

ERNST OTTO FISCHER und KARL ÖFELE
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXVII¹⁾
Zur Aromatenkomplexbildung des Pyridins
mit Chromhexacarbonyl²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 3. Februar 1960)

Bei der Umsetzung der Metallhexacarbonyle mit *N*-Methylpyridiniumjodid in Dioxan entstehen gemäß

$$\text{Me}(\text{CO})_6 + \text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5\text{J} \longrightarrow [\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5]^\oplus[\text{Me}(\text{CO})_5\text{J}]^\ominus + \text{CO}$$

(Me = Cr, Mo, W) oranges, diamagnetisches $[\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ sowie gelbes $[\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{J}]$ und $[\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5][\text{W}(\text{CO})_5\text{J}]$. Ersteres läßt sich in sehr geringer Ausbeute durch Pyrolyse zu rotorangem, diamagnetischem, leicht flüchtigem *C*-Methylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl als nunmehr echtem Aromaten- π -Komplex des Heterocyclus umsetzen.

Die Synthesen des Thiophen-chrom-tricarbonyls, $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ ³⁾, und bald darauf des Thiophen-eisen-di-carbonyls, $\text{C}_4\text{H}_4\text{SFe}(\text{CO})_2$ ⁴⁾, hatten erstmals bewiesen, daß auch heterocyclische aromatische Systeme zur Bildung von π -Komplexen fähig sind, in welchen der Heteroring über sein volles π -Elektronensextett an das Metall gebunden ist.

Es lag daraufhin nahe, die Darstellung entsprechender Aromatenkomplexe auch bei den übrigen, dem Thiophen ähnelnden fünfgliedrigen Heterocyclen, Pyrrol und Furan, zu versuchen. Unsere Umsetzungen dieser Verbindungen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ blieben jedoch erfolglos, was in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen am Pyrrol⁵⁾ erneut den Gedanken nahelegt, daß der aromatische Charakter dieser Ringsysteme für eine derartige Komplexbildung zu gering ist.

Besonderes Interesse gewann daher die Frage, ob das mehr benzolähnliche Pyridin Aromatenkomplexe zu bilden vermag. Dabei bestand jedoch die Schwierigkeit, daß der Pyridinring vermöge seines zusätzlichen freien Elektronenpaares am Stickstoff bereits einen vorzüglichen „klassischen“ Komplexliganden darstellt, der, wie viele andere Amine, normal koordinativ kovalent einbindig zu wirken vermag. Diese Eigenschaft tritt auch bei der Umsetzung mit Metallhexacarbonylen, wie $\text{Cr}(\text{CO})_6$, zutage. Es entstehen mit diesem je nach den Bedingungen Verbindungen wie $\text{PyrCr}(\text{CO})_5$, $\text{Pyr}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $\text{Pyr}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ neben entsprechenden mehrkernigen Komplexen⁶⁾. Zur Darstellung von Aromatenkomplexen war die Methode der direkten Umsetzung

¹⁾ XXXVI. Mittell.: E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. 93, 1006 [1960].

²⁾ Vgl. auch E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. 14 b, 736 [1959].

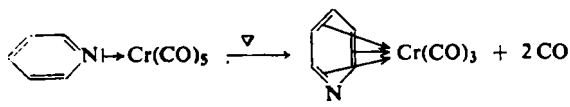
³⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

⁴⁾ R. BURTON, M. H. L. GREEN, E. W. ABEL und G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592.

⁵⁾ D. SEUS, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1953.

⁶⁾ W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Z. anorg. allg. Chem. 221, 337 [1935].

von Hexacarbonyl mit Pyridin daher von vornherein wenig aussichtsreich. Näher lag schon der Gedanke, zu diesem Zweck von einer der genannten Verbindungen, die den Pyridinring bereits (wenn auch N-gebunden) enthalten, auszugehen. Dementsprechend mit $\text{PyrCr}(\text{CO})_5$ ⁷⁾ von uns angestellte Versuche, z. B. durch thermische Behandlung unter Abspaltung von CO den Heterocyclus zum „Umklappen“ und damit zur Ausbildung dreier π -Bindungen zum Chrom im Sinne von



zu bringen, schlugen jedoch fehl. Es trat statt dessen stets bevorzugt „Disproportionierung“ z. B. nach

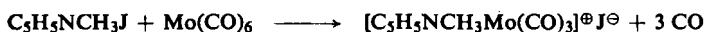


in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und pyridinreichere Komplexe ein, die sich unter schärferen Bedingungen vollständig zersetzen. Die einmal entstandene N-Metall-Bindung dürfte demnach zu stabil sein, als daß eine Umwandlung in einen echten π -Komplex eintreten könnte.

