

Karl Öfele

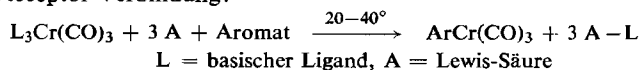
## Ein neuer Weg zur Darstellung von Aromaten-metall-carbonylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Dezember 1965)

Mit einer Reaktion nach dem Schema  $L_3Cr(CO)_3 + 3A + \text{Aromat} \xrightarrow{20-40^\circ} ArCr(CO)_3 + 3A-L$  (L = basischer Ligand, A = Lewis-Säure) wurde eine neue Synthese für Aromaten-metall-tricarbonyle gefunden. Da diese Reaktion bei niedriger Temperatur sehr rasch abläuft, können auch solche Aromaten umgesetzt werden, die bisher durch Nebenreaktionen einer Komplexbildung ausgewichen sind. Von Brombenzol, Jodbenzol, Selenophen und 2.5-Dimethyl-selenophen ließen sich mit dieser Methode erstmals Aromat-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe darstellen.

Unter den  $\pi$ -Komplexen benzoider Systeme mit Übergangsmetallen zeichnen sich die Aromaten-metall-carbonyle von Elementen der 6. Nebengruppe dadurch aus, daß sich der organische Ligand nahezu unbeschränkt variieren läßt. Dargestellt wurden solche Komplexe bisher durch Umsetzung aromatischer 6  $\pi$ -Elektronensysteme entweder mit Metallhexacarbonylen oder Aromaten- bzw. Triolefin-metall-tricarbonylen unter Substitution von 3 CO bzw. Austausch des  $\pi$ -gebundenen organischen Liganden<sup>1)</sup>. Die dabei notwendige hohe Temperatur und lange Reaktionsdauer begünstigen jedoch häufig Nebenreaktionen, welche eine  $\pi$ -Komplexbildung verhindern. So kann der Aromat durch Einwirkung des 0-wertigen Metalls Veränderungen erleiden oder die entstandene Komplexverbindung sich irreversibel unter Metallabscheidung zersetzen. Ein neuer Darstellungsweg<sup>2)</sup> bietet nun Möglichkeiten, diese Schwierigkeiten zu umgehen. Tricarbonylderivate von Metallen der 6. Nebengruppe mit 3 basischen Liganden, z. B. Aminen, tauschen diese nur sehr schwer gegen Benzol und ähnliche Systeme aus<sup>3)</sup>; sie reagieren damit aber in Gegenwart einer Lewis-Säure schon bei Raumtemperatur fast augenblicklich zum Aromaten-metall-tricarbonyl und einer Donator-Acceptor-Verbindung:



Unter einer Vielzahl untersuchter Liganden L ergaben Pyridin und seine Homologen mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Methylgruppen bei der Umsetzung die besten Ergebnisse. Als geeignetster Acceptor A erwies sich Bortrifluorid-dimethylätherat. In einer Neben-

<sup>1)</sup> E. O. Fischer und H. P. Fritz, *Angew. Chem.* **73**, 353 (1961) (Übersicht).

<sup>2)</sup> Erstmals vorgetragen von E. O. Fischer auf der Frühjahrstagung der American Chemical Society, Philadelphia, Pa., April 1964.

<sup>3)</sup> ( $\gamma$ -Picolin)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> reagiert z. B. mit Mesitylen erst ab 130° unter Bildung von Mesitylen-Cr(CO)<sub>3</sub> und Mesitylen-Cr(CO)<sub>2</sub>- $\gamma$ -Picolin.

reaktion wird stets die Verbindung  $\text{LCr}(\text{CO})_5$  gebildet, die sich aber, ebenso wie die Donator-Acceptor-Verbindung A-L, vom Aromatenkomplex leicht durch Chromatographie an Silicagel abtrennen läßt.

Die Brauchbarkeit der Methode zeigte sich bei der Darstellung von Thiophen-chrom-tricarbonyl, welches nun mit 70% Ausbeute erhalten werden kann; im Gegensatz zu den konventionellen Darstellungsmethoden tritt keine Desulfurierung des Thiophens unter Bildung von Benzol-chrom-tricarbonyl ein<sup>4)</sup>.

