

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

### Preliminary communication

## Antiferromagnetische zweikernige ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)- und (Pentamethyl- $\eta^5$ -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)*

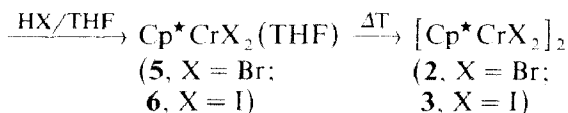
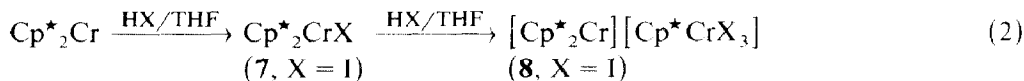
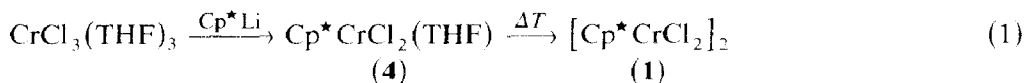
### Abstract

The dinuclear chromium(III) half-sandwich molecules  $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ; X = Cl (1), Br (2), I (3)) and  $[\text{CpCrX}_2]_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ; X = 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  $\text{Cp}^*_2\text{CrI}$ ,  $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}][\text{Cp}^*\text{CrI}_3]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrX}_3]$  (X = Br, I),  $\text{Cp}^*\text{CrX}_2(\text{THF})$  (X = Cl, Br, I), and  $\text{CpCrX}_2(\text{THF})$  (X = 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  $^1\text{H}$  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  $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ; X = 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  $\text{Cp}^{*-}$  an. Gemäß Gleichung 1 erhielten wir

analysenreines **1** in 65% Ausbeute (nicht optimiert) als blaugrünes Pulver [6]. Der Austausch von  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  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  $\text{Cp}^*$  und Bildung von  $[\text{Cp}^*\text{CrI}_3]^-$  mit  $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}]^+$  als Gegenion **8** (in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) 0.1$ ,  $[\text{Cp}^*_2\text{Cr}]^+$ : 94.3,  $[\text{Cp}^*\text{CrI}_3]^-$ ) und schließlich zu tief blaugrünem **3** (Gesamtausbeute 93%). In der analogen Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Cr}$  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  $\text{Cp}_2\text{Cr}$  mit HBr bzw. HI ließ sich  $\text{Cp}_2\text{CrX}$  nicht nachweisen, wohl aber  $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrI}_3]$  (**9**) (in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 352$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$ : -258,  $[\text{CpCrI}_3]^-$ ) und  $[\text{Cp}_2\text{Cr}][\text{CpCrBr}_3]$  (**10**) (in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 351$ ,  $[\text{Cp}_2\text{Cr}]^+$ : -248,  $[\text{CpCrBr}_3]^-$ ); letzteres fiel im Gemisch mit  $\text{CpCrBr}_2(\text{THF})$  (**11**) an (in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{305}^{\text{exp}}(^1\text{H}) - 262$ , 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  $^1\text{H}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Signalverschiebung (nach hoher Frequenz mit negativem Vorzeichen) bei 305 K relativ zum (am geringsten verschobenen) Solvenssignal.

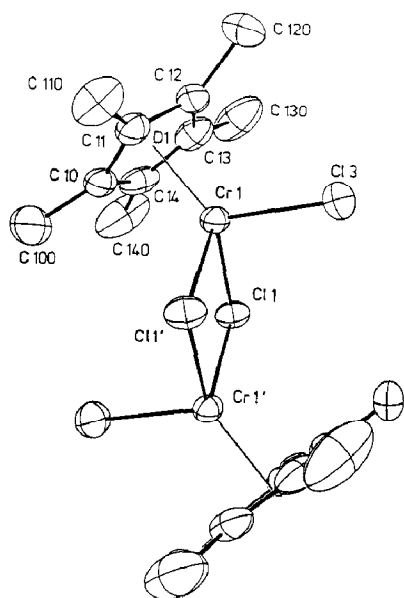


Fig. 1. Struktur von einem der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}_2]_2$  (1). Wichtige Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) für Moleküle I/II: Cr–D1 1.88/1.88, Cr1–C11 2.394(1)/2.372(1), Cr1'–C11 2.398(1)/2.388(1), Cr1–C13 2.287(1)/2.294(2); D1–Cr–Cr1–C13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

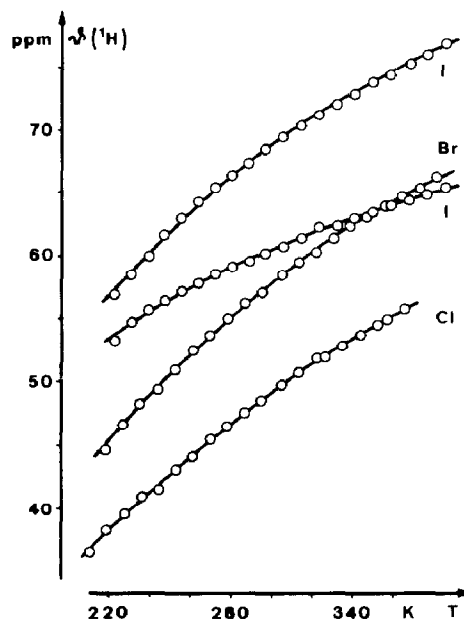


Fig. 2. (rechts) Temperaturabhängigkeit der reduzierten paramagnetischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung des Methylsignals von  $[\text{Cp}^*\text{CrX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{Br}$  (2),  $\text{I}$  (3)), letzteres mit *cis/trans*-Isomeren.

das  $^1\text{H}$ -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  $^1\text{H}$ -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,  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  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,  $\alpha$  91.82(1),  $\beta$  102.84(1),  $\gamma$  94.24(1) $^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber}}$  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. Kanellakopoulos 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.