

Ernst Otto Fischer und Siegfried Breitschaft

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XCII¹⁾

Über Fünfring-Sechsring-Aromaten-Metall- π -Komplexe des Chroms und Mangans und ihr anomales Verhalten bei Acylierungsversuchen nach Friedel-Crafts

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. Januar 1966)



Ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von paramagnetischem $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ wird angegeben. Ferner wird über die Gewinnung von diamagnetischem $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ und der mit ihm entstehenden Komplexe $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$ und $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}Mn^I C_5H_5$ berichtet. — Versuche zur Acylierung von $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ und $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ mit $CH_3COCl/AlBr_3$ in CS_2 führen zur Bildung der Fünfring-Siebenring-Kationen $[C_5H_5Mn^I C_7H_6CH_3]^+$ und $[C_5H_5Cr^I C_7H_6CH_3]^+$ bzw. bei Verwendung von $C_6H_5COCl/AlBr_3$ zu $[C_5H_5Mn^I C_7H_6C_6H_5]^+$ und $[C_5H_5Cr^I C_7H_6C_6H_5]^+$. Die komplexen paramagnetischen Kationen des Chroms sind zu den diamagnetischen Elementkomplexen $C_5H_5Cr^0 C_7H_6CH_3$ und $C_5H_5Cr^0 C_7H_6C_6H_5$ reduzierbar. — Einige weitere Befunde zur Frage des Ablaufs der Ringerweiterungsreaktion werden diskutiert.



Das chemische Verhalten von Cyclopentadienyl- und Benzolring in den Grundtypen der Aromaten-Metall- π -Komplexe Ferrocen und Di-benzol-chrom ist bereits eingehend untersucht worden²⁾.

Der gemischte Komplex $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ ³⁾ bot die Möglichkeit, die Reaktivität von Fünfring und Sechsring, welche an dasselbe Zentralatom gebunden sind, zu vergleichen. Nach den Erfahrungen mit anderen Aromaten-Metall- π -Komplexen schien die Acylierung nach Friedel-Crafts eine dafür geeignete Reaktion zu sein.

Sowohl am Fünfring (etwa im Fall des Ferrocens, das $FeC_{10}H_9(COR)$ bzw. $FeC_{10}H_8(COR)_2$ bildet) als auch am Benzol (beispielsweise in $C_6H_6Cr(CO)_3$, das zu $RCOC_6H_5Cr(CO)_3$ reagiert) sind Acylierungen bekannt. Eine andere Möglichkeit des Verhaltens zeigt Di-benzol-chrom, das unter acylierenden Bedingungen in sein Kation $[CrC_{12}H_{12}]^+$ ⁴⁾ übergeht und sich damit einem weiteren elektrophilen Angriff durch das Acylierungsmittel entzieht.

Vorversuche, das paramagnetische $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ (dessen Ausbeute durch eine modifizierte Darstellung verbessert werden konnte) mit $CH_3COCl/AlBr_3$ in CS_2 bei

1) XCI. Mitteil.: E. O. Fischer und M. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2206 (1966), vorstehend.

2) Vgl. z. B. den Übersichtsartikel von K. Plesske, Angew. Chem. **74**, 301, 347 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 312, 394 (1962).

3) E. O. Fischer und H. P. Kögler, Z. Naturforsch. **13b**, 197 (1958).

4) K. Plesske, Dissertat., Univ. München 1960.

Raumtemperatur umzusetzen, führten jedoch zu völliger Zersetzung des Ausgangsmaterials ohne Bildung von sublimierbaren metallhaltigen Reaktionsprodukten. Wir arbeiteten daher zunächst ein analoges Darstellungsverfahren für die noch nicht beschriebene Manganverbindung $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ aus, die wegen ihres zu erwartenden Diamagnetismus (aufgefüllte Kryptonschale) größere Stabilität erhoffen ließ.

Darstellung und Strukturaufklärung von Fünfring-Sechsring-Verbindungen des Mangans

Die Darstellung von $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ folgte dem von *Coffield et al.*⁵⁾ angegebenen Weg zu Methylcyclopentadienyl-mangan-benzol: Wasserfreies $MnCl_2$ erhitzte man mit einem Moläquiv. NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran (THF) unter Rückfluß und setzte dem Gemisch eine äquimolare Menge von C_6H_5MgBr in THF zu. Nach mehrstündiger Reaktion wurde das Solvens abgezogen und in Gegenwart von Benzol hydrolysiert. Erst bei der Hydrolyse entstand die für die nachfolgend beschriebenen Mangankomplexe typische rote Farbe. Die organische Phase enthielt die folgenden drei Verbindungen.

a) *Cyclopentadienyl-mangan(I)-benzol* (1)

Nach Entfernung des Benzols sublimierte i. Hochvak. zwischen 40 und 80° neben einer beträchtlichen Menge Biphenyl in etwa 2-proz. Ausbeute eine rote Substanz, die als das gesuchte $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ identifiziert wurde.

Der diamagnetische Komplex schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 191–192° (Zers.). Wie erwartet ist er gegenüber Luft erheblich stabiler als die analoge Cr-Verbindung. Selbst in organischen Medien wie Benzol, Äther, Hexan gelöst, wird er nur langsam zerstört. Sein Dipolmoment (in Benzol bei 25°) fand sich wie das von $C_5H_5Cr^1C_6H_6$ ⁶⁾ zu ~ 0 Debye⁷⁾.

b) *Cyclopentadienyl-mangan(I)-biphenyl* (2)

Wesentlich größere Bildungstendenz als $C_5H_5Mn^1C_6H_6$ besitzt — unabhängig von der eingesetzten Menge an C_6H_5MgBr — das gleichfalls rote, wachsartige $C_5H_5Mn^1C_{12}H_{10}$, das zusammen mit der unter c) beschriebenen Verbindung den Sublimationsrückstand bildet.

