

Ernst Otto Fischer und Siegfried Breitschaft

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XCIII¹⁾

Über Fünfring-Siebenring-Aromaten- π -Komplexe mit Chrom(0) und Chrom(I)

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

(Eingegangen am 9. März 1966)

Die Synthese von Fünfring-Siebenring-Aromaten- π -Komplexen des Chroms durch Ringaustausch von C_6H_6 in $C_5H_5Cr^0C_6H_6$ (1) mit C_7H_7R ($R=H, CH_3, C_6H_5$)/ $AlCl_3$ bzw. $C_7H_7BF_4$ wird beschrieben. $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (4) und sein Kation $[C_5H_5Cr^+C_7H_7]^+$ (2) werden an Hand physikalischer Daten und chemischer Eigenschaften mit $C_5H_5V^0C_7H_7$ sowie dem isomeren System $Cr^0(C_6H_6)_2/[Cr^+(C_6H_6)_2]^+$ verglichen. Durch Metallierung von $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ mit Amylnatrium und Umsetzung mit C_6H_5CHO sind $C_5H_5Cr^0C_7H_6COC_6H_5$ (B) und $C_6H_5COC_5H_4Cr^0C_7H_7$ (C) zugänglich. $[C_5H_5Cr^+C_7H_7]J$ (6) reagiert mit LiC_6H_5 außer unter Reduktion zum Cr^0 -Komplex auch unter Addition zu $C_5H_5Cr^+C_7H_7C_6H_5$ (7).

Mit der Ringerweiterung von $C_5H_5Cr^+C_6H_6$ (1) und $C_5H_5Mn^+C_6H_6$ mit Acylhalogeniden/ $AlBr_3$ zu Kationen vom Bautyp $[C_5H_5Cr^+C_7H_6R]^+$ bzw. $[C_5H_5Mn^+C_7H_6R]^+$ war die Existenz von gemischten Fünfring-Siebenring-Aromaten- π -Komplexen des Chroms und Mangans erwiesen worden²⁾.

Unsere Versuche, analog mittels „ $HCOCl$ “ unsubstituiertes $[C_5H_5Cr^+C_7H_7]^+$ (2) oder $[C_5H_5Mn^+C_7H_7]^+$ zu erhalten, blieben jedoch erfolglos. Auch konnte aus C_5H_5 -Cr-Carbonylen mit C_7H_7J bzw. C_7H_8 kein $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (4) gewonnen werden^{3,4)}. Erst ein neuartiger, durch $AlCl_3$ erzwungener Ringaustausch an 1 entsprechend nachstehendem Reaktionsschema hatte erstmals zum Erfolg geführt⁵⁾.

Weitere Synthesemöglichkeiten eröffneten sich mit Anwendung einer speziellen Grignard-Methode⁶⁾: So erhielt King durch Umsetzung von $CrCl_3$, $i-C_3H_7MgBr$, C_5H_6 und C_7H_8 in kleinen Ausbeuten 4⁷⁾. Ausgehend von $C_5H_5Cr^{III}Cl_2 \cdot THF$ ⁸⁾

¹⁾ XCII. Mitteil.: E. O. Fischer und S. Breitschaft, Chem. Ber. **99**, 2213 (1966).

²⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, Angew. Chem. **75**, 167 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 100 (1963).

³⁾ H. P. Fritz, Dissertat., Techn. Hochschule München 1958.

⁴⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **3**, 785 (1964).

