

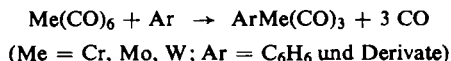
ERNST OTTO FISCHER, KARL ÖFELE, HANS ESSLER,
WALTER FRÖHLICH, JENS PETER MORTENSEN
und WALTER SEMMLINGER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXIV¹⁾

**Über gemischte Tricarbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns
und Wolframs mit Benzol und seinen Derivaten**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 26. August 1958)

Unter Anwendung einer kürzlich neu aufgefundenen, ohne Katalysator gemäß

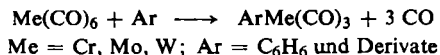


bei erhöhter Temperatur verlaufenden Synthese wurden zahlreiche gemischte Sechsringaromaten-Metallcarbonyle von Cr, Mo und W dargestellt. Neben Benzol, seinen Alkylverbindungen und Naphthalin als kondensiertem Aromaten erwiesen sich auch Derivate mit einsamen Elektronenpaaren in der funktionellen Gruppe, wie z. B. C₆H₅Cl, C₆H₅OH, C₆H₅NH₂, C₆H₅CO₂CH₃, als der π -Komplexbildung fähig. Aus CH₃O₂CC₆H₅Cr(CO)₃ wurde durch alkalische Verseifung weiterhin HO₂CC₆H₅Cr(CO)₃ erhalten. Die meist gelben, sublimierbaren, diamagnetischen Verbindungen sind ebenso wie C₆H₆Cr(CO)₃ und C₄H₄SCr(CO)₃ als edelgaskonfigurierte Durchdringungskomplexe mit zentralem, sechsbindigem Me⁰ aufzufassen. — Die an



gegenüber den jeweiligen freien Aromaten auftretende Aciditätssteigerung bzw. Basizitätsverminderung entspricht einem induktiven Effekt, der durch die Einbeziehung des π -Elektronensextetts in die Metallschale zustandekommt.

In einer kurzen Mitteilung²⁾ berichteten wir vor einiger Zeit über eine von uns neu entwickelte, sehr allgemein anwendbare Synthese zur Darstellung von Sechsringaromaten-Metallcarbonylen, welche auch den Weg zu einer ersten „sandwich“-Verbindung eines aromatischen Heterocyclus, dem orangen Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl, C₄H₄SCr(CO)₃, erschlossen hatte³⁾. Sie verläuft bei den Metall-hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs im Sinne des allgemeinen Schemas



¹⁾ XXIII. Mittell.: E. O. FISCHER und K. PLESZKE, Chem. Ber. **91**, 2719 [1958].

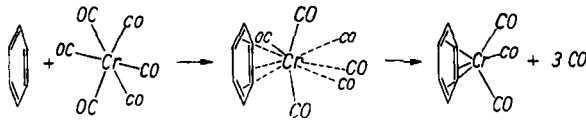
²⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. **13b**, 458 [1958].

³⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. **91**, 2395 [1958].

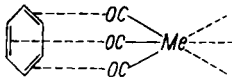
Die unabhängig auch durch G. NATTA⁴⁾ und seine Schule sowie von M. C. WHITING und B. NICHOLLS⁵⁾ aufgefundene Methode hat bei uns seit geraumer Zeit eine breite Anwendung erfahren, so daß ein erster präparativer Überblick zweckmäßig erscheint.

ZUR FRAGE DES REAKTIONSGANGES

Der mit der Synthese eröffnete prinzipiell neue Weg einer direkten, katalysatorlosen Auflagerung von Sechsringaromaten auf Übergangsmetalle unter Entstehung substituerter Komplextypen bietet ein interessantes Problem hinsichtlich des Reaktionsablaufes. Man könnte an eine primäre Entstehung von $\text{Me}(\text{CO})_{6-x}$ ($x = 1, 2, \dots$)-„Radikalen“ unter dem Einfluß der eine CO-Abspaltung begünstigenden höheren Temperaturen denken, bei welchen dann der Aromat mit π -Bindungen die verletzte Edelgaskonfiguration des Metalls wiederherstellt und in jedem Fall sich abschließend mit seinem vollen π -Elektronensextett unter Substitution der erforderlichen Anzahl weiterer CO-Liganden in die Bindung drängt. Die z. T. jedoch weit unter der Zersetzungstemperatur des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liegenden Reaktionstemperaturen, z. B. beim Arbeiten mit Toluol unter Rückfluß, legen uns noch eine andere Hypothese zumindest nahe. Wir denken an einen Reaktionsablauf im Sinne einer Art von Waldenscher Umkehr. Dem Hexacarbonyl nähert sich ein Aromat mit erheblicher kinetischer Energie. Dabei bildet sich zunächst ein Zwischenzustand aus, bei welchem dieser die drei ihm zugewandten CO-Liganden zurückdrängt und mit beginnender Ausbildung

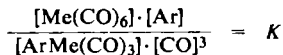


eigener π -Bindungen die weiteren drei CO-Molekeln an der Gegenseite des Metalls stetig mehr in ihrer koordinativen Kovalenz schwächt. Schließlich greift der Aromat unter sich ausbildender Paarung seines Sextetts voll in die Metallschale ein, die von ihm sterisch verdrängten CO-Liganden gehen in die Gegenpositionen am Oktaeder über, von denen sich die ursprünglichen CO-Liganden gleichzeitig völlig ablösen. Unsere Vorstellung ist im folgenden nochmals anschaulich wiedergegeben.