### Präparative Ergebnisse

An neuen Verbindungen wurden bisher dargestellt: *Brombenzol-chrom-tricarbonyl*, *Jodbenzol-chrom-tricarbonyl*, *Selenophen-chrom-tricarbonyl* und *2.5-Dimethyl-selenophen-chrom-tricarbonyl*; erstere interessieren einmal wegen der Reaktionsfähigkeit von Br und J am komplexgebundenen Benzol, zum anderen, weil damit an den Komplexen einer vollständigen homologen Reihe von Benzolderivaten Vergleiche angestellt werden können; am Komplex des Selenophens wiederum kann die Frage studiert werden, ob der heterocyclische Ring über sein ungestörtes  $\pi$ -Elektronensextett an das Metall gebunden ist oder ob lokalisierte Metall-Heteroatom- und Metall-Dien-Bindungen vorliegen.

Die neuen Verbindungen sind im kristallinen Zustand durchwegs ziemlich luftbeständig und lassen sich im Hochvakuum bei 55–65° sublimieren. Die Komplexe des Brombenzols und Jodbenzols zersetzen sich am Licht allmählich unter Bildung der Chromhalogenide; Brombenzol-chrom-tricarbonyl reagiert mit aktiviertem Magnesium in Diäthyläther. Beim Versuch, die Grignard-Verbindung des Komplexes mit  $\text{CO}_2$  oder Benzaldehyd abzufangen, konnten bisher nur Benzol-chrom-tricarbonyl und Biphenyl-dichrom-hexacarbonyl erhalten werden.

Einige physikalische Daten der neuen Komplexverbindungen sind mit den entsprechenden Werten von Fluorbenzol-, Chlorbenzol- und Thiophen-chrom-tricarbonyl zum Vergleich in einer Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Lage der  $\nu\text{CO}$ -Banden und der Größe der Dipolmomente läßt sich entnehmen, daß sich Brombenzol und Jodbenzol im Donorcharakter kaum unterscheiden. Auch beim Vergleich mit Fluorbenzol- und Chlorbenzol-chrom-tricarbonyl ist kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Eine exakte Beziehung zwischen Dipolmoment und Donorcharakter des Aromaten kann jedoch nur an den Komplexen der *p*-Dihalogen-benzole gefunden werden, da hier das Partialmoment in der Ringebene wegfällt.

Im UV-Spektrum der Halogenbenzol-chrom-tricarbonyle läßt sich ein deutlicher Gang feststellen: die beiden längerwelligen Absorptionsbanden werden mit zunehmender Größe des Halogens bathochrom verschoben und rücken näher zusammen. Nimmt man wie beim Benzol-chrom-tricarbonyl an<sup>5)</sup>, daß diese Banden charge transfer-Übergängen Metall  $\rightarrow$  Aromat zuzuordnen sind, so würde das bedeuten, daß die schwereren Halogene am Benzol einen Elektronenübergang Metall  $\rightarrow$  Aromat erleichtern.

<sup>4)</sup> E. O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. 91, 2395 (1958).

<sup>5)</sup> S. Yamada, H. Yamazaki, H. Nishikawa und R. Tsuchida, Bull. chem. Soc. Japan 33, 481 (1960).

UV-Absorption,  $\nu$ CO-Frequenzen, Dipolmomente

Verbindung	Farbe	UV a)		IR( $\nu$ CO) <sup>b)</sup> $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Dipolmoment <sup>c)</sup> [D]
		$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	log $\epsilon$		
JC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	gelb	29 400 i	3.88	1927	4.59 ± 0.05
		32 900	4.16	1990	
		43 860	4.26		
BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	gelb	31 150	4.05	1927	4.65 ± 0.05
		35 710	4.08	1991	
		44 250	4.24		
SeC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	karminrot	18 800 i	2.90	1897	5.5 <sub>5</sub> ± 0.1
		23 800 i	3.74	1917	
		26 670	3.86	1985	
		38 600 i	4.10		
		44 640	4.44		
2.5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SeC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> - Cr(CO) <sub>3</sub>	zinnberrot	19 200 i	2.97	1888	6.0 <sub>0</sub> ± 0.1
		23 300 i	3.76	1905	
		25 510	3.86	1975	
		44 250	4.47		
ClC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	gelb	31 450	4.12	1929 <sup>d)</sup>	4.5 <sub>3</sub> ± 0.1 <sup>d)</sup>
		37 450	4.11	1992	
		44 050	4.25		
FC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	gelb	31 950	4.14	1927 <sup>d)</sup>	4.5 <sub>1</sub> ± 0.1 <sup>d)</sup>
		38 910	4.09	1993	
		44 250	4.30		
SC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	zinnberrot	19 200 i	3.00	1897 <sup>d)</sup>	5.5 <sub>4</sub> ± 0.1
		24 450	3.83	1914	
		31 250	3.82	1985	
		38 500 i	4.13		
		44 450	4.49		

i = Inflektion

a) In Cyclohexan. b) In Cyclohexan, LiF-Optik. c) In Benzol bei 20°. d) Korrigierte Werte.

