

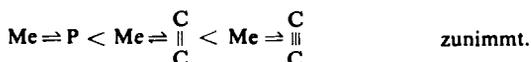
WALTER STROHMEIER und HUBERT HELLMANN

Stabilität von Derivaten der Aromatenchromtricarbone und des Cyclopentadienylmangantricarbons mit „ π “-Donatoren als Liganden

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. Oktober 1964)

In Derivaten der Aromatenchromtricarbone $XArCr(CO)_2D$ mit $D = \text{„}\pi\text{“}$ -Donator, wie z. B. Alken, Alkin, überkompensiert die $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Elektronenrückgabe-Bindung in $Cr \rightleftharpoons D$ den Einfluß der entgegengesetzt wirkenden Donator-Acceptor- σ -Bindung, während für die $d_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Bindung in $Cr \rightleftharpoons D$ mit $D = \text{„}n\text{“}$ -Donatoren (z. B. S- oder P-Verbindungen) der umgekehrte Effekt beobachtet wurde. — Die bisherigen Untersuchungen ergeben den Hinweis, daß Olefine mit reiner sp^2 -Hybridisierung am Kohlenstoffatom der Doppelbindung die größte Tendenz zur Komplexbildung besitzen. — Durch Vergleich der IR-Schwingungsfrequenzen $\bar{\nu}_{C=O}$ in $XArCr(CO)_2D$ und $C_5H_5Mn(CO)_2D$ kann gezeigt werden, daß der Anteil der Elektronenrückgabebindung in der Reihe



Bisherige Untersuchungen über die Stabilität von Derivaten der Aromatenchromtricarbone $XArCr(CO)_2D$ ($XAr =$ substituierter Aromat) mit „ π “-Donatoren (D) ergaben, daß mit zunehmender Elektronendichte am Zentralatom, verursacht durch geeignete Substituenten X am Aromaten, die Stabilität der $Cr\text{-}D$ -Bindung abnimmt^{1,2)}. So nimmt z. B. bei Pyridin als Donator, das keine energetisch günstig liegenden unbesetzten Orbitale besitzt, die Stabilität der $Cr\text{-}N\text{-}\sigma$ -Bindung mit abnehmender Acceptorstärke des Zentralatoms in $XArCr(CO)_2D$ ab. $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2$ -Pyridin ist beständig, während 1.3.5- $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2$ Pyridin unter besonderen Bedingungen zwar noch isoliert werden kann, sich aber sehr schnell zersetzt¹⁾.

Besitzt der Donator D jedoch energetisch geeignet liegende unbesetzte Orbitale, wie z. B. Schwefel oder Phosphor in $(CH_3)_2SO$ und $P(C_6H_5)_3$, so tritt unter Elektronenrückgabe (Backdonation) und Bildung einer $d_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Bindung eine Verfestigung der $Cr \rightleftharpoons D$ -Bindung ein. Der Anteil der Doppelbindung an der $Cr \rightleftharpoons D$ -Bindung nimmt dabei mit größer werdender Elektronendichte am Zentralatom zu, während die Donator-Acceptor- σ -Bindung geschwächt wird. Es zeigte sich jedoch, daß für die Stabilität der $Cr \rightleftharpoons D$ -Bindung mit $D = \text{„}n\text{“}$ -Donatoren in erster Linie die Stärke der σ -Bindung verantwortlich ist, während die überlagerte $d_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Elektronenrückgabebindung nur eine untergeordnete Rolle spielt. So ist $(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2SO(CH_3)_2$ trotz der geringeren Elektronendichte am Zentralatom stabiler als 1.3.5- $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2SO(CH_3)_2$ ¹⁾.

¹⁾ W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 96, 2859 [1963].

²⁾ W. STROHMEIER und H. HELLMANN, Chem. Ber. 97, 1877 [1964].

Da bekannt war, daß auch Mono- und Diolefine³⁻⁵⁾ sowie Alkine⁶⁾ photochemisch mit Aromatenmetalltricarbonylen bzw. Cyclopentadienylmetallcarbonylen reagieren, interessierte uns die Frage, ob in diesen Derivaten mit „ π “-Donatoren als Liganden die der Donator-Acceptor- σ -Bindung überlagerte p_{π} - d_{π} -Bindung ebenfalls nur eine untergeordnete Rolle spielt oder den Einfluß der σ -Bindung überkompensiert.