Es erscheint uns im übrigen möglich, daß der Ablauf im angedeuteten Sinne durch die übereinstimmende Symmetrie begünstigt und die Reaktionsbereitschaft des Aromaten dadurch bis zu einem gewissen Grade präformiert wird.

Bei Anwendung der Reaktion zeigte sich an einer großen Anzahl von Fällen, daß ein typisches Gleichgewichtssystem nach



vorliegt, welches auf den ohnehin angewandten Überschuß des zugleich als Solvens dienenden Aromaten wie vor allem auch auf die Entfernung des abgespaltenen CO

⁴⁾ G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, *Chim. e Ind. [Milano]* **40**, 287 [1958].

⁵⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, *J. chem. Soc. [London], Proc.* **1958**, 152.

empfindlich unter Ausbeutesteigerung reagiert. Obwohl in sehr vielen Fällen ein unmittelbares Arbeiten unter Rückfluß, worauf zuerst WHITING hinwies⁵⁾, am günstigsten ist, kann dies nicht verallgemeinert werden, da in verschiedenen Fällen bei zu niedriger Siedetemperatur des Aromaten das Arbeiten im Einschlußrohr bessere Ausbeuten liefert, vor allem wenn man durch Zwischenöffnen das CO entfernt. Beim Arbeiten unter Rückfluß ist von Zeit zu Zeit für Rückführung des z. T. hochsublimierenden und sich damit der Umsetzung entziehenden Hexacarbonyls Sorge zu tragen.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Bei den orientierend zunächst mit Benzol und einigen seiner alkylsubstituierten Derivate ausgeführten Versuchen zeigte sich bei ersterem der erwartete Vorteil des Arbeitens im Einschlußrohr. Während bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit siedendem Benzol unter Rückfluß der gemischte Komplex nur in minimalen Ausbeuten entstand, ließ sich bei nur einmaligem Erhitzen des Bombenrohres auf 235° ohne Zwischenöffnen das gelbe, schon früher von uns beschriebene Benzol-chrom-tricarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁶⁾, bereits in Ausbeuten bis zu 35% gewinnen.

Bei der mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ganz entsprechend ausgeführten Reaktion mußte die Reaktionstemperatur wegen der erheblich geringeren thermischen Stabilität des Carbonyls auf $200-210^\circ$ beschränkt bleiben, da andernfalls starke Metallabscheidung eintrat. Das dabei entstehende gelbe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$ schließt sich mit seiner gegenüber den entsprechenden Chrom- und Wolframverbindungen geringeren Stabilität dem bekannten Verhalten der Carbonyl- und Di-benzol-Komplexe an. Es kann nur unterhalb 100° im Hochvak. noch ohne Zersetzung sublimiert werden und zerfällt, ohne vorher zu schmelzen, bereits bei 125° unter Rückbildung von Carbonyl, Abspaltung des Aromaten und Metallabscheidung.

Demgegenüber war für die Darstellung des gelben $\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3$ die Steigerung der Reaktionstemperatur im Einschlußrohr wieder bis auf 215° möglich. Der gemischte Komplex war erst bei 140° zersetzlich, zeigte jedoch gleichfalls vorher keinen Schmp.

Auch bei Verwendung von Toluol, das mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ umgesetzt wurde, war ein Arbeiten im Einschlußrohr weit vorteilhafter. Das unter zweimaligem Zwischenöffnen des Rohres bei Reaktionstemperaturen von $245-250^\circ$ in 53-proz. Ausbeute erhaltene gelbe $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ interessierte uns wegen seiner Isosterie mit dem jüngst zu technischer Bedeutung gelangten flüssigen $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ⁷⁾. Die bei 70° im Hochvak. sublimierbare Verbindung weist im Gegensatz zu diesem bessere Luftbeständigkeit und einen mit 80° wesentlich höher liegenden Schmp. auf.

Die drei ebenfalls weit besser im Einschlußrohr erhältlichen Xylol-chrom-tricarbonyle sind wiederum gelbe, ab 65° im Hochvak. sublimierbare, wohlkristallisierte Verbindungen, welche geringe Unterschiede im Schmp. aufweisen. Zur Erklärung der deutlich größten Stabilität des *m*-Xylol-chrom-tricarbonyls könnte man an die bei diesem Derivat des Benzols teilweise bereits ausgebildete Dreiersymmetrie des Mesitylens denken, welches sich ja in der ganzen Komplexchemie der Sechsring-

⁶⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 90, 2532 [1957].