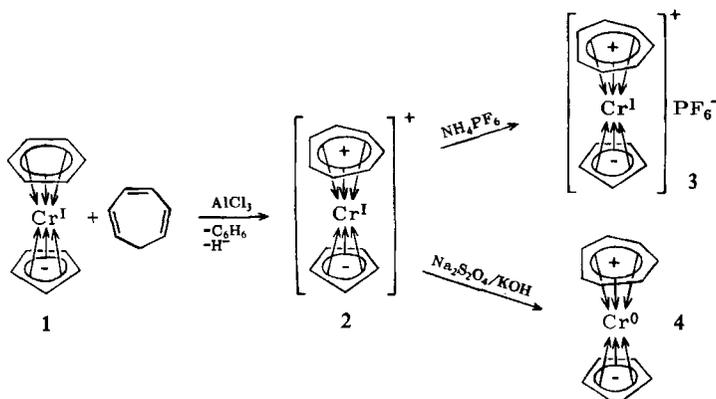
⁵⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, Angew. Chem. **75**, 94 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 44 (1963).

⁶⁾ E. O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. **18b**, 1137 (1963), dort weitere Lit.-Angaben.

⁷⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1137.

⁸⁾ E. O. Fischer, K. Ulm und P. Kuzel, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 253 (1963).

gelang uns⁶⁾ nach dem gleichen Verfahren über $C_5H_5Cr^I C_7H_8$ durch katalytische Dehydrierung die Darstellung von 4.



Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(0) (4) und -chrom(I) (2 oder 3)

Physikalische Eigenschaften

4 zeigt zwei Protonenresonanzsignale in CS₂ bei $\tau = 6.25$ und 4.42 im Intensitätsverhältnis 5:7 (gegen TMS als äußeren Standard). Die früher angegebenen Werte in C₆D₆⁵⁾ sind durch paramagnetische Verunreinigung infolge Oxydation von Spuren des Komplexes zu $[C_5H_5Cr^I C_7H_7]^+$ (2) zu erklären.

Das Dipolmoment der Verbindung von $\mu = 0.79 \pm 0.05$ Debye in Benzol bzw. 0.73 ± 0.05 Debye in Cyclohexan kann, nachdem röntgenographisch festgestellt wurde, daß in $C_5H_5V^0C_7H_7$ ⁹⁾ die Ringe verschieden großen Abstand zum Metall aufweisen, nicht mehr auf einen unterschiedlichen Ladungscharakter von Cyclopentadienyl- und Cycloheptatrienylring zurückgeführt werden⁵⁾.

Die Annahme, daß bei der Cr-Verbindung ein außerordentlich ähnliches Molekül vorliegt, findet dabei eine recht gute Stütze in der Ähnlichkeit der IR-Spektren speziell im CsBr-Bereich. $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ zeigt starke Banden bei 463(s) und 450(ss), $C_5H_5V^0C_7H_7$ bei 449(s) und 432/cm(ss).

Hier tritt also die auch bei $C_5H_5Mn^I C_6H_6$ beobachtete Erscheinung wieder auf, daß die Ring-Kipp- bzw. die Metall-Ring-Valenz-Schwingung anstatt vier Absorptionen, die für Liganden ungleicher Masse zu erwarten wären, nur zwei Absorptionen verursacht, obwohl sich die Massen der Liganden diesmal sogar wie 1:1.4 verhalten. Über die Art dieser Kompensation im Fall von $C_5H_5V^0C_7H_7$ gibt die Röntgenstrukturanalyse Auskunft:

Durch den unterschiedlichen Metall-Ringebenen-Abstand werden die Abstände des Metalls von den C-Atomen beider Ringe gleich. Das bedeutet aber, daß die Bindungsfestigkeit Me—C einheitlich ist, unabhängig von der Anzahl der C-Atome im Ring. Damit erklärt sich das Auftreten von nur zwei Absorptionen.

⁹⁾ G. Engebretson und R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. **85**, 481 (1963).

