

WALTER STROHMEIER und HUBERT HELLMANN

## IR- und PMR-Spektren von Aromatenchromtricarboxylderivaten

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. Februar 1964)

In den Aromatenchromtricarboxylderivaten  $XArCr(CO)_2D$  hängt die IR-Frequenz der  $C=O$ -Gruppe von der Ladungsdichte am Zentralatom ab. Aus ihrer Änderung kann auf die Elektronenrückgabe in der Bindung  $Cr \rightleftharpoons D$  geschlossen werden. — Aus den Frequenzänderungen der  $C \equiv N$ - und  $S=O$ -Schwingung in  $XArCr(CO)_2D$  mit  $D =$  Isonitril und Dimethylsulfoxid wird die relative Abstufung der  $\pi$ -Acceptorstärke der Donatoren  $D$  erhalten, welche in der Reihe



zunimmt. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der Dipolmomentmessungen kann die Stabilität der  $Cr \rightleftharpoons D$ -Bindung als Funktion der Anteiligkeit der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung erklärt werden. Die Protonenresonanz(PMR)-Spektren lassen keine Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung in der  $Cr \rightleftharpoons D$ -Bindung zu.

Bei der photochemischen Herstellung von Derivaten der Aromatenmetalltricarboxylyle  $XArM(CO)_2D$  ( $XAr =$  substituierter Aromat;  $D =$  „ $n^+$ “-Donator) beobachteten wir, daß die Stabilität der Derivate vom  $TereCr(CO)_2D$  ( $Tere = (CO_2CH_3)_2C_6H_4$ ) über  $C_6H_6Cr(CO)_2D$  und die am Aromaten alkylsubstituierten Verbindungen zum  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  hin abnimmt<sup>1)</sup>, da in gleicher Reihe die Ladungsdichte am Zentralatom zunimmt und Chrom in  $\{(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2\}$  ein schwächerer Acceptor ist als in  $\{TereCr(CO)_2\}$ . Wir vermuteten daher ein kleineres Partialdipolmoment  $\mu(D-M)$  der  $\sigma$ -Bindung Chrom-Donator in  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  gegenüber  $TereCr(CO)_2D$ <sup>2)</sup>. Eine experimentelle Bestimmung dieser Partialmomente  $\mu(D-M)$  in  $XArCr(CO)_2D$  ergab aber innerhalb der Meßgenauigkeit für einen bestimmten Typ eines Donators, z. B. *N*-Basen, einen konstanten Wert<sup>2)</sup>, was nur mit der Annahme einer erhöhten Ladungsübernahme der  $Cr-CO$ -Bindung in  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  gegenüber  $TereCr(CO)_2D$  erklärt werden konnte. Die somit bei  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  größere Elektronenrückgabe in der  $Cr-CO$ -Bindung müßte sich im IR-Spektrum eindeutig nachweisen lassen, da eine Zunahme der Elektronenrückgabe ( $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Bindung) in der  $Cr-CO$ -Bindung eine Erniedrigung der  $C=O$ -Wellenzahl zur Folge hat<sup>3)</sup>. Zum Nachweis dieses Effektes an  $XArCr(CO)_2D$  und zur weiteren Stütze der durch die Dipolmomentmessungen gewonnenen Aussagen wurden die IR-Spektren von  $XArCr(CO)_2D$  für möglichst viele Vertreter aufgenommen.

Da weiterhin auch eine Ladungsverschiebung in der  $\sigma$ -Bindung vom Donator über das Zentralatom zum Ring hin möglich ist, untersuchten wir auch die Protonen-

<sup>1)</sup> W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 96, 2859 [1963]; Z. Naturforsch. 18b, 769 [1963].

<sup>2)</sup> W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, im Druck [1964].

<sup>3)</sup> R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960]; D. A. BROWN und H. SLOAN, J. chem. Soc. [London] 1962, 3849.

resonanzspektren der Verbindungen  $XArCr(CO)_2D$ , um durch die chemische Verschiebung Anhaltspunkte für diesen Effekt zu gewinnen.

### A. IR-Frequenzen der CO-Gruppen in $XArCr(CO)_2D$

Tab. 1 gibt die Partialdipolmomente  $\mu(CO-M)$  und  $\mu(D-M)$  sowie die IR-Frequenzen der CO-Gruppen in  $XArCr(CO)_2D$  wieder. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur die Frequenz mit der größten Wellenzahl angegeben, da diese am wenigsten strukturabhängig ist.