Die gegenüber dem Benzolkomplex geringere Symmetrie des Moleküls äußert sich in niedrigerem Schmelzpunkt (74–76°) und erheblich gesteigerter Oxydationsempfindlichkeit gegen Luft, an der die feste Substanz unter Braunfärbung feine Biphenyl-Blättchen abscheidet. Die Verbindung löst sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln. Für die Isolierung und Reinigung empfiehlt sich neben der etwas langwierigen Sublimation bei 100° im waagrecht stehenden Rohr die Behandlung des Gemisches mit heißem Hexan, das die unter c) beschriebene Verbindung kaum löst.

c) μ -Biphenyl-bis(cyclopentadienyl-mangan(I)) (3)

Die dritte Reaktionskomponente fiel bereits vor der Identifizierung der beiden oben beschriebenen durch ihre Schwerlöslichkeit und ihr vorzügliches Kristallisations-

⁵⁾ T. H. Coffield, V. Sandel und R. Closson, J. Amer. chem. Soc. 79, 5826 (1957).

⁶⁾ E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 (1959).

⁷⁾ Nach Messungen von H. H. Lindner.

vermögen auf. Sie wurde zunächst als das gesuchte $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ angesehen. Mit dieser durch die analytische Zusammensetzung gestützten Annahme war aber eine Reihe von Beobachtungen nicht vereinbar.

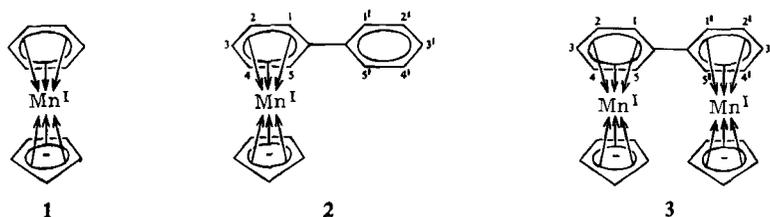
Bei der Sublimation i. Hochvak. (die unter starker Zersetzung erst ab 160° erfolgte) bildeten sich zwei Zonen, von denen die untere mit dem eingesetzten Material identisch war. Die zweite Zone bestand aus $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$, das sich infolge Zersetzung gebildet haben mußte. Als weiteres Folgeprodukt der thermischen Beanspruchung waren vereinzelt feine braune Rauten von $Mn(C_5H_5)_2$ ⁸⁾ zu beobachten.

Das Molekulargewicht ergab mit 361 etwa das Doppelte des für $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ berechneten Wertes von 198.1. Diese Befunde legten Struktur **3** nahe. Weitere Anhaltspunkte für diese Deutung gab der Vergleich der NMR-Spektren (Tab. 1) und der IR-Spektren (Tab. 2).

Die aus Benzol in roten Nadeln kristallisierende Substanz schmilzt bei $194-195^\circ$ (Zers.) im geschlossenen Röhrchen. Gut ausgebildete Kristalle zeigen auch nach mehrtägigem Liegen an der Luft keine Veränderung.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der besprochenen Mn-Verbindungen **1**–**3** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



Tab. 1. NMR-Spektren von $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ (**1**), $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$ (**2**) und $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}Mn^I C_5H_5$ (**3**)

Verbindung	τ -Wert	Form	Intensität	Stellung
1	6.07	scharfes Singulett	5	C_5H_5
	5.29	scharfes Singulett	6	C_6H_6
2	6.07	scharfes Singulett	5	C_5H_5
	5.05	typ. Phenylmultipllett	3	2.3.4
	4.73	typ. Phenylmultipllett	2	1.5
	2.60	typ. Phenylmultipllett	3	2'.3'.4'
	2.28	typ. Phenylmultipllett	2	1'.5'
3	6.12	scharfes Singulett	5	C_5H_5
	5.1	Multipllett	3	2.3.4.2'.3'.4'
	4.72	Multipllett	2	1.5.1'.5'

8) E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. **8b**, 444 (1953); G. Wilkinson und F. A. Cotton, Chem. and Ind. **1954**, 307; E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **9b**, 618 (1954).

Die Messungen erfolgten mit dem Varian NMR-Spektrometer Modell A 60 (Arbeitsfrequenz 60 MHz). Die τ -Werte sind auf Tetramethylsilan als äußeren Standard bezogen. Als Lösungsmittel diente N_2 -gesätt. Schwefelkohlenstoff.

Wie zu erwarten, ist die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen bei den drei Verbindungen die gleiche. Die Signale der Protonen des π -gebundenen Phenylrestes in 2 und 3 erscheinen gegenüber denen des freien C_6H_5 -Ringes in 2 um ca. 2.5τ nach höheren Feldern verschoben, entsprechend der allgemeinen Feststellung, daß Protonen in nächster Nähe eines Metalls eine starke Abschirmung erfahren. Die Protonensignale aller beteiligten Phenylkerne sind in zwei Gruppen aufgespalten, von denen das Signal mit der Intensität 2 jeweils bei tieferen Feldern auftritt als das mit der Intensität 3. Dies zeigt, daß der zweite Phenylkern in jedem Fall, ob mit oder ohne MnC_5H_5 -Rest, elektronenziehend wirkt und damit die Abschirmung der *ortho*-ständigen Protonen merklich stärker verringert als die der *meta*- und *para*-ständigen.

IR-Spektren

Tab. 2 gibt die IR-Daten. Die für einen stark kovalenten Bindungsanteil zwischen Metall und unsubstituiertem Cyclopentadienylring charakteristische Bande um 1100/cm ist in den drei Spektren in ausgeprägter Form vorhanden. Von den Banden des freien Phenylrestes bei 762 und 693/cm sind im zweikernigen Komplex nur noch kleine Reste bei 761 und 675/cm übrig geblieben. Im langwelligen Bereich verschwinden die bei 549 und 507/cm auftretenden Phenylbanden von $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$ im Spektrum des zweikernigen Komplexes zugunsten einer Verstärkung der den asymmetrischen Ring-Kippschwingungen und Metall-Ring-Valenzschwingungen zuzuschreibenden Banden bei 483 und 474/cm, da ja kein freier Phenylrest mehr vorhanden ist. Die entsprechenden Banden für $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ liegen bei 483 und 473/cm.

Röntgenographische Untersuchungen

Das Problem der Molekelgestalt des zweikernigen Komplexes bleibt offen, da die MnC_5H_5 -Gruppen sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Stellung oder überhaupt in jeder beliebigen anderen Lage zueinander stehen können. Eine röntgenographische Untersuchung, die zur Klärung der Verhältnisse im Gitter führen sollte, war nicht möglich⁹⁾, da die Kristalle als Zwillinge auftreten.

Die Grundverbindung $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ ¹⁰⁾ weist wie $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ ¹⁰⁾ ein monoklines Gitter nach C_{2h}^5 auf und schließt sich damit dem Ferrocen und seinen engeren Analoga an.