⁷⁾ Chem. Engng. News 35, 19 [1957].

aromaten als bevorzugt stabiler Ligand erwiesen hat. Letzteres wurde aus Vergleichsgründen wieder mit den drei Hexacarbonylen des Cr, Mo und W umgesetzt. Bei den durch Arbeiten im Bombenrohr gewonnenen Verbindungen wurde wie schon bei den Benzolabkömmlingen für $C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$ und $C_6H_3(CH_3)_3W(CO)_3$ mit den Schmp. 165° bzw. 160° eine gesteigerte Beständigkeit gegenüber dem bereits bei etwa 140° ohne Schmelzen zersetzlichen $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ gefunden.

Die maximale Stabilität fand sich für das im Schmelzfluß des Aromaten bei 200° erhältliche hellgelbe $C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$. Es schmilzt erst bei 232° und zersetzt sich nur oberhalb von 250° .

Waren in den vorgenannten Aromaten ausnahmslos Sechsringsysteme verwendet worden, deren Komplexbildungsfähigkeit mit Übergangsmetallen bereits früher unter Zuhilfenahme der $AlCl_3$ -Katalyse bei der Darstellung von $MeAr_2$ -Komplexen gezeigt werden konnte, so fand sich nun, daß nach der neuen Synthese auch Benzolderivate mit einsamen Elektronenpaaren in der funktionellen Gruppe einer zentralen π -Komplexbildung fähig waren.

Dies ließ sich zunächst bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit $Cr(CO)_6$ zeigen. Bei Reaktionstemperaturen von 205° entstand hier gelbes, durch Sublimation bei $50-80^\circ$ im Hochvak. rein erhältliches, gut beständiges $ClC_6H_5Cr(CO)_3$.

Diesem Typ eines durch ein Halogenbenzol substituierten Hexacarbonyls konnte auch eine entsprechende Verbindung eines Äthers angeschlossen werden. Unter Rückfluß wurde mit Anisol gelbes $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ erhalten. Ebenso bilden aromatische Ester derartige Komplexe. So gewannen wir mit Benzoesäure-methylester nun erstmals einen solchen Komplex, das orangefarbene $CH_3CO_2C_6H_5Cr(CO)_3$. Dank der erstaunlichen Stabilität der unzersetzt bei 80° sublimierbaren Verbindung gelang die Verseifung der Estergruppe unter Aufrechterhaltung der Komplexbindung. Das dabei nach Filtrieren und Ansäuern in recht guter Ausbeute erhältliche, wiederum orangerote Benzoesäurederivat scheint nach seiner sehr hohen Sublimationstemperatur im Hochvak. von 150° in gleicher Weise über H-Brücken dimerisiert zu sein wie die einfachen Carbonsäuren. Hierauf deutet auch der auffällig hohe Schmp. und Zers.-P. von 202° hin.

Als Beispiel für Hydroxyverbindungen wurde Phenol im Einschlußrohrverfahren wie auch im Rückflußverfahren eingesetzt. Die in letzterem Falle etwas besseren Ausbeuten ergaben gelbes, ziemlich empfindliches $HOC_6H_5Cr(CO)_3$, das zur Reinigung von dem bei der Darstellung all solcher Verbindungen nicht leicht völlig zu entfernenden $Cr(CO)_6$ noch in Lauge gelöst und nach Filtration und Ansäuern als sublimierbares, kristallines Produkt isoliert wurde. Das bereits an der Wasserlöslichkeit erkennliche Vorliegen des Phenols im Komplex wird unterstrichen durch eine auch bei diesem wieder auftretende Mischungslücke mit Wasser in mittleren Konzentrationsbereichen.

Schließlich wurde auch noch ein Amin bezüglich seiner Komplexbildungsfähigkeit untersucht. Bei dem hier eingesetzten Anilin war es zunächst fraglich, ob etwa nur eine herkömmliche koordinative Kovalenz über eine Donatorbindung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff sich ausbilden würde oder ob ein π -Komplex mit

zentrischer Bindung und Besetzung dreier Koordinationsstellen am $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entstehen könnte. Beim Erhitzen von Anilin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Einschlußrohr oder unter Rückfluß wurde keinerlei $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ im Sinne ersterer Vorstellung, sondern lediglich gelbes, sublimierbares $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ als echter Aromatenkomplex erhalten. Auch hier ist das letztere Verfahren das Mittel der Wahl. Eine Feinreinigung vom eventuell beigemengten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gelang durch Lösen in konz. Salzsäure, Filtrieren und Wiederausfällen mit NaOH . Der an der Luft gegenüber $\text{HOOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ wesentlich stabilere Komplex schmilzt bei 161° .

