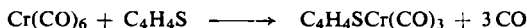


ERNST OTTO FISCHER und KARL ÖFELE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXII¹⁾**Thiophen-chrom(0)-tricarboxyl**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 25. Juli 1958)

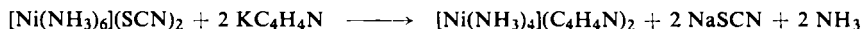
Durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit Thiophen im Einschlußrohr wurde gemäß



orangefarbenes, sublimierbares Thiophen-chrom(0)-tricarboxyl erhalten. Der diamagnetische, in kristallinem Zustand an Luft leidlich beständige Elementkomplex zeigt erstmals, daß auch aromatische Heterocyclus über ihr π -Elektronensextett geeignete Übergangsmetalle zentrisch zu binden vermögen.

Im Laufe der letzten Jahre sind in großer Zahl reine wie gemischte Komplexverbindungen aromatischer Carbocyclen mit Metallen bekannt geworden, bei welchen die Bindung der letzteren zentrisch über 6 Ring- π -Elektronen erfolgt. Als Grundtypen seien etwa $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sowie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ genannt.

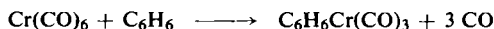
Es war jedoch nie möglich gewesen, eine entsprechende Bindungsbetätigung auch an einem aromatischen Heterocyclen nachzuweisen. In dieser Richtung schon früher von uns unternommene Versuche²⁾, ein durch Fällungsreaktion in flüss. NH_3 gemäß



erhaltenes hellviolett, salzartiges $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2$ durch Erwärmen im Vakuum unter NH_3 -Abspaltung zu $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2$ abzubauen, waren mißlungen, während etwa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in glatter Reaktion flüchtiges $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ergeben hatte³⁾.

Bei der eingehenderen Untersuchung der Entstehung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ aus $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ⁴⁾ hatten wir nun schon vor geraumer Zeit gefunden, daß diese mit n-Heptan anstelle des Benzols als Solvens unterblieb.

Da demnach nicht $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, sondern zumindest ganz überwiegend das freie Benzol den Liganden für das sich bildende $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ liefern mußte, wurde daraufhin $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unmittelbar mit C_6H_6 zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung des bei 230° im Bombenrohr umgesetzten Systems ließ sich in einer Ausbeute von 35% das nach



entstandene, bereits bekannte gelbe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ isolieren.

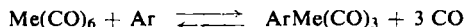
¹⁾ XXI. Mitteil.: F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. 91, 2336 [1958].

²⁾ Diplomarbeit D. SEUS, Techn. Hochschule München 1954.

³⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 8b, 217 [1953].

⁴⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 90, 2532 [1957].

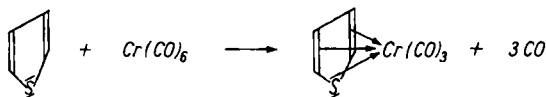
Der damit sich eröffnende grundsätzlich neue Reaktionsweg zur komplexen Auflagerung von 6-Ringaromaten auf Übergangsmetalle wurde systematisch zunächst an $\text{Cr}(\text{CO})_6$, bald auch an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ überprüft; er erwies sich in weitestem Umfang im Sinne des Gleichgewichtsschemas



als anwendbar. Er ist der klassischen, zuerst von F. HEIN angewandten Methode der Grignardierung sowie dem im eigenen Arbeitskreis entwickelten AlCl_3 -Verfahren als wertvolle neue Synthesemöglichkeit zur Seite zu stellen. Alkyl- und arylsubstituierte Benzolderivate, solche mit funktionellen Gruppen, wie $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, selbst kondensierte Aromaten wie Naphthalin lassen sich damit zur Komplexbildung bringen. Über die bisher erhaltenen Ergebnisse wurde von uns in einer Kurzmittteilung bereits berichtet⁵⁾. Während des weiteren Voranschreitens der Untersuchungen gelangte uns die unabhängige Auffindung der Synthese durch G. NATTA⁶⁾ wie auch durch M. C. WHITING⁷⁾ und ihre Mitarbeiter zur Kenntnis. Eine ausführliche, präparative Einzelheiten wie auch Meßbunde enthaltende Darstellung z. B. über die Verstärkung der Acidität des Phenols im $\text{C}_6\text{H}_5\text{OHCr}(\text{CO})_3$, der Benzoesäure im $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOHCr}(\text{CO})_3$ wie auch die Verringerung der Basizität des Anilins im $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$, entsprechend einem der π -Komplexbildung zuzuschreibenden induktiven Effekt, wird demnächst von unserer Seite gegeben werden.