Wir versuchten daher, verschiedene Alkene und Alkine photochemisch mit Aromatenchromtricarbonylen $XArCr(CO)_3$ und mit Cyclopentadienylmangantricarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_3$ zur Reaktion zu bringen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Stabilität von $XArCr(CO)_2D$ und $C_5H_5Mn(CO)_2D$ mit $D = \text{„}\pi\text{“-Donatoren}^*)$

Acceptor	Donator D					
	Cyclohepten	Cyclopenten	$H_2C=CH_2$	$C_6H_5C\equiv CH$	$(C_2H_5O_2CC\equiv)_2$	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$
$(p)(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_2$	—*)	+	+	—	—	++
$C_6H_6Cr(CO)_2$	—	++	++	—	—	++
$1.3.5-(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2$	—	++	+++6a)	+	+++	+++
$(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2$	+++	+++	+++	++	++++	++++
$C_5H_5Mn(CO)_2$	++++5)	++++5)	++++5)	+	+++	++++6)

*) — Bildung einer Substanz konnte nicht nachgewiesen werden.

+ Substanz nur in Lösung einige Zeit beständig, Nachweis durch Donatoren-Austausch und IR-Spektroskopie.

++ Substanz als Rohprodukt isoliert, für C,H-Bestimmung zu unbeständig, Metall-Analyse möglich.

+++ Reine Substanz isoliert, an der Luft unbeständig.

++++ Reine Substanz isoliert, an der Luft beständig.

OLEFIN-KOMPLEXE

Mit Hexamethylbenzolchromtricarbonyl konnten photochemisch Derivate mit Cyclohepten, Cyclopenten und Äthylen erhalten werden. Mit abnehmender Elektrophilie am Zentralatom in der Reihe:



nimmt die Stabilität der Derivate schnell ab, so daß sich mit Terephthalsäure-dimethylester-chromtricarbonyl keine Substanzen mehr isolieren ließen. Im Gegensatz zu den „ n “-Donatoren ist somit bei den „ π “-Donatoren der Einfluß der Elektronenrückgabebindung für die Stabilität der $Me \Rightarrow D$ -Bindung maßgebend und überkompensiert den Einfluß der σ -Bindung, welche in der angegebenen Reihe zunimmt.

3) E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER und P. KUZEL, Chem. Ber. **93**, 3006 [1960].

4) H. P. KÖGLER und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. **15 b**, 676 [1960].

5) E. O. FISCHER und M. HERBERHOLD, Essays in Coordination Chemistry Exper. Suppl. IX., S. 259 Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

6) W. STROHMEIER, H. LAPORTE und D. VON HOBE, Chem. Ber. **95**, 455 [1961].

6a) E. O. FISCHER und P. KUZEL, Z. Naturforsch. **16 b**, 475 [1961].

Da Äthylen zum Teil relativ beständige Verbindungen liefert, versuchten wir auch die Umsetzung mit substituierten Äthylenen, wie Propylen, Tetramethyl-, Tetraphenyl- und Tetrachloräthylen. In keinem Falle konnte in der Reaktionslösung die Bildung von Derivaten spektroskopisch oder durch Donatorenaustausch nachgewiesen werden. Die Einführung von Substituenten, welche die Doppelbindung positivieren (Phenylgruppe und Halogen) oder negativieren (Methylgruppe) vermindert die Fähigkeit der Äthylenverbindung zur koordinativen Bindung an das Zentralatom.

Ob es sich dabei um einen sterischen Effekt handelt oder ob die Änderung der Hybridisierung am Kohlenstoff unter dem Einfluß des Substituenten dafür verantwortlich ist, kann nicht eindeutig entschieden werden. Auf Grund der Erfahrungen mit „n“-Donatoren⁷⁾ möchten wir dem letztgenannten Effekt mehr Bedeutung beimessen. Tab. 2 zeigt, daß der Winkel α am Kohlenstoffatom für Äthylen 120° (sp^2 -Hybridisierung) ist, während er sowohl für Tetrachloräthylen als auch Tetramethyläthylen kleiner ist. Im Propylen ist der Winkel α zwar ebenfalls 120° , jedoch der Winkel β 125° (siehe Tab. 2), wodurch am Kohlenstoffatom der Doppelbindung ebenfalls keine reine sp^2 -Hybridisierung vorliegt⁸⁾. Daß die Hybridisierung und somit die Ringspannung für die Stabilität der $Me=D$ -Bindung in den Cycloolefin-Derivaten des Cyclopentadienylmangantricarbonyls $C_5H_5Mn(CO)_2D$ von Bedeutung ist, wurde bereits von anderen Autoren diskutiert⁵⁾.

Im Einklang mit diesen Ergebnissen an $C_5H_5Mn(CO)_2D$ konnten wir auch mit den Aromatenchromtricarbonylen feststellen, daß Cyclopenten die stabilsten Derivate liefert, während Cyclohepten nur noch mit Hexamethylbenzolchromtricarbonyl photochemisch unter Substitution eines CO reagiert (siehe Tab. 1). Cyclohexen

Tab. 2. Dissoziationskonstante K_1 der Komplexe von $AgNO_3$ mit Olefinen⁹⁾ sowie der Winkel α und β am Kohlenstoffatom der Doppelbindung

ungesättigte Verbindung	K_1	Winkel α und β	
		α	β
$H_2C=CH_2$	22.3	120° ¹⁰⁾	121° ^{10a)}
$CH_3CH=CH_2$	9.1	120° ⁸⁾	125° ⁸⁾
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	0.2	111.5° ¹¹⁾	124° ¹¹⁾
$Cl_2C=CCl_2$		113.5° ¹²⁾	122° ^{12a)}
Cyclopenten	7.3	124° ¹³⁾	125° ¹³⁾
Cyclohepten	12.8		
Cyclohexen	3.6		

7) W. STROHMEIER und J. F. GUTTENBERGER, Chem. Ber. **97**, 1256 [1964].

