

ERNST OTTO FISCHER, SIEGFRIED SCHREINER und
ARNO RECKZIEGEL

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLII¹⁾

**Bildungswärmen von Di-mesitylen-chrom(0)
und Di-pseudocumol-chrom(0)**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Verbrennungswärmen von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) wurden gemessen und daraus für den Gaszustand die Bildungswärmen der Aromaten-Metall-Komplexe aus Aromat und Metall berechnet. Der Vergleich der Bildungswärmen von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-benzol-chrom(0)²⁾ beweist dabei mit Werten von $\Delta H = -73.9$ bzw. -56.6 kcal/Mol, daß Mesitylen fester am Chrom gebunden ist als Benzol. Die Bildungswärmen von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) liegen mit $\Delta H = -73.9$ und -75.8 kcal/Mol innerhalb der Fehlergrenzen der Messung identisch. Ein Symmetrieeffekt im Sinne einer festeren Bindung des Mesitylens (1.3.5-Trimethylbenzol) gegenüber dem Pseudocumol (1.2.4-Trimethylbenzol) kann demnach durch kalorimetrische Messungen nicht festgestellt werden.

Im Rahmen der durch die rasch anwachsende Zahl von Aromaten-Metall-Komplexen bedingten Fragestellungen dürfen die Bindungsverhältnisse zwischen Ringen und Metall besonderes Interesse beanspruchen. Die vorliegenden Untersuchungen sollten zu zwei speziellen derartigen Problemen im Gebiet der Sechsring-Komplexe Aussagen ermöglichen.

Es war dies einmal die Überprüfung, ob Methylgruppen als Substituenten 1. Ordnung am Benzolkern infolge ihrer Donorwirkung auch die Festigkeit der Bindung Ring-Metall erhöhen, wie dies nach den Erfahrungen der organischen Chemie sowie nach Dipolmessungen^{3,4)} und IR-Untersuchungen^{5,6)} an Benzol-chrom-tricarbonyl und dessen am Ring methylsubstituierten Derivaten zu erwarten war. Ein Vergleich der Bildungswärmen von Di-benzol-chrom(0), $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, und Di-mesitylen-chrom(0), $\text{Cr}(1.3.5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2$, aus Metall und Aromat im Gaszustand versprach dazu eine eindeutige quantitative Aussage.

¹⁾ XLI. Mittel.: E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **94**, 93 [1961].

²⁾ a) Dissertat. S. SCHREINER, Techn. Hochschule München 1959. Die Bildungswärme im Gaszustand wurde hier gegenüber dem in E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **91**, 2213 [1958], angegebenen Wert durch genauere Berechnung nochmals verbessert.

²⁾ b) Vgl. auch F. A. COTTON, A. K. FISCHER, G. WILKINSON, J. phys. Chem. **63**, 154 [1959]. Es wurde bei diesen Messungen eine Verbrennungswärme von $\Delta H = -1696$ kcal/Mol gefunden.

³⁾ E. W. RANDALL und L. E. SUTTON, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 93.

⁴⁾ E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **92**, 938 [1959].

⁵⁾ R. D. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 165 [1960].

⁶⁾ J. P. MORTENSEN, Dissertat. Techn. Hochschule München 1960.

Zum zweiten sollte durch eine zusätzliche Ermittlung der Bildungswärme von Dipseudocumol-chrom(0), $\text{Cr}(1.2.4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2$, im Gaszustand noch geklärt werden, ob eine symmetrische 1.3.5-Stellung der CH_3 -Gruppen, die mit einer koordinativ dreibindigen Funktion des Sechsrings gegenüber dem Metall konform läge und daher aus theoretischen Gesichtspunkten vielleicht eine stärkere π -Komplexbindung erwarten lassen sollte, tatsächlich wesentlich von Bedeutung ist. In diesem Fall war die Bildungswärme für den Mesitylenkomplex größer zu erwarten als für den mit Pseudocumol.

Grundlage der Berechnung der Bildungswärmen waren die Verbrennungswärmen. Um den Einfluß der Gitterenergie zu eliminieren, wurden hieraus die Bildungswärmen der gasförmigen Aromaten-Metall-Komplexe aus gasförmigen Aromaten und gasförmigem Metall berechnet. Diese Bildungswärme wird im folgenden als ΔH_{298}^π bezeichnet, um sie von der sog. Standard-Bildungswärme (ΔH_{298}^0) zu unterscheiden, worunter man die Enthalpieänderung der Reaktion aus den Elementen bei 25°C und 1 Atm. versteht. Zur Berechnung von ΔH_{298}^π sind die Bildungswärme (ΔH_{298}^0) und Verdampfungswärme der Aromaten, die Sublimationswärme des Metalls und des Aromaten-Metall-Komplexes erforderlich. Mit Ausnahme des letzteren Wertes, der aus der Dampfdruckkurve zu ermitteln ist, wurden sie alle Tabellen entnommen. Zu erwähnen ist noch, daß die Verbrennungswärmen in der Kalorimeterbombe, d. h. bei konstantem Volumen gemessen werden. Es ist daher die Umrechnung von ΔE , der Änderung der inneren Energie, in ΔH , die Änderung der Enthalpie, durchzuführen.

