

ERNST OTTO FISCHER und KLAUS ULM

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLVIII¹⁾

Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. März 1961)

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 unter Druck bei $65-68^\circ$ ließ sich neben schon früher aufgefundenem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ gelbes $\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ fassen. IR-Untersuchungen und kernmagnetisches Resonanzspektrum zeigen, daß entsprechend der Bildungsgleichung



Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl und nicht, wie ursprünglich angenommen, isomeres Di-cyclopentadien-chrom(0)-dicarbonyl vorliegt. Der diamagnetische Aromaten-,en-yl“-Komplex des Chroms schmilzt bei 73 bis 74° , sublimiert im Hochvak. bei $50-70^\circ$, löst sich sehr gut in polaren organischen Medien und zeigt in Benzol ein Dipolmoment von 3.49 Debye. Er schließt sich in Intensitäten und Lage seiner Protonensignale völlig $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$ an und wird als Durchdringungskomplex mit siebenbindigem Cr^{II} und *cis*-ständigen CO-Liganden aufgefaßt.

Vor kurzem hatten wir in einer Notiz²⁾ über die Entstehung eines gelben, luftbeständigen, sublimierbaren Nebenprodukts bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ berichtet. Die nach Totalanalyse als $\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ anzugebende Zusammensetzung hatte zunächst zu einer Strukturdeutung als „Di-cyclopentadien-chrom(0)-dicarbonyl“, $(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$, geführt. Im folgenden werden nunmehr Darstellung, Eigenschaften und Molekelbau zusammenfassend beschrieben.

Die in ihren Ergebnissen sehr stark von kleinsten Änderungen der Druck-, Temperatur- und Zeitbedingungen abhängige Reaktion von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CO und H_2 liefert, wie früher beschrieben, bei 70° in 15 Stdn. als Hauptprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ ³⁾. Wir fanden unter Anwendung dieser Bedingungen bei der Aufnahme des Reaktionsprodukts in wäßriger NaOH, die $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ durch Salzbildung nach



entzieht, daß ein unlöslicher, vorwiegend gelbgrünlicher Rückstand hinterblieb. Sublimationsversuche im Hochvakuum bei $60-100^\circ$ führten zu äußerst geringen Mengen gelber, im Gegensatz zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ gut luftbeständiger Kristalle mit etwa 20° höherem Schmp. und einem sehr linienreichen IR-Spektrum, das unter

1) XLVII. Mitteil.: E. O. FISCHER und A. RECKZIEGEL, Chem. Ber. **94**, 2204 [1961].

2) E. O. FISCHER und K. ULM, Z. Naturforsch. **15 b**, 59 [1960].

3) E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955].

anderem CO-Liganden und CH₂-Gruppen erkennen ließ. Es gelang uns inzwischen, die Ausbeute durch sorgfältige Einhaltung einer Temperatur von 65–68° bei 50 at H₂, 150 at CO und 15 Stdn. Laufzeit bis auf ~3.5% zu steigern. Bei höheren Drucken und Temperaturen, sowie bei längerer Reaktionsdauer unterblieb die Bildung der neuartigen Komplexverbindung völlig, es trat statt dessen in zunehmendem Maß neben C₅H₅Cr(CO)₃H Chromhexacarbonyl als Reaktionsprodukt auf. Auch bei verkürzter Laufzeit sank die Ausbeute rasch ab, bei erniedrigten Drucken und Temperaturen wurde sie praktisch Null.

EIGENSCHAFTEN

Man erhält den reinen Komplex nach mehrfacher Hochvakuumsublimation oder auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus n-Pentan und sorgfältiges Trocknen als gelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 73–74°. Oberhalb desselben beobachtet man bald Schwarzfärbung der zunächst klaren gelben Flüssigkeit. Die Verbindung löst sich entsprechend ihrem in Benzol bei 25° gemessenen Dipolmoment von $\mu = 3.49 \pm 0.06$ Debye⁴⁾ vorzüglich in polaren organischen Medien wie Aceton, Tetrahydrofuran, ferner auch sehr gut in Benzol und Cyclohexan, schwächer hingegen in Pentan und Hexan. Zersetzung tritt ein in halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen und Dimethylsulfoxyd. In Benzol findet man ein der Bruttoformel CrC₁₂H₁₂O₂ entsprechendes Molekulargewicht. Der Komplex ist luft- und hydrolysebeständig und läßt sich unter geringfügigen Verlusten bei 50–70° resublimieren. Eine qualitative Untersuchung auf der magnetischen Waage ergab Diamagnetismus⁵⁾.