8) D. R. LIDE und D. E. MANN, J. chem. Physics **27**, 866 [1957].

9) M. A. MUSS und F. T. WEISS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4697 [1962].

10) W. S. GALLOWAY und E. F. BARKER, J. chem. Physics **16**, 88 [1942].

10a) H. C. ALLEN und E. K. PLYLER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2673 [1958].

11) L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **59**, 13 [1937].

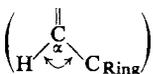
12) J. L. KARLE und J. KARLE, J. chem. Physics **20**, 63 [1952].

12a) W. N. LIPSCOMB, PH.-D. THESIS, California Institut of Technology 1946.

13) J. L. LAUER, W. H. JONES und H. C. BEACHELL, J. chem. Physics **30**, 1489 [1959] und

C. W. BECKET, N. K. FREEMANN und K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4227 [1948].

konnte in Analogie zum $C_5H_5Mn(CO)_3^{51}$ mit keinem der Aromatenchromtricarbone umgesetzt werden.

Für den Winkel α () in Cyclopenten wird aus Abstands- und IR-Messungen der Wert 124° wahrscheinlich gemacht¹³⁾. Obwohl unsere präparativen Arbeiten keine sicheren Aussagen über die größere Stabilität der Cyclopenten- oder Äthylen-Derivate gestatten, deuten die IR-Messungen der CO-Frequenz auf die größere Elektronenrückgabebindung in den Äthylen-Derivaten (siehe weiter unten) hin, was für eine höhere Stabilität der Metall-Äthylen-Bindung spräche. Diese wenigen bisherigen Versuche geben zum mindesten den Hinweis, daß die C=C-Doppelbindung mit reiner sp^2 -Hybridisierung die größte Tendenz zur Komplex-Bindung hat. Für Stickstoff-Donatoren ergaben unsere Untersuchungen stabilste Derivate $C_5H_5Mn(CO)_2D$ für reine sp^3 -Hybridisierung am Stickstoffatom⁷⁾.

Während es bisher nicht gelang, für die Stabilität der Derivate $XArCr(CO)_2D$ bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2D$ eine quantitative thermodynamische Maßzahl zu finden, um daraus die relative Stärke der Komplexbildungs-Tendenz von Alkenen und Alkinen zu charakterisieren, war das für die Komplexbildung dieser ungesättigten Verbindungen mit Silbernitrat durch Messung der Dissoziationskonstanten K_1 möglich⁹⁾ (Tab. 2).

Von den offenkettigen Olefinen hat Äthylen die größte Komplexbildungskonstante, welche über Propylen zum Tetramethyläthylen stark abfällt, was völlig im Einklang mit unseren Untersuchungen über die Stabilitätsunterschiede ist. Obwohl in der Ag^\oplus -Olefin-Bindung die σ -Bindung eine $s-\pi 2p$ -Bindung im Gegensatz zur $d^2sp^3-\pi 2p$ -Bindung in $XArCr(CO)_2$ -Olefin ist, kann K_1 in erster Näherung als Maß für die zu erwartende Stabilität der $Cr \equiv D$ - bzw. $Mn \equiv D$ -Bindung in $XArCr(CO)_2$ -Olefin bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Olefin genommen werden.

Von den in Tab. 2 angegebenen Cycloolefinen hat Cyclohexen den kleinsten Wert, was die zunächst überraschende Tatsache, daß mit Cyclohexen keine Derivate erhalten werden konnten, erklärt. Allerdings sollten nach Tab. 2 die Cyclohepten-Derivate stabiler sein als die des Cyclopentens, was offensichtlich nicht der Fall ist. So wurde auch aus anderen Messungen für die Komplexbildung die Abstufung $C_5 > C_7 > C_6$ gefunden¹⁴⁾, welche symbar mit der Änderung der Hydrierungswärme $C_5 \leq C_7 < C_6$ geht¹⁵⁾.

Bei der Substitution einer CO-Gruppe in $XArCr(CO)_3$ oder $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch einen Donator, welcher nicht die gleiche Fähigkeit zur Elektronenrückgabebindung besitzt wie die CO-Gruppe, müssen die restlichen beiden CO-Gruppen einen Teil der jetzt am Zentralatom erhöhten Ladung übernehmen, was den Doppelbindungsanteil der $Me \equiv CO$ -Bindung erhöht und nach $Me^\ominus - C \equiv O^\oplus \leftrightarrow Me \equiv C = \bar{O}$ mit einer Erniedrigung von $\bar{\nu}_{C=O}$ verbunden ist (siehe Tab. 3).