Di-benzol-chrom(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1723.7 \pm 2.0$ kcal/Mol und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1725.4 \pm 2.0$ kcal/Mol berechnet^{2a)}.

		ΔH in kcal/Mol
12 $\text{CO}_{2(g)}$ + 6 $\text{H}_2\text{O}_{(fl)}$ + 0.5 $\text{Cr}_2\text{O}_{3(f)}$	\rightarrow $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(f)$ + 15.75 $\text{O}_{2(g)}$	+ 1725.4
12 $\text{C}_{(f)}$ + 6 $\text{H}_{2(g)}$ + $\text{Cr}_{(f)}$ + 15.75 $\text{O}_{2(g)}$	\rightarrow 12 $\text{CO}_{2(g)}$ + 6 $\text{H}_2\text{O}_{(fl)}$ + 0.5 $\text{Cr}_2\text{O}_{3(f)}$	- 1672.7
12 $\text{C}_{(f)}$ + 6 $\text{H}_{2(g)}$ + $\text{Cr}_{(f)}$	\rightarrow $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(f)$	+ 52.7
2 $\text{C}_6\text{H}_6_{(fl)}$	\rightarrow 12 $\text{C}_{(f)}$ + 6 $\text{H}_{2(g)}$	- 22.4
2 $\text{C}_6\text{H}_6_{(fl)}$ + $\text{Cr}_{(f)}$	\rightarrow $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(f)$	+ 30.3
2 $\text{C}_6\text{H}_6_{(g)}$	\rightarrow 2 $\text{C}_6\text{H}_6_{(fl)}$	- 16.2
$\text{Cr}_{(g)}$	\rightarrow $\text{Cr}_{(f)}$	- 89.4 ⁷⁾
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(f)$	\rightarrow $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(g)$	+ 18.7 ^{2a)}
2 $\text{C}_6\text{H}_6_{(g)}$ + $\text{Cr}_{(g)}$	\rightarrow $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(g)$	- 56.6

Ergebnis: $\Delta H_{298}^\pi = -56.6 \pm 2.0$ kcal/Mol

Di-mesitylen-chrom(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -2634.0 \pm 3.0$ kcal/Mol. Hieraus errechnet sich $\Delta H = -2638.0 \pm 3.0$ kcal/Mol.

⁷⁾ T. K. KELLY, Contribution to the data on theoretical metallurgy, U.S. Department of the Interior Bureau of Mines, Bulletin 383 [1935]; vgl. „Landolt-Börnstein“, 5. Aufl., 3. Ergänzungsband, S. 2712, Springer-Verlag, Berlin 1936.

		ΔH in kcal/Mol
$18 \text{ CO}_2(\text{g}) + 12 \text{ H}_2\text{O}(\text{fl}) + 0.5 \text{ Cr}_2\text{O}_3(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f}) + 24.75 \text{ O}_2(\text{g})$	+ 2638.0
$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{Cr}(\text{f}) + 24.75 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow$	$18 \text{ CO}_2(\text{g}) + 12 \text{ H}_2\text{O}(\text{fl}) + 0.5 \text{ Cr}_2\text{O}_3(\text{f})$	- 2646.7
$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{Cr}(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f})$	-- 8.7
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl}) \rightarrow$	$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g})$	+ 26.0 ⁸⁾
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl}) + \text{Cr}(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f})$	+ 17.3
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{g}) \rightarrow$	$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl})$	- 17.2
$\text{Cr}(\text{g}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{f})$	- 89.4 ⁷⁾
$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{g})$	+ 15.4 ⁹⁾
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{g}) + \text{Cr}(\text{g}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{g})$	- 73.9
$[\text{C}_9\text{H}_{12} = 1.3.5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$		

Ergebnis: $\Delta H_{298}^\pi \text{ g} = -73.9 \pm 3.0 \text{ kcal/Mol}$

Di-pseudocumol-chrom(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -2636.0 \pm 1.9 \text{ kcal/Mol}$.
Hieraus errechnet sich $\Delta H = -2640.0 \pm 1.9 \text{ kcal/Mol}$.