Die neu aufgefundene Reaktion erlaubte schließlich auch erstmals, an einem kondensierten Sechsringaromaten eine π -Komplexbildung über einen Ring zu erreichen.

Unter Variation des Verfahrens wurde Naphthalin in Dekalin als Solvens eingesetzt. Das in diesem Fall bereits nach Beendigung der Reaktion beim Abkühlen in ziegelroten Kristallen ausfallende rohe $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde nach nochmaligem Umkristallisieren als eine noch unzersetzt bei $100-110^\circ$ sublimierbare, jedoch bereits vor dem Schmelzen zersetzliche Substanz isoliert. Auch höher kondensierte Aromaten, wie Phenanthren und Anthracen ergeben nach unseren Versuchen noch intensiv farbige π -Komplexe, deren Labilität jedoch zuzunehmen scheint. Ihre Untersuchung ist im Gange.

EIGENSCHAFTEN, STRUKTUR UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Den gesamten dargestellten Verbindungen ist bis auf das Benzoesäure- und Benzoesäuremethylester-Derivat unabhängig von der Art des Metalls stets eine gelbe Farbe eigen, die bereits auf die einheitlichen Bindungsverhältnisse schließen läßt. Die vor allem in kristallinem Zustand auch an der Luft für einige Zeit meist gut handzuhabenden Komplexe zeigen in ihren Lösungen in organischen Medien, als welche etwa Benzol, Äther, Chloroform, Aceton und Alkohole gut geeignet sind, erhöhte Oxydationsempfindlichkeit. In Abhängigkeit von der Art der funktionellen Gruppe ergibt sich daneben etwa für den Phenolkomplex Wasserlöslichkeit, für das Benzoesäurederivat Salzbildung in wäßrigen Alkalien, für den Anilinkomplex eine ebensolche in konz. Salzsäure. Damit bieten sich bei den zuletztgenannten Verbindungen neben der allgemein gegebenen Sublimierbarkeit besonders günstige Reinigungsverfahren an.

Bei genügend starker thermischer Beanspruchung scheinen im übrigen die Komplexe einheitlich unter Rückbildung von reinem Carbonyl, Abscheidung von Metall und Abspaltung des Aromatenliganden zu zerfallen. Setzt man sie unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur mit CO um, so erhält man gleichfalls reines Carbonyl in wesentlich besserer Ausbeute. So wurde bei einem Versuch mit *o*-Xylol-chrom-tricarbonyl bei 320 at CO und 150° in 24 Std. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in annähernd 70-proz. Ausbeute gebildet.

Die bereits früher für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ vorgeschlagene Auffassung als Durchdringungskomplex mit zentralem Cr^0 , das durch drei koordinative Kovalenzen der drei π -Elektronenpaare des Aromatensechsrings sowie drei ebensolche der drei CO -Liganden die für die Komplexchemie des Cr^0 nach unserer Auffassung charakteristische Sechsbindingigkeit und Auffüllung zur Edelgasschale im Sinne einer d^2sp^3 -Hybridisierung erreicht, möchten wir auch für die neuen Aromatenkomplexe wieder vertreten. An

einigen derselben zur Überprüfung nochmals durchgeführte magnetische Messungen bestätigten den hierfür zu erwartenden Diamagnetismus.

$$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3: \chi_{\text{Mol}}^{295^\circ\text{K}} = -135 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -125 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol};$$

$$\text{HOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3: \chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = -101 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \quad \chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -90 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol};$$

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3: \chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = -54 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}; \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -29 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit der Bindungsvorstellung ist das Verhalten der funktionellen Gruppen bei Beteiligung entsprechend substituierter Aromaten an der π -Komplexbindung. Unter diesem Gesichtspunkt wurden neben im Gang befindlichen präparativen Umsetzungen bereits Messungen über eine eventuelle Aciditäts- bzw. Basizitätsveränderung an Phenol-chrom-tricarbonyl, Benzoessäure-chrom-tricarbonyl und Anilin-chrom-tricarbonyl im Vergleich zu den jeweiligen freien Aromaten durchgeführt.

Die unter peinlichem Luftausschluß in N_2 -gesättigtem Wasser durch potentiometrische Titration*) mit 0.1 *n* NaOH ermittelte Säurekonstante betrug für $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei 22°

$$K_s = 3.1 \cdot 10^{-7} \quad \text{bzw.} \quad p_s = 6.51.$$

Die mit der Konstante der Kohlensäure bzw., genauer gesagt, des Systems $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($p_s = 6.52$) vergleichbare Größe zeigt, daß gegenüber dem freien Phenol mit $K_s = 1.3 \cdot 10^{-10}$ in Wasser die Säurekonstante durch die π -Komplexbildung des Aromaten etwa zweitausendmal größer geworden ist.