Vergleich der Gitterkonstanten von $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (**4**) und $C_5H_5V^0C_7H_7$

Die röntgenographischen Untersuchungen an **4** beschränkten sich vorerst auf die Ermittlung der Elementarzellenkonstanten¹⁰⁾:

	$C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (4)	$C_5H_5V^0C_7H_7$
<i>a</i>	$11.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$11.058 \pm 0.014 \text{ \AA}$
<i>b</i>	$10.85 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$10.845 \pm 0.016 \text{ \AA}$
<i>c</i>	$7.93 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$7.929 \pm 0.007 \text{ \AA}$

Für das in zwei Kristallformen (Säulen bzw. Tafeln) vermessene **4** ergaben sich das Zellvolumen zu 953 \AA^3 , das Molekularvolumen zu 283 \AA^3 und die röntgenographische Dichte zu $1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pykn. Dichte $1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Die Elementarzelle weist 4 Molekeln auf. Wie $C_5H_5V^0C_7H_7$ kristallisiert auch **4** im rhombischen System der Raumgruppe Pnma.

Chemische Eigenschaften

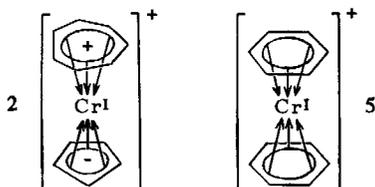
Soweit die Daten über die Vanadinverbindung einen Vergleich zulassen, scheint die Bedeutung der Fünf-/Siebenring-Kombination, die **4** mit $C_5H_5V^0C_7H_7$ gemeinsam ist, hinter dem Einfluß, den das gemeinsame edelgaskonfigurierte Zentralmetall in **4** und $Cr^0(C_6H_6)_2$ ausübt, zurückzutreten.

a) $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (**4**) an Luft

So zeigt schon das Verhalten gegen Luftsauerstoff charakteristische Unterschiede. Während $C_5H_5V^0C_7H_7$ über lange Zeit zumindest in kristallinem Zustand völlig unverändert bleibt, bilden **4** wie $Cr^0(C_6H_6)_2$ rasch die entsprechenden Kationen. In Anwesenheit von Wasser sind beide $Cr(0)$ -Komplexe quantitativ in ihre Salze überführbar. Der paramagnetische Vanadinkomplex zersetzt sich hingegen langsam ohne Kationbildung.

b) Eigenschaften der Salze von $[C_5H_5Cr^I C_7H_7]^+$ (**2**) und $[Cr^I(C_6H_6)_2]^+$ (**5**)

Mit der Existenz der beiden Kationen **2** und **5** ist ein erstes gemeinsames Merkmal der beiden isomeren Verbindungen mit der Summenformel $CrC_{12}H_{12}$ gegeben.



Beide Kationen sind durch großvolumige Anionen ausfällbar; sehr gut durch Reineckeat, PF_6^- , ClO_4^- und in stark konzentrierten Lösungen auch durch Jodid, als Polyjodid ferner bereits aus sehr verdünnten Lösungen.

Die isolierten Salze des 5-/7-Ringkomplexes sind gegen Luft und Licht stabil, während Di-benzol-chrom-Salze z. T. ziemlich lichtempfindlich sind.

2 hält stärker konzentrierte Säuren aus, in denen **5** bereits zerfällt.

Gegen verdünnte Alkalien sind beide Kationen stabil, bei höheren Konzentrationen tritt dagegen langsam Zerstörung ein, wohl auf Grund der Verluste durch wiederholte

¹⁰⁾ Nach Messungen von R. Schneider; eine eingehende Strukturuntersuchung durch D. R. Russell ist im Gange.

Disproportionierung des stets wieder durch Oxydation an der Luft gebildeten Kations zum Cr^0 -Komplex und jeweils nicht mehr π -gebundenem Chrom höherer Oxydationszahl.

Wird diese Disproportionierung in Gegenwart von Alkali unter Stickstoff durchgeführt, so findet sich das Verhältnis Cr^{3+} zu Cr^0 -Komplex

bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (4)	wie 1:1.4
bei $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	wie 1:1

d. h. im ersten Fall kann nicht nur der Übergang $\text{Cr}^{1+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, wie dies für $[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ gezeigt wurde¹¹⁾, die Reduktion bewirken.