Die aus Debyeogrammen ermittelten Werte der Elementarzellenkonstanten seien in Tab. 3 mit denen von $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ verglichen.

⁹⁾ Nach Untersuchungen von E. Frasson, Univ. Padua, Italien.

¹⁰⁾ Nach röntgenographischen Arbeiten von R. Schneider.

Tab. 2. IR-Spektren von $C_5H_5MnIC_6H_6$ (1), $C_5H_5MnIC_{12}H_{10}$ (2) und $(C_5H_5Mn^I)_2C_{12}H_{10}$ (3) (aufgenommen in Nujol, Hostaffon)

$C_5H_5Mn^IC_6H_6$	$C_5H_5Mn^IC_{12}H_{10}$	$(C_5H_5Mn^I)_2C_{12}H_{10}$
3049 w	3049 w	3058 w
2916 w	2916 w	2916 w
2849 w	2849 sw	
	1945 w	
	1876 sw	
1815 w		
1758 w		1776 w
1701 w		1701 w
1664 sw		
1626 sw		1631 w
	1592 w	
	1572 sw	
	1504 w	
	1497 w	1490 w
	1471 w	1479 m
	1458 w	
1427 s	1435 w	1433 m
1409 m	1403 w	1412 m
	1370 w	1370 w
		1353 w
		1272 m
1253 w	1263 w	1256 w
1212 w		1205 w
	1156 m	1167 w
	1142 w	1139 m
1124 m		1132 m
1106 s	1107 s	1105 s
	1075 m	1099 sh
	1062 w	1058 m
1048 w—m	1046 m	1048 m
1034 w	1036 w	1014 sh
1002 ss	1004 s	1000 s
	999 sh	
977 s	976 m	971 m
	909 w	919 w
		889 w
870 m	870 m	880 w
	855 m	865 m
	837 m	838 m
	825 sh	828 sh
	816 sh	816 ss
808 ss	809 s	
762 ms	762 s	761 w
	737 w	735 w
	723 w	721 w
	693 s	675 w
	641 m	629 w
	632 sh	
	617 w	
535 w	549 s	552 sw
	507 s	
483 s	487 s	483 ss
473 s	473 s	474 ss
	452 s	444 s
420 w	418 sw	418 w—m

sw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter.

Tab. 3. Elementarzellenkonstanten von $C_5H_5MnIC_6H_6$ und $C_5H_5CrIC_6H_6$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Molekularvolumen
$C_5H_5MnIC_6H_6$	6.3 ₁ Å	7.7 ₅ Å	10.8 ₈ Å	122.2°	220 Å ³
$C_5H_5CrIC_6H_6$	6.2 ₄ Å	7.7 ₂ Å	10.7 ₉ Å	122.1°	220 Å ³

Acetylierungsversuch an $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ und Strukturaufklärung des Reaktionsproduktes *)

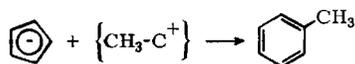
Der im Vergleich zur Cr-Verbindung geringeren Luftempfindlichkeit von $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ entsprach keine merklich höhere Stabilität gegenüber dem Acetylierungsmittel. Die Versuche mit $CH_3COCl/AlBr_3$ in CS_2 verliefen selbst bei Raumtemperatur ebenfalls unter Zersetzung. Nach der Hydrolyse war die organische Phase gelb gefärbt und enthielt keine Mn-haltigen Substanzen mehr; die wäßrige Phase war farblos infolge Bildung von Mn^{2+} .

Um den Vorgang der Zersetzung beobachten und gegebenenfalls unterbrechen zu können, legten wir $AlBr_3/CH_3COCl$ in CS_2 bei ca. -40° vor und gaben den Komplex bei der gleichen Temperatur zu. Dabei schied die rote CS_2 -Lösung eine gleichfalls rote Substanz aus, die sich nach Entfernen des Kältebades rasch braun verfärbte. Versuche, dieses braune Produkt zu hydrolysieren, führten jedoch wiederum nur zu der oben erwähnten völligen Zersetzung. Erst als wir die Reaktion bei tiefer Temperatur durch Zugabe von Eis und langsames Auftauenlassen abgebrochen hatten, zeigte die wäßrige Phase überraschend eine charakteristische Rosafärbung. Ein Fällungsversuch mit NH_4PF_6 ergab, daß diese durch ein komplexes Kation hervorgerufen wurde.

Nach Reinigung wies das Salz die durch Totalanalyse ermittelte Zusammensetzung $C_{13}H_{14}MnPF_6$ ohne irgendeinen O-Gehalt auf, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, das keine Ketobande enthielt. Daß nichts weiter als eine Oxydation wie bei Acetylierungsversuchen mit Di-benzol-chrom(0)⁴⁾ stattgefunden haben sollte, widerlegten neben dem mehrfach gesicherten analytischen Befund vor allem auch Oxydationsversuche¹¹⁾, bei denen kein stabiles Kation $[C_5H_5Mn^I C_6H_6]^+$ faßbar war. Man mußte deshalb eine tiefgreifende Umwandlung der Reaktionspartner in Betracht ziehen. Einen ersten Hinweis gab die Tatsache, daß der Diamagnetismus des eingesetzten Mangankomplexes auch beim Reaktionsprodukt erhalten geblieben war. Das in Aceton vermessene Kernresonanzspektrum des Salzes (Tetramethylsilan als äußerer Standard) wies drei scharfe Signale mit τ -Werten von 7,55, 5,61 und 3,52 im Intensitätsverhältnis 3:5:6 auf. Unter der Annahme der Erhaltung der Koordinationszahl 6 des Mangans legten Analyse und NMR-Spektrum die Deutung nahe, daß sich ein $\{H_3C-C^+\}$ -Fragment in einen der beiden Ringe eingeschoben haben mußte, entsprechend der Summenformel



War dieser Vorgang am C_5H_5 abgelaufen, so mußte sich dieses nach:



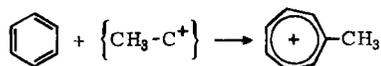
*) vgl. auch zu den folgenden Teilen E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **75**, 167 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 100 (1963).

¹¹⁾ S. Breitschaft, *Diplomarb.*, Univ. München 1962.