Der damit bereits allgemein zu vermutende Effekt der Aciditätssteigerung bestätigte sich auch bei der entsprechend gebundenen Benzoessäure, wenn auch etwas schwächer. In einem aus Löslichkeitserfordernissen gewählten 41 vol.-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch fand sich für $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei der Titration mit 0.1 *n* NaOH unter N_2 bei $\sim 25^\circ$ die Säurekonstante

$$K_s = 3.0 \cdot 10^{-5} \quad \text{bzw.} \quad p_s = 4.52.$$

Die freie Benzoessäure wies im gleichen Medium unter denselben Bedingungen nur $K_s = 6.9 \cdot 10^{-6}$ auf. Bei beiden Bestimmungen aufgetretene, nicht zu vermeidende schwache Zersetzungserscheinungen der Komplexe, die sich auf einige wenige Procente beliefen, dürften keinen wesentlichen Einfluß auf die Zahlenwerte der komplex gebundenen Aromaten gehabt haben.

Damit war noch die Frage nach der Veränderung des basischen Verhaltens des Anilins zu stellen. In 82 vol.-proz. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch, wie es aus Löslichkeitsgründen hier gewählt wurde, ergab sich bei der Titration mit 0.1 *n* HCl unter N_2 bei 25° für $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ die Basenkonstante mit

$$K_b = 4.9 \cdot 10^{-14} \quad \text{bzw.} \quad p_b = 13.31.$$

Freies Anilin im selben Medium unter gleichen Bedingungen war wesentlich stärker basisch, entsprechend seiner dabei ermittelten Basenkonstante $K_b = 2.0 \cdot 10^{-12}$.

*) p_{H} -Ionostat, F. u. M. LAUTENSCHLÄGER, München.

Der damit insgesamt an den drei Verbindungen festgestellte Effekt der Aciditätssteigerung bzw. Basizitätsverminderung unter dem Einfluß der π -Komplexbildung des Aromatensextetts steht nach unserer Auffassung in bester Übereinstimmung mit der von uns schon seinerzeit am $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ postulierten und seither konsequent vertretenen Hypothese der Einbeziehung der Gesamtheit des Elektronensextetts in Übergangsmetalle. Durch dessen formale Verzerrung aus der Ringebeine resultiert an dem Substituenten ein verstärkter, zur Ringmitte gerichteter Elektronenzug, der sich in einem *induktiven Effekt* äußert. Er ist z. B. von der Reihe der in der CH_3 -Gruppe zunehmend durch Chlor substituierten Essigsäuren als entsprechend aciditätssteigernder Effekt wohl bekannt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER für wertvolle Hilfe mit Geräten des Instituts; der GELSENKIRCHENER BERGWERKS-A.G. sind wir für ein Stipendium an den einen von uns (H. E.), der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für großzügige Sach- und Personalbeihilfen besonders verpflichtet. Herr Dipl.-Phys. W. MEER, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule München, führte freundlicherweise die magnetischen Messungen durch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$: In ein Bombenrohr von ~ 300 ccm Fassungsvermögen gibt man 2 g (0.009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und spült dieses gut mit N_2 durch. Anschließend bringt man noch 39 ccm (0.44 Mol) reinstes, N_2 -gesättigtes, absol. *Benzol* ein, evakuiert unter Kühlung des Bombenrohres an der Wasserstrahlpumpe und schmilzt sorgfältig zu. In einem eisernen, rotierenden Schutzrohr erhitzt man nun 24 Stdn. auf 235° . Nach dem Erkalten wird das Bombenrohr vorsichtig geöffnet und die gelbe Lösung über eine G4-Fritte vom auskristallisierten, nicht umgesetzten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgesaugt. Das *Benzol* wird an der Wasserstrahlpumpe unter leichtem Erwärmen abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert. Zunächst verflüchtigt sich noch etwas $\text{Cr}(\text{CO})_6$, dann sublimiert bei $60-90^\circ$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ in zitronengelben Kristallen. Ausb. 680 mg (35% d. Th.). Schmp. $162-163^\circ$.

2. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$: 2.0 g (0.008 Mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ⁸⁾ und 68 ccm (0.768 Mol) N_2 -gesättigtes, absol. *Benzol* werden in einem Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 12 Stdn. auf 200° erhitzt. Man arbeitet wieder ganz entsprechend auf, vermeidet jedoch höhere Sublimationstemperaturen als 100° , da sonst Zersetzung eintritt. Man erhält das bei $70-100^\circ$ i. Hochvak. sich verflüchtigende, zitronengelbe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$ in monoklinen Kristallen. Ausb. 118 mg (6% d. Th.). Die Substanz zersetzt sich vor dem Schmelzen bei $120-125^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$ (258.1) Ber. C 41.88 H 2.34 Mo 37.18 Gef. C 41.71 H 2.38 Mo 36.90

