

### Synthese des 2-Phenyl-5-trityl-pyridins (IV)

**Reaktion mit Phenyl-lithium:** Wir ließen eine Lösung von 2.0 g 2-Chlor-5-trityl-pyridin (5.6 mMol)<sup>10)</sup> in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran in 15 mMol äther. Phenyl-lithiumlösung einfließen. Nach mehrstdg. Kochen ergab Hydrolyse und Abdunsten des Äthers einen dunklen öligen Rückstand, der in Benzol aufgenommen und mit Salzsäure von basischen Anteilen befreit wurde. Nach Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde der Rückstand der Benzollösung i. Hochvak. sublimiert. Digerieren des Sublimats mit Äther und Umlösen aus Benzol führte zu 100 mg 2-Phenyl-5-trityl-pyridin (4.5% d. Th.), mit A in Schmp., Misch-Schmp. und Spektraldaten identisch.

**Aus 3-Trityl-pyridin:** 600 mg dieser Verbindung, aus 2-Chlor-5-trityl-pyridin mit 20 at H<sub>2</sub> in Gegenwart von Raney-Nickel bei 70° erhalten<sup>10)</sup>, wurden mit 4.7 mMol äther. Phenyl-lithiums in 25 ccm absol. Toluol umgesetzt und mehrere Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung mit 2maligem Umkristallisieren aus Benzol ergab 420 mg IV (57% d. Th.).

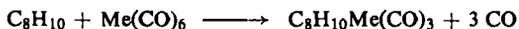
## ERNST OTTO FISCHER, CHRISTOF PALM und HEINZ P. FRITZ

### Über gemischte Cyclooctatrien-metall-carbonyl- $\pi$ -Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens

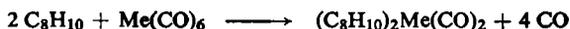
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. Juni 1959)

Durch Umsetzung von Cyclooctatrien-(1.3.5) und -(1.3.6) mit Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> in geeigneten Lösungsmitteln gelang die Darstellung gemischter Achtring-Metall-Carbonyl-Durchdringungskomplexe. Der sich nach



bildende, orangefarbene diamagnetische C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Me(CO)<sub>3</sub>-Typ wurde bei Molybdän und Chrom gefaßt. Ihm liegt das 1.3.5-Isomere zugrunde. Mit Cyclooctatrien-(1.3.6) entsteht dagegen gemäß



unter koordinativer Einbeziehung nur mehr zweier Doppelbindungen in die Metallschale ein mit zwei Achtringen substituierter gelber, diamagnetischer (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Me(CO)<sub>2</sub>-Typ. Er ließ sich bei Molybdän und Wolfram isolieren. Die Größe des Zentralatoms scheint demnach für den entstehenden Komplextyp und seine Stabilität von Bedeutung zu sein. — Mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wie auch mit Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> erhält man neben flüssigem, goldgelbem (1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> als überraschenden neuartigen Typ rotes, kristallines, bis 160° beständiges „Fe<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>“.

Die Chemie der  $\pi$ -Komplexe ungesättigter organischer Carbocyclen hat seit der Entdeckung des Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und der damit einsetzenden raschen Entwicklung auf dem Gebiet der Fünfring- und Sechsringkomplexe die besondere Bevorzugung anionischer wie ungeladener aromatischer 6- $\pi$ -Elektronensysteme viel-

fach erkennen lassen<sup>1)</sup>. Diese tritt jedoch bereits im Falle des Cycloheptatrienylum-Kations als positiv geladenem Aromaten stark zurück. Von ihm sind bisher nur ein erster  $\pi$ -Komplex im orangefarbenen  $(C_7H_7PtBr)_2$ <sup>2)</sup> sowie ein substituiertes Metallcarbonyl im gleichfalls orangefarbenen  $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ <sup>3)</sup> bekannt geworden. Man erhält letztere Verbindung aus Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl,  $C_7H_8Mo(CO)_3$ <sup>4)</sup>, welches zeigte, daß auch unsymmetrische Ringtriene vorzügliche  $\pi$ -Komplexbildner darstellen können. Generell wird man bei solchen Oligoenen neben der eigentlichen  $\pi$ -Komplexbindung mit einer zusätzlichen Stabilisierung durch Chelatisierungseffekte rechnen müssen. Im folgenden soll über die Erweiterung der  $\pi$ -komplexbildenden Ringsysteme mit 6  $\pi$ -Elektronen auf den Achtring berichtet werden, mit der wir uns seit längerer Zeit beschäftigen<sup>5)</sup>.

Im Falle des dreifach ungesättigten Achtringes gibt es zwei Isomere, Cyclooctatrien-(1.3.5) und -(1.3.6). Beide entstehen nebeneinander bei der partiellen Reduktion des Cyclooctatetraens mit Zn-Staub als nach kürzerer Zeit unter Polymerisation sich verändernde Flüssigkeiten vom Sdp.<sub>50</sub> 59° bzw. Sdp.<sub>50</sub> 64°<sup>6)</sup>. Das Cyclooctatrien-(1.3.5) steht außerdem noch im thermischen Gleichgewicht mit Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)<sup>7)</sup>. Für die präparativen Untersuchungen über die Komplexbildung mit Metallcarbonylen fand anfänglich nur das Isomerengemisch Verwendung. Im Zusammenhang mit erforderlich gewordenen Strukturbeweisen wurden im weiteren Verlauf die Isomeren auch über eine hochwirksame Drehbandkolonne rein abgetrennt bzw. im Falle des 1.3.5-Isomeren durch Umlagerung<sup>8)</sup> mit Kalium-tert.-butylat rein erhalten und in die Reaktionen eingesetzt.

Sowohl beim Cyclooctatetraen, wo neben dem  $C_8H_8PtJ_2$  von K. A. JENSEN<sup>9)</sup> erst im Verlaufe dieser Untersuchungen Eisencarbonylverbindungen der Zusammensetzung  $C_8H_8Fe(CO)_3$ ,  $C_8H_8Fe_2(CO)_6$  und  $C_8H_8Fe_2(CO)_7$ <sup>10)</sup> bekannt geworden sind, als auch beim Cyclooctadien-(1.5), bei dem J. CHATT Olefinkomplexe des Platins, Palladiums und Rhodiums wie  $C_8H_{12}PtX_2$ ,  $C_8H_{12}PdX_2$ ,  $(C_8H_{12}RhX)_2$  und  $C_8H_{12}RhC_5H_5$  erhielt<sup>11)</sup>, sind noch wenige Verbindungen beschrieben. Über neue Metallcarbonylverbindungen des Cyclooctadiens-(1.5) mit Chrom und Molybdän,  $C_8H_{12}Cr(CO)_4$  und  $C_8H_{12}Mo(CO)_4$ , werden wir demnächst gesondert berichten<sup>12)</sup>.