Im PMR-Spektrum<sup>6)</sup> des Brombenzol-chrom-tricarbonyls ist das linienreiche A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-System des freien Aromaten um 118 Hz nach höheren Feldstärken verschoben und erscheint bei 316 Hz. Bei Jodbenzol-chrom-tricarbonyl ist wie beim freien Aromaten das A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-System aufgetrennt: die Signalgruppe der A<sub>2</sub>-Protonen erscheint bei 335, die der B<sub>2</sub>C-Protonen bei 313 Hz; die Verschiebungen gegenüber dem freien Aromaten betragen 123 (A<sub>2</sub>) und 114 Hz (B<sub>2</sub>C).

Selenophen-chrom-tricarbonyl und Thiophen-chrom-tricarbonyl unterscheiden sich ebenfalls weder im Dipolmoment noch in den  $\nu$ CO-Frequenzen wesentlich; beide Heterocyklen haben demnach ähnliche Donoreigenschaften. Eine etwas stärkere Aufspaltung der längerwelligen  $\nu$ CO-Bande des Selenophen-Komplexes könnte mit dem höheren Unsymmetrie-Grad des  $\pi$ -Elektronensextetts im Selenophen erklärt werden<sup>7)</sup>. Die Abnahme der  $\nu$ CO-Frequenzen und die Zunahme des Dipolmoments beim Übergang von Selenophen- zum 2.5-Dimethyl-selenophen-chrom-tricarbonyl entsprechen ungefähr den in der Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe beobachteten Werten<sup>7)</sup>. Bemer-

<sup>6)</sup> Sämtliche chemischen Verschiebungen sind in Hz relativ zum inneren Standard TMS positiv nach niederen Feldstärken angegeben. Alle Substanzen wurden in CDCl<sub>3</sub> mit einem Varian-A 60 Spektrometer bei 60 MHz vermessen.

<sup>7)</sup> R. D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960); R. D. Fischer, Dissertat., Univ. München 1961.

kenswert ist die starke Farbaufhellung durch Einführung von zwei Methylgruppen am Selenophen-chrom-tricarbonyl, die aber nur im kristallinen Zustand beobachtet wird; in Lösung ist die Absorptionskurve des Dimethylselenophen-Komplexes gegenüber der des Selenophen-Komplexes im sichtbaren Gebiet sogar leicht nach längeren Wellen verschoben.

Im PMR-Spektrum des Selenophen-chrom-tricarbonyls erscheint das  $A_2B_2$ -System des freien Selenophens um 89 Hz nach höheren Feldstärken verschoben bei 354 Hz. Der Abstand der Signale ist mit 8 Hz am Komplex wesentlich geringer als am freien Aromaten mit 34 Hz. Beim 2.5-Dimethyl-selenophen-Komplex treten die Signale der Ringprotonen bei 327, die der Methylprotonen bei 139 Hz auf; die Verschiebung nach höheren Feldstärken beträgt 66 bzw. 3 Hz. An diesem Komplex ist interessant, daß die  $^{77}\text{Se}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung genau so groß ist wie am freien Aromaten; die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen für die Ringprotonen 7, für die Methylprotonen 10 Hz. Nach bisher vorliegenden Beobachtungen wäre am Komplex entsprechend der Abgabe von  $\pi$ -Elektronen des Aromaten an das Metall eine schwächere Kopplung zu erwarten<sup>8)</sup>. Das abweichende Verhalten des 2.5-Dimethyl-selenophen-chrom-tricarbonyls<sup>9)</sup> könnte als Folge einer Metall-Selen-Bindung im Komplex gedeutet werden. Für eine sichere Erklärung der PMR-Spektren der Selenophen-Komplexe liegt jedoch noch nicht genügend Beobachtungsmaterial vor.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer bin ich für die stets großzügige Förderung mit Institutsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. K. Schwarzhans danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme und Diskussion der PMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. G. Huttner und Herrn W. Dollacker für die Messung der Dipolmomente, ebenso der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG/Ludwigshafen-Rhein, für wertvolle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien waren wasser- und luftfrei. Das bei der Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck, 0.05–0.20 mm) wurde vor Gebrauch 4–5 Stdn. bei 140–150° getrocknet, noch heiß in ein Schlenk-Rohr gefüllt, i. Hochvak. evakuiert und nach dem Erkalten unter Stickstoff aufbewahrt. Beim Chromatographieren der Komplexverbindungen muß die Säule gut vor Licht geschützt werden.

