

WALTER STROHMEIER

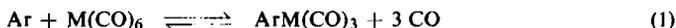
Eine verbesserte Darstellung von Aromaten- und Cycloheptatrien-Chromtricarboxylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 17. März 1961)

Man erhält maximale Ausbeuten an Aromaten-Chromtricarboxyl-Verbindungen, wenn man im offenen System, bei welchem das entbundene CO entweichen kann, arbeitet und die Reaktionstemperatur etwas unterhalb der Zersetzungstemperatur der gebildeten Verbindung liegt. — Es wird eine Apparatur beschrieben, bei welcher durch eine Dampfumkehr das im offenen System aus der Reaktionslösung heraussublimierende Metallhexacarboxyl automatisch und kontinuierlich in die Reaktionslösung zurückgeführt wird.

Aromaten (Ar) oder Cycloheptatrien, C_7H_8 , reagieren bei erhöhter Temperatur mit Metallhexacarboxylen unter geeigneten Bedingungen nach (1) zu Aromaten- bzw.



Cycloheptatrien-Metalltricarboxylen¹⁻³). Entweder erhitzt man die Komponenten im geschlossenen System¹⁾ (eventuell unter Zwischenöffnung³⁾) oder man führt die Reaktion im offenen System durch^{2,4,5)}. Die letztere Methode hat den Vorteil, daß das entstehende CO laufend aus dem System entweichen kann. Der Nachteil dieses Verfahrens ist das Heraussublimieren des Hexacarboxyls aus der Reaktionslösung. Es muß mechanisch unter N_2 als Schutzgas-Atmosphäre immer wieder in die Reaktionslösung zurückgebracht werden. Es wurde daher der in der Abbild. dargestellte Apparat entwickelt, bei welchem das mit dem siedenden Lösungsmittel heraussublimierende Hexacarboxyl durch eine Dampfumkehr von den kondensierenden Lösungsmitteln automatisch wieder in die Reaktionslösung zurückgespült wird. Mit dieser Vorrichtung können die Umsetzungen über Tage ohne jede Wartung durchgeführt werden. Die Arbeitsweise der Apparatur wird im Versuchsteil detailliert beschrieben. Der Kunstgriff liegt in der Anordnung des Rohres R für das entweichende CO-Gas. Durch die herabströmenden Lösungsmitteldämpfe wird das Rohr R auf deren Temperatur gehalten, während die benachbarten Flächen des Kühlers K_1 eine wesentlich tiefere Temperatur haben, an denen sich das im oberen Teil des Kühlers noch nicht abgeschiedene Hexacarboxyl absetzt. Dadurch bleibt das Rohr R frei von $M(CO)_6$.

¹⁾ E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. **91**, 2763 [1958]; E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. **13b**, 458 [1958].

²⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] Proc. **1958**, 152.

³⁾ G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. [Milano] **40**, 287 [1958].

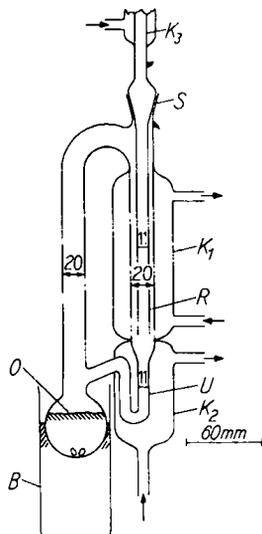
⁴⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1959**, 551.

⁵⁾ E. O. FISCHER, N. KRIEBITSCHE und R. D. FISCHER, Chem. Ber. **92**, 3214 [1959].

Da Reaktion (1) eine Gleichgewichtsreaktion ist¹⁾, sollte im offenen System die Umsetzung in Bezug auf die Bildung von $\text{ArM}(\text{CO})_3$ quantitativ verlaufen. Ausgehend von kinetischen Messungen wurde diese Annahme näher untersucht, wobei als Aromaten Verbindungen gewählt wurden, welche im geschlossenen System nur unbefriedigende Ausbeuten ergaben.

Für die Bildung der Substanzen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ sind nun, wie die Versuche ergaben, zwei meist konkurrierende Faktoren maßgebend. Zunächst nimmt die CO-Abspaltung pro Stunde und somit die Menge der primär gebildeten Verbindung $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ mit steigender Temperatur stark zu (s. Tabelle). Andererseits besitzen die Verbindungen $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ nur eine begrenzte thermische Stabilität und zerfallen bei höheren Temperaturen unter Disproportionierung und Metallabscheidung. Liegt nun die Reaktionstemperatur, bei welcher die CO-Abspaltung noch einen für präparative Ansätze vernünftigen Wert hat, z. B. $10\text{ccm} \sim 0.4\text{mMol CO}$ pro Stunde bei 15mMol Einwaage an $\text{M}(\text{CO})_6$, wesentlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des gebildeten Komplexes, so kann dieser auch bei sehr langer Reaktionsdauer (z. B. 50 Stdn.) in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden. So wird $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, dessen Zersetzungstemperatur bei $\sim 210^\circ$ liegt⁶⁾, unter den im Versuchs- teil angegebenen Bedingungen bei einer Badtemperatur von 165° mit 97-proz. Ausbeute gebildet (Tab., Nr. 1). Trotz der langen Reaktionsdauer von 72 Stdn. tritt kaum Zersetzung ein. Die Ausbeuten im Bombenrohr liegen bei nur 30%¹⁾.

