israel J. Chem.*, 15 (1976) 206; (c) M. Moran, *Transition Met. Chem.*, 6 (1981) 173; (d) H.G. Alt und H.J. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 5 (a) H. Benn, G. Wilke und D. Henneberg, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 1001; (b) H.G. Alt, U. Freitag, M. Herberhold und H.J. Hayn, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 361.
- 6 H. Zeh, Diplomarbeit, TU München 1986.
- 7 J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1882.
- 8 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53.
- 9 J. Pfauntsch, Dissertation, Universität Regensburg, 1988.