1. *Brombenzol-chrom-tricarbonyl*: 1.00 g (2.4 mMol) *Tri- $\gamma$ -Picolin-chrom-tricarbonyl* und 23.9 g (152 mMol) *Brombenzol* werden in einen mit einem Hahn versehenen 100-ccm-Kolben gegeben. Nachdem man mittels Magnetrührer bei 30° 5 Min. gerührt hat, gibt man rasch 1.40 ccm (15.5 mMol) *Bortrifluorid-dimethylätherat* zu und rührt noch weitere 5 Min. Dann wird die braungelbe Mischung mit 20 ccm Äther und 20 ccm Hexan versetzt, auf 0° abgekühlt und durch Zugabe von 15 ccm luftfreiem Wasser unter kräftigem Rühren überschüss. Borfluorid hydrolysiert. Man dekantiert und schüttelt die wäßr. Phase im Kolben 3 mal mit je 10 ccm Äther aus. Die vereinigten Eluate werden mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft; das Brombenzol wird zuletzt vorsichtig an der Ölpumpe abdestilliert. Den verbleibenden gelben Rückstand löst man in einigen ccm Benzol und gibt

<sup>8)</sup> C. G. Kreiter, Dissertat., Univ. München 1964.

<sup>9)</sup> Am Selenophen-Cr(CO)<sub>3</sub> konnten die  $^{77}\text{Se}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten wegen der zu geringen Löslichkeit noch nicht bestimmt werden.

ihn auf eine Kieselgelsäule (1 m lang, 1.5 cm  $\varnothing$ ). Man beginnt die Chromatographie mit Hexan/Benzol (6:1) und geht allmählich über auf ein Verhältnis 3:1; damit läßt sich  $\gamma$ -Picolin-chrom-pentacarbonyl eluieren. Das auf der Säule bleibende *Brombenzol-chrom-tricarbonyl* wird mit Benzol ausgewaschen. Ausb. 197 mg (28%), Schmp. 120°.

$\text{BrC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$  (293.0) Ber. C 36.88 H 1.72 Br 27.27 Cr 17.75 O 16.38  
Gef. C 37.18 H 1.63 Br 26.8 Cr 17.84 O 16.30  
Mol.-Gew. 302 (osmometr. in Benzol)

2. *Jodbenzol-chrom-tricarbonyl*: Darstellung, wie unter 1. beschrieben, aus 1.39 g (3.35 mMol) ( $\gamma$ -Picolin) $_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 32.4 g (158.5 mMol) *Jodbenzol* und 1.80 ccm (19.9 mMol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  bei 22°. Ausb. 159 mg (14%), Schmp. 111°.

$\text{JC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$  (340.0) Ber. C 31.79 H 1.48 Cr 15.29 J 37.32 O 14.12  
Gef. C 32.17 H 1.40 Cr 15.69 J 37.30 O 14.40  
Mol.-Gew. 335 (osmometr. in Benzol)

3. *Selenophen-chrom-tricarbonyl*: 1.47 g (3.54 mMol) ( $\gamma$ -Picolin) $_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  werden in 12.8 g (98 mMol) *Selenophen* und 6 ccm Äther bei 33° gelöst und 1.3 ccm (14.4 mMol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  zugegeben. Die weitere Aufarbeitung geschieht, wie unter 1. beschrieben. Ausb. 441 mg (46.5%). Die Substanz zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 150°.

$\text{SeC}_4\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$  (267.1) Ber. C 31.48 H 1.51 Cr 19.47 O 17.97 Se 29.57  
Gef. C 31.70 H 1.57 Cr 19.63 O 18.0 Se 29.70  
Mol.-Gew. 288 (osmometr. in Benzol)

4. *2,5-Dimethyl-selenophen-chrom-tricarbonyl*: Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 1.35 g (3.25 mMol) ( $\gamma$ -Picolin) $_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , 8.7 g (55 mMol) *2,5-Dimethyl-selenophen*, 6 ccm Äther und 1.05 ccm (11.7 mMol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$  bei 35°. Ausb. 407 mg (42.5%), Schmp. 142°.

$(\text{CH}_3)_2\text{SeC}_4\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$  (295.1) Ber. C 36.63 H 2.73 Cr 17.62 O 16.26 Se 26.75  
Gef. C 36.68 H 2.89 Cr 17.76 O 16.2 Se 27.10  
Mol.-Gew. 302 (osmometr. in Benzol)

[555/65]