Gemeinsam ist weiterhin beiden $\text{Cr}(0)$ -Verbindungen das überraschende Verhalten beim Zusammengeben ihrer benzolischen Lösungen mit AlCl_3 . Augenblicklich erfolgt Übergang in die $\text{Cr}(\text{I})$ -Kationen unter gleichzeitiger Reduktion von Al^{3+} zu pyrophorem Aluminiummetall.

c) Acylierungsversuche

Dieses hohe Reduktionsvermögen macht es verständlich, daß Acylierungsversuche an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (**4**) wie $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ durch ihr Ausweichen in die Kationen unter Reduktion aller Arten von eingesetzten Katalysatoren scheitern. Die entstandenen Kationen sind naturgemäß für elektrophile Reaktionen nicht mehr geeignet.

Radikalische Substitutionen wurden frühzeitig an Di-benzol-chrom(0)¹²⁾ versucht, jedoch ebenfalls ohne Ergebnis, da entweder Zersetzung oder Oxydation zum Kation eintrat. Auf eine Wiederholung dieser Versuche an **4** wurde nach dem gleichartigen Verhalten gegenüber elektrophilen und oxydierenden Agenzien vorerst verzichtet.

d) Polarographische Untersuchungen an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (**4**) und $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Stark ähneln sich beide Verbindungen in ihren Halbstufenpotentialen. In Benzol/Methanol (1:4) in Anwesenheit von 0.35 Mol/l NaOH als Hilfselektrolyt zeigen Di-benzol-chrom(0) und Di-benzol-chrom(I)-Kation in der anodischen bzw. kathodischen Welle etwa -0.81 V gegen $n/2$ Kalomelektrode¹³⁾. Bei **4** und seinem Kation erfolgt der elektrodische Oxydations- bzw. Reduktionsvorgang bei etwa -0.72 V gegen die $n/2$ Kalomelektrode in Anwesenheit von 0.50 Mol/l NaOH als Hilfselektrolyt¹⁴⁾.

e) Metallierungsversuche

Wie im Falle des Di-benzol-chroms blieb demnach, wollte man zu Derivaten von **4** mit funktionellen Gruppen gelangen, nur die nucleophile Substitution übrig.

Daß auch hier wie bei $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ¹⁵⁾ stärker nucleophile Agenzien nötig sind, zeigte das Ausbleiben einer Metallierung mit LiC_6H_5 . Erst Amylnatrium führte zum Erfolg. Die Umsetzung wurde dementsprechend auch in enger Analogie zu der bei Di-benzol-chrom angewandten Methode durchgeführt.

¹¹⁾ E. O. Fischer und J. Seeholzer, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 244 (1961).

¹²⁾ H. P. Fritz, Diplomarb., Techn. Hochschule München 1956; H. P. Fritz und E. O. Fischer, Z. Naturforsch. **12b**, 67 (1957).

¹³⁾ C. Furlani und E. O. Fischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 481 (1957).

¹⁴⁾ C. Furlani, A. Furlani und L. Sestili, J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **9**, 140 (1965).

¹⁵⁾ E. O. Fischer und H. Brunner, Z. Naturforsch. **16b**, 406 (1961).

4, Natrium und *n*-Amylchlorid wurden etwa im Verhältnis 1:13:5 in Hexan ca. 1 Stde. gekocht. Dann war die blaue Farbe des Komplexes verschwunden, während sich ein brauner, feinverteilter Niederschlag gebildet hatte. Der Nachweis des Metallierungsproduktes wurde durch Hydrolyse mit schwerem Wasser geführt. Das IR-Spektrum der sich dabei bildenden Substanz, die sich im Aussehen naturgemäß nicht von der eingesetzten unterschied, wies eine C—D-Schwingung bei 2232/cm auf; zugleich traten noch andere Veränderungen des Spektrums als Folge der Symmetrieminderung auf.

