

graphiert. Die Laufzeit der Chromatogramme betrug 16–17 Stdn. bei n-Octanol, 4–5 Stdn. bei Benzol absteigend und ca. 6 Stdn. bei Benzol aufsteigend. Die Laufstrecken waren bei der absteigenden Methode ca. 30 cm, bei der aufsteigenden Methode ca. 20 cm lang. Nach Beendigung des Chromatographierens wurde die Lösungsmittelfront markiert, 30 Min. bei Raumtemperatur getrocknet und mit einer 5-proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in Methanol besprüht. Die Hydroxamsäuren wurden dann in Form violetter Eisenkomplexe auf gelbem Grund sichtbar.

*Aufarbeitung des Neutralöles:* Dieses besteht bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF aus Octanol (vom Octylnitrat), während bei der Aufarbeitung des Ansatzes nach BENDER und Mitarbb. ein Gemisch von n-Octan, Octanon und Octanol (vom Octylnitrat) vorliegt. Aus diesem Gemisch wurden zunächst n-Octan und Octanon fraktioniert abdestilliert. Dabei wurden 234 g n-Octan zurückgewonnen. An Octanon waren 20 g entstanden (Sdp. 165–175°;  $n_D^{20}$ : 1.4135; CO-Zahl: 114 mg CO/g (theoret. 109.5)). Das Octanongemisch wurde gaschromatographisch untersucht (s. Tab. 2, Nr. 7). Bei der Aufarbeitung lagen bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF 6.45 g (Vers. 5a) bzw. 6.7 g (Vers. 5b) Octanol als Rückstand und bei dem Versuch nach BENDER und Mitarbb. nach der Destillation 2 g Octanol als Destillat (Sdp. 175–195°) vor.

*Oxydation des Octanols*<sup>23)</sup>: Zu 1 g des Octanols wurde langsam ein Gemisch von 0.325 g Kaliumdichromat, 0.25 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Darauf wurde noch  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 75° erhitzt, mit viel Wasser verdünnt und mit Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und anschließend vom Petroläther befreit. Auch diese Produkte wurden gaschromatographisch untersucht und erwiesen sich als etwa äquimolare Gemische aller drei möglichen isomeren n-Octanone (s. Tab. 2, Nr. 8–10).

## ERNST OTTO FISCHER und KLAUS PLESSKE

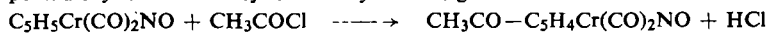
### Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLI<sup>1)</sup>

#### Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Durch Einwirkung von Acetylchlorid und  $AlCl_3$  nach Friedel-Crafts auf Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl konnte gemäß



rotes Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl in guter Ausbeute erhalten werden. Es wird über Darstellung, Eigenschaften und das IR-Spektrum dieses neuen Fünfring-Substitutionsproduktes berichtet.

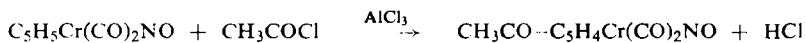
In den bisher untersuchten Fünf- und Sechsring-Metall-Carbonylen, deren Verhalten bei aromatischen Substitutionsreaktionen in der letzten Zeit von verschiedener

<sup>1)</sup> XL. Mittel.: E. O. FISCHER, K. ULM und H. P. FRITZ, Chem. Ber. 93, 2167 [1960].

Seite her erforscht wurde, stehen dem Ring 3 bzw. 4 CO-Liganden am Übergangsmetall gegenüber, die zusätzlich zum  $\pi$ -Elektronensextett des Ringes jeweils 2 Elektronen zur Auffüllung der Edelgasschale des Zentralatoms beitragen. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Ergebnisse über Ringsubstitutionen an  $C_5H_5Mn(CO)_3$ <sup>2)</sup>,  $C_6H_6Cr(CO)_3$ <sup>3)</sup> und  $C_5H_5V(CO)_4$ <sup>4)</sup> und ihren Derivaten hingewiesen. Es erschien nun in Fortführung eigener Arbeiten von Interesse, die Untersuchung des reaktiven Verhaltens bei substituierenden Angriffen auf solche Verbindungen auszudehnen, in denen die Gegenseite des Ringes nicht von CO-Gruppen allein, sondern auch noch von anderen Komplexliganden, wie z. B. der sehr stabilen NO-Gruppierung besetzt ist; erfährt doch die aromatische Reaktivität des  $C_5H_5$ -Ringes durch derartige „gemischte“ Ligandengruppen gegenüber den reinen Fünfring-Metall-Carbonylen durch Symmetrie- und Dipolmomentänderungen des Moleküls vermutlich stärkere Beeinflussungen.