1) Vgl. hierzu z. B. E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, „Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals“ in „Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry“ Vol. I, 55–115. Editors H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Academic Press Inc. New York 1959.

2) E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Z. physik. Chem., Neue Folge 17, 132 [1958].

3) H. J. DAUBEN und L. R. HONNEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 [1958].

4) E. W. ABEL, M. A. BENETT und G. WILKINSON, Proc. chem. Soc. 1958, 152; E. W. ABEL, M. A. BENETT, R. BURTON und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1958, 4559.

5) Erste Mitteil.: E. O. FISCHER und CHR. PALM, Z. Naturforsch. 14b, 347 [1959].

6) Für die Überlassung einer Laborvorschrift danken wir der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen.

7) A. C. COPE, A. C. HAVEN JR., H. L. HAMP und E. R. TRUMBULL, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].

8) A. C. COPE und F. A. HOCHSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 [1950].

9) K. A. JENSEN, Acta chem. scand. 7, 868 [1953].

10) T. A. MANUEL und F. G. A. STONE, Proc. chem. Soc. 1959, 90.

11) J. CHATT, L. M. VALLARINO und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 2496, 3414.; J. CHATT und L. M. VENANZI, ebenda 1957, 4735.

12) Noch unveröffentlichte Untersuchungen mit W. FRÖHLICH.

CYCLOOCTATRIEN-(1.3.5)-MOLYBDÄN-TRICARBONYL UND  
DI-CYCLOOCTATRIEN-(1.3.6)-MOLYBDÄN-DICARBONYL

Für eine Untersuchung der  $\pi$ -Komplexbildungsfähigkeit der beiden Cyclooctatriene boten sich nach den Erfahrungen am Fünf-, Sechs- und Siebenring vor allem die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs an, da hier die bei der erhofften dreibindigen  $\pi$ -Donorfunktion noch verbleibenden drei CO-Liganden an der Gegenseite des Metalls stabilisierend für eine energetisch stets besonders begünstigte  $d^2sp^3$ -Hybridisierung wirken mußten. Die bevorzugt leichte Komplexbildung des Siebenrings am Molybdän riet auch hier wegen der Größe des Zentralatoms zu  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  als Ausgangsprodukt. Es war jedoch eine offene Frage, ob der wohl kaum zur Planarität zu zwingende Achtring aus sterischen Gründen ein volles  $\pi$ -Elektronensextett für die  $\pi$ -Komplexbildung noch zur Verfügung stellen würde.

Das frisch hergestellte und destillierte Isomerengemisch der beiden Triene wurde in höher siedendem Petroläther, der sich zur Zurückdrängung der Polymerisationstendenz empfohlen hatte, unter  $\text{N}_2$  bei  $125-140^\circ$  mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mehrere Stunden umgesetzt. Unter CO-Entbindung trat dabei eine Rotverfärbung der Reaktionslösung ein. Der nach Einengung zur Trockne verbliebene bräunliche Rückstand wurde durch gelindes Erwärmen von unumgesetzt gebliebenem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  befreit. Nach Extraktion mit n-Hexan wurde das Reaktionsprodukt durch Ausfrieren wieder kristallin isoliert und mittels Sublimation weiter gereinigt. Bei  $80-110^\circ$  traten orangefarbene, wohlgeformte Kristalle auf, denen erst bei  $115-120^\circ$  ein gelbes, deutlich abgestuft schwerer flüchtiges Produkt folgte. Die Isolierung der beiden reinen Komponenten bereitete aus diesem Grunde keine Schwierigkeiten. Günstiger und mit höherer Ausbeute läßt sich allerdings die gelbe Verbindung von eventuell noch mit-sublimierenden Resten der roten Substanz durch eine nachfolgende chromatographische Trennung über neutralem desaktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abtrennen. Nur der gelbe Komplex bleibt hierbei unzerstört.

Eine Totalanalyse der orangefarbenen, trotz ihrer weitaus größeren Labilität in viel besserer Ausbeute anfallenden Verbindung stellte sicher, daß hier ein  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$  vorlag. Der Achtring hatte offensichtlich mit allen drei Doppelbindungen  $\pi$ -Bindungen zum Zentralmetall ausgebildet. Das für diese Formel zu fordernde Mol.-Gewicht von 286,3 fand sich in Benzol mit 273 gut bestätigt.

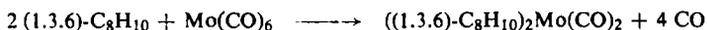
Die Untersuchung der gelben Kristalle ließ bereits wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit vermuten, daß nicht nur ein Isomeres, sondern ein Produkt anderer Zusammensetzung vorläge. Totalanalyse erbrachte die Summenformel  $\text{MoC}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , welche mit einem experimentellen Mol.-Gewicht von 363 gegenüber dem zu erwartenden Wert 364,3 auch eindeutig gesichert wurde. Es lag hier ein durch zwei Achtringe substituiertes  $(\text{C}_8\text{H}_{10})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  vor, das nicht erwartet worden war.

Der Schluß lag nahe, daß die beiden isomeren Cyclooctatriene nicht in gleicher Weise koordinativ dreizählig zu binden vermochten. Zur weiteren Entscheidung dieser Frage wurden die beiden reinen Cyclooctatriene aus dem bei der partiellen Reduktion des Cyclooctatetraens anfallenden Gemisch auf der Drehbandkolonne abgetrennt und in Mikroansätzen mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  umgesetzt. Mit dem 1.3.5-Isomeren entstand nur mehr orangefarbenes  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$ . Zur Sicherung dieses Befundes wurde auch

eine größere Menge von aus dem Gemisch hergestelltem  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  pyrogen zersetzt und der abgespaltene Kohlenwasserstoff IR-spektroskopisch mit dem reinen Isomeren verglichen. Er erwies sich als Cyclooctatrien-(1.3.5). Hieraus folgern wir, daß der orangefarbene Komplex ein Cyclooctatrien-(1.3.5)-molybdän-tricarbonyl darstellt, welches gemäß



entsteht. Die Konsequenz dieses Ergebnisses, das gelbe  $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$  als  $\pi$ -Komplex des 1.3.6-Isomeren aufzufassen, ließ sich durch einen ganz entsprechenden Mikroversuch mit  $Mo(CO)_6$  und reinem Cyclooctatrien-(1.3.6), der nur noch gelbes  $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$  ergab, bestätigen. Cyclooctatrien-(1.3.6) setzt sich also mit Molybdänhexacarbonyl ganz andersartig nach



um. Die unterschiedliche Stellung der Doppelbindungen in den beiden Achtringtrienen äußert damit ihre Wirkung.