α) Umsetzung von metalliertem 4 mit Benzaldehyd

Wir versuchten, gut trennbare Derivate als Sekundärprodukte des metallierten Komplexes zu gewinnen.

Eine Veresterung mit Dimethylsulfat nach der Behandlung mit CO₂ verlief nicht befriedigend. Daher wurde Benzaldehyd als Reaktionspartner verwendet, der sich bei der Umsetzung mit metalliertem Di-benzol-chrom(0) bereits bewährt hatte¹⁶⁾. Nach Zerstörung des überschüssigen Natriums mit Methanol wurde der Ansatz, um eine erste Abtrennung von den großen Mengen organischer Begleitsubstanz zu erzielen, in Gegenwart von Wasser im pH-Bereich 6–8 der Einwirkung von Luft ausgesetzt. Die gesuchten Komplexe von Cr⁰ wurden dadurch in die wasserlösliche Form ihrer Kationen übergeführt und konnten auf diese Weise von organischen Begleitsubstanzen abgetrennt werden. Im neutralen bis schwach alkalischen Bereich wurden sie anschließend mit Dithionit wieder in die ungeladenen Cr(0)-Komplexe umgewandelt.

Das erhaltene Gemisch wurde an Al₂O₃ säulenchromatographisch zerlegt:

Zone A enthielt Ausgangsmaterial, wenn die Reduktion in stärker alkalischem Medium durchgeführt wurde, sonst fehlte sie.

Zone B enthielt eine braune, nach Sublimation bei 133–137° schmelzende, luftempfindliche Substanz (B).

Zone C enthielt in der Hauptsache eine dunkelbraune Verbindung, die nach Sublimation bei 130–132,5° schmilzt und einige Zeit an der Luft beständig ist (C).

Unmittelbar an sie schloß sich eine weitere Zone an, die eine rotbraune Verbindung vom Schmp. 115° enthielt. Diese konnte wegen zu geringer Menge nicht mehr identifiziert werden.

Ein schwer eluierbarer Teil, vermutlich mehrfach substituiertes **4** blieb am Säulenkopf.

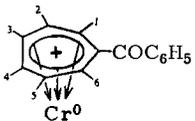
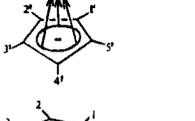
β) Kernresonanzuntersuchungen

Die Strukturvorschläge für **B** und **C** stützen sich hauptsächlich auf die PMR-Spektren (Tab. 1).

In der Nähe des 5-Ring-¹H-Signals von C₅H₅Cr⁰C₇H₇ ($\tau = 6.25$) erscheint bei **B** ein unaufgespaltenes Signal mit der relativen Intensität 5, was einem symmetrischen Cyclopentadienylring entspricht. **C** zeigt statt dessen bei etwas niedrigeren τ -Werten ein Doppelsignal (2:2), das man einem substituierten 5-Ring zuschreiben darf. Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse im Bereich der 7-Ringprotonen (bei C₅H₅Cr⁰C₇H₇: $\tau = 4.42$), die bei **C** unaufgespalten und für **B** in 2 Gruppen auftreten. Eine beiden Verbindungen gemeinsame Bande läßt sich nach Lage und Intensität Phenylprotonen zuschreiben, während alkoholische Protonen in beiden Spektren fehlen.

¹⁶⁾ E. O. Fischer und H. Brunner, Chem. Ber. **95**, 1993 (1962).

Tab. 1. Kernresonanzsignale der Umsetzungsprodukte **B** und **C** von Benzaldehyd mit metalliertem $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (**4**) (Lösungsmittel CS_2 , externer Standard TMS, Varian A 60, 60 MHz)

	τ -Werte	Intensität	Stellung	
	B	C		
 B	6.2	5	1' — 5'	
		5.87	2	2', 3'
		5.52	2	1', 4'
 C	4.3	4	2 — 5	
		3.6	2	1, 6
		4.4	7	1 — 7
		2.45	5	Phenyl
		2.5	5	Phenyl

Damit sind die beiden neuen Komplexe als Mono-benzoylderivate von **4** aufzufassen: **B** als $C_5H_5Cr^0C_7H_6COC_6H_5$, **C** als $C_6H_5COC_5H_4Cr^0C_7H_7$.