So mußte versucht werden, bereits vor der Komplexbildung das Elektronenpaar am Stickstoff z. B. an Elektronenacceptoren, wie AlCl_3 , BF_3 oder ein Proton zu binden. Hydrolyse sollte die nachfolgende Wiederabspaltung der Addenden ermöglichen. Bei der Umsetzung derartiger Verbindungen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erfolgte jedoch in jedem Falle schon vor der gewünschten π -Komplexbildung eine Abspaltung der sauren Gruppe unter teilweiser Zersetzung des Carbonyls bzw. Bildung der zuvor erwähnten Pyridinkomplexe mit Metall-N-Bindung. Das Pyridin hatte also lediglich die Komplexpapartner am Stickstoff ausgetauscht.

Als weitere Möglichkeit zur Blockierung der Koordinationsstelle des Pyridins bot sich eine Alkylierung des Ringes am Stickstoff unter Bildung von N-Alkylpyridiniumsalzen an. Es war nicht anzunehmen, daß bei der Reaktion mit Hexacarbonylen die N-C-Bindung gespalten würde. Nachdem sich die direkte Umsetzung von geschmolzenem N-Methylpyridiniumjodid mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Bombenrohr als unzweckmäßig erwiesen hatte, griffen wir auf Dioxan als Lösungsmittel zurück.

In diesem Stadium unserer Arbeiten berichteten B. MOORE und G. WILKINSON in einer Kurzmitteilung⁸⁾, daß es ihnen gelungen sei, durch Umsetzung von N-Methylpyridiniumjodid mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran ein gelbes, salzartiges N-Methylpyridiniumjodid-molybdän-tricarbonyl nach



darzustellen, in welchem nach Angabe der Autoren das Pyridinium-Ion über sein π -Elektronensextett an das Molybdän gebunden ist.

Da nähere Angaben, insbesondere über die entsprechende Verbindung des Chroms fehlten, setzten wir unsere eigenen Arbeiten fort. Wir erhielten bei der Umsetzung von N-Methylpyridiniumjodid mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine orangefarbene, kristalline und luftbeständige Verbindung. Sie war gut löslich in Alkohol und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und schmolz bei 78–80°.

⁷⁾ H. BEHRENS und W. KLEK, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 151 [1957].

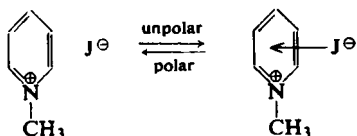
⁸⁾ Proc. chem. Soc. **1959**, 61.

Die Gesamtanalyse ergab überraschenderweise die Zusammensetzung eines Methylpyridiniumjodid-chrompentacarbonyls. Der Diamagnetismus der Verbindung deutete auf eine koordinative Absättigung des Chroms hin. Eine π -Komplexbildung mit 3 Bindungen Ring-Metall war angesichts der noch vorhandenen 5 CO-Liganden praktisch auszuschließen. Rückschlüsse auf den Bau dieser Verbindung ließ bereits das IR-Spektrum²⁾ zu. Es zeigte CO-Banden, die sich von denen der Aromatenchromtricarbonyle charakteristisch unterschieden, jedoch große Ähnlichkeit mit dem CO-Spektrum des Pyridin-chrom-pentacarbonyls aufwiesen. Andererseits zeigte das Spektrum²⁾ des Pyridiniumringes im Komplex gegenüber dem freien *N*-Methylpyridinium-Kation außer einer geringfügigen Verschiebung der Banden keine wesentlichen Änderungen, was auf das Vorliegen des praktisch unveränderten *N*-Methylpyridinium-Ringes im Komplex hinwies; eine Bindung des Ringes an das Metallatom hätte sich in einer tiefergehenden Veränderung des Spektrums bemerkbar machen müssen. Endgültige Aufklärung über die Struktur des Komplexes brachten Fällungen mit $[B(C_6H_5)_4]^-$ und $[Ni(o-Phen)_3]^{2+}$ aus wäßriger Lösung. Mit ersterem wurde das farblose *N*-Methylpyridinium-Kation gefällt, mit $[Ni(o-Phen)_3]^{2+}$ fiel das gelbbraune $[JCr(CO)_5]^-$ -Anion. Damit war erwiesen, daß bei der Umsetzung von *N*-Alkylpyridiniumjodiden mit $Cr(CO)_6$ gemäß

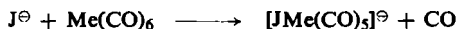


nicht das Pyridinium-Kation, sondern das Jodid-Anion mit $Cr(CO)_6$ unter Substitution von CO in Reaktion getreten war.