In Tab. 3 sind nun die IR-Frequenzen der CO-Gruppen und ihre Änderung unter dem Einfluß der Elektronenrückgabebindung in der Metall-Liganden-Bindung $Me \equiv D$ für die untersuchten *stabilen* Derivate $C_5H_5Mn(CO)_2D$ und $XArCr(CO)_2D$ angegeben.

¹⁴⁾ J. G. TRAYNHAM und M. F. SEHNERT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4024 [1956]; J. G. TRAYNHAM und J. R. OLECHOWSKI, ebenda **81**, 571 [1959].

¹⁵⁾ R. B. TURNER, W. R. MEADOR und R. E. WINKLER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4116 [1957].

Tab. 3. CO-Frequenzen $\tilde{\nu}_{C=O}$ (cm^{-1}) in den Derivaten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ und $\text{XArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ mit „n“- und „ π “-Donatoren D (gemessen in C_6H_6)

Nr.	Donator	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$		Acceptor			
				1.3.5-(CH_3) ₃ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2$	$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_2$		
1	Chinolin	1929	1857	1873	1812	1845	1790
2	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1938	1874	1886	1830	1873	1810
3	Cyclopenten	1951	1896	1893	1842	1883	1835
4	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1957	1902	1901	1852	1890	1835
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	—	—	1923	1855	1908	1838
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	1986	1921	1923	1855	1912	1835
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	2008	1960	1942	1880	1934	1866

Die Wellenzahlen der C=O-Frequenzen nehmen in der angegebenen Reihenfolge eindeutig zu, was auf einen abnehmenden Anteil an Doppelbindung in der $\text{Me}\equiv\text{CO}$ -Bindung hindeutet. Da in den senkrechten Reihen der Acceptor nicht geändert ist, kann die Erhöhung der CO-Wellenzahlen nur durch die zunehmende Elektronenrückgabebindung in den $\text{Me}\equiv\text{D}$ -Bindungen verursacht werden. Sie ist für die untersuchten Verbindungen in den $\text{Me}\equiv\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ -Bindungen größer als in $\text{Me}\equiv\text{P}$.

Bezüglich der Stabilität der Olefin-Derivate $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ ergibt sich aus Tab. 1 für die letzteren eine größere Beständigkeit. Ob jedoch in der $\text{Mn}\equiv\text{D}$ -Bindung die σ -Bindung oder die überlagerte $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung für diesen Effekt verantwortlich ist, kann im Moment mit den vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden.

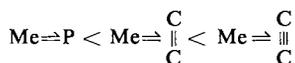
ALKIN-KOMPLEXE

Die photochemische Reaktion von Acetylderivaten ergab mit Diphenylacetylen (Tolan) sowohl mit $\text{XArCr}(\text{CO})_3$ als auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ isolierbare, zum Teil relativ stabile Verbindungen. Im Phenylacetylen ist jedoch die Komplexbildungs-Tendenz der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung bereits wesentlich geringer, so daß nur noch mit Hexamethylbenzolchromtricarboxyl ein instabiles Derivat gefaßt werden konnte. Im Gegensatz dazu bildet Acetylcendicarbonsäure-diäthylester mit Hexamethylbenzolchromtricarboxyl photochemisch ein sehr stabiles Derivat, aus welchem der Ligand auch nach längerem Kochen mit überschüssigem Phosphortriphenyl nicht zu verdrängen war. Mit Mesitylenchromtricarboxyl konnte jedoch nur noch ein unbeständiges Derivat isoliert werden. Gleichzeitig wurde jedoch auch eine stabile Verbindung gebildet, welche noch nicht identifiziert werden konnte. Bei der photochemischen Reaktion mit diesem „ π “-Donator scheinen Nebenreaktionen eine wesentliche Rolle zu spielen. So wurde zwar mit Benzol- und Terephthalsäureester-chromtricarboxyl eine rasche CO-Abspaltung beobachtet und die Aromatenchromtricarboxylverbindung zersetzt, ohne daß jedoch definierte Produkte erhalten werden konnten. Im Gegensatz dazu trat bei den anderen versuchten Reaktionen der Tab. 1, die mit — gekennzeichnet sind, überhaupt keine CO-Abspaltung ein.

Tab. 1 gibt weiterhin den Hinweis, daß die Mangan-Acetylenbindung in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ nicht so stabil zu sein scheint wie die Chrom-Acetylenbindung in $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$. Eine endgültige Aussage kann allerdings erst nach Einbeziehen weiterer Alkine in diese Versuchsreihen gemacht werden.