γ) IR-spektroskopische Untersuchungen

Der Zustand der Cyclopentadienylringe gibt sich auch in den Unterschieden der IR-Spektren beider Verbindungen deutlich zu erkennen. Entsprechend der 9–10- μ -Regel, die besagt, daß nur unsubstituierte C_5H_5 -Ringe mit stark kovalentem Bindungsanteil zum Zentralmetall Absorptionen bei 9 und 10 μ verursachen¹⁷⁾, weist Substanz **C** nur eine sehr schwache Bande bei 1114/cm auf, während eine Bande bei 1112/cm in Substanz **B** gut ausgeprägt ist.

Die Ketobanden liegen für **B** bei 1637 und für **C** bei 1634/cm. Eine unterschiedliche Beeinflussung der Carbonylfrequenzen durch den 5- bzw. 7-Ring ist demnach nicht festzustellen, was erneut für deren gleichnamigen Ladungszustand spricht.

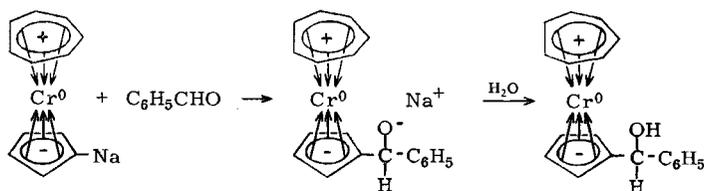
δ) Zum Ablauf der Reaktion

Das Ausbeuteverhältnis des analytisch etwas weniger gut gesicherten Cyclopentadienyl-[benzoyl-cycloheptatrienyl]-chroms(0) (**B**) und des [Benzoyl-cyclopentadienyl]-cycloheptatrienyl-chroms(0) (**C**) wie 1 : 4 läßt entgegen unseren ursprünglichen Hoffnungen keinerlei Rückschlüsse auf eine unterschiedliche Metallierbarkeit von 5- und 7-Ring zu. Da die Isolierung über eine Oxydation erfolgt ist und beobachtet wurde, daß die wäßrige Kationlösung sich nach kurzer Zeit veränderte, muß bei

¹⁷⁾ In den Bereich um 10 μ fallen gleichzeitig Frequenzen des Phenylkernes, deshalb beschränken wir uns auf die Banden bei 9 μ .

dieser Arbeitstechnik mit Verlusten gerechnet werden. Wie diese sich auf **B** und **C** verteilen, wurde angesichts der sehr aufwendigen Darstellung nicht näher untersucht.

Nach der für den metallierten 5-Ring formulierten Gleichung



sollte man bei der Reaktion der Metallierungsprodukte mit Benzaldehyd eigentlich sekundäre Alkohole erwarten. Diese sind jedoch analog dem Benzhydrol-benzolchrom(0)¹⁸⁾ so labil, daß auf diesem Weg nur die Ketone zugänglich sind. Durch Umsetzung mit LiAlH_4 in Äther sind aus den Ketonen jedoch die Alkohole darstellbar.

f) Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7]^+$ mit nucleophilen Reagenzien

In Tab. 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Das Verhalten von $[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ und des $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}^{\text{O}}(\text{CO})_3]^+$ ¹⁹⁾ ist mit angeführt um Vergleiche mit Verbindungen der gleichen Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls bzw. gemeinsamem Tropyliumring zu ermöglichen.