#### CYCLOOCTATRIEN-(1.3.5)-CHROM-TRICARBONYL UND DI-CYCLOOCTATRIEN-(1.3.6)-WOLFRAM-DICARBONYL

Nach Klärung des abweichenden koordinativen Verhaltens der beiden Triene im Falle des Molybdäns wurden die Versuche auch auf die Hexacarbonyle des Chroms und Wolframs ausgedehnt, um einen möglichen Einfluß der Größe des Zentralmetalls auf den entstehenden Komplextyp zu überprüfen.

Wurde das Isomerengemisch mit  $W(CO)_6$  umgesetzt, so ließ sich unter denselben Reaktionsbedingungen in praktisch gleicher Ausbeute wiederum gelbes  $(C_8H_{10})_2W(CO)_2$  erhalten, dessen IR-Spektrum sich mit demjenigen des als 1.3.6-Derivat bereits feststehenden  $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$  als nahezu iderisch erwies. Der Komplextyp wird also durch die Art des Triens bestimmt. Es war jedoch auffällig, daß statt des zuvor in guter Ausbeute erhaltenen  $(1.3.5)-C_8H_{10}Mo(CO)_3$  hier nur mehr in sehr geringer Menge etwas rotes Öl anfiel, das auf Grund seiner leichteren Flüchtigkeit wohl den entsprechenden Komplextyp des Wolframs enthalten haben dürfte. Die Fähigkeit zur Ausbildung der dreifach koordinativ kovalenten Bindung scheint demnach mit der Vergrößerung des Metallradius zurückzugehen.

Bei den Versuchen mit Chromhexacarbonyl fanden wir hingegen, daß das Isomerengemisch in n-Heptan nur noch rotes  $C_8H_{10}Cr(CO)_3$  als Derivat des 1.3.5-Isomeren ergab. Dies war auch aus der relativen Übereinstimmung des IR-Spektrums mit  $(1.3.5)-C_8H_{10}Mo(CO)_3$  klar zu folgern. Ein  $((1.3.6)-C_8H_{10})_2Cr(CO)_2$  ließ sich nicht erhalten.

Aus den Versuchen dürfte zu schließen sein, daß nur das Cyclooctatrien-(1.3.5) zur Ausbildung koordinativer Kovalenzen seiner drei konjugierten Doppelbindungen in der Lage ist. Wir sehen die Ursache hierfür vor allem in den sterischen Gegebenheiten der Isomeren, die bei 1.3.6-Stellung so ungünstig sind, daß nur noch zwei Doppelbindungen in das zentrale Metall einzugreifen vermögen. Zusätzlich scheinen sich auch Effekte, die mit der Größe des Zentralatoms zusammenhängen, zu überlagern. Das dreifach bindende 1.3.5-Trien ist koordinativ begünstigt bei kleineren Metallradien, das 1.3.6-Trien dagegen bei größeren.

## EIGENSCHAFTEN, MOLEKELGESTALT UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

a) (1.3.5)- $C_8H_{10}Me(CO)_3$ -Typ

Hier wurde das am besten zugängliche, orangefarbene (1.3.5)- $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  sehr eingehend untersucht. Die tieforangefarbenen Kristalle sind an der Luft nur beschränkt haltbar und zeigen eine charakteristische Lichtempfindlichkeit. Die von teilweise Schmelzen begleitete Zersetzung tritt bei 115–118° ein. In unpolaren wie polaren organischen Medien, z. B. Petroläther, Benzol, Äther, sind sie gut löslich, in Wasser unlöslich. Die Sublimation gelingt im Hochvakuum ohne Zersetzung bei 80–100°. Magnetische Messungen<sup>13)</sup> ergaben mit den molaren Suszeptibilitäten

$$\chi_{Mol}^{295^\circ K} = (-87 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{190^\circ K} = (-80 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^\circ K} = (-80 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol}$$

Diamagnetismus. In Cyclohexan wurde das Dipolmoment  $\mu_{25^\circ} = 4.15 \pm 0.03$  Debye ermittelt<sup>14)</sup>.

Das isoelektronische (1.3.5)- $C_8H_{10}Cr(CO)_3$  wurde in roten, bei 60–80° unter teilweiser Zersetzung sublimierbaren, gegen Licht und Luft jedoch beständigeren Kristallen erhalten. Es beginnt bei 96° zu sintern und zersetzt sich auch schon in diesem Bereich. Die Löslichkeitseigenschaften entsprechen dem Mo-Homologen. Für beide Komplexe nehmen wir die nebenstehende Molekelgestalt an.

Entsprechend der Einbeziehung der drei Doppelbindungen in das  $Mo^0$  und  $Cr^0$  sollte eine  $d^{2sp^3}$ -Hybridisierung bei jeweils edelgaskonfigurierter Schale resultieren. Die im Modell aus der Ebene sich abwinkelnden beiden  $CH_2$ -Gruppen erwarten wir dem Metall abgewandt. Das an der Molybdänverbindung gefundene hohe Dipolmoment dürfte auf die durch Elektronenabzug sich positiv aufladenden Achtringe und die durch Elektronenübernahme vom Metall sich negativ aufladenden CO-Liganden zurückzuführen sein.