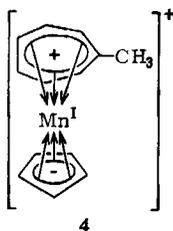
in Toluol umgewandelt haben. Es würde also unter Beibehaltung der π -Elektronenzahl ein $[\text{Benzol-Mn}^{\text{I}}\text{-Toluol}]^+$ resultieren. Das Fehlen der charakteristischen starken IR-Bande für den kovalent gebundenen Fünfring bei 1100/cm schien für diese Auffassung zu sprechen.

Andererseits lag der τ -Wert für Ringprotonen des Toluols mit 3.52 verglichen mit dem von Di-toluol-chrom(0) mit $\tau = 5.72$ ungewöhnlich tief. Da außerdem das Gaschromatogramm der alkalisch zersetzten Verbindung keine Spur von Benzol oder Toluol anzeigte, war diese Deutung nicht haltbar.

Mit der Annahme des Einbaus eines $\{\text{CH}_3\text{-C}^+\}$ -Fragments in das Benzol gemäß:



und damit der Bildung eines Cyclopentadienyl-mangan(I)-methylcycloheptatrienyl-Kations (4), in dem sich die Ladungen der Ringe kompensieren und die des Zentralmetalls nach außen wirksam bleibt, waren die Befunde dagegen widerspruchslös zu



erklären. Der Diamagnetismus ist dann wie bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ durch das Eingreifen der 6 π -Elektronenpaare der beiden Ringe in die freien Orbitale des Metalls zu verstehen, das damit die Elektronenkonfiguration des Kryptons erhält. Auch die chemische Verschiebung der Protonensignale widerspricht diesem Strukturvorschlag nicht, während das Intensitätsverhältnis beide Deutungen zuläßt.

Wiederholung des Acetylierungsversuches an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$

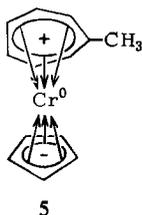
Das Ergebnis der „Acetylierung“ von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ veranlaßte uns nun auch, solche Versuche mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ unter ähnlich schonenden Bedingungen zu wiederholen. Die Komponenten wurden abermals bei ca. -40° in CS_2 vereinigt und der Fortgang der Zersetzung durch Zugabe von Eis abgebrochen. Aus der blauen wäßrigen Lösung fiel diesmal mit PF_6^- ein grünlich-gelber Niederschlag aus, der wie das Mn-Salz völlig luftbeständig war und nach Reinigung das der Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{CrPF}_6$ entsprechende Atomverhältnis aufwies.

Das IR-Spektrum dieser Verbindung glich dem von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]\text{PF}_6$ praktisch völlig. Daraus durfte man bereits auf identische Strukturen schließen. Entsprechend der Stellung des Chroms im Periodensystem war auch der gemessene Paramagnetismus des Hexafluorophosphats in der Größe von $p_{\text{eff.}} = 2.1$ B. M.¹²⁾ zu erwarten. Damit war zugleich anzunehmen, daß das Cr befähigt sein müsse, durch

¹²⁾ Nach Messungen von K. E. Schwarzthans.

Aufnahme eines Elektrons einen diamagnetischen Cr^0 -Komplex mit der beim Mangan schon im Kation erreichten Elektronenkonfiguration des Kryptons zu bilden, ähnlich wie es für das Di-benzol-chrom-Kation¹³⁾ gilt.

Wie bei dem letztgenannten gelang eine Reduktion der wäßrigen Kationlösung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KOH}$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3$ (**5**) ohne weiteres. Das zur Aufnahme des entstehenden Neutralkomplexes zugesetzte Hexan färbte sich dabei blau. Nach Abzug des Solvens waren durch Hochvakuumsublimation diamagnetische, schwarz glänzende Kristalle isolierbar, die in feiner Verteilung blaugrün gefärbt sind. Die bei 78° (unter N_2) schmelzende Verbindung läßt sich quantitativ in ihr Kation überführen, wenn man sie, in einem organischen Medium gelöst, in Gegenwart von Wasser an der Luft schüttelt.

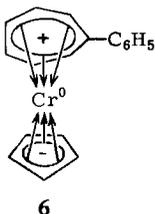


Das NMR-Spektrum in CS_2 zeigt wiederum 3 scharfe Signale mit den τ -Werten 7.1, 6.1 und 4.35 im Intensitätsverhältnis 3:5:6, wie man es für Struktur **5** erwartet.

Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+\text{C}_6\text{H}_6$ mit Benzoylchlorid/ AlBr_3

Schließlich setzten wir auch ein aromatisches Säurehalogenid in diese Reaktion ein. Aus Benzoylchlorid/ AlBr_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+\text{C}_6\text{H}_6$ entstand bei entsprechend schonender Umsetzung und Hydrolyse das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+\text{C}_7\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5$ -Kation, isoliert wieder als Hexafluorophosphat. Das luftstabile, paramagnetische Salz, $p_{\text{eff.}} = 2.15$ B. M.¹²⁾, bildet beim Umfällen aus Aceton/Äther feine gelbe Nadelchen.

Der durch Reduktion erhältliche ungeladene Komplex **6** löst sich in Benzol ebenfalls blau, ist aber im festen Zustand grün. Er läßt sich durch Sublimation i. Hochvak. reinigen und schmilzt bei $90-91^\circ$.



Das NMR-Spektrum der CS_2 -Lösung von **6** bestätigt den analogen Verlauf der Reaktionen mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid. Es treten Signale mit entsprechenden Intensitäten für den Phenylrest, den Siebenring und den Fünfring auf. Infolge

¹³⁾ E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. **10b**, 665 (1955).

der elektronenziehenden Wirkung des Phenylrestes tritt gegenüber der scharfen Bande der Siebenring-Protonen im Methylcycloheptatrienyl-Derivat für den phenylsubstituierten Siebenring ein breites Signal mit 2 Maxima bei $\tau = 3.94$ und 4.23 auf, entsprechend den beiden *ortho*-ständigen und den übrigen Siebenring-Protonen. Sehr deutlich spaltet wie bei den Mangan-biphenyl-Verbindungen das Phenylsignal auf, da auch der Siebenring erwartungsgemäß wie ein elektronegativer Substituent wirkt. Das ergibt sich eindeutig aus der Reihenfolge der Protonensignale: das für die *ortho*-ständigen hat den τ -Wert 2.08 , das für die *meta*- und *para*-ständigen Protonen den τ -Wert 2.53 . Das Fünfring- ^1H -Signal erscheint bei $\tau = 6.1$.