Die Auffindung der neuen Synthese war uns jedoch vor allem sofort der Anlaß gewesen, das grundsätzlich bedeutsam erscheinende, noch ungelöste Problem einer π -Aromatenkomplexbildung von Heterocyclen erneut aufzugreifen. Für die Versuche wurde Thiophen gewählt.

Bei ihm bot sich eine besonders interessante Fragestellung: Entsprechend seiner charakteristischen Ähnlichkeit mit Benzol, wie sie z. B. in der nach der Verbrennungswärme ermittelten hohen Resonanzenergie von 29.1 kcal/Mol gegenüber 35.9 kcal für C_6H_6 zum Ausdruck kommt, stand die Möglichkeit einer echten Aromatenkomplexbildung gemäß



offen. Jedoch erschien es auch ebenso gut denkbar, daß über das zusätzlich zum π -Elektronensextett hinaus vorhandene einsame Elektronenpaar am Schwefel eine herkömmliche, nur eine Koordinationsstelle am Cr beanspruchende Substitutionsreaktion im Sinne von

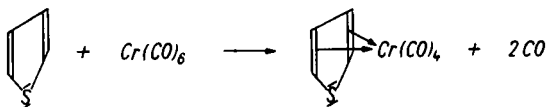


⁵⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. **13b**, 458 [1958].

⁶⁾ G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. **40**, 287 [1958].

⁷⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 152.

zustande kam. Nicht völlig ausgeschlossen schien es schließlich, daß der Heterocyclus nur mit seinen zwei C=C-Doppelbindungen als Dien wirken konnte und zwei CO-Liganden verdrängen würde.



Die mit reinstem, synthetischem Thiophen der Fa. Merck begonnenen Untersuchungen zeigten, daß eine einigermaßen befriedigende Umsetzung angesichts des niedrigen Siedepunkts des Heterocyclus wie früher schon bei C_6H_6 nur im Einschlußrohr zu erreichen war. Die Temperatur wurde mit 205° möglichst hoch und eben unterhalb der beginnenden thermischen, durch Abscheidung eines Cr-Spiegels sich anzeigenden Zersetzung des Carbonyls gehalten. Die resultierende, tief orangerote Lösung ergab nach Abzug des gleichzeitig als Solvens dienenden überschüssigen Thiophens bei der Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum in einer Ausbeute von wenigen Prozent wohlgeformte orangefarbene Kristalle. Ihre Analyse stand jedoch mit keiner der zu vermutenden, oben dargelegten Strukturen in Einklang. Das auch durch wiederholte Sublimation nicht weiter aufspaltbare, offensichtlich ein Gemisch isomorpher Substanzen darstellende Rohprodukt mußte daher in der Folge unter peinlichstem Luftausschluß chromatographisch an basischem Al_2O_3 mit Benzol/Petroläther aufgearbeitet werden. Hier zeigte sich dann eine Auftrennung in eine rascher wandernde gelbe sowie eine erheblich langsamere orangefarbene Phase. Aus der letzteren ließ sich durch Sublimation ein reines Produkt gewinnen, welches eindeutig die Zusammensetzung $C_4H_4SCr(CO)_3$ aufwies. *Das Thiophen hatte also unter Aromatenkomplexbildung reagiert.*