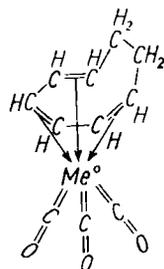
Das zeigt ein starker Doppelbindungscharakter der C–O- und damit auch der Me–C-Bindung an. Der Komplex reiht sich somit sinngemäß in die Folge



ein. Er stellt jedoch entsprechend der bei ihm stark verspannten Ringlage deren labilstes Glied dar. Dies zeigt sich auch in dem glatt ohne Katalysator in kurzer Zeit durchführbaren Ringaustausch mit Mesitylen an, der gemäß



abläuft. Die Hoffnung, das Achtringtrien am Komplex zu aromatisieren, ließ sich nicht erfüllen. Während  $C_7H_8Mo(CO)_3$ <sup>4)</sup> mit Tritylfluoroborat zu  $[C_7H_7Mo(CO)_3]BF_4$ <sup>3)</sup> unter Hydridabspaltung umgesetzt werden kann, gelang die entsprechende Reaktion zu einem  $C_8H_8^{2+}$ -Metallcarbonylkomplex an  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  nicht mehr.



Me = Mo, Cr

<sup>13)</sup> Wir danken cand. phys. H. G. OLF, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, für freundliche Durchführung.

<sup>14)</sup> Nach Messungen zusammen mit S. SCHREINER.

b) ((1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Me(CO)<sub>2</sub>-Typ

Hier stand sowohl ((1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> als auch ((1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>W(CO)<sub>2</sub> in größerer Menge zur Verfügung. Eingehendere Untersuchungen wurden nur an der Mo-Verbindung vorgenommen.

((1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> stellt eine zitronengelbe, an der Luft wie auch in organischen Solvenzien (die es nur mäßig lösen) sehr beständige, kristalline Verbindung dar. Sie verfärbt sich ab 110° unter Schwärzung und zersetzt sich ohne zu schmelzen völlig bei ~160°. Ihre Sublimation gelingt unter geringen Verlusten i. Hochvakuum bei 115–150°. Mit den molaren Suszeptibilitäten

$$\chi_{\text{Mol}}^{297^{\circ}\text{K}} = (-131 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

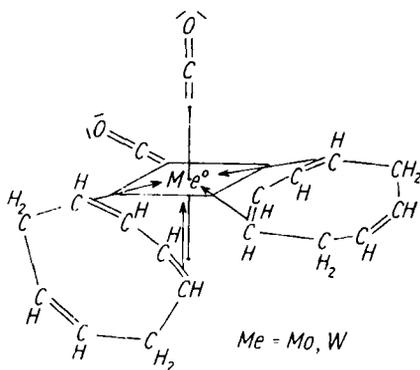
$$\chi_{\text{Mol}}^{190^{\circ}\text{K}} = (-127 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^{\circ}\text{K}} = (-112 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

zeigen ihre Kristalle gleichfalls Diamagnetismus auf der magnetischen Waage<sup>13)</sup>. Ihr Dipolmoment<sup>14)</sup> erwies sich in Cyclohexan mit  $\mu_{25^{\circ}} = 1,96 \pm 0,05$  Debye zwar als wesentlich kleiner als bei (1.3.5)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, jedoch scheidet eine völlige Symmetrie der Ladungsverteilung und der Molekel aus.

Das homologe ((1.3.6)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>W(CO)<sub>2</sub> gleicht ihm in seinen Eigenschaften sehr weitgehend. Die wiederum zitronengelben Kristalle sind ebenfalls in organischen Lösungsmitteln wie auch an der Luft praktisch beständig. Sie verfärbten sich unter N<sub>2</sub> bei 117° langsam dunkel und zersetzen sich bei 160–170°, wobei teilweise W(CO)<sub>6</sub> zurückgebildet wird.

Die bei beiden Verbindungen schwierige Frage, welche zwei von den drei Doppelbindungen koordinativ wirksam werden, ist vorerst nicht zu entscheiden. Doch liegt uns die Vorstellung nahe, daß es die beiden benachbarten sind. Unter dieser Annahme sollte wohl, zugleich auch auf Grund des nicht allzugroßen Dipolmomentes, etwa die nebenstehende Molekelgestalt erwartet werden.



Eine *trans*-Stellung der beiden Ringsysteme mit gleichseitig aufgewinkelten CH<sub>2</sub>-Gruppen, welche ebenfalls ein Dipolmoment bedingen würde, erachten wir für weniger wahrscheinlich. Der Diamagnetismus ist zusammen mit der hellen Farbe, welche wir als eine Verfestigung der koordinativen Bindungen gegenüber den (1.3.5)-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Me(CO)<sub>3</sub>-Komplexen deuten, wieder im Sinne von Edelgasschalen der d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-hybridisierten Metalle auszulegen.

## ZUR KOMPLEXBILDUNG DER ISOMEREN CYCLOOCTATRIENE MIT EISENCARBONYLEN

Nach Klärung der Verhältnisse in der sechsten Nebengruppe wurden auch Versuche zur Darstellung solcher Cyclooctatrien-metall-carbonyle beim Eisen aufgenommen. Sie zeigten überraschende neue Ergebnisse.

Wurde das Isomerengemisch mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  umgesetzt, das sich gegenüber  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als wesentlich geeigneter erwies, so konnten bei der Aufarbeitung mittels Säulen-chromatographie wieder zwei Produkte isoliert werden.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ergab dieselben Resultate. Eine der Verbindungen fiel rot kristallin an, die zweite als eine tief goldgelbe Flüssigkeit. Die naheliegende Vermutung, daß hier nun Typen wie (1.3.5)- $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2$  und etwa (1.3.6)- $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  entstanden sein könnten, fand sich nur zum Teil bestätigt.

Nach sehr sorgfältiger Reinigung wurde das flüssige Produkt als ein  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  identifiziert, dessen Schmp. bei  $\sim +8^\circ$  liegt. Das dafür zu fordernde Mol.-Gewicht von 246.05 fand sich in Cyclohexan mit 241 gut bestätigt. Auch Diamagnetismus wurde entsprechend den molaren Suszeptibilitäten

$$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = (-107 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = (-99.5 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-92.5 \pm 6.5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

beobachtet<sup>13</sup>). Das gegenüber  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$  auffällig niedrige Dipolmoment beträgt, in Cyclohexan gemessen,  $\mu_{25^\circ} = 2.37 \pm 0.03$  Debye<sup>14</sup>). Nach dem IR-Spektrum liegt hier wieder ein Komplex des 1.3.6-Isomeren vor, das auch hier nur mit zwei Doppelbindungen eingreift. Der Eintritt eines zweiten derartigen Ringliganden ist mit der steigenden Erschwerung der Substitution an CO-verarmten Carbonylen und bei der Koordinationszahl Fünf nicht mehr zu erwarten. Ein Ringaustausch gegen Aromaten war bisher nicht möglich.