Tab. 1. Partialdipolmomente und CO-Frequenzen in  $XArCr(CO)_2D$

Nr.	Acceptor	Donator in $XArCr(CO)_2D$						CH <sub>3</sub>   SO   CH <sub>3</sub>	CO
		Piperidin	Chinolin	Pyridin	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC		
$\mu(D-M)^2$ (Debye)									
1	(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	4.0	3.9	3.9	3.1	2.1	2.0	— b)	0.8
2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	— a)	4.0	4.0	2.8	— a)	1.7	— b)	0.6
3	1.3.5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	— a)	4.0	4.0	2.6	— a)	— a)	— b)	0.5
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	— a)	4.0	— a)	2.8	— a)	— a)	— b)	0.3
$\tilde{\nu}_{C=O}$ in $XArCr(CO)_2D$ (cm <sup>-1</sup> )									
5	(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	1925	1930	1932	1934	1938	1940	1936	1990
6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	1892	1890	1901	1901	1901	1912	1908	1975
7	1.3.5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	1874	1873	1880	1886	1894	1902	1893	1960
8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	1845	1852	1858	1873	1880	1880	1878	1950
	$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{CO}(5) - \tilde{\nu}_{CO}(8)$	80	78	74	61	58	60	58	40

a) Reine Substanz nicht isolierbar. b) Partialmoment konnte nicht berechnet werden.

Für den Donator Piperidin nimmt die CO-Frequenz beim Übergang vom TereCr(CO)<sub>2</sub>Pip zum (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>Pip um  $\Delta\tilde{\nu} = 80/cm$  ab, da, wegen fehlender Elektronenrückgabe in der Cr—N-Bindung, die durch die Methylgruppen verursachte erhöhte Ladungsdichte des Zentralatoms auf die zwei restlichen CO-Gruppen teilweise übertragen wird. Auch für die Chinolin- und Pyridinderivate, bei denen eine geringe Elektronenrückgabe über Grenzstrukturen möglich ist<sup>4)</sup>, beträgt  $\Delta\tilde{\nu}$  noch 78 bzw. 74/cm. Da die Dipolmomente der Cr—N-Bindung praktisch konstant sind, wirkt sich eine Änderung der Elektronendichte am Zentralatom nicht nachweisbar auf die Ladungsverteilung in der  $\sigma$ -Bindung Cr—N aus. Findet keine Elektronenrückgabe statt, so kann also nur die Cr—CO-Bindung zusätzliche Ladung übernehmen, damit in steigendem Maß die Stabilität der Derivate vermindert.

Die Aufnahmefähigkeit der Cr—CO-Bindung für überschüssige Ladung ist jedoch begrenzt und im  $XArCr(CO)_2D$  dann erreicht, wenn  $\Delta\tilde{\nu}$  um  $\sim 80/cm$  gegenüber TereCr(CO)<sub>2</sub>D abgesunken ist. So war von den N-Basen nur noch mit Chinolin ein unbeständiges Derivat des (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> isolierbar, nicht aber mit Pyridin und Piperidin. Es gelang auch in keinem Fall, ein Disubstitutionsprodukt  $XArCr(CO)D_2$  herzustellen, da das letzte CO die zusätzliche Ladung bei weiterer Substitution nicht mehr übernehmen kann. Auch photochemisch konnte aus  $XArCr(CO)_2D$  kein CO mehr abgespalten werden.

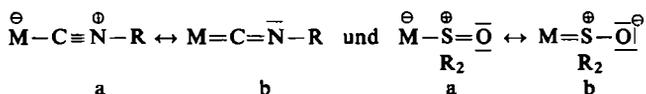
<sup>4)</sup> C. S. KRAIHANZEL und F. A. COTTON, J. inorg. Chem. 4, 533 [1963].