Die Umsetzung ist nicht allein auf *N*-Alkylpyridiniumjodide beschränkt. Sie kann auch mit 1,2-Dimethyl-pyrazoliumjodid, Tetramethylammoniumjodid und den Alkalijodiden durchgeführt werden. Letztere sind allerdings in indifferenten Solvenzien zu wenig löslich, um nennenswerte Ausbeuten zu liefern. Auch dürfte die größere Reaktionsfreudigkeit des *N*-Methylpyridiniumjodids damit zusammenhängen, daß dieses Salz in unpolaren Lösungsmitteln als Donor-Acceptor-Komplex⁹⁾ vorliegt (obenstehend).



Mit den Hexacarbonylen des Molybdäns und Wolframs tritt dieselbe Substitutionsreaktion gemäß



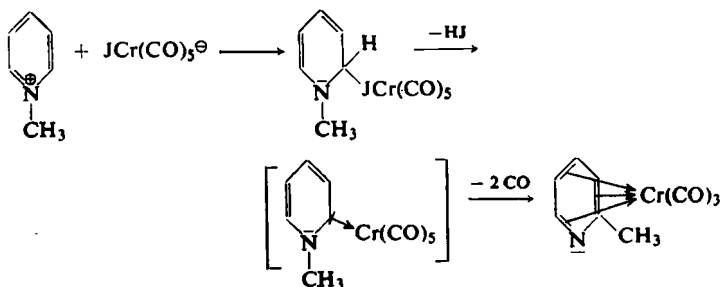
ein. Die *N*-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-Verbindungen des Molybdäns und Wolframs gleichen in ihren Eigenschaften der entsprechenden Chromverbindung, sind jedoch zum Unterschied von dieser gelb. Sie wurden durch ihr IR-Spektrum sowie Gesamtanalysen identifiziert. *N*-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-molybdat schmilzt bei 86–87°, das entspr. Wolframat bei 96°. Das von MOORE und WILKINSON beschriebene *N*-Methylpyridiniumjodid-molybdän-tri-carbonyl konnten wir in keinem Fall erhalten. Unseres Erachtens wird die Tendenz, Aromatenkomplexe zu bilden, durch die positive Ladung des Ringsystems entscheidend geschwächt.

⁹⁾ E. M. KOSOWER und P. E. KLINEDINST JR., J. Amer. chem. Soc. 78, 3493 [1956].

Damit war überraschenderweise die Darstellung bisher unbekannter anionischer Halogenderivate der Hexacarbonyle in der 6. Nebengruppe gelungen. Sie entsprechen im Typ dem vor einiger Zeit bekannt gewordenen Pentacarbonyl-cyano-chromat-Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^{\ominus 10)}$.

Das *N*-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-chromat zeigte schließlich aber auch einen unerwarteten Weg zur Darstellung eines echten Pyridin-Aromatenkomplexes. Erhitzte man die Verbindung im Hochvakuum auf $\sim 130^\circ$, kurz bevor sich der Komplex zersetzt, so sublimierten geringe Mengen roter Kristalle. Durch sorgfältige pyrolytische Verarbeitung kleiner Anteile konnten schließlich aus 1 g Ausgangssubstanz 20 mg dieser Verbindung isoliert werden. Die lediglich luftbeständige, diamagnetische Substanz löst sich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure, aus welcher sie durch Zusatz von Lauge wieder ausgefällt wird; in Wasser ist sie unlöslich. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung Methylpyridin-chrom-tricarbonyl. Die CO-Banden des IR-Spektrums²⁾ bestätigten, daß ein Tricarbonyl von der Art des Thiophen-chrom-tricarbonyls vorlag. Außerdem ist dem Spektrum zu entnehmen, daß die Methylgruppe an einem Ring-Kohlenstoff sitzt, es sich also um einen Picolinkomplex handelt. In Übereinstimmung damit deutet die Löslichkeit in konz. Salzsäure auf eine geringe Basizität des Komplexes, die dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs im komplex gebundenen Ring zuzuschreiben wäre. Sie ist durch dessen π -Komplexbildung gegenüber der freien Base erheblich geschwächt.