3. $\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3$: 2.95 g (0.008 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 40 ccm (0.45 Mol) N_2 -gesättigtes, absol. *Benzol* werden in einem Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 20 Stdn. auf 215° erhitzt. Man erhält nach entsprechender Aufarbeitung durch Sublimation i. Vak. bei $90-120^\circ$ zitronengelbes $\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3$. Die Substanz zersetzt sich vor dem Schmelzen bei $140-145^\circ$. Ausb. 65 mg (2% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3$ (346.0) Ber. C 31.25 H 1.75 W 53.10 Gef. C 31.66 H 1.81 W 52.80

4. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$: 3.3 g (0.015 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 43 g (0.47 Mol) *Toluol* (p. a.) werden im Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, jedoch unter zweimaliger Zwischenöffnung des-

⁸⁾ Für freundliche, kostenlose Überlassung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sind wir der CLIMAX MOLYBDENUM CO., New York, zu besonderem Dank verpflichtet.

selben, 13 Stdn. auf 245–250° erhitzt. Man filtriert anschließend die gelbe Reaktionslösung vom nicht umgesetzten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in ein N_2 -gefülltes Schlenk-Rohr ab. Das überschüss. Toluol wird dann i. Vak. bei gelinder Temperaturerhöhung auf 30° abdestilliert. Dabei geht auch noch vorhandenes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit über. Man sublimiert anschließend den Rückstand bei 75° i. Hochvak. und erhält gelbes $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$. Zur Reinigung wird es noch 2 mal resublimiert. Schmp. 80°, Zers.-P. ~ 208°. Ausb. 1.84 g (53.6% d. Th.).

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (228.2) Ber. C 52.64 H 3.53 Cr 22.79 Gef. C 52.56 H 3.51 Cr 22.75

5. *o*-, *m*- und *p*- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$: 2 g (0.009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 100 ccm (0.86 Mol) *o*-, *m*- oder *p*-Xylol werden im Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 8 Stdn. auf 220° erhitzt. Man öffnet nach dem Erkalten und setzt das nicht umgesetzte, abdekantierte $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erneut mit 100 ccm des betreffenden isomeren Xylols nochmals 8 Stdn. bei 220° um. Die vereinigten gelben Lösungen werden unter Abdestillation des Aromaten zur Trockne eingeeengt und der Rückstand bei 65° sublimiert. Man erhält *o*-, *m*- bzw. *p*- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ in leuchtend gelben Kristallen, die zur Reinigung noch 5 mal resublimiert werden.

o- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ (242.2) Ausb. 43.5% d. Th., Schmp. 88–90°
Ber. Cr 21.47 Gef. Cr 21.51

m- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ Ausb. 55.8% d. Th., Schmp. 104–105°
Ber. Cr 21.47 Gef. Cr 21.40

p- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ Ausb. 55.0% d. Th., Schmp. 97–98°
Ber. C 54.55 H 4.16 Cr 21.47
Gef. C 54.77 H 4.29 Cr 21.34

Im Vergleichsversuch wurden bei der Umsetzung von 2 g (0.009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 100 ccm *m*-Xylol unter N_2 und 24 stg. Erhitzen unter Rückfluß nach der üblichen Aufarbeitung 42 mg (1.9% d. Th.) *m*- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhalten.

6. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus *o*- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$: 115 mg (0.0005 Mol) *o*- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurden in einem beheizbaren Rotierautoklaven von 70 ccm Fassungsvermögen mit 320 at CO 24 Stdn. bei 150° behandelt. Nach dem Abbrennen des überschüss. CO und Öffnen wurden aus dem dunklen Rückstand durch Sublimation bei 40° 71 mg (68% d. Th.) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhalten.

7. *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$: 2 g (0.009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 55 g (0.459 Mol) absol. *Mesitylen* (p. a.) werden im Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, zweimal je 15 Stdn. unter Zwischenöffnung des Rohres bei 250° umgesetzt. Man erhält nach entsprechender Aufarbeitung durch Sublimation bei 80–100° gelbes *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Es wird zur Reinigung 3 mal resublimiert. Schmp. 165°, Zers.-P. 170°. Ausb. 1.4 g (59% d. Th.).

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (256.2) Ber. C 56.26 H 4.72 Cr 20.30 Gef. C 56.41 H 4.60 Cr 20.16

8. *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$: 1 g (0.004 Mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 23 g (0.19 Mol) *Mesitylen* werden im Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 1 Stde. bei 185° umgesetzt. Man erhält hier durch Sublimation bei 90° gelbes *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$. Es zersetzt sich bereits vor dem Schmelzen bei 130–140°. Ausb. 57 mg (5% d. Th.).

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (300.2) Ber. C 48.01 H 4.03 Mo 31.96 Gef. C 47.92 H 3.98 Mo 31.60

9. *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$: 0.5 g (0.001 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 33 g (0.275 Mol) *Mesitylen* werden im Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 12 Stdn. bei 175° umgesetzt. Man erhält durch Sublimation bei 100° gelbes *s*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$. Schmp. 160°, Zers.-P. 165°. Ausb. 80 mg (14.5% d. Th.).