Bei Chlorbenzolchromtricarboxyl liegen die Verhältnisse ungünstiger, da sich diese Verbindung bereits zwischen $150\text{--}155^\circ$ zersetzt¹⁾. Wie Nr. 2–4 der Tab. zeigen, nimmt die Ausbeute mit abnehmender Temperatur des Bades zu. Allerdings werden auch wesentlich längere Reaktionszeiten benötigt. Bei 190° geht die CO-Abspaltung flott vonstatten. Es tritt aber nebenbei starke Zersetzung der Verbindung, erkenntlich an der Abscheidung von Chrom, auf. Die Ausbeute liegt bei 34%. Bei einer Badtemperatur von 150° , welche in der Gegend der Zersetzungstemperatur der Substanz liegt, steigt die Ausbeute auf 50% an, es tritt aber wieder Metallabscheidung auf. In Analogie zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ sollte nun die Reaktion 40° unterhalb der Zersetzungstemperatur, bei 110° durchgeführt werden. Bei dieser Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß nur noch ein Versuch bei einer Badtemperatur von 138° angestellt wurde. Bei einer Reaktionsdauer von 100 Stdn. wurde eine Ausbeute von 60% erhalten, es trat aber wieder Metallabscheidung auf. Bei der Aufarbeitung



Apparatur zur kontinuierlichen Rückführung der hochsublimierenden Metallhexacarbonyle in die Reaktionslösung. (Die Maße beziehen sich auf den inneren Rohrdurchmesser)

⁶⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

der Reaktionslösung wurden jedoch keine öligen Nebenprodukte mehr gefunden. Die Ausbeuten im Bombenrohr liegen bei 6%¹⁾.

Während bei der Bildung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $ClC_6H_5Cr(CO)_3$ die CO-Abspaltung pro Stunde unter den gegebenen Bedingungen gegen Ende der Reaktionszeit nur unwesentlich abnimmt, tritt bei der Darstellung von $C_7H_8Cr(CO)_3$ eine starke Abnahme der CO-Abspaltung mit der Reaktionszeit auf (Nr. 5 und 6 der Tab.). Die Versuche wurden daher abgebrochen, bevor die theoretisch zu erwartende CO-Menge abgespalten war. Die Ausbeuten beziehen sich auf die abgespaltene CO-Menge und waren 93% bei 137° und 82% bei 155° Badtemperatur. Das nicht umgesetzte $Cr(CO)_6$ konnte zu 60% wieder zurückgewonnen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur (Abbild.): Beim Kochen von Metallhexacarbonylen mit Lösungsmitteln unter Rückfluß sublimieren diese mit dem Lösungsmittel ab und scheiden sich *oberhalb* der Stelle, an welcher das Lösungsmittel kondensiert, ab. Eine kontinuierliche Rückführung des abgeschiedenen Hexacarbonyls durch das kondensierte Lösungsmittel in den Reaktionskolben O ist nur dann möglich, wenn der Dampfstrom umgekehrt wird, wie das in der abgebildeten Apparatur erreicht wird. In ihr kondensiert im oberen Teil des Kühlers K_1 zuerst das Lösungsmittel und im unteren Teil das Hexacarbonyl. Auf diese Weise spült das am Kühler herabfließende Lösungsmittel das Hexacarbonyl wieder über das U-Rohr U in die Reaktionslösung zurück. Da jedoch bei Raumtemperatur die Löslichkeit der Metallhexacarbonyle in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln nur gering ist, würde sich bei dieser Arbeitsweise das meiste Hexacarbonyl im Kühler K_1 und somit außerhalb des Reaktionsraumes befinden. Man speist daher in den Kühler K_1 Wasser von mindestens 60° ein, so daß eine heißgesättigte Lösung über das U-Rohr U in den Reaktionskolben zurückfließt. Um zu vermeiden, daß diese heißgesättigte Lösung durch einen geringen Temperaturgradienten bereits im U-Rohr Hexacarbonyl ausscheidet und somit das Rohr verstopft, wird in den Kühler K_2 Wasser, welches eine um 10 bis 15° höhere Temperatur als das Wasser im Kühler K_1 hat, eingespeist. Ein größerer Durchmesser des U-Rohres ist unzweckmäßig, da sich in diesem Falle eine zu große Menge der Reaktionsprodukte außerhalb des Reaktionsraumes O befinden würde.