Bedeutungsvoll erscheint uns weiterhin der Befund, daß für die Derivate mit Alkinen als Liganden D die Wellenzahl der CO-Frequenz noch größer als für die Äthylen-Derivate ist, was auf eine größere Tendenz der Acetylen-Bindung zur Elektronenrückgabebindung im Vergleich zur Äthylen-Bindung hindeutet.

Aus den Frequenzänderungen $\tilde{\nu}_{C=O}$ der Tab. 3 ergibt sich als vorläufige Abstufung der Tendenz zur Elektronenrückgabebindung in der Bindung $Me \rightleftharpoons D$ der untersuchten Derivate $C_5H_5Mn(CO)_2D$ und $XArCr(CO)_2D$:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die apparative Anordnung zur photochemischen Herstellung der Derivate kann der Literatur entnommen werden¹⁶⁾. Alle Versuche wurden unter reinem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

1. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-cyclohepten*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2C_7H_{12}$: 200 mg (0.67 mMol) $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ wurden mit einem Überschuß von *Cyclohepten* (100 mg) (1.04 mMol) in 25 ccm Tetrahydrofuran 3 Stdn. bestrahlt, wobei die Farbe der anfangs gelben Lösung nach Rot umschlug. Die Reaktionslösung wurde in das doppelte Vol. Wasser gegossen und das Tetrahydrofuran sogleich im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr abgezogen, wobei sich aus der organischen Phase nach kurzer Zeit rote Kristalle ausschieden, die sich vermehrten. Nachdem kein Tetrahydrofuran mehr abdestillierte, wurde über eine Fritte filtriert und der Niederschlag solange mit Wasser ausgewaschen, bis die Waschwässer farblos durchliefen. Nach Trocknen des Rohproduktes i. Hochvak. (Ausb. 120 mg = 49%, bez. auf Einwaage) löste man die Verbindung im Zweischenkelfrittengefäß in Benzol, filtrierte die rote Lösung in den freien Schenkel, zog das Benzol bis auf ca. 5 ccm ab und kondensierte dann 20 ccm Heptan dazu. Beim weiteren Abziehen der Lösungsmittel fiel die Substanz in feinen rotbraunen Kristallen aus. Durch Kühlen bis auf -68° konnte die Ausscheidung vervollständigt werden. Die Mutterlauge wurde dekantiert, die erhaltenen Kristalle wurden i. Hochvak. getrocknet und sogleich unter Stickstoff eingeschmolzen.

$C_{21}H_{30}CrO_2$ (366.5) Ber. C 68.82 H 8.25 Cr 14.19 Gef. C 68.23 H 8.04 Cr 14.3

Die rotorangefarbenen Kristalle sind an der Luft sehr unbeständig und zerfallen zu einem gelbgrünen Pulver. Die Substanz hat keinen Schmp. und ist nicht sublimierbar. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln tritt sofort Zersetzung ein. Die Löslichkeit ist in Benzol und Aceton gut, in Methanol mäßig und in Heptan schlecht. In siedendem Benzol wird das Cyclohepten ohne Zersetzung quantitativ gegen $P(C_6H_5)_3$ ausgetauscht.

2. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-cyclopenten*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2C_5H_8$: 210 mg (0.70 mMol) $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ und 800 mg (11.8 mMol) *Cyclopenten* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran 3 Stdn. bestrahlt, die rote Lösung wurde zum doppelten Vol. Wasser gegossen und das organische Medium im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr abgezogen. Nach etwa 5 Min. hatte sich ein orangeroter Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt und mit verd. Salz-

¹⁶⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

säure sowie reichlich Wasser gewaschen wurde. Die i. Ölpumpenvak. getrocknete Substanz ist noch nicht analysenrein. Sie wurde daher wie unter 1. im Zweischenkelrüttelgefäß gereinigt. Ausb. an Rohprodukt (ca. 98-proz.) 134 mg (57%, bez. auf die Einwaage).

$C_{19}H_{26}CrO_2$ (338.4) Ber. C 67.43 H 7.74 Cr 15.37 Gef. C 67.11 H 7.95 Cr 15.6

Die orangefarbene Substanz ist an der Luft sehr unbeständig, unter N_2 aber haltbar, hat keinen Schmp. und ist nicht sublimierbar. Sie löst sich leicht in Tetrahydrofuran und Benzol, mäßig in Methanol und schwer in Heptan. Mit Stickstoff gesättigte Lösungen sind einige Stdn. haltbar. Die Lösungen sind tiefrot. In siedendem Benzol wird Cyclopenten sehr rasch gegen Triphenylphosphin ausgetauscht.

3. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-tolan*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2(C_6H_5C \equiv CC_6H_5)$: 250 mg (0.80 mMol) $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ wurden mit 250 mg (1.4 mMol) *Tolan* in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zu Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Dabei kristallisierte aus der tiefroten Lösung bereits ein Teil des Endproduktes aus. Lösung und Kristalle wurden in einen 100-ccm-Rundkolben übergeführt, und im Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem trockenen Rückstand sublimierte man bei 70° Badtemperatur i. Hochvak. das überschüss. *Tolan* heraus und löste das verbliebene Kristallpulver in der nötigen Menge warmem Benzol, filtrierte, zog das Lösungsmittel bis zur Hälfte ab und gab das gleiche Vol. Heptan zu, wobei eine Kristallmasse ausfiel, die abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurde. Aus dem Filtrat ließ sich durch Einengen eine 2. Frakt. gewinnen. Ausb. 210 mg (47%, bez. auf die Einwaage).

$C_{28}H_{28}CrO_2$ (448.5) Ber. C 74.98 H 6.30 Cr 12.58 Gef. C 74.56 H 6.30 Cr 12.2

Die tiefviolette Verbindung ist an der Luft beständig, hat keinen Schmp., zersetzt sich ab 110° und ist nicht sublimierbar. In organischen Lösungsmitteln wie Äther und Benzol ist sie nur mäßig löslich und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Die Lösungen sind im Dunkeln einige Stdn. haltbar, am Licht beginnt bald Zersetzung. Auffallend rasch zersetzen sich die Lösungen in CCl_4 und *p*-Xylol.

4. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-tolan*, $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2(C_6H_5C \equiv CC_6H_5)$: 250 mg (1.0 mMol) $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_3$ und 200 mg (1.1 mMol) *Tolan* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt. Dann wurde die Reaktionslösung zum gleichen Vol. Wasser gegossen, wobei sich zwei Phasen bildeten. Beim Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bei $30^\circ/40$ Torr verschwand die eine Phase und an den Wandungen des Kolbens setzte sich eine rote Kristallmasse ab, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde. Zur Umkristallisation löste man in wenig Benzol, filtrierte, fügte ca. 20 ccm Heptan hinzu und zog anschließend einen Teil des Benzols wieder ab. Die gesuchte Verbindung kristallisierte dabei aus, wurde abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 185 mg (45%, bez. auf abgespaltenes CO).

$C_{25}H_{22}CrO_2$ (406.4) Ber. C 74.09 H 5.46 Cr 12.81 Gef. C 74.64 H 5.79 Cr 13.0

Die violetten Nadeln sind an der Luft nicht unbeschränkt haltbar und zersetzen sich ab 70° (Kofler-Bank). Die Substanz läßt sich nicht sublimieren. Sie ist gut löslich in Aceton, Benzol sowie Tetrahydrofuran und schlecht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die roten Lösungen sind gegen Luftsauerstoff empfindlich.

5. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-acetylendicarbonensäure-diäthylester*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2(C_2H_5O_2CC \equiv CCO_2C_2H_5)$: 300 mg (1.0 mMol) $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ und 160 mg (1.0 mMol) *Acetylendicarbonensäure-diäthylester* wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran 3 Stdn. bestrahlt und anschließend die tiefrote Lösung im Rotationsverdampfer eingedampft. Der etwas schmierige, halb feste, rote Rückstand wurde in Methanol gelöst, die Lösung filtrierte,

das Lösungsmittel wieder abgezogen und der Rückstand in möglichst wenig Benzol gelöst. Bei Zugabe von 20 ccm Heptan setzte Kristallisation ein, die durch Abkühlen auf -68° vervollständigt wurde. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Pentan gewaschen und trocken gesaugt. Ausb. 195 mg (55 %, bez. auf umgesetztes Tricarbonyl).

$C_{22}H_{28}CrO_6$ (440.4) Ber. C 60.04 H 6.41 Cr 11.82 Gef. C 59.80 H 6.58 Cr 11.8

Die tiefvioletten Kristalle sind luftbeständig, Schmp. 108° (Kofler-Bank) (Zers.). Die Substanz ist nicht sublimierbar und gut löslich in Benzol, Tetrahydrofuran und Methanol, schwer in Heptan. Im Dunkeln ist die benzol. Lösung für Stdn. haltbar, nicht dagegen die methanol. Lösung.

6. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-äthylen*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2(CH_2=CH_2)$: 300 mg (1.0 mMol) $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ wurden in 25 ccm Tetrahydrofuran unter Durchleiten eines Äthylen-Stromes 2 Stdn. bestrahlt; die orangefarbene Lösung wurde im Rotationsverdampfer ($40^\circ/30$ Torr) vom Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand auf eine Al_2O_3 -Säule gegeben, die vorher i. Vak. entgast und mit N_2 beladen wurde. Durch Zugabe von Benzol/Heptan (1:1) wurde die Substanz gelöst, die Säule mit dieser Mischung gespült und nach 15 Min. mit absol. Äther eluiert, wobei die Substanz als rote Zone schnell durchlief. Es wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und das rotorangefarbene Pulver unter N_2 in ein Glasrohr eingeschmolzen. Ausb. 87 mg (38 %, bez. auf umgesetztes $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$). Das nicht umgesetzte $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ konnte mit Acetonitril eluiert werden.