Die Untersuchung der zweiten bei der Reaktion gebildeten, gleichfalls sublimierbaren, gelben Verbindung, für welche zunächst die Zusammensetzung $C_4H_4SCr(CO)_5$ vermutet worden war, bewies nach Analyse und IR-Spektrum ganz überraschend das Vorliegen von $C_6H_6Cr(CO)_3$. Da eine sorgfältige gaschromatographische Nachprüfung des verwendeten Thiophens eindeutig ergab, daß C_6H_6 darin überhaupt nicht nachweisbar vorlag und damit seine Konzentration zumindest weit unterhalb von 1‰ gelegen haben dürfte, ist nach allem eine Entstehung des Benzols in einer Nebenreaktion aus Thiophen bei der Gesamtumsetzung anzunehmen. Sie erwies sich bisher als unvermeidbar. Der Anteil des $C_6H_6Cr(CO)_3$ beträgt durchschnittlich ein Drittel des Rohproduktes. Irgendwelche Anzeichen für die Bildung des zuvor diskutierten $C_4H_4SCr(CO)_5$ oder auch $C_4H_4SCr(CO)_4$ konnten hingegen auch bei sorgfältigster Nachprüfung nicht gefunden werden.

Eigenschaften und Bindungsverhältnisse von $C_4H_4SCr(CO)_3$

Die gegenüber Benzol erheblich geringere Bindungsfestigkeit des Heterocyclus an das Metall gibt sich bereits im Fehlen eines Schmelzpunktes zu erkennen. Der in kristallinem Zustand an Luft leidlich beständige, in organischen Medien in Lösung an derselben viel rascher zersetzliche und gegenüber $C_6H_6Cr(CO)_3$ daher wesentlich

vorsichtiger handzuhabende Komplex zerfällt, ohne zu schmelzen, bei etwa 145° unter Abscheidung eines Metallsiegels und Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Demgegenüber ist $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ nach Schmelzen bei 163° bis 210° beständig. Den Verhältnissen entspricht auch die Verschiebung der Lichtabsorption des gelben Benzolkomplexes mit Maxima bei 262 und 314 μ in Hexan zu größeren Wellenlängen für das orange-farbene Thiophenanalogue mit 318 und 410 μ .

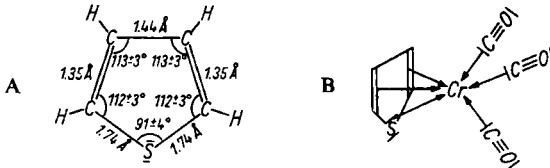
In üblichen organischen Medien, wie Benzol, Äther, Petroläther, ist $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ mit oranger Farbe gut löslich und zeigt in ersterem ein monomeres Molekulargewicht.

Das Vorliegen des Thiophens im Komplex gibt sich charakteristisch in der Bildung von Additionsverbindungen mit Quecksilbersalzen zu erkennen. Ein derartiges, durch Ausschütteln mit $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Petroläther erhaltenes hellgelbes Produkt erwies sich erwartungsgemäß mit HCl als wieder spaltbar. Damit hat man eine weitere Möglichkeit zur Abtrennung des der Mercurierung nicht unterliegenden, für die Reindarstellung des Komplexes sehr störenden $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$. Der Heterocyclus ist auch im IR-Spektrum des Komplexes mit nur geringen Veränderungen sofort wiederzuerkennen. So liegen z. B. charakteristische Absorptionsbanden in cm^{-1} bei 718 (711), 865 (869), 1038 (1032), 1080 (1079), 1329 oder 1396 (1409), 3087 (3097). Die Werte für freies Thiophen sind in Klammern jeweils angefügt.