Für Donatoren mit Elektronenrückgabe, wie  $P(C_6H_5)_3$  und  $OS(CH_3)_2$ , ist die Frequenzabnahme  $\Delta\tilde{\nu}$  beim Übergang von  $TereCr(CO)_2D$  zum  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  kleiner als bei den *N*-Basen, da der Phosphor bzw. der Schwefel einen Teil der erhöhten Ladungsdichte am Zentralatom über die  $d_{\pi}$ - $d_{\pi}$ -Bindung übernimmt. Damit steht das kleinere Partialmoment  $\mu(D-M)$  für die  $Cr-P$ -Bindung gegenüber der  $Cr-N$ -Bindung im Einklang. Weiterhin bilden  $P(C_6H_5)_3$  und  $OS(CH_3)_2$  selbst mit  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$  noch gut isolierbare und relativ beständige Derivate. Trotz der Elektronenrückgabe zum Donatoratom sind aber Disstitutionsprodukte nicht erhältlich, ein weiterer Hinweis, daß die Kapazität der  $M-CO$ -Bindung für Rückbindung wesentlich größer ist als die einer  $M-P(C_6H_5)_3$ - oder  $M-SO(CH_3)_2$ -Bindung.

Die fast gleiche Änderung  $\Delta\tilde{\nu}$  in den  $P(C_6H_5)_3$ - und  $OS(CH_3)_2$ -Derivaten deutet auf eine ungefähr gleiche Tendenz zur Elektronenrückgabe des Zentralatoms in  $\{XArCr(CO)_2\}$  an Phosphor und Schwefel hin, was auch bei den Acceptoren  $\{C_5H_5Mn(CO)_2\}$ <sup>5)</sup> und  $\{M(CO)_5\}$ <sup>6)</sup> gefunden wurde.

### B. Elektronenrückgabe, $C \equiv N$ - und $S=O$ -Frequenz

Die  $C=O$ -Frequenzänderung  $\Delta\tilde{\nu}$  (Tab. 1) gibt zwar einen Hinweis, ob in der Bindung  $Cr-D$  Elektronenrückgabe überhaupt vorhanden ist, sie ist aber nicht ausgeprägt genug, um daraus die relative Abstufung der  $\pi$ -Acceptorstärke des Donators für die Übernahme von  $d$ -Elektronen abzuleiten. Nun ist aber im Nitril, Isonitril und im Dimethylsulfoxid das Donatoratom über eine Mehrfachbindung an den Molekülrumpf gebunden. Falls das Donatoratom als Acceptor Elektronen vom Metall übernimmt, müssen die Grenzstrukturen *b* mit geringerer Bindungsordnung begünstigt werden.



Dieser Effekt der Elektronenrückgabe kann, wie die Tab. 2 zeigt, direkt an den IR-Frequenzen der betreffenden Bindungen abgelesen werden.

Tab. 2.  $C \equiv N$ - und  $S=O$ -Frequenzen in  $XArCr(CO)_2D$  in  $cm^{-1}$

Verbindung	Donator D in $XArCr(CO)_2D$		
	$C_6H_5CN$ $\tilde{\nu}_{C \equiv N}$	$C_6H_{11}NC$ $\tilde{\nu}_{C \equiv N}$	$OS(CH_3)_2$ $\tilde{\nu}_{S=O}$
freier Donator	2227	2158	1071
$TereCr(CO)_2D$	2222	2123	1098
$C_6H_6Cr(CO)_2D$	2212	2083	1086
$1.3.5-(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2D$	2203	2044	1078
$(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$	2188	2005	1068

Die Änderung der Frequenz  $\tilde{\nu}_{C \equiv N}$  unter dem Einfluß der zunehmenden Elektronendichte am Zentralatom beim Übergang von  $TereCr(CO)_2D$  zu  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2D$  ist beim Cyclohexylisonitrilderivat wesentlich ausgeprägter als beim Benzonitrilderivat. Die Acceptorstärke der Isonitrile ist somit gegenüber Chrom in  $\{XArCr(CO)_2\}$

<sup>5)</sup> W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER und H. HELLMANN, Z. Naturforsch. 19b, 353 [1964].

<sup>6)</sup> F. A. COTTON und F. ZINGALES, J. inorg. Chem. 1, 145 [1962].

als d-Elektronendonator größer als die der Nitrile. Daß in Isonitrilderivaten von *Metallcarbonylen* die Elektronenrückgabe einen beträchtlichen Anteil der Metall-Isonitril-Bindung ausmacht, wenn sich das Zentralatom in nullwertigem Zustand befindet, wurde von anderer Seite bereits nachgewiesen<sup>7)</sup>.