Das als einfacher Komplex des 1.3.5-Isomeren angesehene rote, sublimierbare zweite Produkt erwies sich jedoch als ein zwei Metallatome enthaltender Typ von wesentlich höherem Molekulargewicht. Die dafür bisher ermittelte Bruttoformel ist  $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , der auch das in Cyclohexan gefundene Molekulargewicht von 362 in etwa entspricht. Für den Komplex wurde Diamagnetismus gemessen. Das für die Struktur in diesem Fall besonders bedeutsame Dipolmoment ergab sich in Cyclohexan zu  $\mu_{25^\circ} = 3.66 \pm 0.03$  Debye<sup>14</sup>). Sicherlich scheidet damit eine symmetrische Struktur dieses zweikernigen Komplexes, wie sie etwa MANUEL und STONE für ihr während dieser Untersuchungen veröffentlichtes  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <sup>10</sup>) postuliert haben, bereits aus.

Wir werden in einer folgenden Arbeit über die  $\pi$ -Komplexbildung der dreifach ungesättigten Achtringe mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zum Strukturproblem der Eisenverbindung eingehender Stellung nehmen.

#### IR-UNTERSUCHUNGEN\*)

Die IR-Spektren der beiden isomeren Cyclooctatriene wurden zuerst von COPE und Mitarbb.<sup>7)</sup> beschrieben, eine Frequenzzuordnung für das 1.3.5-Isomere wurde von E. R. LIPPINCOTT und R. C. LORD<sup>15)</sup> angegeben. Demnach enthielt das bei den vorliegenden Versuchen verwendete Cyclooctatrien-(1.3.5) noch etwas, nach COPE<sup>7)</sup> damit im Gleichgewicht stehendes Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4).

\*) Durchgeführt von H. P. FRITZ.

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. 79, 567 [1957].

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrographen, Modell 21 mit NaCl-Optik, unter Ausnahme des flüssigen  $(1.3.6)\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ , an KBr-Preßlingen unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt.

Zur Bestimmung der komplex gebundenen Kohlenwasserstoffe wurde der Bereich unter  $1500/\text{cm}$  herangezogen. Eine Zuordnung von Banden wurde nicht vorgenommen; muß doch auch hier die gegebene vorläufige Charakterisierung der Isomeren erst noch an einer größeren Zahl von Verbindungen gesichert werden. Die Zuverlässigkeit des Vorliegens des 1.3.5-Isomeren wurde auch durch Analyse des aus dem Mo-Komplex wieder abgespaltenen Kohlenwasserstoffs bestätigt.

In Tab. 1 sind sowohl für das mit allen drei Doppelbindungen an das Metall gebundene 1.3.5-Isomere als auch für das wohl nur mit den beiden konjugierten Doppelbindungen gebundene 1.3.6-Isomere fünf charakteristische Banden bzw. deren Frequenzbereiche angeführt.

Tab. 1. Charakteristische Frequenzbereiche (in Wellenzahlen) der komplex gebundenen Cyclooctatriene, in KBr-Presslingen

(1.3.5)- $\text{C}_8\text{H}_{10}$	(1.3.6)- $\text{C}_8\text{H}_{10}$
1. 1429—1439 (m)	1. 1433—1443 (m)
2. um 1349 (m)*)	2. um 1333 (m)*)
3. um 1167 (m)*)	3. um 1280 (m)*)
4. 957—963 (s)	4. 1224—1238 (m)
5. 865—877 (s)	5. um 1131 (s)*)

\*) Diese Frequenzen sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch konstant.

An Hand dieser Erwartungsbereiche der typischen Banden der beiden Isomeren konnte für die flüssige Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  das Vorliegen des 1.3.6-Isomeren-Komplexes bestätigt werden, während sich für die Verbindung der Zusammensetzung „ $\text{Fe}_2\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ “, die aus beiden Isomeren darstellbar ist und nach der Abspaltung des Kohlenwasserstoffes vornehmlich Cyclooctatrien-(1.3.5) liefert, typische Banden beider Isomeren finden.

Somit dürften die angegebenen Frequenzen vorerst lediglich für Achtringe gelten, die nur an ein Metallatom gebunden sind.

Auffällig erscheint bei beiden Derivaten des Eisencarbonyls, daß die CO-Valenz-Schwingungen mit so hoher Frequenz auftreten. Während bei  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  die höhere CO-Frequenz bei  $2028/\text{cm}$  liegt<sup>16)</sup>, tritt sie bei diesen beiden Verbindungen um  $2060/\text{cm}$  auf, d.h. bei einem Wert, wie ihn mehrkernige oder halogensubstituierte Carbonyle zeigen. Ferner erwies ein Vergleich mit dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Diphenylacetylen mit Eisencarbonyl<sup>17)</sup>,  $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Fe}_2$ , also einer Verbindung mit einem fünfgliedrigen Ring, der ein Eisenatom enthält, die erstaunliche Gleichheit beider Spektren im Bereich der CO-Valenz-Schwingungen.

In Tab. 2 sind die Banden der vorliegenden Verbindungen aufgeführt<sup>18)</sup>.

<sup>16)</sup> R. K. SHELINE und K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1107 [1950].

<sup>17)</sup> G. SCHRAUZER, persönliche Mitteilung. Herrn SCHRAUZER danken wir zugleich für die Überlassung einer Reihe von Spektren seiner Carbonylkomplexe verbindlichst.

<sup>18)</sup> Ausführliche Untersuchungen an substituierten Metallcarbonylen aus unserem Arbeitskreis werden demnächst veröffentlicht werden.