In der beschriebenen schonenden Weise wurde schließlich auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_5\text{H}_6$ mit Benzoylchlorid umgesetzt. Das als Hexafluorophosphat isolierte rosafarbene Kation wurde lediglich IR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich wie im Fall der Methyl-derivate fast genaue Übereinstimmung mit der analogen Cr-Verbindung (s. Tab. 4).

Tab. 4. IR-Spektren von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]\text{PF}_6$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]\text{PF}_6$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]\text{PF}_6$ Nujol/Hostafon	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{CH}_3]\text{PF}_6$ Nujol/Hostafon	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$ KBr	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5]\text{PF}_6$ KBr
3125 m	3115 m	3115 m	
3086 sh	3030 sh	3068 sh	
2933 w	2933 sh	2933 w	
1876 w	1883 w	1873 w	1887 w
1799 w	1818 w	1799 w	1815 w
1520 w	1543 w	1695 sw	
	1460 m		1626 w
1451 m	1451 sh	1603 w	1603 w
1429 s	1429 s	1582 w	1585 w
1391 m	1385 m		1538 m
1304 w	1304 w	1515 w	1517 w
	1271 sw	1490 m	1493 m
	1215 m	1473 w	
1205 w		1441 s	1456 s
1166 w	1166 w	1427 s	1429 s
1153 w	1151 w	1399 m	1412 m
1114 sw	1117 sw	1341 w	1351 m
1095 sw	1091 sw	1318 w	1319 w—m
1073 sh	1071 m	1275 w—m	1277 m
1064 w—m		1261 sw	
1029 w	1030 m	1238 sw	
1015 m	1013 m	1189 sh	1244 m
	991 w	1182 w	
969 w	976 m	1157 w	1185 m
953 w	951 w	1116 w	1159 w
944 w	940 w	1083 w—m	1119 w
935 sw	924 m	1067 sh	1083 m
907 m	902 m	1064 w—m	1065 m
	896 m	1032 w—m	
883 s	884 m	1018 s	1031 m
	873 sh	1010 m	1020 m—s
868 s	867 sh	1010 m	1010 m
	860 m	990 sw	
845 s	838 s	974 w	
822 s	824 s	962 w	
778 m	777 w	944 w	
735 w	732 sw	931 m	
722 w	722 w	922 m	
693 sw	695 w	905 sh	
		890 s	898 s
		881 sh	879 sh
		871 sh	867 sh
		864 s	862 sh
		852 sh	850 sh
		842 s	842 sh
		832 s	835 s
		825 sh	828 s
		816 s	
		769 ss	771 ss
		742 w	742 w
		701 ss	701 ss

„Formylierungsversuche“ an $C_5H_5Cr^I C_6H_6$

Versuche, über eine „Formylierung“ den Komplex $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ mit unsubstituiertem Siebenring zu synthetisieren, brachten keinen Erfolg. Die Verbindung wurde für uns erst später auf anderem Weg¹⁴⁾ zugänglich, der sich dann auch zur Darstellung der über die Ringerweiterung zuerst erhaltenen Cr-Verbindungen als geeignet erwies. Damit war die vorgeschlagene Struktur dieser Komplexe letztlich auf einem präparativ ganz unabhängigen Weg erneut und endgültig bestätigt.

Diskussion der Ergebnisse der Acylierungsversuche

Das bei der Ringerweiterung entstandene Siebenring-Kation $(C_8H_9)^+$ unterscheidet sich von der Vorstufe der Friedel-Craftsschen Reaktion $(C_8H_9O)^+$ nur durch das Fehlen des Sauerstoffs. Das bedeutet, daß die Umwandlung eine Reduktion einschließt. Reduzierend wirkende Stoffe sind mit Ausnahme der komplex gebundenen Metalle in ihrer niedrigen formalen Ladungszahl +1 nicht vorhanden. Das hat zur Folge, daß ein Teil der Komplexmoleküle wegen der Erhöhung der Oxydationsstufe des Zentralmetalls zerfallen muß.

Die Reduktion könnte dabei innermolekular ablaufen, d. h. der Ligand würde durch das ihn bindende Metall reduziert werden und müßte sodann als substituierter Siebenring das Molekül verlassen und mit einem anderen Metall geeignet niedriger (der ursprünglichen) Oxydationsstufe eine neue komplexe Bindung eingehen.

Eine Weiterreaktion in dieser Form ist nicht ganz auszuschließen, wie die durchaus realisierbare Verdrängung des Benzols gegen Tropyliumsalze an $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ ¹⁵⁾ zeigt.

Als weitere Möglichkeit ist jedoch auch eine intermolekulare Reduktion denkbar, bei der die Bindungspartner Metall-Ligand während und nach der Ringveränderung nicht zu wechseln brauchen, weil Metallatome anderer Moleküle die Reduktion besorgen.

Um einer Beantwortung dieser mechanistischen Fragen näher zu kommen, untersuchten wir, ob eine Zwischenstufe des Siebenring-Komplexes isolierbar ist. Wir führten dazu Reaktion und Aufarbeitung bei gleichbleibender, möglichst tiefer Temperatur aus. Als Acetylierungsmittel diente CH_3COBF_4 in Acetonitril. Die Reaktionsmischung wurde nach ca. 1stdg. Rühren bei ca. -40° auf einer durch einen Kühlmantel auf ebenfalls -40° gehaltenen Al_2O_3 -Säule (Laufmittel: Acetonitril) chromatographiert. Aber selbst bei dieser Arbeitsweise war neben Ausgangsmaterial nur das Tetrafluoroborat von $[C_5H_5Cr^I C_7H_6CH_3]^+$ zu isolieren. Eine sichtbare Änderung der gelben wandernden Zone auf der Säule, die eine Reaktion während der Chromatographie angedeutet hätte, ließ sich nicht feststellen. Im Gegensatz dazu zeigte freies Benzol unter den gleichen Bedingungen mit CH_3COBF_4 noch keinerlei Umsetzungsbereitschaft. Selbst mittels Gaschromatographie ließen sich keinerlei Spuren Acetophenon nachweisen.