Analog zu den Isonitrilderivaten tritt auch bei den Dimethylsulfoxid-Verbindungen eine Erniedrigung der S=O-Frequenz mit zunehmender Ladungsdichte am Zentralatom ein. Der Effekt ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der C≡N-Frequenzänderung, die sich nach unseren Erfahrungen am besten zur Untersuchung der Ladungsdichteänderung eignet.

### C. Relative $\pi$ -Acceptorstärke der Donatoren gegenüber dem Zentralatom in der Rückgabebindung

Die Änderung der C=O-Frequenz ließ zunächst den Schluß zu, daß das funktionelle Atom in Nitril, Isonitril, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und SO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d-Elektronen des Zentralatoms leichter übernimmt als im Pyridin. Für Phosphor und Schwefel in P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und SO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> war ungefähr gleiche Acceptorstärke in Bezug auf die Elektronenrückgabebindung erkennbar. Die Änderung der Frequenz  $\tilde{\nu}_{C\equiv N}$  ergab eindeutig eine größere Acceptorstärke der Isonitrile gegenüber den Nitrilen.

Ein Vergleich der Acceptorstärke des Phosphors in P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und des Kohlenstoffs im Isonitril kann aus Dipolmomentmessungen der Disubstitutionsprodukte M(CO)<sub>4</sub>D<sub>2</sub> gewonnen werden. Bekanntlich dirigieren Liganden mit starker Tendenz zur Bildung einer Elektronenrückgabebindung den 2. Substituenten in *trans*-Stellung<sup>8)</sup>. Nach Dipolmomentmessungen haben M(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und M(CO)<sub>4</sub>(Isonitril)<sub>2</sub> *trans*-Struktur<sup>2)</sup>. IR-Messungen an M(CO)<sub>4</sub>D<sub>2</sub>-Verbindungen mit D = PR<sub>3</sub> ergeben den Hinweis, daß M(CO)<sub>4</sub>D<sub>2</sub> je nach dem Liganden PR<sub>3</sub> in *cis*- oder/und *trans*-Form erhältlich ist, wobei jedoch die *trans*-Form, wie die Isomerisation *cis* → *trans* zeigt, die beständigere ist<sup>9)</sup>. Eigene orientierende Messungen führten zu den gleichen Ergebnissen mit D = Isonitril, so daß im Augenblick keine eindeutige Entscheidung über die relative Abstufung der Acceptorstärke des Phosphors in PR<sub>3</sub> und des Kohlenstoffes in CNR gegeben werden kann. Sie sei zunächst als ungefähr gleich angesetzt. Da für M(CO)<sub>4</sub>(NCR)<sub>2</sub> aus Dipolmomentmessungen<sup>2)</sup> und IR-Spektren<sup>10)</sup> eindeutig *cis*-Struktur bewiesen wurde, erhält man schließlich die folgende Reihe zunehmender  $\pi$ -Acceptorstärke des funktionellen Atoms im Donator D gegenüber d-Elektronen in XArM(CO)<sub>2</sub>D:



### D. Stabilität und Beitrag der $\sigma$ - und $\pi$ -Bindung zur Metall-Ligandenbindung

Die auf präparativem Wege gemachte Erfahrung zeigte, daß ein größerer Beitrag an Rückbindung zu einer Erhöhung der Stabilität der Metall-Ligandenbindung führt. So sind z. B. die Phosphorderivate der Metallcarbonyle stabiler als die Derivate mit *N*-Basen. Nach der angegebenen Reihe zunehmender  $\pi$ -Acceptorstärke sollten die

7) F. A. COTTON und F. ZINGALES, J. Amer. chem. Soc. **83**, 351 [1961].

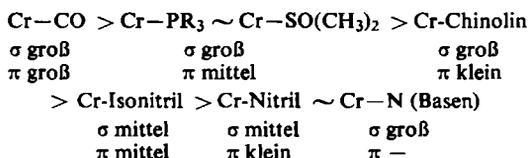
8) F. BASOLO und R. G. PEARSON, Progr. Inorg. Chem., Vol. **4**, 381 [1962], Interscience Publisher, London.

9) R. POIBLANC und M. BIGORGNE, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1301.

10) I. W. STOLZ, G. R. DOBSON und R. K. SHELIN, J. inorg. Chem. **2**, 323 [1963].