Tab. 2. Frequenzen der freien Cyclooctatriene und ihrer Komplexe

(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	(1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Mo(CO) <sub>3</sub>	(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	((1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub>	((1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> W(CO) <sub>2</sub>	(1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	„Fe <sub>2</sub> C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> “
fl.	fl.	KBr	KBr	KBr	KBr	fl.	KBr
701 ss	649 s						
737 s	701 s	714 w	717 m			718 w	658 m
758 w	742 m			735 w			699 m
773 ss	759 m						
	778 ss	774 m					
		797 m		796 n	795 w		801 s
810 s		810 m	813 m	805 m			817 m
			825 m		822 s		
839 s	835 m				847 m	842 s	840 sw
862 w		865 m					866 sw
			877 s	898 w			875 s
	907 s						
918 m	918 sw					925 s	927 m
948 s	932 w			947 w			
959 s	959 w	957 s	963 m				
983 w				994 w		997 m	995 w
	1018 w						1013 w
	1033 w						
1048 w	1050 w					1047 w	1049 w
1066 s		1063 m					1079 m
1100 w	1100 w			1128 s	1131 s	1131 s	1131 sw
1169 m		1165 m	1167 m				1164 m
	1197 w					1185 m	1183 sw
1217 s							1217 w
1229 w	1224 m			1238 m	1238 m	1224 s	1241 sw
1279 s				1280 m	1280 s	1280 m	1281 m
1317 m	1314 w						1309 m
				1333 m	1333 m	1335 s	1331 w
		1348 w	1349 w				
1355 w							1358 m
1375 w	1376 w						
1410 sw	1389 w					1383 w	1388 w
1430 ss	1433 s	1429 m	1439 m	1433 m	1437 m		
1449 ss		1445 w	1449 w			1443 s	1443 s
							1458 sw
							1466 m
		1548 m					
1608 s	1608 m						
1636 s	1648 w						
1681 m							
1698 m							
1730 w	1724 w						
1784 m							
1818 w			1856 ss				
1880 w		1896 ss	1881 ss	1887 ss	1897 m		

Tab. 2 (Fortsetzung)

(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	(1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Mo(CO) <sub>3</sub>	(1.3.5)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	((1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>2</sub>	((1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> W(CO) <sub>2</sub>	(1.3.6)-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Fe(CO) <sub>3</sub>	„FeC <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> “
fl.	fl.	KBr	KBr	KBr	KBr	fl.	KBR
1931 m		1924 ss (1958 w) 1992 ss (2045 w)	1977 ss	1908 ss 1969 ss	1919 ss  1980 ss	1980 ss 2057 ss	1940 w 1964 ss 2008 ss 2062 ss
2020 w							
2193 w							
2387 w							
2604 w							
2688 m							
2841 m		2833 w	2840 w	2841 w			2857 m
2882 ss			2881 w				
2933 ss	2933 s	2915 w	2915 w	2924 m			2915 w
				2976 w	2941 w	2958 m	2941 m
					2994 w		
3003 ss						3004 w	

Wir danken der DR. KARL MERCK-STIFTUNG für ein Stipendium an den einen von uns (C. P.), der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für wertvolle Gerätehilfe mit einer Drehbandkolonne. Die BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AG. überließ uns freundlicherweise Flüssigkeitsküvetten, Cyclooctatetraen und Eisenpentacarbonyl, die CLIMAX MOLYBDENUM COMPANY, New York, Molybdänhexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die zu den Umsetzungen benutzten Lösungsmittel waren wasserfrei; es wurde unter Stickstoff gearbeitet.

1. *Cyclooctatrien-(1.3.5)-molybdän-tricarbonyl*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, und *Di-cyclooctatrien-(1.3.6)-molybdän-dicarbonyl*, (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>: Ein Reaktionskölbchen von 100 ccm Inhalt, mit N<sub>2</sub>-Einleitung und aufgesetztem Rückflußkühler mit Hg-Ventilabschluß ausgestattet, wird mit 5 g (0.019 Mol), Mo(CO)<sub>6</sub>, 9 ccm (0.085 Mol) *Cyclooctatrien* (n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5090) und 40 ccm Petroläther (125–140°; IR-spektroskopisch auf Abwesenheit von Aromaten geprüft) gefüllt. Es wird dreimal evakuiert und N<sub>2</sub> nachgegeben. Man erwärmt dann unter Rühren auf 145° Badtemperatur und hält dabei 6 Stdn. Die rot gewordene Lösung läßt man abkühlen und destilliert i. Vak. bis zur Trockne ab. Zuletzt ist es zweckmäßig, Ölpumpenvakuum zu verwenden und mit einem Wasserbad gerade so weit (~40°) zu erwärmen, daß unumgesetztes Mo(CO)<sub>6</sub> absublimiert. Das Rohprodukt (~7.4 g) bildet eine braungelbe Masse, die zurückgewonnene Menge Mo(CO)<sub>6</sub> beträgt 0.4 g (~8%). Die Reinigung erfolgt durch Extraktion mit n-Hexan; wegen der Lichtempfindlichkeit empfiehlt sich Abdunkelung des Soxhlets. Es bleibt wenig Rückstand. Man friert mit Methanol/Trockeneis aus und filtriert ab.

Zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte sublimiert man zunächst das  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  bei 80–110° erschöpfend ab, nimmt dieses heraus und steigert dann die Temperatur. Ab 115–120°, am besten bei 150°, sublimiert  $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$ . Zur Reingewinnung des letzteren kann man auch über  $Al_2O_3$  chromatographieren. Es wird  $Al_2O_3$  („neutral“, Fa. Woelm) Aktivität III verwendet. Man gibt das extrahierte Produkt oder auch ein solches, aus dem bereits  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  absublimiert wurde, auf und wäscht mit *n*-Hexan nach. Es läuft nur gelbes  $(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$  durch. Das andere Reaktionsprodukt zersetzt sich. Durch Abziehen des Lösungsmittels kann die Verbindung in gelben Blättchen rein erhalten werden. Ausbeuten an Reinprodukt:

$C_8H_{10}Mo(CO)_3$	3.42 g sublimiert, entspr.	68.7% d. Th.
$(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$	1.05 g chromatographiert, entspr.	16.6% d. Th.
		85.3% d. Th.

$C_8H_{10}Mo(CO)_3$  bildet tieforangefarbene Kristalle, es ist an Luft nur beschränkt haltbar und merklich lichtempfindlich. Es löst sich orangefarben in Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol und ist hier verstärkt luft- und lichtempfindlich. In Wasser ist es unlöslich. Der von teilweiseem Schmelzen begleitete Zersetzungspunkt liegt bei 115–118°. Es tritt hierbei  $Mo(CO)_6$  auf.

$C_8H_{10}Mo(CO)_3$ (286.3)	Ber. C 46.17 H 3.52 O 16.77 Mo 33.53
	Gef. C 46.62 H 3.80 O 16.80 Mo 33.50
	Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 273

$(C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$  ist zitronengelb, kristallin und fest sowie gelöst weitgehend licht- und luftbeständig. Es löst sich nur mäßig in organ. Solvenzien (300 mg/100 ccm Benzol). In Wasser ist es ebenfalls unlöslich. Es hat keinen Schmp., wird ab  $\sim 110^\circ$  schwarz und zersetzt sich um 160°.