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Nachdem sich das im IR-Spektrum in den Banden der Ringliganden mit CrC₁₂H₁₂O₂ sehr ähnliche NiC₁₀H₁₂ – früher als Ni(C₅H₆)₂ aufgefaßt⁶⁾ – bei der verfeinerten Strukturanalyse als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-nickel⁷⁾ ergeben hatte, war für das „(C₅H₆)₂Cr(CO)₂“ ebenfalls eine „en-yl“-Struktur mit Sicherheit anzunehmen.

Im IR-Spektrum⁸⁾ findet man für den C₅H₇-Liganden eine sehr intensive C–H-Valenzfrequenz der CH₂-Gruppen bei 2865/cm, während der symmetrisierte C₅H₅-Ring an seinen charakteristischen Absorptionen bei 3096, 3044, 1425, 1119, 1006 und 825/cm zu erkennen ist. Die CO-Valenzfrequenzen treten bei 1916 und 1835/cm auf.

Das Kernresonanzspektrum⁹⁾ der Verbindung bestätigte diesen Befund. Es zeigte in Benzol gegen Benzol als äußeren Standard Signale bei +116, +118, +139 und +222 Hz bei 40 MHz, die im Verhältnis 5:1:2:4 stehen und praktisch völlig identisch mit denen von C₅H₅NiC₅H₇ erscheinen. Sie müssen wie bei diesem den

⁴⁾ Nach Messungen von K. FICHTEL.

⁵⁾ Wir danken hierfür H. G. OLF, Physik. Institut der Techn. Hochschule München.

⁶⁾ E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1959].

⁷⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. **94**, 1217 [1961]; E. O. FISCHER und H. WERNER, Tetrahedron Letters [London], Heft 1, S. 17 [1961].

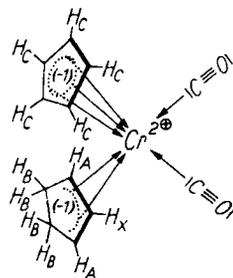
⁸⁾ Nach Messungen von Frl. HUMMEL und einer Auswertung von Dr. H. P. FRITZ sowie R. D. FISCHER.

⁹⁾ Für die Ermöglichung der Messungen danken wir Herrn Dr. W. BRÜGEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, für ihre Auswertung und die Diskussion Herrn H. KELLER verbindlichst.

Wasserstoffatomen H_C eines symmetrisierten C_5H_5 -Ringes, dem Wasserstoff H_X am mittleren C-Atom des „en-yl“-Systems, den beiden restlichen H-Atomen H_A des „en-yl“-Systems sowie den H-Atomen H_B der beiden Methylengruppen zugeordnet werden (vgl. die Abbild.).

Für das Strukturproblem der damit zweifellos als

Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl, $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$, aufzufassenden Verbindung besitzt auch noch das beträchtliche Dipolmoment Bedeutung. Wir möchten aus ihm folgern, daß die beiden CO-Liganden keinesfalls eine *trans*-Position zwischen beiden Ringen besetzen und nehmen eher benachbarte *cis*-Stellung an. Dem zentralen Chrom(II) schreiben wir die Koordinationszahl 7 im Sinne des Formelbilds zu, welches unsere Vorstellung über den Molekelbau und die Bindungsverhältnisse wiedergibt. Diese anomale Koordinationszahl ist bei homologem Molybdän(II) bereits seit einiger Zeit bekannt¹⁰.



Struktur- und Bindungsvorschlag für $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$

Es erscheint im übrigen bemerkenswert, daß bei den beiden wohl nach



zu formulierenden Bildungsreaktionen der in den Chromkomplex eintretende Wasserstoff sowohl die Bindung zum Metall wie auch zu einem Ligandenring aufnehmen kann. Die in den beiden Fällen entstehende Kryptonschale des Metalls sehen wir als wesentlichen Grund für diese zweifache Reaktionsmöglichkeit an.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn R. D. FISCHER gilt besonderer Dank für viele anregende Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl: In einem Glaseinsatz bringt man unter Luftausschluß 10 g (0.055 Mol) *Di-cyclopentadienyl-chrom*, $Cr(C_5H_5)_2$ ¹¹, in einen mit Kupfer ausgekleideten, beheizbaren Drehautoklaven mit etwa 120 ccm Druckraum ein, preßt nach einmaligem Spülen mit *Wasserstoff* 50 at dieses Gases und weitere 150 at *Kohlenmonoxyd* auf und erwärmt 14–15 Stdn. auf 65–68°. Der Autoklaven-Druckraum wird zuvor mit einem Stück Trockeneis weitgehend luftfrei gemacht. Zur besseren Zerteilung werden der Reaktionsmischung einige Stahl- oder Glaskugeln beigegeben. Nach dem Erkalten werden die überschüssigen Gase vorsichtig abgebrannt. Man nimmt das dunkelgefärbte, trockene oder dickbreiige Reaktionsprodukt unter N_2 -Schutz rasch in ungefähr 100 ccm N_2 -gesätt. 2 n NaOH auf, wobei unter kurzzeitiger Gasentwicklung eine gelbe Lösung und ein gelbgrüner fester Rückstand anfallen. Durch wiederholtes Schütteln mit kleiner werdenden Mengen Natronlauge und Filtrieren über eine G3-Fritte wird der als Hauptprodukt entstandene Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff als Natriumsalz in Lösung gebracht und gegebenenfalls für