Isonitrilderivate die gleiche Stabilität wie die des  $\text{PR}_3$  aufweisen; ihre Stabilität in  $\text{XArCr}(\text{CO})_2\text{D}$  ist jedoch nur etwas größer als die der Nitrilderivate (siehe Tab. 1). Bezieht man die Partialdipolmomente in die Diskussion mit ein, so ergibt sich für  $\text{Cr}-\text{P}$  ein  $\mu(\text{D}-\text{M}) = 2.6-3.1$  Debye gegenüber  $3.9-4.0$  Debye in  $\text{Cr}-\text{N}$ . Da  $\mu(\text{D}-\text{M})$  für die  $\sigma$ -Bindung in  $\text{Cr}-\text{N}$  und  $\text{Cr}-\text{P}$  ungefähr gleich groß sein dürfte<sup>2)</sup>, verursacht die Elektronenrückgabe in der überlagerten  $\pi$ -Bindung  $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{P}$  eine Verminderung des Partialmomentes um  $0.8-1.4$  Debye. Nun ist bei den Nitrilderivaten, trotz wesentlich kleinerer Elektronenrückgabe als in der  $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{P}$ -Bindung, das Moment  $\mu(\text{D}-\text{M})$  mit  $2.1$  Debye noch kleiner. Daraus muß geschlossen werden, daß z. B. bei den Nitrilderivaten bereits das Moment der  $\sigma$ -Bindung wesentlich kleiner als in der  $\text{Cr}-\text{N}$ - und  $\text{Cr}-\text{P}$ -Bindung ist. Das gleiche gilt für die  $\text{Cr}$ -Isonitril-Bindung. Mit diesem Konzept können sofort die Stabilitätsunterschiede erklärt werden. Die in der  $\text{Cr}$ -Isonitril-Bindung durch die größere Elektronenrückgabe gewonnene Verfestigung der  $d_\pi-p_\pi$ -Bindung wird durch die Lockerung der  $\sigma$ -Bindung, verursacht durch ihre geringere Polarität, wieder überkompensiert<sup>2)</sup>. Die Ergebnisse der Dipolmoment- und der IR-Messungen zusammen mit Stabilitätsbetrachtungen führen zu dem Schluß, daß für die Stabilität der  $\text{Cr}-\text{D}$ -Bindung in  $\text{XArCr}(\text{CO})_2\text{D}$  (wobei  $\text{D}$  ein „n“-Donator ist) in erster Linie die Polarität der  $\sigma$ -Bindung verantwortlich ist, während die überlagerte, entgegengesetzt gerichtete  $d_\pi-d_\pi$ - bzw.  $d_\pi-p_\pi$ -Bindung nur eine zusätzliche Bindungsverfestigung bewirkt. So ist die Metall-Liganden-Bindung zwischen einem „n“-Donator mit großer Donatorstärke und kleiner  $\pi$ -Acceptorstärke (z. B. Chinolin) stabiler als bei mittlerer Donatorstärke und großer  $\pi$ -Acceptorstärke (z. B. Isonitril). Das gleiche gilt für die Cyclopentadienylmangantricarboxylderivate<sup>11)</sup>. Ob die gleiche Aussage auch für die Stabilität der Metall-Liganden-Bindung zutrifft, wenn der Ligand ein „ $\pi$ “-Donator ist, muß noch untersucht werden. Orientierende Versuche ergaben den Hinweis, daß hier die Verhältnisse möglicherweise umgekehrt sind.

Man erhält für die  $\text{Cr}-\text{D}$ -Bindung in  $\text{XArCr}(\text{CO})_2\text{D}$  mit „n“-Donatoren die folgende relative Stabilitätsänderung als Funktion der Anteiligkeit der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung:



### E. Protonenresonanzspektren

Die aufgenommenen Signale sind in Tab. 3 unter Angabe der chemischen Verschiebungen  $\delta$  zusammengestellt. Als Eichstandard diente  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  mit  $\delta = 0.0$  und Benzol mit  $\delta = 436$  Hz.

Tab. 3 zeigt zunächst, daß in  $\text{XArCr}(\text{CO})_3$  die chemische Verschiebung der Ringprotonen erwartungsgemäß bei kleineren  $\delta$ -Werten und somit bei höheren Feldstärken liegt: Im komplex gebundenen Aromaten ist der Ringstrom<sup>12)</sup> der  $\pi$ -Elektronen

<sup>11)</sup> W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. 97, 1256 [1964].