Hiernach hat sich ein echter Aromatenkomplex einer Pyridinbase gebildet. Den Mechanismus der pyrolytischen Bildung stellen wir uns etwa folgendermaßen vor:



In erster Stufe wird das Jodopentacarbonylchromat-Anion in 2 bzw. 4-Stellung am Pyridinring addiert. Nach Abspaltung von Jodwasserstoff tritt vorübergehend eine Bindung des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes an das freie C-Atom ein; unter Abspaltung von CO und Wanderung der Methylgruppe erfolgt dann Umlagerung in den π -Komplex. Da die Bildung von Picolin-chrom-pentacarbonyl dabei bisher nicht beobachtet werden konnte, halten wir das intermediäre Auftreten einer Cr-N-Bindung für ausgeschlossen.

Zur Komplexbildung des Pyridins ergeben sich nach unseren Untersuchungen nachstehende Folgerungen:

Wird dem Pyridin Gelegenheit zu komplexer Anlagerung an Übergangsmetalle geboten, so werden dabei Komplexe mit N-Metall-Bindung gebildet. Daran hindert

¹⁰⁾ H. BEHRENS und J. KÖHLER, Z. Naturforsch. 14b, 463 [1959].

auch die Blockierung des einsamen N-Elektronenpaares durch Anlagerung von Elektronenacceptoren (Lewissäuren) nicht. Alkyliert man das Pyridin am Stickstoff, so reagiert der Pyridiniumring zunächst überhaupt nicht mit Übergangsmetallen. Nur mit dem Jodopentacarbonylochromat-Anion tritt unter scharfen Bedingungen in geringem Maße Reaktion unter Umlagerung in den Picolinring und Bildung eines Aromatenkomplexes ein.

Wir danken der HERMANN-SCHLOSSER-STIFTUNG, Frankfurt a. M., für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (K. Ö.), der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten sehr verbunden. Die CLIMAX MOLYBDENUM COMPANY, New York, überließ uns freundlicherweise Molybdänhexacarbonyl und Wolframhexacarbonyl.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-chromat*: Als Reaktionsgefäß dient ein 30-ccm-Kölbchen mit einem 15 cm langen Hals, auf den ein Kühlschweinchen geschoben werden kann. Der Kolbenhals trägt einen Schliffaufsatz mit 2 Hähnen und einer gasdichten Führung, durch welche sich ein spatelförmiger Schaber in den Hals einführen läßt.

In den Kolben gibt man 2 g (0.009 Mol) trockenes *N-Methylpyridiniumjodid* und 3 g (0.0136 Mol) $Cr(CO)_6$. Nachdem man durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N_2 die Luft aus der Apparatur verdrängt hat, füllt man 20 ccm reines, absolutes N_2 -gesättigtes Dioxan ein und erhitzt im Ölbad unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden. Das entstehende CO kann zur Verfolgung des Reaktionsablaufs über ein Quecksilberventil in einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. In den Kolbenhals sublimierendes $Cr(CO)_6$ stößt man von Zeit zu Zeit mit dem Schaber wieder in die Lösung zurück. Nach etwa 10–11 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, zieht das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab und sublimiert noch vorhandenes $Cr(CO)_6$ i. Hochvak. bei 40° ab. Den gelbbraunen Rückstand löst man mit wenig N_2 -gesättigtem absol. Tetrahydrofuran und filtriert über eine G4-Fritte. Durch Zusatz von Diisopropyläther oder Petroläther läßt sich der Komplex aus dem Filtrat in schönen orangeroten Kristallen ausfällen; das so erhaltene, i. Vak. getrocknete Produkt ist bereits sehr rein. Ausb. 3.6 g (96% d. Th.).

$[C_5H_5NCH_3][JCr(CO)_5]$ (413.1) Ber. Cr 12.59 C 31.98 H 1.95 J 30.72 N 3.39 O 19.36
Gef. Cr 11.95 C 31.97 H 2.10 J 31.50 N 3.15 O 19.40

2. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-molybdat*: Setzt man, wie oben beschrieben, 2 g (0.009 Mol) *N-Methylpyridiniumjodid* mit 4 g (0.0157 Mol) $Mo(CO)_6$ in 15 ccm Dioxan um, so erhält man nach 3stdg. Reaktion das entspr. Molybdat in gelben Kristallen. Ausb. 3.5 g (85% d. Th.).