Die magnetische Untersuchung zeigte mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ \text{K}} = -168 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol} \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -163 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol}$$

Diamagnetismus, so daß die Auffassung als Aromatenkomplex, bei dem das zentrale $\text{Cr}(0)$ das volle Sextett des Thiophens paarweise einbezieht, auch hierdurch gestützt wird. Nach unserer Vorstellung liegt ein kryptonkonfiguriertes Metall vor, wie bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und andererseits $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$. Ob unter dem Einfluß der Komplexbildung eine Winkelveränderung eintritt bzw. die C—C-Abstände im Thiophenring, wie es im $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ für den ganzen Ring gesichert ist, zumindest ihrerseits symmetrisiert werden oder ob etwa noch weitgehend die in A wiedergegebenen Verhältnisse des freien Thiophens⁸⁾ erhalten bleiben und ihnen zufolge bevorzugt eine dreifache fixierte Bindung des Metalls durch koordinative Kovalenzen gemäß B anzunehmen ist, kann wohl nur durch eine Fourier-Analyse exakt geklärt werden. Wir neigen zu letzterer Auffassung.



Wir danken Herrn cand. phys. E. RIEGER, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule München, für die Durchführung der magnetischen Untersuchung sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. für wertvolle Hilfe.

⁸⁾ J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer Berlin 1949, S. 125.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Thiophen-chrom(0)-tricarboxyl

In ein 320-ccm-Einschlußrohr gibt man 2.2 g (0.01 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$; nach sorgfältigem Spülen mit N_2 füllt man 40 ccm (0.5 Mol) reinstes, über Na getrocknetes, N_2 -gesättigtes Thiophen ein. Das an der Wasserstrahlpumpe evakuierte Rohr wird zugeschmolzen und 5–7 Stdn. auf 205–210° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die nunmehr rotbraune Lösung unter N_2 -Schutz über eine G4-Fritte von nicht umgesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und einem braunen Zersetzungsprodukt in ein 250-ccm-Schlenk-Rohr ab. Das Filtrat wird unter gelindem Erwärmen an der Wasserstrahlpumpe eingedampft; das in einer Kältefalle kondensierte Thiophen kann nach nochmaliger Destillation wieder verwendet werden.

Den tieforangeroten kristallinen Rückstand löst man in einigen ccm Benzol/Petroläther-Gemisch 1:1 und chromatographiert unter Luftausschluß über eine 40 cm lange Säule mit Al_2O_3 , Aktivitätsstufe IV (Fa. Woelm). Man entwickelt zunächst mit Benzol/Petroläther (1:1) und wäscht nach Abtrennen einer vorauslaufenden gelben Zone die orangerote Zone mit Benzol aus der Säule. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht zu lange in der Säule verbleibt, da sonst merkliche Zersetzung am Al_2O_3 eintritt. Nach Eindampfen der so erhaltenen tief orangeroten Lösung und Sublimation i. Hochvak. bei 85–95° wird das reine $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ in schönen roten rautenförmigen Kristallen erhalten. Ausb. 60–75 mg (2.6–3.4 % d. Th.).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ (220.2) Ber. Cr 23.62 C 38.18 H 1.83 S 14.56

Gef. Cr 23.60 C 38.49 H 1.83 S 14.39 Mol.-Gew. 214 *)

*) Kryoskop. in Benzol.

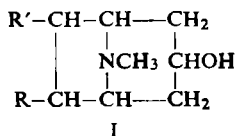
ALEX HEUSNER und KARL ZEILE

Partialsynthese von Scopinon und Pseudoscopin

Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh.
(Eingegangen am 26. Juli 1958)

Scopin wurde mit dem Chromtrioxyd/Pyridin-Reagens zum bisher noch nicht bekannten Scopinon oxydiert, das weiter zu Pseudoscopin reduziert wurde. Die Beziehungen zwischen den Salzen des Scopinons und den Scopinium-Salzen von POLONOVSKI werden diskutiert.

Den in der Natur verestert vorkommenden Alkaminen Tropin (Ia), 6-Hydroxy-tropin (Ib), Teloidin (Ic) und Scopin (III) entsprechen die 3-Oxo-Verbindungen Tropinon (IIa), 6-Hydroxy-tropinon (IIb), Teloidinon (IIc) und Scopinon (VI).



a: R = R' = H
b: R = OH, R' = H
c: R = R' = OH