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$ (388.1) Ber. C 37.13 H 3.12 W 47.38 Gef. C 37.70 H 3.26 W 46.30

10. $C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$: Man bringt in einem 300 ccm fassenden Einschlußrohr 74 g (0.457 Mol) $C_6(CH_3)_6$ zum Schmelzen und setzt nach dem Wiederkalten unter N_2 0.5 g (0.002 Mol) $Cr(CO)_6$ zu, evakuiert und schmilzt ab. Nach 12stdg. Erhitzen auf 200° hat sich eine gelbe Masse gebildet, welche nach dem Erkalten bei 100° i. Hochvak. sublimiert wird. Durch mehrmalige, sorgfältige Wiederholung dieser Operation läßt sich das leichter flüchtige $C_6(CH_3)_6$ völlig vom gelben $C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$ trennen. Schmp. 232° , Zers.-P. 250° . Ausb. 499 mg (73% d. Th.).

$C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$ (298.3) Ber. C 60.43 H 6.08 Cr 17.44 Gef. C 60.60 H 6.11 Cr 17.59

11. $CIC_6H_5Cr(CO)_3$: 2.0 g (0.009 Mol) $Cr(CO)_6$ und 68 ccm (0.668 Mol) absol., N_2 -gesättigtes, durch sorgfältige fraktionierte Destillation zuvor gereinigtes Chlorbenzol werden in einem Einschlußrohr, wie unter 1. beschrieben, 4 Stdn. bei 240° umgesetzt. Man erhält bei der Aufarbeitung durch Sublimation i. Hochvak. bei $50-80^\circ$ gelbes $CIC_6H_5Cr(CO)_3$, das von meist noch anhaftenden geringen flüssigen Verunreinigungen am besten durch Waschen mit wenig Petroläther und erneute Resublimation gereinigt werden kann. Schmp. $96-98^\circ$, Zers.-P. $150-155^\circ$. Ausb. 143 mg (6.3% d. Th.).

$CIC_6H_5Cr(CO)_3$ (248.6) Ber. C 43.50 H 2.03 Cr 20.92 Gef. C 44.16 H 2.15 Cr 20.71

12. $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$: 2.9 g (0.013 Mol) $Cr(CO)_6$ und 60 ccm (0.55 Mol) absol. Anisol wurden unter N_2 in einem mit Rückflußkühler und darauf aufgesetztem N_2 -Einleitungsrohr versehenen Kolben 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Äthers wurde durch Sublimation i. Hochvak. bei $70-80^\circ$ $CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ in gelben Kristallen gewonnen. Schmp. $80-92^\circ$. Ausb. 1.3 g (40% d. Th.).

$CH_3OC_6H_5Cr(CO)_3$ (244.2) Ber. C 49.17 H 3.30 Cr 21.35 Gef. C 49.49 H 3.4 Cr 21.15

13. $CH_3O_2CC_6H_5Cr(CO)_3$: 7 g (0.032 Mol) $Cr(CO)_6$ wurden mit 40 ccm (0.3 Mol) Benzoesäure-methylester, wie unter 12. beschrieben, 12 Stdn. umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhielt man durch Sublimation i. Hochvak. bei $80-90^\circ$ orangefarbenes $CH_3O_2CC_6H_5Cr(CO)_3$. Schmp. $93-95^\circ$. Ausb. 5.7 g (66% d. Th.).

$CH_3O_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ (272.2) Ber. C 48.54 H 2.96 Cr 19.11 Gef. C 48.69 H 3.0 Cr 19.14

14. $HO_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ aus $CH_3O_2CC_6H_5Cr(CO)_3$: 2 g (0.007 Mol) $CH_3O_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen 250-ccm-Rundkölbchen unter N_2 -Schutz 20 Min. in 40 ccm N_2 -gesätt., 0.025 mol. methylalkohol. Natronlauge gekocht. Nach Filtration und Ansäuern der gelben Lösung mit 2 n HCl, wobei Farbumschlag nach Orange auftrat, wurde i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand bei 150° i. Hochvak. sublimiert. Man erhielt dabei oranges, erst ab 130° sich verflüchtigendes $HO_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ vom Schmp. $201-202^\circ$. Ausb. 1.5 g (79% d. Th.).