Die Kombination von π -gebundenem Fünf- und Sechsring an Mangan und Chrom scheint also nicht nur das ungewöhnliche Verhalten des Benzols zu bestimmen, sondern gleichzeitig überhaupt erst seine Reaktion zu ermöglichen.

Bemerkenswert ist auch, daß gerade das Benzol die Umwandlung erfährt, während für echte Acylierungen sonst eine höhere Reaktionsfähigkeit des Fünfringes (etwa in Ferrocen oder $C_5H_5Mn^I(CO)_3$) gegenüber dem Benzol (etwa in $C_6H_6Cr^0(CO)_3$) bekannt ist.

¹⁴⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **75**, 94 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 44 (1963); vgl. auch R. B. King und M. G. Bisnette, *J. Inorg. Chem.* **3**, 785 (1964).

¹⁵⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, in Vorbereitung.

Versuche, die Ringerweiterung auf andere ähnliche Metall-Komplexe auszudehnen, waren bis jetzt nicht erfolgreich. Beispielsweise kommt es bei der von uns untersuchten Acetylierungsreaktion von $C_6H_6Cr^0(CO)_3$ nicht zur Bildung eines entsprechenden Kations $[C_7H_6CH_3Cr^0(CO)_3]^+$, während die umgekehrte Reaktion, die Verengung eines π -gebundenen Ringliganden vom $[C_7H_7Cr^0(CO)_3]^+$ zu $C_6H_6Cr^0(CO)_3$ unter Einwirkung von $C_5H_5^-$ oder Natriummalonat ohne Schwierigkeiten erfolgt¹⁶⁾. Das Mißlingen unserer Versuche zur Sechsring-Erweiterung am $C_6H_6Cr^0(CO)_3$ könnte möglicherweise mit der unterschiedlichen formalen Oxydationszahl des Metalls (Cr^0 gegenüber Cr^I) oder aber auch mit der hier nicht mehr gegebenen Bildungsmöglichkeit der, wie es scheint, energetisch begünstigten Fünfring-Siebenring-Kombination zusammenhängen.

Unsere Untersuchungen zur Frage des Reaktionsablaufs der Ringerweiterung werden fortgesetzt.

Wir danken der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für wertvolle Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

1. *Cyclopentadienyl-chrom(I)-benzol*: Zu einer mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlten Suspension von 20.0 g (0.87 g-Atom) Natrium in 500 ccm absol. N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran (THF) in einem 2-l-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, N_2 -Aufsatz und Rückflußkühler mit Hg-Ventil versehen ist, werden 87 ccm (1.06 Mol) frisch dest., monomeres, getrocknetes *Cyclopentadien* rasch zugegeben.

Sobald das Natrium verbraucht ist (man läßt u. U. über Nacht rühren), werden in mehreren Portionen 105 g (0.664 Mol) wasserfreies $CrCl_3$ im N_2 -Gegenstrom zugegeben. Die Reaktion setzt unter Erwärmung rasch ein. Nach ca. 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur ist die Umsetzung beendet, erkennbar an der grünen Farbe des Kolbeninhaltes.

Nun wird *Phenylmagnesiumbromid*, dargestellt aus 30.0 g (1.23 g-Atom) Magnesium und 126 ccm (1.2 Mol) Brombenzol in 500 ccm THF, dazugegeben. Unter Rühren wird 18 Std. gekocht. Sodann wird das THF größtenteils abgezogen, der Rückstand mit ca. $\frac{3}{4}$ l N_2 -gesätt. Benzol versetzt und unter heftigem Rühren durch langsames Zutropfen von ca. 180 ccm luftfreiem Wasser hydrolysiert.

Die benzolische Phase wird in einen mit N_2 -Hahn versehenen 2-l-Scheidetrichter gegossen und der im Kolben verbleibende Rückstand mit Benzol ausgewaschen. Nach Zugabe von reichlich Wasser wird kräftig durchgeschüttelt und zur Phasentrennung am besten über Nacht stehengelassen. Gleichzeitig wird dadurch eventuell noch vorhandenes $Cr(C_5H_5)_2$, das bei der Reaktion entstehen kann, durch die lange Einwirkungszeit des Wassers zerstört. Nach gründlichem Waschen mit Wasser zieht man das mit $CaCl_2$ getrocknete organische Lösungsmittel in mehreren Raten in einem geräumigen Sublimationsgefäß an der Wasserstrahlpumpe ab. Die Verwendung eines Magnetrührers hilft dabei zu heftiges Stoßen zu vermeiden.

Aus dem öligen Rückstand werden i. Hochvak. zunächst durch langsame Temperatursteigerung des Heizbades die leichter flüchtigen Bestandteile entfernt. Dann wird der über das Bad herausragende Teil des Gefäßes gesäubert und von dem beheizten durch einen locker eingelekten Glaswollebausch abgeschirmt, damit Spritzer vom Sublimat abgehalten werden.

Die Sublimation wird zunächst bei Badtemperaturen zwischen 100 und 110° durchgeführt. Verringert sich ihre Geschwindigkeit, so wird auf ca. 150° gesteigert. Dabei empfiehlt es sich,

¹⁶⁾ J. D. Munro und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3475.

das Sublimationsgefäß wiederholt aus dem Ölbad herauszunehmen und kräftig durchzuschütteln, um die an $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ verarmende Oberfläche des sehr viskosen Rückstandes zu erneuern.

Nach Beendigung der Sublimation wird zunächst das in geringer Menge vorhandene, leichter flüchtige Biphenyl aus dem oberen Teil des Gefäßes entfernt und dann das luftempfindliche Produkt zur Befreiung von anhaftendem Öl auf eine Fritte gebracht, mit ca. 35 ccm Pentan gewaschen und resublimiert. Ausb. 22.3–24.0 g (17.2–18.5%, bez. auf eingesetztes $CrCl_3$).

$CrC_{11}H_{11}$ (195.2) Ber. C 67.67 H 5.67 Gef. C 67.47 H 5.66

2. *Cyclopentadienyl-mangan(I)-benzol* (1): In der gleichen Apparatur wie unter 1. beschrieben wird in N_2 -Atmosphäre aus 24.0 g (1.04 g-Atom) Natrium und 93 ccm (1.13 Mol) Cyclopentadien in 600 ccm THF Cyclopentadienylnatrium dargestellt.