<sup>12)</sup> J. A. POPLÉ, J. chem. Physics 24, 1111 [1956].

Tab. 3. Protonenresonanzsignale (in Hz) in XAr und XArCr(CO)<sub>3</sub>

XAr	$\sigma$ Hammett	$\delta_{C-H}$ in XAr	$\delta_{C-H}$ in XArCr(CO) <sub>3</sub>	$\Delta\delta_{C-H}$	$\Delta\mu =$ $\mu_{\text{Dioxan}} -$ $\mu_{\text{Heptan}}$ (Debye)
(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.04	485	348	137	0.1
1.4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.44	410	273	137	0.48
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0	436	266	170	0.79
1.4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.34	424	274	150	0.60
1.3.5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-0.51	410	254	156	0.50
1.4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-0.54	410	278	132	0.50

gestört, das Signal der Protonen wird dann analog wie bei nicht konjugierten Doppelbindungen bei höherer Feldstärke beobachtet. Es ist jedoch weder im freien noch im gebundenen Aromaten ein Gang der  $\delta_{C-H}$ -Werte mit der Hammett-Konstanten  $\sigma$  erkennbar, die ein Maß für die Elektronendichte am Ring ist. Legt man zur Erklärung der Lage der Protonenresonanz im freien Aromaten das Modell zweier Ringströme zu beiden Seiten des Kohlenstoffgerüsts zugrunde<sup>13)</sup>, so erkennt man qualitativ sofort, daß im einseitig komplex gebundenen Aromaten diese Ringströme verschieden sein müssen.

Aus der Differenz  $\Delta\mu$  der Dipolmomente von XArCr(CO)<sub>3</sub> im Donatorlösungsmittel Dioxan und in Heptan konnte abgeleitet werden, daß der komplex gebundene Aromat ein potentieller Elektronenacceptor ist<sup>14)</sup>. Dieser Effekt ist im Benzolchromtricarboxyl am größten. Die Elektronendichte am Aromaten und somit auch der Ringstrom wird in dieser Verbindung ein Minimum haben, und die Differenz  $\Delta\delta$  ( $= \delta_{C-H}$  in XAr -  $\delta_{C-H}$  in XArCr(CO)<sub>3</sub>) sollte bei C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> ein Maximum haben, was auch der Fall ist. Dieser Effekt ist mit den Ergebnissen der Dipolmomentmessungen im Einklang.

An Hand der Ringprotonen-Signale in *substituierten* Aromatenchromtricarboxylen erhofften wir uns schließlich Anhaltspunkte für den Einfluß der Elektronenrückgabe auf die Ladungsverteilung im Ring. Wie Tab. 4 zeigt, besteht jedoch kein Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Elektronenrückgabe. Die IR-Spektroskopie scheint demnach für die Untersuchung der Rückgabebindung geeigneter als die Protonenresonanz zu sein.

Tab. 4. Protonenresonanzsignale in TereCr(CO)<sub>2</sub>D

Verbindung	$\delta_{C-H}$	Zunahme der Elektronenrückgabe
TereCr(CO) <sub>3</sub>	338	↓
TereCr(CO) <sub>2</sub> Pip	325	
TereCr(CO) <sub>2</sub> Pyr	337	
TereCr(CO) <sub>2</sub> NCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	328	
TereCr(CO) <sub>2</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	329	
TereCr(CO) <sub>2</sub> OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	344	

<sup>13)</sup> C. E. JOHNSON und F. A. BOVERY, J. chem. Physics 29, 1012 [1958].

<sup>14)</sup> W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 190 [1963].

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. S. HÜNIG für die freundliche Erlaubnis, in seinem Institut die Protonenresonanz messen zu dürfen. Herrn Dr. H. J. FRIEDRICH danken wir für die Aufnahme der PMR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung der Substanzen sei, soweit noch nicht mitgeteilt<sup>1)</sup>, im folgenden kurz beschrieben. (Alle Versuche wurden unter N<sub>2</sub> ausgeführt.)

1. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-triphenylphosphin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Eine Lösung von 250 mg (0.84 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und 310 mg (1.18 mMol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 25 ccm Benzol wurde bis zur Abspaltung von 0.70 Moläquiv. CO bestrahlt, das Benzol bei 50°/40 Torr am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit heißem Methanol auf eine Fritte geschlämmt, mit Methanol gewaschen, trocken gesaugt und i. Hochvak. bei 140° erhitzt. Die Lösung des pulverförmigen Rückstands in 50 ccm Benzol wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. auf 10 ccm eingeeengt und dann 20 ccm Heptan zugegeben, wobei die Substanz langsam auskristallisierte. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. Ausb. 205 mg (53%, bez. auf abgespaltenes CO).

C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>CrO<sub>2</sub>P (532.6) Ber. C 72.16 H 6.24 Cr 9.76 P 5.82  
Gef. C 72.39 H 6.24 Cr 9.9 P 6.0

Die orangefarbene Verbindung ist luftbeständig, schmilzt bei 257° (Kofler-Bank), zersetzt sich aber ab 180° bereits langsam an der Luft. Sie kann nicht sublimiert werden, ist gut löslich in Benzol, Aceton und Tetrahydrofuran, schlecht in Methanol und kaum löslich in Heptan. Ihre Lösungen sind an der Luft einige Stdn. haltbar.

2. *Benzol-chrom-dicarbonyl-chinolin*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>NC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>: 226 mg (1.1 mMol) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und 900 mg *Chinolin* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 0.84 Moläquiv. CO bestrahlt, die tiefrote Lösung am Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr auf 5 ccm eingeeengt, das verbliebene Öl langsam mit 20 ccm Heptan versetzt und 10 Min. zur Kristallisation stehen gelassen. Nach anschließendem kurzzeitigem Abkühlen auf -60° konnten die Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert und nach mehrmaligem Waschen mit Pentan bei 30°/2 Torr (kein Hochvak.) getrocknet werden. Ausb. 205 mg (72%, bez. auf abgespaltenes CO).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>CrNO<sub>2</sub> (316.3) Ber. C 64.55 H 4.46 Cr 16.44 N 4.43  
Gef. C 64.13 H 4.98 Cr 16.4 N 4.42

Die tiefviolette Substanz ist luft- und lichtempfindlich und zersetzt sich ab 90° (Kofler-Bank). Sie ist in Benzol gut und in Heptan schwer löslich. Die Lösungen sind nur kurze Zeit an der Luft beständig.

3. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-chinolin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>NC<sub>9</sub>H<sub>7</sub>: 200 mg (0.79 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und 500 mg *Chinolin* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt und die Reaktionslösung wie unter 2. aufgearbeitet. Ausb. 170 mg (60%, bez. auf abgespaltenes CO).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>2</sub> (358.4) Ber. C 67.02 H 5.62 Cr 14.51 N 3.91  
Gef. C 67.35 H 5.29 Cr 14.6 N 3.99

Die schwarzvioletten Kristalle sind sehr luft- und lichtempfindlich und zersetzen sich ab 70° (Kofler-Bank). Sie sind in Benzol mäßig und in Heptan kaum löslich. Die blauvioletten Lösungen sind äußerst unbeständig.

4. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-chinolin*,  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2NC_9H_7$ : 298 mg (1.0 mMol)  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$  und 500 mg *Chinolin* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die undurchsichtige dunkle Reaktionslösung filtriert, bei 30°/40 Torr am Rotationsverdampfer auf 6 ccm eingengt und mit 20 ccm Heptan versetzt, wobei sich die Substanz in Kristallen abschied. Diese wurden abgenutscht, mehrmals mit Pentan gewaschen und bei 4 Torr getrocknet. Ausb. 250 mg (62%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{23}H_{25}CrNO_2$  (399.4) Ber. C 69.16 H 6.31 Cr 13.02 N 3.51  
Gef. C 69.24 H 6.22 Cr 13.0 N 3.53

Die schwarzviolette Verbindung zersetzt sich an der Luft. Sie ist in Benzol gut und in Heptan schlecht löslich. Die schwarzvioletten Lösungen sind äußerst unbeständig.