$HO_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ (258.2) Ber. C 46.52 H 2.34 Cr 20.14 Gef. C 46.69 H 2.50 Cr 20.12

15. $HOC_6H_5Cr(CO)_3$: 2.2 g (0.01 Mol) $Cr(CO)_6$ und 66 g (0.7 Mol) zuvor mehrere Tage über P_2O_5 getrocknetes Phenol (p. a.) wurden, wie unter 12. beschrieben, 20 Stdn. auf 190° erhitzt bzw. unter Rückfluß miteinander umgesetzt. Anschließend wurden Phenol und Carbonyl in einen Schwertansatz überdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. bei 60° zunächst von Resten Phenol befreit. Bei Steigerung der Sublimationstemperatur auf 110° wurde anschließend durch Verflüchtigung gelbes $HOC_6H_5Cr(CO)_3$ als Rohprodukt gewonnen. Es wurde mit Petroläther gewaschen und zur weiteren Reinigung noch in N_2 -gesätt. 2 n NaOH gelöst und durch eine G4-Fritte filtriert. Nach dem Wiederansäuern mit 2 n HCl wurde zur Trockne eingeeengt und das Produkt, welches nun auch von Spuren $Cr(CO)_6$ frei war, resublimiert. Das gelbe, krist. $HOC_6H_5Cr(CO)_3$ zeigt nach vorübergehendem Sintern bei 89°

einen leidlich scharfen Schmp. von 114°. Die Zersetzung der dann vorliegenden klaren Schmelze beginnt bei 193° unter Trübung und ist bei 240° vollständig. Ausb. 526 mg (22.8% d. Th.).

$\text{HOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (230.1) Ber. C 46.96 H 2.63 Cr 22.60 Gef. C 47.04 H 2.72 Cr 22.70

16. $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$: 4.4 g (0.02 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 57 g (0.61 Mol) über festem KOH getrocknetes und frisch destilliertes *Anilin* wurden, wie unter 12. beschrieben, 8 Stdn. unter N_2 -Schutz auf 190–200° erhitzt. Während der bei dieser Temperatur vor sich gehenden Reaktion sublimierte aus dem Reaktionsgemisch ständig $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an die kälteren Stellen des Gefäßes. In Zeitabständen von ca. $\frac{1}{2}$ Stde. wurde das Carbonyl durch Umschwenken wieder heruntergespült und so in die Reaktionslösung zurückgeführt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das *Anilin* i. Wasserstrahlvak. weitgehend abdestilliert; die letzten Reste verflüchtigten sich i. Hochvak. bei etwa 60–70°. Die Sublimation des Rückstandes i. Hochvak. lieferte bei 110–130° gelbes $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, welches mit Petroläther von anhaftenden Flüssigkeitsspuren befreit und noch 2mal resublimiert wurde. Zur Feinreinigung vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde eine Substanzprobe in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung rasch durch eine G4-Fritte filtriert und mit festem NaOH vorsichtig neutralisiert. Das dabei wieder ausgefallene $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde abfiltriert, getrocknet und sublimiert. Die feingereinigte Verbindung zeigt nach vorhergehendem Sintern bei 158° einen Schmp. von 161°. Ab 210° ist mit Dunkelfärbung der gelbbraunen Schmelze das erste Zersetzungsanzeichen zu beobachten; bei 240–250° ist der Zerfall vollständig. Ausb. 2 g (43.5% d. Th.).

$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (229.1) Ber. C 47.16 H 3.08 N 6.11 Cr 22.70
Gef. C 47.09 H 3.09 N 6.26 Cr 22.76

17. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$: 2.2 g (0.01 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 2.56 g (0.02 Mol) reinstes *Naphthalin* wurden in 40 ccm absol. Dekalin in einem 100-ccm-Schliffkolben, der mit einem durch ein Hg-Rückschlagventil abgeschlossenen Luftkühler versehen war, 10–12 Stdn. unter N_2 bis zur allmählichen Beendigung der CO-Abspaltung zu mäßigem Sieden erhitzt. Hochsublimierendes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde dabei unter N_2 -Schutz gelegentlich in den Kolben zurückgeführt. Die angegebene Reaktionsdauer darf nicht zu lange überschritten werden, da sonst der gebildete Komplex unter Metallabscheidung zerfällt. Nach Beendigung der Umsetzung ließ man, zuletzt im Eisbad, abkühlen. Hierbei kristallisierte der größte Teil des $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ in ziegelroten Kristallen aus. Man filtrierte sie unter N_2 ab und wusch mit N_2 -gesätt. Petroläther. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhielt man noch eine zweite Fraktion. Rohausb. 2–2.2 g (75–83% d. Th.).

Die noch mit *Naphthalin* verunreinigte Substanz wurde zur weiteren Reinigung in wenig warmem, N_2 -gesätt. Benzol auf einer Fritte gelöst und aus dem Filtrat durch tropfenweise Zugabe von N_2 -gesätt. Petroläther unter Abkühlung wieder ausgefällt. Anschließend wurde bei 100–110° i. Hochvak. nochmals sublimiert. Der Komplex zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 150–160°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ (264.2) Ber. C 59.09 H 3.05 Cr 19.68 Gef. C 58.96 H 3.19 Cr 19.40