Unter Rühren werden in die NaC_5H_5 -Lösung 125 g (ca. 1 Mol) wasserfreies $MnCl_2$ im N_2 -Gegenstrom eingebracht. Nach ca. 3stdg. Kochen hat der Kolbeninhalt eine graugrüne Färbung angenommen.

Bei Raumtemperatur wird dann mit *Phenylmagnesiumbromid*, dargestellt aus 25.0 g (1.03 g-Atom) Magnesium und 105 ccm (1 Mol) Brombenzol in 750 ccm THF, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach ca. 15stdg. Kochen unter Rückfluß grünschwarz.

Nun wird das THF weitgehend abgezogen, der Rückstand mit ca. 1 l Benzol versetzt und unter kräftigem Rühren mit 150 ccm Wasser vorsichtig hydrolysiert. Die Farbe der benzolischen Phase schlägt dabei in ein helles Rot um.

Das Lösungsmittel wird nach Dekantieren vom farblosen anorganischen Material und nach Waschen mit luftfreiem Wasser in einem Scheidetrichter in der unter 1. beschriebenen Weise abgezogen. Die Sublimation erfolgt bei ca. 80° i. Hochvak. Es bilden sich dabei zwei ineinander übergehende Zonen, von denen die umfangreichere obere aus etwas $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ und viel (ca. 10 g) Biphenyl besteht, während die unmittelbar über dem Badspiegel beginnende weitgehend biphenylfrei ist.

Der biphenylhaltige Teil wird verworfen, da eine Trennung der Komponenten sehr schwierig ist.

Ausb. an $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ nach Waschen mit Pentan und Resublimation 3.28 g (1.65%, bez. auf $MnCl_2$). (Bei kleineren Ansätzen wurden bis zu 2.7% isoliert.) Schmp. der resublimierten Verbindung 191–192° (Zers.).

$MnC_{11}H_{11}$ (198.1) Ber. Mn 27.72 C 66.68 H 5.60 Gef. Mn 27.60 C 66.31 H 5.45
Mol.-Gew. 194 (kryoskop. in Benzol)

3. *Cyclopentadienyl-mangan(I)-biphenyl* (2): Von dem unter 2. beschriebenen Ansatz blieben nach Abtrennung des Biphenyls und des $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ ~57 g eines Gemisches aus $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$ und $(C_5H_5Mn^I)_2 C_{12}H_{10}$ als Rückstand übrig. Zur Trennung der beiden Komponenten wurde das $C_5H_5Mn^I C_{12}H_{10}$ mit heißem Hexan herausgelöst und über eine Al_2O_3 -Schicht „neutral“ (6% H_2O) unter N_2 filtriert, um Oxydationsprodukte abzutrennen. Beim Erkalten kristallisierten rote Nadeln aus. Ein kleiner Teil der Verbindung wurde in einem Gefäß mit Kühlfinger sublimiert. Gesamtausb. 40–45 g (14.5–16.4%, bez. auf $MnCl_2$). Schmp. 74–76°.

$MnC_{17}H_{15}$ (274.2) Ber. Mn 20.04 C 74.45 H 5.51 Gef. Mn 20.30 C 74.68 H 5.57
Mol.-Gew. 258 (kryoskop. in Benzol)

4. *μ -Biphenyl-bis(cyclopentadienyl-mangan(I))* (3): Der nach dem Herauslösen des Cyclopentadienyl-mangan(I)-biphenyls zurückbleibende, feinkristalline Rest wurde zur Reinigung

auf eine G2-Extraktionsfritte gebracht und mit ca. 150 ccm Benzol extrahiert. Danach wurde das Produkt abfiltriert, mit Hexan gewaschen, um eventuell noch in Spuren vorhandenes $C_5H_5Mn^IC_{12}H_{10}$ zu entfernen und i. Hochvak. bei etwa 80° getrocknet. Schmp. $194-195^\circ$ (Zers.). Ausb. $4.2-7.0$ g ($2.1-3.5\%$, bez. auf $MnCl_2$).

$Mn_2C_{22}H_{20}$ (394.3) Ber. Mn 27.87 C 67.02 H 5.11 Gef. Mn 28.15 C 67.12 H 4.93
Mol.-Gew. 361 (kryoskop. in Benzol)

5. *Cyclopentadienyl-mangan(I)-methylcycloheptatrienyl-hexafluorophosphat*: In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit N_2 -Ansatz und Hg-Rückschlagventil wurden 0.21 ccm (ca. 3 mMol) *Acetylchlorid* und 1.07 g (4 mMol) $AlBr_3$ in 50 ccm absol. N_2 -gesätt. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Methanol/Trockeneis auf ca. -40° abgekühlt. Sodann wurden 396 mg (2 mMol) $C_5H_5Mn^IC_6H_6$ in fester Form zugegeben.

Nachdem die Reaktionskomponenten vereinigt waren, wurde unter magnetischem Rühren die Temperatur langsam auf -15 bis -10° gesteigert und für einige Zeit in diesem Bereich gehalten. Dabei schied sich ein rotes öliges Produkt ab. Anschließend wurden unter fortgesetzter Kühlung ca. 15 ccm Wasser zugetropft. Erst dann wurde das Kältebad entfernt.

Nach dem Auftauen des Wassers wurde an Luft weitergearbeitet. Die Phasen wurden getrennt, die schwach rosafarbene wäßrige gründlich mit Äther gewaschen, filtriert und das Kation mit NH_4PF_6 ausgefällt. Die rosafarbenen Blättchen wurden auf einer Fritte gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Reinigung wurde das Salz in Aceton gelöst, über eine kurze Schicht Al_2O_3 „neutral“ filtriert und mit absol. Äther wieder ausgefällt. Nach Trocknung i. Hochvak. bei 70° betrug die Ausb. 78 mg (10% , bez. auf $C_5H_5Mn^IC_6H_6$).

$Mn_{13}H_{14}PF_6$ (370.2) Ber. Mn 14.84 C 42.18 H 3.81 F 30.80 P 8.37
Gef. Mn 14.62 C 41.96 H 3.71 F 31.10 P 8.34

6. *Cyclopentadienyl-chrom(I)-methylcycloheptatrienyl-hexafluorophosphat*: Die Darstellung erfolgte in der unter 5. beschriebenen Weise. Es wurden in 50 ccm CS_2 0.21 ccm (ca. 3 mMol) *Acetylchlorid*, 1.07 g (4 mMol) $AlBr_3$ und 390 mg (2 mMol) feinverteiltes $C_5H_5Cr^IC_6H_6$ miteinander bei -20 bis -15° umgesetzt. Nach wenigen Minuten trat die Bildung von dunklen öligen Tropfen ein. Die Hydrolyse wurde bei etwa -15° durchgeführt. Reinigung durch Umfällen wie unter 5. Nach Trocknen i. Hochvak. bei 40° Badtemperatur Ausb. 70 mg (9.5% , bez. auf $C_5H_5Cr^IC_6H_6$).