		ΔH in kcal/Mol
$18 \text{ CO}_2(\text{g}) + 12 \text{ H}_2\text{O}(\text{fl}) + 0.5 \text{ Cr}_2\text{O}_3(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f}) + 24.75 \text{ O}_2(\text{g})$	+ 2640.0
$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{Cr}(\text{f}) + 24.75 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow$	$18 \text{ CO}_2(\text{g}) + 12 \text{ H}_2\text{O}(\text{fl}) + 0.5 \text{ Cr}_2\text{O}_3(\text{f})$	- 2646.7
$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{Cr}(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f})$	- 6.7
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl}) \rightarrow$	$18 \text{ C}(\text{f}) + 12 \text{ H}_2(\text{g})$	+ 29.8 ⁸⁾
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl}) + \text{Cr}(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f})$	+ 23.1
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{g}) \rightarrow$	$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{fl})$	- 17.5
$\text{Cr}(\text{g}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{f})$	- 89.4 ⁷⁾
$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{f}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{g})$	+ 8.0 ⁹⁾
$2 \text{ C}_9\text{H}_{12}(\text{g}) + \text{Cr}(\text{g}) \rightarrow$	$\text{Cr}(\text{C}_9\text{H}_{12})_2(\text{g})$	- 75.8
$[\text{C}_9\text{H}_{12} = 1.2.4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$		

Ergebnis: $\Delta H_{298}^\pi \text{ g} = -75.8 \pm 1.9 \text{ kcal/Mol}$

Die bei den Bildungswärmen ($\Delta H_{298}^\pi \text{ g}$) von Di-benzol-chrom(0), Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) angeführten Fehlergrenzen geben nur die Ungenauigkeit in der Messung der Verbrennungswärmen wieder. Weitere Unsicherheiten liegen in den unterschiedlichen Angaben der benötigten Tabellenwerte, außer-

⁸⁾ Diese Bildungswärme wurde aus einer Tabelle für Verbrennungswärmen des Bureau of Standards Journal of Research 2, 359 [1929], mit Hilfe der Bildungswärmen von CO_2 (94.08 kcal/Mol) und H_2O (68.31 kcal/Mol) berechnet (vgl. „Handbook of Chemistry and Physics“, 39. Aufl., S. 1778, Verlag Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1957). Die Verbrennungswärmen waren dort mit 1243.6 kcal/Mol (Mesitylen) und 1241.7 kcal/Mol (Pseudocumol) angegeben.

⁹⁾ Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung konnte nur der Dampfdruck über der geschmolzenen Substanz gemessen und daher nur die Verdampfungswärme berechnet werden. Die Schmelzwärme wurde geschätzt, in Anlehnung an andere Aromaten-Metall-Komplexe, bei denen es möglich gewesen war, sowohl Verdampfungs- als auch Sublimationswärme zu ermitteln. — Herrn Dipl.-Chem. F. SCHERER sei an dieser Stelle für die Durchführung der Dampfdruckmessungen gedankt.

dem in der Schwierigkeit, die Sublimationswärmern von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) genau zu berechnen⁹⁾. Ein Fehler von 1–2 kcal/Mol bei manchen der verwendeten Tabellenwerte ist nicht ausgeschlossen. Man hat daher zweckmäßig die Fehlergrenzen der berechneten Bildungswärmern im Gaszustand auf maximal ± 5 kcal/Mol zu erweitern.

Di-mesitylen-chrom(0) entsteht in exothermer Reaktion mit einer um etwa 17 kcal/Mol größeren Bildungswärme (ΔH_{298}°) als Di-benzol-chrom(0). Dieser Betrag liegt weit außerhalb der Fehlergrenze und kann daher nur mit einer π -Bindungsverfestigung zwischen Ringen und Metall unter dem Einfluß der Methylgruppen erklärt werden, der die Elektronendichte im Ring verstärkt.

Der Vergleich der Bildungswärmern (ΔH_{298}°) von Di-mesitylen-chrom(0) und Di-pseudocumol-chrom(0) zeigt hingegen keinen meßbaren Unterschied. Daraus dürfte zu folgern sein, daß eine symmetrische Anordnung dreier Methylgruppen um den Benzolkern (in 1.3.5-Stellung) gegenüber einer unsymmetrischen Anordnung (in 1.2.4-Stellung) keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindefestigkeit der beiden aromatischen Ringe zum Chrom hat. Dabei muß allerdings die Möglichkeit offen bleiben, daß eine Fehlergrenze der Bildungswärme von ± 5 kcal/Mol schon zu groß ist, um eine eventuelle Änderung der Bindungsstärke überhaupt nachweisen zu können. Dieses Ergebnis stimmt auch gut mit IR-Untersuchungen an entsprechenden Aromaten-chrom-tricarbonylen⁶⁾ überein, bei denen sich im langwelligen Infrarot ein Unterschied im Sinne einer nur geringfügig stärkeren Metall-Ring-Bindung bei Mesitylen gegenüber Pseudocumol feststellen ließ.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Verbrennungswärmern wurden mit Hilfe eines IKA-Kalorimeters der Fa. JANKE & KUNDEL gemessen. Zur Ermittlung der Temperaturerhöhung diente ein geeichtes Beckmann-Thermometer mit einer Ablesegenauigkeit von 0.0005°. Die Manteltemperatur des Kalorimeters wurde auf 25°, die Anfangstemperatur der Messung so eingestellt, daß die Korrektur der Temperaturerhöhung möglichst gering war¹⁰⁾.