Beim Arbeiten mit $Cr(CO)_6$, welches besonders leicht sublimiert, hat es sich zweckmäßig erwiesen, während des Aufheizens des Bades B auf die gewünschte Reaktionstemperatur erst kaltes Wasser in den Kühler K_1 einzuspeisen. Durch diese Arbeitsweise wird zunächst das Hexacarbonyl als *feste* Kruste im Kühler K_1 abgeschieden. Nachdem die Lösungsmittel stationär umlaufen, wird im Kühler K_1 Wasser der gewünschten Temperatur eingespeist. Über dem Schliff S muß ein Kühler K_3 angebracht werden, damit kein Lösungsmittel entweichen kann. Er wird von kaltem Wasser durchflossen. Beim Arbeiten mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ kann in den Kühler K_1 gleich zu Beginn des Versuches heißes Wasser eingespeist werden.

Soll die Reaktion bei einer Temperatur durchgeführt werden, welche in der Gegend oder unterhalb der Siedepunkte der Reaktionspartner liegt (z. B. Nr. 3 der Tab.), so muß dem System ein niedriger siedendes inertes Lösungsmittel wie Heptan oder Cyclohexan zugegeben werden. Dieses dient dann als Hilfs-Dampfphase, um das Hexacarbonyl in das Reaktionsgefäß zurückzuführen.

Die Apparatur wird nach dem Kühler K_3 über einen Zweivegehahn mit einer Vakuumpumpe und einer pneumatischen Wanne zur Messung des abgespaltenen CO verbunden. Nach Beschickung der Apparatur mit den Substanzen und einigen Siedesteinchen wird diese

mehrmals entlüftet und mit Stickstoff gefüllt. Das verwendete Diglyme^{*)} muß peroxydfrei sein. Der Flüssigkeitsspiegel im Reaktionskolben O soll über dem des Heizbades B stehen, um Zersetzungen durch Überhitzen zu vermeiden. Die Apparatur erlaubt auch eine leichte Rückgewinnung von eventuell nicht umgesetztem Hexacarbonyl, indem man am Ende der Reaktionszeit in den Kühler K₁ Wasser von 5° einspeist, wobei sich das Hexacarbonyl in K₁ abscheidet.

Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Darstellung von ArCr(CO)₃. Einwaagen: 3 g (13.6 mMol) Cr(CO)₆, 2.9 g (13.2 mMol) in Vers. 4
 Ausb. I = Ausbeute an umkristallisiertem Produkt in g; Ausb. II = Ausbeute an umkristallisiertem und dann sublimiertem Produkt in g. RZ = Reaktionszeit in Stunden; CO/Stde. = mittlere, pro Stunde abgespaltene CO-Menge in ccm

Nr.	Lösungs- mittel in ccm	Ar	Temp. K ₁	Temp. K ₂	Bad- temp.	RZ	mMol CO abgesp.	CO/ Stde.	Ausb. I g (%)	Ausb. II g (%)
1	20 Diglyme 20 Benzol	C ₆ H ₆	60°	78°	165°	72	3 × 13.7	14.3	2.82 (97)	2.71 (93)
2	20 Diglyme 20 ClC ₆ H ₅	ClC ₆ H ₅	85°	95°	190°	9	3 × 14.0	115	1.16 (34)	1.09 (32)
3	20 Diglyme 20 Heptan 13 ClC ₆ H ₅	ClC ₆ H ₅	60°	80°	150°	48	3 × 14.0	21.6	1.68 (50)	1.58 (47)
4	13 Diglyme 20 C ₆ H ₁₂ 13 ClC ₆ H ₅	ClC ₆ H ₅	60°	75°	138°	100	3 × 13.6	10.0	1.95 (60)	1.85 (56)
5	13 Heptan 23 C ₇ H ₈	C ₇ H ₈	60°	75°	155°	68	3 × 12.4	19.0 ^{*)} 6.0 ^{**)}	2.32 (82)	2.21 (78)
6	20 Heptan 15 C ₆ H ₁₂ 10 C ₇ H ₈	C ₇ H ₈	60°	75°	137°	90	3 × 8.3	9.0 ^{*)} 3.5 ^{**)}	1.78 (93)	1.70 (88)

^{*)} = zu Beginn, ^{**)} = am Ende der Reaktionszeit.

Darstellung von ArCr(CO)₃ und C₇H₈Cr(CO)₃: Die Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt. Zur Isolierung der Substanzen wurden die Reaktionslösungen im Vakuum-Rotationsverdampfer bei 1 Torr und 70° Badtemperatur zur Trockene verdampft. Aus dem Rückstand wurde mit ~60 ccm siedendem Heptan die Verbindung herausgelöst, die heiße Lösung filtriert und dann langsam auf -10° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden im Vakuum getrocknet. Das in Versuch Nr. 2 und 3 nach dem Abziehen des Lösungsmittels zunächst anfallende Öl wurde unter Rückfluß mit siedendem Heptan ausgezogen und dann analog aufgearbeitet. In Versuch Nr. 4 wurden keine öligen Zersetzungsprodukte mehr beobachtet.

Die Sublimationstemperaturen waren 90° für C₆H₆Cr(CO)₃ und ClC₆H₅Cr(CO)₃ und 60° für C₇H₈Cr(CO)₃.

^{*)} CH₃O·CH₂·CH₂·O·CH₂·CH₂·OCH₃