$Cr_{13}H_{14}PF_6$ (367.2) Ber. Cr 14.16 C 42.52 H 3.84 F 31.05 P 8.43
Gef. Cr 14.11 C 42.56 H 3.84 F 31.30 P 8.43

7. *Cyclopentadienyl-chrom(0)-methylcycloheptatrienyl (5)*: In einem getrennten Ansatz wurde der ungeladene Komplex dargestellt. Umgesetzt wurden 2.7 g (ca. 10 mMol) $AlBr_3$ und 0.57 ccm (8 mMol) *Acetylchlorid* in 80 ccm CS_2 mit 1.394 g (7.15 mMol) $C_5H_5Cr^IC_6H_6$, welches in 50 ccm CS_2 gelöst worden war.

Nach der Hydrolyse wurde die Kationlösung gründlich mit Äther gewaschen und in einem N_2 -gefüllten Zweihalskolben mit N_2 -Ansatz durch alkalische *Natriumdithionit*-Lösung (3 g $Na_2S_2O_4 + 4$ g KOH) in Gegenwart von Hexan zur Aufnahme des Neutralkomplexes reduziert. Nach $1/2$ stdg Rühren wurde die blau gefärbte organische Phase abgetrennt, mit luftfreiem Wasser gewaschen und über eine Al_2O_3 -Schicht „neutral“ filtriert. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in einem Gefäß mit Kühlfinger i. Hochvak. bei 45° sublimiert. Das bei 78° schmelzende Produkt fiel dabei in blauschwarzer kristalliner Form an. Ausb. 140 mg (8.8% , bez. auf $C_5H_5Cr^IC_6H_6$).

$Cr_{13}H_{14}$ (222.3) Ber. Cr 23.40 C 70.25 H 6.35 Gef. Cr 23.20 C 70.10 H 6.70

8. *Cyclopentadienyl-chrom(0)-phenylcycloheptatrienyl* (6): In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit N_2 -Ansatz wurden 1,63 g (12.2 mMol) fein verriebenes $AlCl_3$, 1 ccm (ca. 8.7 mMol) *Benzoylchlorid* und 30 ccm N_2 -gesätt. absol. CS_2 zusammengegeben. Nach Abkühlung auf ca. -40° wurden 1.124 g (5.75 mMol) feinverteiltes $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ eingetragen. Die orangefarbene Farbe der Lösung blieb erhalten, bis die Badtemperatur auf ca. -30° anstieg. Unter kräftigem magnetischem Rühren wurde die Temperatur auf -20 bis -15° erhöht, dabei färbte sich der Schwefelkohlenstoff langsam grün, während sich an der Kolbenwand ein dunkles, schmieriges Produkt abschied. Nun wurde schonend hydrolysiert. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde gründlich mit Äther gewaschen und in alkalischer *Natriumdithionit*-Lösung (etwa 3 g $Na_2S_2O_4$ + 4 g KOH) in Anwesenheit von Hexan reduziert. Die blaue Hexanschicht, die den Chrom(0)-Komplex enthielt, wurde mit N_2 -gesätt. Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einem Gefäß mit Kühlfinger bei ca. 80° sublimiert: grüne Kristalle vom Schmp. $90-91^\circ$. Ausb. 101 mg (6.2%, bez. auf $C_5H_5Cr^I C_6H_6$).

$CrC_{18}H_{16}$ (284.3) Ber. C 76.04 H 5.68 Gef. C 75.77 H 5.51

9. *Cyclopentadienyl-chrom(I)-phenylcycloheptatrienyl-hexafluorophosphat*: Auch das bei der unter 8. beschriebenen Reaktion primär anfallende Kation wurde als *Hexafluorophosphat* isoliert. Nach Umfällen aus Aceton/Äther gelbe, luftstabile Nadelchen.

$CrC_{18}H_{16}PF_6$ (429.3) Ber. Cr 12.12 C 50.36 H 3.76 F 26.55 P 7.21
Gef. Cr 11.50 C 50.33 H 3.82 F 26.39 P 7.10

10. *Cyclopentadienyl-mangan(I)-phenylcycloheptatrienyl-hexafluorophosphat*: Hier wurde bei einem kleinen Ansatz im Prinzip ebenso vorgegangen, wie unter 5. beschrieben. Die dargestellten Mengen genügten jedoch nur für einen Vergleich des IR-Spektrums mit dem der analogen Chromverbindung. Die beiden Spektren zeigten weitgehende Übereinstimmung.

11. *Umsetzung von $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ mit CH_3COBF_4 in Acetonitril bei -40°* : Zu einer auf -45° abgekühlten Lösung von ca. 150 mg (1.15 mMol) CH_3COBF_4 wurden in 5 ccm absol. N_2 -gesätt. Acetonitril 200 mg (1.025 mMol) $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ zugegeben. Nach 1 stdg. Rühren bei Temperaturen zwischen -45 und -40° wurde das Reaktionsgemisch auf eine durch Methanol/Trockeneis gekühlte Chromatographiersäule aufgetragen. Als Adsorbens diente ausgeheiztes und anschließend mit 6% Wasser desaktiviertes Al_2O_3 „neutral“. Als Laufmittel wurde Acetonitril verwendet. Das Eluat änderte sein Aussehen bei Raumtemperatur nicht. Es enthielt neben einer großen Menge Ausgangsmaterial in einigen mg Ausbeute [$C_5H_5Cr^I C_7H_6CH_3$] BF_4 . Dieses wurde nach Abzug des Acetonitrils in Aceton aufgenommen, längere Zeit an der Luft gerührt, um $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ durch Oxydation zu zerstören, und nach Filtration mit Äther ausgefällt, auf einer Fritte gesammelt und getrocknet. Die Identität der Verbindung wurde durch Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem des entsprechenden Hexafluorophosphates nachgewiesen.

[16/66]