Zur Eichung wurde Benzoesäure des *Bureau of Standards* mit einer Verbrennungswärme von 6323 cal/g bei Wägung in Luft verwendet. Es wurde in der Bombe sowohl bei der Eichung als auch bei der nachfolgenden Verbrennung der Aromaten-Chrom-Komplexe kein Wasser vorgelegt, da Berechnungen zeigten, daß in diesem Falle die sog. WASHBURN-Korrektur unter die Meßgenauigkeit fiel. Die Benzoesäure wurde in üblicher Weise zu einer Pastille gepreßt.

Die untersuchten „sandwich“-Verbindungen waren so sauerstoffempfindlich, daß sie bis zum Augenblick der Zündung vor Sauerstoff geschützt werden mußten. Sie wurden daher unter Argon teils in Gelatinekapseln von bekannter Verbrennungswärme eingeschlossen (Di-mesitylen-chrom(0)), teils in kleinen Glaskugeln eingeschmolzen (Di-pseudocumol-chrom(0)). Die Gelatinekapseln wurden in der mit Sauerstoff von 30 atü gefüllten Bombe über einen Eisendraht elektrisch gezündet und verbrannt; die Glaskugeln wurden durch Zündung einer kleinen Benzoesäurepastille zerstört und ihr Inhalt so der Verbrennung zugänglich gemacht. Die bei der Bildung von Fe_3O_4 (aus dem Zünddraht) und HNO_3 (aus restlichem Luftstickstoff) entwickelte Energie wurde in Rechnung gesetzt.

Die Verbrennung des Di-benzol-chroms(0) ist schon beschrieben worden^{2a)}.

¹⁰⁾ Vgl. W. A. ROTH, Thermochemie, Samml. Göschen, Bd. 1057, 2. Aufl., S. 22.

*Di-mesitylen-chrom(0)*¹¹⁾

Eichung des Kalorimeters durch Verbrennen von Benzoesäure

Einwaage (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO ₃ (in cal)	Wasserwert (in cal/°C)
0.8005	2.0025	13.1	2541.1
0.3804	0.9502	9.2	2540.8
0.5806	1.4546	14.4	2538.6
0.4828	1.2066	8.3	2538.5
0.4466	1.1176	11.9	2539.0

Mittlerer Wasserwert: 2539.6 ± 0.7 cal/°C.

Verbrennungswärme von Di-mesitylen-chrom(0)

Cr(C ₉ H ₁₂) ₂ (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO ₃ + Gelät. (cal)	Verbrennungs- wärme (cal/g)
0.2944	1.2513	523.8	9014.9
0.3471	1.4585	578.7	9005.0
0.3440	1.4322	547.2	8982.6
0.3209	1.3721	585.9	9033.0

Ergebnis: $\Delta E = -9008.9 \pm 10.5 \text{ cal/g} = -2634.0 \pm 3.0 \text{ kcal/Mol}$ *Di-pseudocumol-chrom(0)*¹²⁾

Eichung des Kalorimeters durch Verbrennen von Benzoesäure

Einwaage (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO ₃ (in cal)	Wasserwert (in cal/°C)
0.5950	1.4875	18.3	2541.5
0.6188	1.5503	20.1	2536.8
0.6383	1.5985	21.2	2538.1
0.6156	1.5377	18.5	2543.3
0.6194	1.5499	19.8	2539.7
0.6265	1.5655	18.0	2541.9
0.6268	1.5650	13.5	2541.1

Mittlerer Wasserwert: 2540.3 ± 0.8 cal/°C. Zusammen mit dem Wasserwert des Glases, das als Schutz gegen Oxydation dient, ergibt sich als Summe 2540.5 ± 0.8 cal/°C.

Verbrennungswärme von Di-pseudocumol-chrom(0)

Cr(C ₉ H ₁₂) ₂ (in g)	Benzoesäure (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO ₃ (in cal)	Verbrennungs- wärme (cal/g)
0.1777	0.2022	1.1408	20.4	9001.1
0.2883	0.1538	1.4126	18.2	9011.4
0.3045	0.2049	1.6003	19.9	9032.5
0.2284	0.2360	1.4060	20.1	9017.5

Ergebnis: $\Delta E = -9015.6 \pm 6.6 \text{ cal/g} = -2636.0 \pm 1.9 \text{ kcal/Mol}$ ¹¹⁾ Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach W. ZAPF, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958.¹²⁾ Darstellung nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von S. SCHREINER.