Tab. 2. Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7]^+$, $[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ und $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}^{\text{O}}(\text{CO})_3]^+$ mit Nucleophilen

	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (2)	$[\text{Cr}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}^{\text{O}}(\text{CO})_3]^+$
H ⁻	Reduktion	Reduktion ²⁰⁾	Addition ¹⁹⁾
RMgBr	Reduktion	Reduktion ²⁰⁾	—
CH ₃ O ⁻	keine Reaktion	—	Addition ¹⁹⁾
CN ⁻	keine Reaktion	—	Dimerisierung ¹⁹⁾
Li-n-C ₄ H ₉	—	Reduktion ²⁰⁾	—
LiCH ₃	Addition neben Reduktion	—	—
LiC ₆ H ₅	Addition neben Reduktion	—	Dimerisierung ¹⁹⁾

Tab. 2 zeigt, daß das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7$ -Kation hinsichtlich Addition und Reduktion eine Zwischenstellung einnimmt. Von den beiden letzten z. Teil im Sinne einer Addition verlaufenden Umsetzungen wurde die mit LiC_6H_5 näher untersucht.

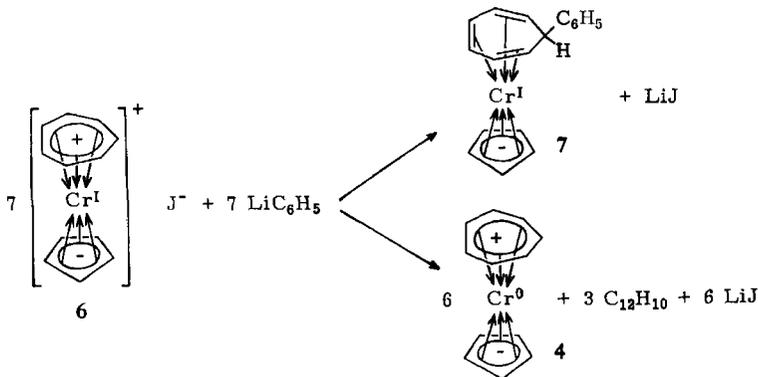
Nach Behandlung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7]\text{J}$ (6) oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_7\text{H}_7]\text{PF}_6$ (3) in Äther/Benzol-Mischungen mit LiC_6H_5 bei Raumtemperatur ergab die Hydrolyse und säulenchromatographische Aufarbeitung als Reaktionsprodukte Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(0) (4) und Cyclopentadienyl-phenylcycloheptatrien-chrom(I) (7) im Verhältnis. 6,4 : 1. Die Gesamtausbeute betrug nur ca. 28%, bezogen auf das Jodid.

¹⁸⁾ E. O. Fischer und H. Brunner, Chem. Ber. **98**, 175 (1965).

¹⁹⁾ J. D. Munro und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3475.

²⁰⁾ Nach Untersuchungen von H. Brunner, persönl. Mitteilung.

Ohne Berücksichtigung der infolge unbekannter Nebenreaktionen eintretenden Verluste läßt sich etwa folgendes Schema aufstellen:



Selbst ausgeprägt nucleophilen Reagenzien gegenüber macht sich also ein starkes Bestreben des zentralen Chroms bemerkbar, die Kryptonschale zu erreichen. Die Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls scheint also hier wie bei allen vergleichbaren Reaktionen deren Verlauf im wesentlichen zu bestimmen.

So reagieren Komplexe mit π -gebundenem Benzol und positiver Gesamtladung, wie z. B. $[Cr^I(C_6H_6)_2]^+$, $[C_6H_6Mn^I(CO)_3]^{+21)}$ und $[C_6H_6Fe^II(C_5H_5)]^{+22)}$, wenn bereits im Kation Kryptonkonfiguration erreicht ist (wie bei den beiden letzteren) beispielsweise mit H^- unter Bildung von Cyclohexadienyl- π -Komplexen.