¹⁰) L. NIGAM, R. S. NYHOLM und M. H. B. STIDDARD, J. chem. Soc. [London] 1960, 1806.

¹¹) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 8b, 444 [1953]; G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 76, 209 [1954]; F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. 9b, 417 [1954].

sich weiterverarbeitet³⁾. Der Rückstand wird mit N₂-gesätt. Wasser gewaschen und i. Vak. einer Ölpumpe getrocknet. Dann sublimiert man ihn i. Hochvak. bei 70–140° Ölbadtemperatur. Die sich abscheidenden gelben Kristalle sind mit einem gelben Öl verunreinigt, das man durch Abtupfen mit Watte und wiederholtes Resublimieren des Produkts bei 50 bis 70° langsam entfernen kann. Die Verbindung schmilzt bei höchster Reinheit bei 73–74°. Die Ausbeute an Rohprodukt C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂ beträgt bestenfalls ~500 mg, entspr. 3.8% d. Th., bez. auf Cr(C₅H₅)₂, liegt aber meistens bei ~250 mg.

Hat man die vereinigten Roh-Ausbeuten mehrerer Ansätze vorliegen, chromatographiert man zweckmäßiger über eine Aluminiumoxyd-Säule¹²⁾ von ca. 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser mit Benzol als Lösungs- und Eluiermittel. Die Mittelfraktion der gelben Zone wird gesammelt, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 30° abgezogen, der Rückstand mit ~100 ccm absol., N₂-gesätt. n-Pentan in der Wärme auf einer G 3-Fritte gelöst und dann in ein untergesetztes Schlenk-Rohr, das unter leichtem Unterdruck steht, filtriert. Dort scheiden sich beim Abkühlen — gegebenenfalls nach geringfügigem Einengen — gelbe Kristalle ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Pentan und dem Absaugen der Mutterlauge mindestens einen Tag i. Hochvak. getrocknet werden müssen.

Schon geringe Abweichungen von den angegebenen Druck-, Temperatur- und Zeitbedingungen können zu völligem Ausbleiben des Reaktionsnebenproduktes führen. Die Verbindung ist weitgehend luft- und hydrolysebeständig. Trotzdem empfiehlt es sich, sämtliche Operationen unter N₂ vorzunehmen und rasch zu arbeiten.

C₅H₅CrC₅H₇(CO)₂ (240.2) Ber. Cr 21.65 C 59.99 H 5.03 O 13.32

Gef. Cr 22.10 C 59.98 H 5.08 O 12.90 Mol.-Gew. 245 *)

*) kryoskop. in Benzol.

¹²⁾ Al₂O₃, neutral, Aktivitätsstufe I, Fa. M. Woelm, Eschwege.

HEINZ MARTIN und FRIEDRICH VOHWINKEL

Über Aromaten-Komplexe mit Titan-Aluminiumchloriden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 2. März 1961)

Die von G. NATTA und Mitarbb. als Al₂Ti^{III}Cl₈(C₆H₅) angesprochene Verbindung wurde als Al₂Ti^{III}Cl₈(C₆H₆) erkannt. Analoge Verbindungen mit Toluol und Mesitylen wurden synthetisiert.

Beim Kochen von Aluminiumpulver, Aluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid in Benzol bildet sich, wie G. NATTA, G. MAZZANTI und G. PREGAGLIA¹⁾ vor kurzem bekanntgaben, eine wohldefinierte, gut kristallisierende Verbindung, die die Gruppe Al₂TiCl₈ und einen Benzolkern enthält. Die Autoren haben ihr die Formel Al₂Ti^{III}-

¹⁾ a) G. NATTA, G. MAZZANTI und G. PREGAGLIA, Gazz. chim. ital. **89**, 2065 [1959];
b) G. NATTA und G. MAZZANTI, Tetrahedron [London] **1960**, 86.