$[C_5H_5NCH_3][JMo(CO)_5]$ (457.1) Ber. Mo 21.00 C 28.90 H 1.76 J 27.75 N 3.06 O 17.50
Gef. Mo 21.20 C 29.04 H 1.63 J 27.30 N 3.29 O 18.00

3. *N-Methylpyridinium-jodopentacarbonylo-wolfram*: Aus 0.6 g (0.0027 Mol) *N-Methylpyridiniumjodid* und 1.5 g (0.0043 Mol) $W(CO)_6$ erhält man wie bei Chrom und Molybdän nach 3stdg. Kochen in 10 ccm Dioxan das Wolfram in gelben Kristallen. Ausb. 1.3 g (88% d. Th.).

$[C_5H_5NCH_3][JW(CO)_5]$ (545.0) Ber. W 33.73 C 24.25 H 1.48 J 23.26 N 2.57 O 14.68
Gef. W 33.60 C 24.37 H 1.52 J 22.90 N 2.73 O 14.85

4. *C-Methylpyridin-chrom(0)-tricarboxyl*: In ein Sublimationsrohr mit Kühlfinger, der mit Methanol/Trockeneis gekühlt wird, gibt man 0.5 g *N-Methylpyridinium-jodopentacarboxylo-chromat*. Man evakuiert an der Quecksilberpumpe und erhitzt auf 130–140°. Nach etwa 1 stdg. Erhitzen schabt man das an den Kühlfinger sublimierte rotbraune, schmierige Produkt ab und erhitzt den schwarzen Rückstand noch ein zweites Mal etwa 1/2 Stde. auf 150°. Die gesammelten Sublimate löst man in etwas N₂-gesätt. Benzol und filtriert unter N₂ über wenig Al₂O₃. Das Filtrat wird eingedampft und der rote Rückstand durch zweimalige Sublimation i. Hochvak. von Cr(CO)₆ und organischen Verunreinigungen getrennt. Ausb. ca. 10–15 mg (3.7–5.4% d. Th.).

CH₃C₅H₄NCr(CO)₃ (229.2) Ber. Cr 22.72 C 47.17 H 3.09 N 6.11 O 20.95
Gef. Cr 23.05 C 46.72 H 3.54 N 6.01 O 21.50

HERMANN STETTER und ELLI RAUSCHER

Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVII¹⁾

Zur Kenntnis der Adamantan-carbonsäure-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Februar 1960)

Es werden eine Reihe von Reaktionen der Adamantan-carbonsäure-(1), ihres Säurechlorides und des Äthylesters beschrieben.

Nachdem die Adamantan-carbonsäure-(1) durch die Synthese nach H. KOCH und W. HAAF aus 1-Brom-adamantan leicht zugänglich geworden war²⁾, haben wir mit dieser Säure eine Reihe von Reaktionen durchgeführt.

Das kristallisierte Anhydrid der Adamantan-carbonsäure-(1) konnte durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid erhalten werden. Die Umsetzung des Säurechlorids I mit Hydrazin ergab *N,N'*-Bis-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (II). Adamantan-carbonsäure-(1)-hydrazid (IV) wurde durch Hydrazinolyse des Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylesters (III) in siedendem Diäthylenglykol erhalten. Das hieraus zugängliche *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N'*-[adamantan-carbonsäure-(1)]-hydrazid (V) wurde der MCFADYEN-STEVENSON-Reaktion³⁾ unterworfen. Der zu erwartende Adamantan-aldehyd-(1) (VI) konnte dabei nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. In befriedigender Ausbeute wurde dieser Aldehyd durch Criegee-Spaltung von 1.2-Di-[adamantyl-(1)]-äthylenglykol (VIII) erhalten. Die Darstellung von VIII erfolgte durch Acyloin-Kondensation von Adamantan-carbonsäure-(1)-äthylester (III) und Lithiumalanat-Reduktion des auf diesem Wege in ausgezeichneten Ausbeuten zugänglichen Acyloins VII. Durch Chromat-Oxydation ließ sich das Acyloin VII leicht

¹⁾ XVI. Mitteil.: H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

²⁾ H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].

³⁾ O. BAYER, in Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 297, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.