5. *Terephthalsäure-dimethylester-chrom-dicarbonyl-cyclohexylisonitril*,  $(CO_2CH_3)_2C_6H_4Cr(CO)_2CNC_6H_{11}$ : 330 mg (1.0 mMol)  $(CO_2CH_3)_2C_6H_4Cr(CO)_3$  in 15 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung mit 3 ccm *Cyclohexylisonitril* versetzt und 3 Stdn. im Dunkeln stengelassen, wobei sich die undurchsichtige rote Farbe der Lösung aufhellte. Die filtrierte Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 40°/40 Torr auf 5 ccm eingengt; bei langsamer Zugabe von 20 ccm Heptan fiel die Substanz sogleich kristallin aus und wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Pentan i. Hochvak. getrocknet. Aus dem Filtrat ließ sich durch Einengen noch eine zweite Frakt. gewinnen. Ausb. 290 mg (71%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{19}H_{21}CrNO_6$  (411.4) Ber. C 55.47 H 5.14 Cr 12.64 N 3.40  
Gef. C 55.72 H 5.11 Cr 12.6 N 3.64

Die Substanz kristallisiert in rubinroten Nadeln, schmilzt bei 126° (Kofler-Bank), ist an der Luft längere Zeit stabil und sublimiert i. Hochvak. unter Zers. sehr langsam bei 100°. Sie ist in organischen Lösungsmitteln gut, in Heptan schlecht löslich. Die Lösungen sind im Dunkeln beständig.

6. *Benzol-chrom-dicarbonyl-cyclohexylisonitril*,  $C_6H_6Cr(CO)_2CNC_6H_{11}$ : 228 mg (1.1 mMol)  $C_6H_6Cr(CO)_3$  und 3 ccm Piperidin, gelöst in 22 ccm Benzol, wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, dann 500 mg *Cyclohexylisonitril* zur Reaktionslösung gegeben und 30 Min. zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe von Rot über Hellrot nach Gelbbraun umschlug. Die abgekühlte Lösung wurde nach Zugabe von 25 ccm Heptan filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 30°/30 Torr eingengt, bis starke Kristallabscheidung einsetzte. Gereinigt wurde durch Waschen der Kristalle auf der Nutsche mit kaltem Pentan und anschließendes Trocknen bei 3 Torr. Ausb. 180 mg (61%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{15}H_{17}CrNO_2$  (295.3) Ber. C 61.00 H 5.80 Cr 17.61 N 4.74  
Gef. C 60.63 H 6.11 Cr 17.4 N 4.94

Die intensiv gelbe Verbindung zersetzt sich ab 90° (Kofler-Bank). Sie kann nicht sublimiert werden und löst sich gut in Benzol und Aceton, mäßig in Methanol und schlecht in Heptan. Die Lösungen sind an der Luft kurze Zeit beständig.

7. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-dimethylsulfoxid*,  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2SO(CH_3)_2$ : 300 mg (1.0 mMol)  $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$  und 200 mg (2.5 mMol) *Dimethylsulfoxid* in 25 ccm Benzol wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Reaktionslösung bei 30°/40 Torr bis fast zur Trockne eingengt, die abgeschiedenen klebrigen Kristalle mit Pentan auf eine Fritte gespült, abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Gereinigt wurden sie durch Lösen in 10 ccm Benzol, Zufügen von 20 ccm Heptan, Abziehen der Lösungsmittel auf 5 ccm, Abfiltrieren und Waschen der Kristalle mit Pentan und anschließendes Trocknen i. Vak. Ausb. 260 mg (74%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{16}H_{24}CrO_3S$  (348.5) Ber. C 55.15 H 6.94 Cr 14.92 Gef. C 55.00 H 6.64 Cr 15.1

Die orangefarbenen Kristalle schmelzen bei 167° (Kofler-Bank) und können im Hochvak. bei 110° sublimiert werden. Sie sind an der Luft einige Tage haltbar, gut löslich in Benzol, Methanol, Aceton und schlecht löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen zer-  
setzen sich sofort an der Luft.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Doppelstrahlspektralphotometer der Firma E. Leitz in Benzol als Lösungsmittel aufgenommen. Die nicht in reiner Form isolierten Verbindungen  $XArCr(CO)_2D$  kamen direkt nach Abspaltung von 1 Moläquiv. CO in der Reaktionslösung zur Messung. Zur Eichung diente ein Polystyrolstandard.

Die *Protonenresonanz* der Verbindungen, gelöst in Benzol, wurde mit dem High-Resolution NMR-Spektrometer von Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA, aufgenommen und ist auf  $\pm 1$  Hz genau. Soweit es die Löslichkeiten zuließen, bestimmten wir die chemischen Verschiebungen bei mehreren Einwaagen. Ein Einfluß der Konzentration auf die Lage des Signals war nicht erkennbar.

---