Im Zuge dieser Problemstellung untersuchten wir das vor einiger Zeit von uns erstmalig dargestellte Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl,  $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ <sup>5)</sup>, in seinem Verhalten gegenüber einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Acetylchlorid und  $AlCl_3$  als Katalysator. In dieser, unter normalen Bedingungen gut luftbeständigen, orangeroten Verbindung ist der formal anionisierte Cyclopentadienyl-Ring über 6  $\pi$ -Elektronen an das Zentralmetall gebunden, während die CO-Gruppen und die  $NO^{\ominus}$ -Gruppierung ihrerseits ebenfalls 6 Elektronen dem  $Cr^0$  zur Erreichung der Krypton-Konfiguration des damit diamagnetischen Komplexes zur Verfügung stellen.

Setzt man die angegebenen Komponenten in siedendem Methylenchlorid unter Stickstoff um, so beginnt eine Reaktion gemäß:



unter starker HCl-Entwicklung und Tieftrotfärbung der Lösung, die man durch mehrstündiges Sieden unter Rückfluß vervollständigt. Nach Hydrolyse, üblicher Aufarbeitung und mehrmaliger Hochvakuum-Destillation erhält man das entsprechende Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl in 75-proz. Ausbeute als tiefrotes Öl, das sich an der Luft und unter Lichteinfluß im Laufe von ca. 20 Min. unter Braunfärbung zersetzt. Man arbeitet deshalb bei allen angegebenen Operationen unter völligem Ausschluß von Luft und direkter Sonnenbestrahlung. Das hochgereinigte Produkt, das sich in allen organischen Lösungsmitteln vorzüglich löst, verfestigt sich bei starker Unterkühlung zu schönen Nadeln vom Schmp. 27–28°. Unter Stickstoff

<sup>2)</sup> E. O. FISCHER, Vortrag auf der Frühjahrstagung d. Amer. chem. Soc. in San Francisco am 14. 4. 1958; E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **91**, 2719 [1958]; F. A. COTTON und J. R. LETO, Chem. and Ind. **1958**, 1368; R. RIEMSCHEIDER und H. G. KASSAHN, Z. Naturforsch. **14 b**, 348 [1959]; J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN und M. S. KLOVE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2995 [1959]; E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **92**, 2841 [1959]; R. RIEMSCHEIDER und H. G. KASSAHN, Chem. Ber. **92**, 3208 [1958].

<sup>3)</sup> G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. [Milano] **41**, 405 [1959]; R. RIEMSCHEIDER, O. BECKER und K. FRANZ, Mh. Chem. **90**, 571 [1959].

<sup>4)</sup> R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. [Milano] **42**, 52 [1960]; E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **93**, 1006 [1960]; R. RIEMSCHEIDER, O. GOEHRING und M. KRIEGER, Mh. Chem. **91**, 307 [1960].

<sup>5)</sup> E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. Naturforsch. **10b**, 598 [1955].

ist das neue Acetylderivat bis ca. 170° stabil, oberhalb dieser Temperatur tritt jedoch langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde ein schwerlösliches 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten.

Das IR-Spektrum des unsubstituierten Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyls zeigt bei 2028 und 1961/cm zwei starke CO-Valenzschwingungen, während sich die NO<sup>+</sup>-Gruppe durch eine Absorption bei 1712/cm ausweist<sup>6)</sup>. Ferner läßt sich das Vorliegen eines symmetrischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden aus Banden bei 1424, 1112 und 1013/1006/cm folgern.

Bei dem acetylierten Produkt erscheinen die beiden CO-Banden bei 2032 und 1961/cm und die CC-Valenzschwingung bei 1421/cm. Der neu eingeführte Substituent wird durch die Banden bei 1701, 1375 und 1280/cm als CH<sub>3</sub>-CO charakterisiert, die NO-Valenzschwingung wird einer bei 1812/cm neu erscheinenden Bande zugewiesen. Das bekannte Verschwinden der beiden Banden um 1100 und 1000/cm im Spektrum unsubstituierter C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden beim Eintreten einer Substitution — hier bei 1112 und 1013/1006/cm — wird auch in diesem Fall beobachtet. Allerdings tritt bei 1119/cm eine Substituentenbande auf, die eine eindeutige Kontrolle der „1100/cm-Bande“ verhindert. Die erfolgte Substitution am Cyclopentadienyl-Ring ist jedoch völlig gesichert.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt und auf die analogen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs ausgedehnt.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG für wertvolle Sachbeihilfen, Dr. H. P. FRITZ für die Diskussion der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl*<sup>7)</sup>: In eine Carbonylbirne bringt man unter O<sub>2</sub>-freiem Stickstoff 1 g (0.0025 Mol)  $((C_5H_5)Cr(CO)_3)_2$  und 50 ccm Benzol. In die entstandene blaugrüne Lösung leitet man bei Raumtemperatur durch ein von oben eingehängtes Glasrohr trockenes NO-Gas ein. Durch Umschütteln und Zerdrücken mit einem Spatel sorgt man dafür, daß der anfänglich vorhandene Bodenkörper von schwerlöslichem Ausgangsprodukt während der Reaktion in Lösung geht. Um das Eindringen von Luft und NO<sub>2</sub>-Bildung im Reaktionsgefäß zu vermeiden, arbeitet man ständig im Stickstoffgegenstrom. Im Laufe der Umsetzung färbt sich die Reaktionslösung nach rein Orange um. Anschließend dampft man das Lösungsmittel i. Vak. ab und sublimiert den Rückstand bei 60–80° i. Hochvak. Dabei bilden sich 0.8 g (80% d. Th.) eines ziemlich luftbeständigen Produktes, das bei 67–68° schmilzt.