$C_{16}H_{22}CrO_2$ (298.4) Ber. C 64.40 H 7.43 Cr 17.43 Gef. C 64.17 H 7.87 Cr 17.6

Die rotorangefarbenen Kristalle sind an der Luft nur einen Tag beständig und zersetzen sich bei 80° . Die Substanz löst sich gut in Benzol, Aceton und Äther, mäßig in Methanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Sie kann aus Tetrahydrofuran mit Wasser ausgefällt werden. Die Lösungen in Tetrahydrofuran und Äther sind an der Luft im Dunkeln einige Stdn. haltbar, die benzol. Lösung zersetzt sich jedoch nach einigen Min.

7. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-acetylendicarbonsäure-diäthylester*, $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2(C_2H_5O_2CC \equiv CCO_2C_2H_5)$: 250 mg (1.0 mMol) $(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_3$ und 160 mg (1.0 mMol) *Acetylendicarbonsäure-diäthylester* wurden in 25 ccm Äther 3 Stdn. bestrahlt; der Äther wurde im Rotationsverdampfer bis auf 10 ccm abgezogen und die rote Lösung auf eine Al_2O_3 -Säule gegeben. Mit Benzol konnte zunächst das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt ausgewaschen werden. Anschließend wurde die rote Zone mit Acetonitril eluiert. Nach Abziehen von CH_3CN blieb die Substanz als halb feste rote Masse zurück, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 145 mg (30 %, bez. auf die Einwaage).

$C_{19}H_{22}CrO_6$ (398.4) Ber. C 57.28 H 5.57 Cr 13.06 Gef. C 56.95 H 5.12 Cr 13.3

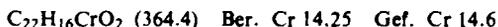
Die rote halb feste Substanz zersetzt sich auch unter Stickstoff langsam und ist thermisch instabil. Sie ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Substanzen, für die nur die Metall-Analyse durchgeführt werden konnte

Bei einer Reihe von Verbindungen konnte wegen ihrer extremen Luftempfindlichkeit nur die Metall-Analyse durchgeführt werden. In allen Fällen wurde aber durch Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ unter Donatorenaustausch der indirekte Nachweis ihrer Existenz erbracht (in Tab. 1 mit ++ gekennzeichnet).

8. *Benzol-chrom-dicarbonyl-tolan*, $C_6H_6Cr(CO)_2(C_6H_5C \equiv CC_6H_5)$: 120 mg (0.56 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 100 mg (0.57 mMol) *Tolan* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt; die tiefrote Lösung wurde in ein Zweischenkelfrittgefäß übergeführt, filtriert, 15 ccm Benzol i. Vak. abgezogen, dann 10 ccm Heptan aufkondensiert

und dann weitere 10 ccm Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei die rotviolette Substanz ausfiel. Die Mutterlauge wurde abfiltriert, die Substanz i. Vak. getrocknet, in eine Ampulle eingeschmolzen und analysiert. Ausb. 104 mg (51 % bez. auf die Einwaage).



Die violettrote Verbindung ist extrem luftempfindlich, thermisch instabil, nicht sublimierbar und hat keinen Schmp. Sie löst sich gut in Benzol, mäßig in Aceton und schlecht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen sind unter N_2 kurze Zeit haltbar. Die Verbindung ergibt in siedendem Benzol mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in guter Ausb. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

9. *Terephthalsäure-dimethylester-chrom-dicarbonyl-tolan*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$: 150 mg (0.45 mMol) $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 100 mg (0.57 mMol) *Tolan* wurden in 25 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt und die Reaktionslösung wurde wie unter 7. aufgearbeitet. Ausb. 78 mg (36 %, bez. auf die Einwaage).



Die tiefrote Substanz ist sehr instabil, hat keinen Schmp. und ist gut löslich in Benzol, mäßig in Aceton und praktisch unlöslich in Heptan. Sie tauscht bereits in der Wärme in Benzol das *Tolan* quantitativ gegen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus.

10. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-cyclopenten*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$: 130 mg (0.52 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 300 mg (4.4 mMol) *Cyclopenten* wurden 2 Stdn. in 25 ccm Benzol bestrahlt und die Reaktionslösung wurde wie unter 7. aufgearbeitet. Ausb. 65 mg (42 %, bez. auf die Einwaage).



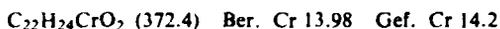
Die rotbraune Substanz ist extrem luftempfindlich, thermisch instabil, hat keinen Schmp. und ist gut löslich in Benzol, mäßig in Methanol und schwer in Heptan. Die orangefarbenen Lösungen zersetzen sich sofort an der Luft, sind aber unter N_2 einige Zeit haltbar. Die Substanz tauscht in heißem Benzol das *Cyclopenten* gegen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus.