$C_{16}H_{20}Mo(CO)_2$ (364.3)	Ber. C 59.34 H 5.53 O 8.78 Mo 26.34
	Gef. C 60.03 H 5.57 O 8.40 Mo 26.40
	Mol.-Gew. (kryoskop. in Cyclohexan) 363

2. *Ringaustausch am  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$* : In ein 100-ccm-Reaktionskölbchen, ausgerüstet wie unter 1., werden unter  $N_2$  120 mg (0.00042 Mol)  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  und 15 ccm absol. *Mesitylen* gefüllt. Man erwärmt 4 Stdn. auf 130°. Dabei verändert sich die Farbe von Orange nach Schmutziggelb, sehr wenig Zersetzungsprodukte scheiden sich ab. Das *Mesitylen* wird mit der Ölpumpe abgezogen und der Rückstand sublimiert. Ab 90° erhält man gelbe Kristalle vom Zers.-P. 142°. Wie eine IR-Vergleichsanalyse zeigt, liegt (*s*)- $C_9H_{12}Mo(CO)_3$ , *Mesitylenmolybdän-tricarbonyl*, vor. Ausb. 111 mg (88% d. Th.).

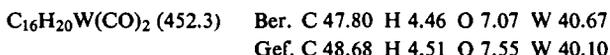
3. *Pyrogene Zersetzung von  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffkomponente*: Das Zersetzungssystem aus Jenaer Glas besteht aus einer Kugel von 1 ccm Fassungsvermögen, die an ein 25 cm langes Rohr angeblasen ist. Dieses endet in einem kleinen U-Rohr, in dessen Fortführung eine Ampulle T-förmig angeschmolzen ist.

Es werden ca. 500 mg Substanz eingefüllt und vor U-Rohr und Ampulle Glaswollepfropfen gesetzt. Dann wird evakuiert, abgeschlossen und mit einem elektrischen Mantelofen bei 310° vorsichtig von der Apparatseite her über die Substanz gefahren. Das U-Rohr steht in flüssiger Luft. Die Zersetzung ist spontan, und es entstehen neben Metall und Kohlenoxyd  $Mo(CO)_6$  und Flüssigkeit. Letztere wird durch Erwärmen vollständig in das U-Rohr übergetrieben; man evakuiert anschließend nochmals nach. Dann wird die Kühlung unter die Ampulle gebracht und die Flüssigkeit unter leichtem Erwärmen in diese umkondensiert. Nach dem Abschmelzen erfolgt die IR-Untersuchung.

4. *Auftrennung des eingesetzten Cyclooctatriens und IR-Vergleich mit dem pyrogen erhaltenen Kohlenwasserstoff*: Aus einem Gemisch der 1.3.5- und 1.3.6-Isomeren von  $n_D^{25}$  1.5090 wurden auf einer Drehbandkolonne (Fa. Haage, Mühlheim) von 50 theoret. Böden bei 50 Torr Fraktionen destilliert. Zur Infrarotaufnahme wurde eine Fraktion 59°/50 Torr,  $n_D^{25}$  1.5035, als 1.3.6-Isomeres verwendet.

Zur Reingewinnung des 1.3.5-Isomeren wird das Gemisch der Cyclooctatriene mit Kaliumtert.-butylat umgelagert: 90 mg Kalium werden in 10 ccm absol. tert.-Butanol gelöst und darin 8 ccm  $C_8H_{10}$ ,  $n_D^{25}$  1.5094, 3 Stdn. bei 110° gekocht. Man gießt dann auf Wasser, trennt im Scheidetrichter und wäscht zweimal nach. Mit 2 g Kieselgel wird getrocknet und die klar gewordene Flüssigkeit destilliert. Sdp.<sub>50</sub> 64°.  $n_D^{25}$  1.5213, in Übereinstimmung mit dem Literaturwert. Die aus der Zersetzung von  $C_8H_{10}Mo(CO)_3$  erhaltene Flüssigkeit reichte für ein IR-Spektrum aus. Bis auf einige Banden, die wohl auf Crackprodukte zurückzuführen sind, war es identisch mit dem aus der Destillation erhaltenen Cyclooctatrien-(1.3.5).

5. *Di-cyclooctatrien-(1.3.6)-wolfram-dicarbonyl*,  $(C_8H_{10})_2W(CO)_2$ : In einer Versuchs-anordnung, wie unter 1. beschrieben, werden 2 g (0.00568 Mol)  $W(CO)_6$  und 4 g (0.038 Mol) *Cyclooctatrien*,  $n_D^{25}$  1.5090, in 25 ccm absol. Petroläther (140°) 12 Stdn. bei 145° Badtemperatur gehalten. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. abgezogen und der Rückstand direkt sublimiert. Noch unumgesetztem  $W(CO)_6$  (0.985 g ~ 49%), auf das sich hartnäckig wenige Tropfen roten Öles, wohl  $C_8H_{10}W(CO)_3$  setzen, folgen ab 120° gelbe Kristalle. Die Sublimation ist bei 170° abgeschlossen. Die gelben Kristalle werden bei 140° zur Analyse resublimiert. Ausb. 207 mg (15.9% d. Th.). Die reinen, zitronengelben Kristalle sind praktisch luftbeständig. Sie lösen sich hellgelb in den üblichen organ. Medien, wie Petroläther, Benzol, Aceton, Alkohol, auf. Im abgeschmolzenen Röhrchen werden die Kristalle ab 117° verfärbt und zersetzen sich endgültig um 160–170° unter teilweisem Freiwerden von  $W(CO)_6$ .