2. *Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl*: In einem 100-ccm-Drehhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Ventil und N<sub>2</sub>-Ansatz ausgestattet ist, löst man 1 g (0.0049 Mol) *Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl* in 50 ccm wasserfreiem Methylenchlorid, nachdem man zuvor in der Apparatur die Luft durch O<sub>2</sub>-freien Stickstoff verdrängt hat. Dazu gibt man 1.3 g (0.0098 Mol) AlCl<sub>3</sub> und 464 mg (0.0059 Mol; 0.42 ccm) *Acetylchlorid*. Die sich unter kräftiger HCl-Entwicklung sehr bald tiefrot färbende Reaktionsmischung beläßt man unter Rühren 4 Stdn. auf Rückflußtemperatur. Anschließend gibt man zur Hydrolyse bei Eiskühlung 20 ccm N<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser und einige Tropfen konz. Salz-

<sup>6)</sup> vgl. dazu: J. LEWIS, R. J. IRVING und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 7, 32 [1958].

<sup>7)</sup> Dissertat. W. HAFNER, Techn. Hochschule München 1956.

säure zu. Dabei bilden sich zwei klare Schichten aus. Die organische, dunkelgelbe Schicht wird von der leichteren hellbläulichen Wasserphase abgetrennt und unter  $N_2$  in ein 400-ccm-Schlenk-Rohr übergeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das man i. Hochvak. destilliert. Zwischen 80 und 110° geht *Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl* als tiefrote Flüssigkeit über. Ausb. 905 mg (75% d. Th.). Der Komplex ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Bei starker Unterkühlung läßt sich die Substanz zu einer nadelig kristallinen Masse vom Schmp. 27–28° verfestigen.  $n_D^{25}$  1.634.

$C_9H_7NO_4Cr$  (245.1) Ber. C 44.09 H 2.87 N 5.71 Cr 21.21

Gef. C 44.08 H 2.88 N 5.71 Cr 20.89

Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Benzol)

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Aus den Komponenten in Äthanol. Lösung tiefrote Kristalle vom Zers.-P. 200° (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester 2:1).

$C_{15}H_{11}N_5O_7Cr$  (425.3) Ber. C 42.35 H 2.60 N 16.47 Gef. C 41.89 H 2.88 N 15.87

## WALTER HÜCKEL und KLAUS THIELE

### *cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3)

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Die *cis-trans*-isomeren 1-Isopropyl-cyclohexanole-(3) wurden erstmalig rein gewonnen. Der in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebene Weg liefert ein 94% *cis*-Form enthaltendes Gemisch. Durch Reduktion von 1-Isopropyl-cyclohexanon-(3) entstehen nach den verschiedenen Verfahren, von denen  $LiAlH_4$  als am meisten stereospezifisches Reagenz 95% *cis*-Form liefert, die Isomeren in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch Destillation. In ihren Eigenschaften unterscheiden sie sich am auffälligsten durch die Dielektrizitätskonstanten; ihre Viskositäten sind ungewöhnlich hoch. Die Äthanololyse der *p*-Toluolsulfonate verläuft ein wenig rascher als die der *cis-trans*-isomeren 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-Derivate; es bildet sich dabei aus der *cis*-Form weniger, aus der *trans*-Form mehr Kohlenwasserstoff als dort.

*cis*- und *trans*-1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) benötigten wir für unsere Arbeiten über Konstellationsanalyse. Die Isomeren sind in reinem Zustande bisher unbekannt.

1-Isopropyl-cyclohexanol-(3) ist von A. W. CROSSLEY und W. R. PRATT<sup>1)</sup> durch Reduktion von 3-Chlor-1-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natrium in feuchtem Äther erhalten worden; auf seine *cis-trans*-Isomerie haben diese Forscher nicht geachtet. Wie wir jetzt feststellen konnten, erhält man auf diese Weise ein 94% der *cis*-Form enthaltendes Reaktionsprodukt. Das *trans*-Isomere kann daraus durch Oxy-

<sup>1)</sup> A. W. CROSSLEY und W. R. PRATT, J. chem. Soc. [London] 107, 171 [1917].