11. *Benzol-chrom-dicarbonyl-cyclopenten*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$: Herstellung wie vorstehend. Ausb. 33 mg (26 %, bez. auf die Einwaage).



Eigenschaften wie vorstehend. In Benzol tauscht die Substanz jedoch bereits bei Raumtemperatur das *Cyclopenten* gegen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus.

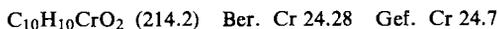
12. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-phenylacetylen*, $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})$: 200 mg (0.67 mMol) $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 102 mg (1.0 mMol) *Phenylacetylen* wurden in 25 ccm Benzol 2 Stdn. bestrahlt und analog zu 7. aufgearbeitet. Ausb. 162 mg (65 %, bez. auf die Einwaage).



Die rote Substanz zersetzt sich an der Luft, hat keinen Schmp., löst sich gut in Benzol, mäßig in Methanol und schlecht in Heptan. In siedendem Benzol wird *Phenylacetylen* gegen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ausgetauscht.

13. *Benzol-chrom-dicarbonyl-äthylen*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$: 251 mg (1.0 mMol) *Benzolchromtricarbonyl*, gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran, wurden 2 Stdn. unter Durchleiten von *Äthylen* belichtet; das Lösungsmittel wurde bei 30°/40 Torr im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 10 ccm Heptan/Benzol (1:1) gelöst, auf eine Al_2O_3 -Säule gegeben, mit Diäthyläther eluiert, der Äther vom Eluat abgezogen, das zurückgebliebene rotbraune Öl in 10 ccm Tetrahydrofuran gelöst und die Substanz durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Sie

wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 103 mg (47%, bez. auf die Einwaage).



Die orangefarbene Substanz zersetzt sich an der Luft und ist gut löslich in Benzol und Äther, mäßig in Heptan und Methanol. Die Lösungen zersetzen sich sehr schnell, nur die äther. Lösung ist längere Zeit haltbar.

Substanzen, welche photochemisch in Lösung zwar gebildet wurden, aber nicht isoliert werden konnten (in Tab. 1 mit + gekennzeichnet)

Einige Derivate von Aromatenchromtricarbylylen sind so instabil, daß sie sich bereits beim Abziehen des Lösungsmittels zersetzen. Sie konnten nur indirekt durch das IR-Spektrum und den Donatorenaustausch mit Phosphortriphenyl nachgewiesen werden. Dabei wurde in jedem Versuch durch Blindproben sichergestellt, daß sich bei der bestrahlten Lösung von $\text{XArMe}(\text{CO})_3$ in Benzol bei Abwesenheit eines Donators nach der Bestrahlung und anschließenden Zugabe von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ kein $\text{XArMe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildete. Die folgenden Substanzen wurden durch 2stdg. Bestrahlung einer Lösung von 1.0 mMol $\text{XArMe}(\text{CO})_3$ und 2.0 mMol des Donators in 25 ccm Benzol in Lösung erhalten. Anschließend wurden zur Lösung 2.0 mMol Phosphortriphenyl gegeben und das gebildete $\text{XArMe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ isoliert.

14. *Terephthalsäure-dimethylester-chrom-dicarbonyl-äthylen*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$: Der Donatorenaustausch in siedendem Benzol ergab 70% Ausb., bez. auf die Einwaage.

15. *Terephthalsäure-dimethylester-chrom-dicarbonyl-cyclopenten*, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_8$: Der Donatorenaustausch in Benzol bei Raumtemperatur ergab 50% Ausb., bez. auf die Einwaage.

16. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-phenylacetylen*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CH}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$: Der Donatorenaustausch in Benzol bei 80° ergab 30% Ausb., bez. auf die Einwaage.

17. *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-phenylacetylen*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$: Der Donatorenaustausch in Benzol bei 80° ergab 33% Ausb., bez. auf die Einwaage.

Versuche, bei welchen keine Derivate erhalten wurden (in Tab. 1 mit — gekennzeichnet)

Mit verschiedenen Donatoren wie Tetrachloräthylen oder Tetraphenyläthylen konnte auch bei starker Variation der Reaktionsbedingungen in der bestrahlten Lösung weder durch das IR-Spektrum noch durch Donatorenaustausch die Bildung von Derivaten $\text{XArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ nachgewiesen werden. Nach der Bestrahlung ließen sich außer undefinierten Zersetzungsprodukten nur die Ausgangskomponenten isolieren.

IR-Spektren: Die isolierten, analysenreinen Substanzen wurden in Benzol gelöst und mit einem Doppelstrahlspektralphotometer der Firma E. LEITZ bei 3facher Spreizung der Abzisse gemessen.