6. *Cyclooctatrien-(1.3.5)-chrom-tricarbonyl*,  $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ : In ein Reaktionskölbchen wie unter 1. werden 75 ccm absol.,  $N_2$ -gesättigtes n-Heptan, 3 g (0.014 Mol)  $Cr(CO)_6$  und 8 ccm (0.075 Mol) *Cyclooctatrien*,  $n_D^{25}$  1.5096, eingefüllt. Man erwärmt 7 Stdn. auf 130° Badtemperatur. Die Lösung wird unter gleichzeitigem Abscheiden gelber Flocken rotbraun. Nach dem Abkühlen wird durch eine Fritte G3 filtriert und das klare, rote Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Man füllt in ein kleines Sublimationsrohr um. Nach restlichem Chromhexacarbonyl (insgesamt zurückgewonnenes  $Cr(CO)_6$  2.1 g bzw. 70%) folgen bei 60–80° i. Hochvak. rote Kristalle von  $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ , zuletzt nach Steigerung der Temperatur etwas ölig. Man drückt an Luft schnell auf Ton ab und resublimiert zweimal. Ausb. 130 mg Reinprodukt (13% d. Th.).  $C_8H_{10}Cr(CO)_3$  ist rot kristallin, an Luft nur kürzere Zeit beständig und nicht lichtempfindlich. Es löst sich gut in allen organ. Solvenzien mit roter Farbe, in Wasser ist es unlöslich. Ab ~96° beginnen die Kristalle im zugeschmolzenen Röhrchen zu sintern und zersetzen sich langsam bei wenig höheren Temperaturen. Die Sublimation gelingt nur unter teilweiser Zersetzung ab 60°.



7. *Cyclooctatrien-(1.3.6)-eisen-tricarbonyl*,  $C_8H_{10}Fe(CO)_3$ , und „ $Fe_2C_{15}H_{12}O_6$ “: In einen 250-ccm-Dreihalskolben mit Stickstoffeinleitung und einem durch Hg-Ventil abgeschlossenen Rückflußkühler werden 20 g (0.055 Mol)  $Fe_2(CO)_9$  (frisch aus  $Fe(CO)_5$  hergestellt), 20 ccm (0.18 Mol)  $C_8H_{10}$ ,  $n_D^{25}$  1.5096, und 100 ccm Petroläther (130°) eingefüllt. Man rührt bei 135–138° 12 Stdn., wobei die Lösung tiefrot wird. Nach dem Abkühlen wird unter  $N_2$  über eine Fritte G3 filtriert und aus dem klar roten Filtrat der Petroläther abdestilliert,

zuletzt bei 40–50° i. Hochvak. Aus dem zurückbleibenden roten Öl läßt sich nun bei 100 bis 120° Badtemperatur ein gelbes Destillat gewinnen, welches im wesentlichen aus  $C_8H_{10}Fe(CO)_3$  besteht. Sobald eine tiefrote Flüssigkeit zu destillieren beginnt, unterbricht man. Der zurückbleibende Destillationssumpf wird, mit wenig Cyclohexan versetzt, auf eine Chromatographiersäule gebracht. Die Säule soll eine wirksame Höhe von mindestens 80 cm haben und wird mit  $Al_2O_3$  (Fa. Woelm „neutral“) Aktivität II beschickt. Voll aktives  $Al_2O_3$  darf keinesfalls verwendet werden, da sonst Zersetzung auftritt. Man chromatographiert unter  $N_2$  mit Cyclohexan. Die beiden sich trennenden Schichten, eine gelbe und eine orangefarbene, werden gesondert aufgefangen.

Das gelbe Eluat wird mit dem auf gleiche Weise über  $Al_2O_3$  gereinigten obigen Destillat vereinigt und gibt nach Abziehen des Cyclohexans ein klar goldgelbes Öl. Falls durch kräftiges Kühlen und Reiben noch keine Kristallisation unterhalb von + 8° erreicht werden kann, muß die Chromatographie wiederholt werden, weil dann die Reinheit noch unzureichend ist. Am besten erfolgt dies mit n-Hexan als Träger.

Das rote Eluat wird ebenfalls durch Abziehen des Cyclohexans eingeeengt, zuletzt längere Zeit bei 40° i. Hochvak. Wenn sich bei längerem Stehenlassen keine Kristallmasse bildet bzw. das zurückbleibende Öl auch nicht durch Reiben und Unterkühlen zur Kristallisation zu bringen ist, so muß auch hier die Chromatographie gesondert wiederholt werden. Es wird jetzt am günstigsten über  $Al_2O_3$  („neutral“) Aktivität III und mit n-Hexan gearbeitet. Hat man erstmals Kristalle, so müssen stets einige zum Animpfen zurückbehalten werden. Der erhaltene Kristallbrei wird gegebenenfalls kurz an der Luft auf Ton abgedrückt und durch zweimaliges Destillieren weiter gereinigt. Man destilliert i. Hochvak. bei ca. 100° im Sublimationsrohr nahezu horizontal und impft das übergelassene Öl zur Kristallisation an. Die Ausbeuten betragen an Reinprodukt:

$C_8H_{10}Fe(CO)_3$	ca. 3 g entspr. 22.0% d. Th.
„ $Fe_2C_{15}H_{12}O_6$ “	0.950 g entspr. 4.3% d. Th.
	26.3% d. Th.

$C_8H_{10}Fe(CO)_3$  ist bei Raumtemperatur ein goldgelbes, weitgehend luftbeständiges, bewegliches Öl. Es ist in praktisch allen organ. Flüssigkeiten gut löslich, mit Wasser ist es nicht mischbar. Die durch mäßige Unterkühlung zum Kristallisieren zu bringende Masse schmilzt bei  $\sim + 8^\circ$  und zersetzt sich bei  $\sim 230^\circ$ .

$C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (246.0)	Ber. C 53.70 H 4.09 O 19.51 Fe 22.70
	Gef. C 54.29 H 4.20 O 18.80 Fe 22.60
	Mol.-Gew. (kryoskop. in Cyclohexan) 241

„ $Fe_2C_{15}H_{12}O_6$ “ bildet zinnoberrote Kristalle vom Schmp. 72–74°. Es ist weitgehend luftbeständig und nur an aktiven Oberflächen, wie  $Al_2O_3$ , lichtempfindlich. In Benzol, Petroläther, Aceton, Alkohol usw. ist es gut löslich, in Wasser, Säuren und Basen unlöslich. Im Hochvak. destilliert die Verbindung kurz oberhalb des Schmp., sie zersetzt sich bei ca. 160°.

$Fe_2C_{15}H_{12}O_6$ (399.9)	Ber. C 45.05 H 3.02 O 24.00 Fe 27.93
	Gef. C 45.13 H 3.03 O 23.90 Fe 27.80, 27.81
	Mol.-Gew. (kryoskop. in Cyclohexan) 362.