Fehlt dem Metall im Kation dagegen zur Edelgasschale noch ein Elektron wie etwa in $[C_5H_5Cr^IC_7H_7]^+$ und $[Cr^I(C_6H_6)_2]^+$, so vermag sich zwar noch das elektrophile Reaktionsvermögen des 7-Ringes in $[C_5H_5Cr^IC_7H_7]^+$ neben der Tendenz von Cr^I , in ungeladenes Cr^0 überzugehen, zu behaupten, nicht mehr aber das des Benzols im Di-benzol-chrom-Kation, so daß hier ausschließlich Reduktion zu $Cr^0(C_6H_6)_2$ erfolgt.

Das hellbraune Additionsprodukt $C_5H_5Cr^IC_7H_7C_6H_5$ (7) gleicht in seiner Oxydationsempfindlichkeit dem unsubstituierten $C_5H_5Cr^IC_7H_8$ ⁶⁾. Ähnlich wie dieses ist es unter teilweiser Zersetzung sublimierbar. Eine Dehydrierung zum Cyclopentadienyl-phenylcycloheptatrienyl-chrom(0) durch Zugabe von Raney-Nickel zu der in Hexan gelösten Substanz trat – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht ein, im Unterschied zu $C_5H_5Cr^IC_7H_8$, das dabei spontan in $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (4) übergeht⁶⁾. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nach Sinterung ab etwa 135° bei 141–143° (Zers.).

Das magnetische Moment von $p_{eff} = 1.74$ BM entspricht einem ungepaarten Elektron.

Das Molekulargewicht liegt mit 268 in der erwarteten Größenordnung (ber. 285.3).

Ein intakter Cyclopentadienylring zeigt sich durch Banden bei 1105 und 1000/cm im IR-Spektrum. Phenylbanden treten bei 729 und 701/cm auf. Die Anwesenheit von

²¹⁾ G. Winkhaus und G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311; G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3807.

²²⁾ D. Jones und G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1961, 1408.

Phenylcycloheptatrien im Molekül ließ sich durch gaschromatographische Untersuchung der nach oxydativer Zersetzung einer benzolischen Lösung des Komplexes durch Einwirkung von Luft erhaltenen organischen Bestandteile nachweisen.

Weitere Ringaustauschversuche an $C_5H_5Cr^+C_6H_6$ (1)

1. Darstellung von Phenyl- und Methylcycloheptatrienyl-cyclopentadienyl-chrom(0)

Der Austausch des Benzolliganden in **1** gegen das Tropylium-Ion ist ein zweiter, unabhängiger und übersichtlicher Weg zu den Phenyl- und Methyltropylium-cyclopentadienyl-chrom-Verbindungen¹⁾. Mit 1-Phenyl- bzw. 1-Methyl-cycloheptatrien-(2.4.6) entstanden Komplexe, die nach den NMR- und IR-Spektren mit den durch Ringerweiterung zugänglichen Verbindungen¹⁾ identisch waren.

2. Umsetzung von $C_5H_5Cr^+C_6H_6$ (1) mit Tropyliumtetrafluoroborat

Durch $[C_7H_7]BF_4$ wird auch ohne die Anwesenheit weiterer Lewis-Säuren das Benzol aus **1** verdrängt. Das Tropylium-Kation fungiert also nicht nur als eintretender Ligand, sondern scheint gleichzeitig, um einen Austausch überhaupt erst zu ermöglichen, durch Auflagerung auf das Benzol auch dessen π -Elektronenwolken vom zentralen Chrom etwas abzuziehen und damit die Benzol-Metall-Bindung soweit zu schwächen, daß andere Siebenringe eine neue Bindungsbeziehung zu dem betreffenden Chromatom aufnehmen können.

Die Ausbeuten dieses Verfahrens liegen bei etwa stöchiometrischen Mengen von **1** und $[C_7H_7]BF_4$ allerdings sehr viel niedriger als beim Cycloheptatrien/Aluminiumchlorid-Verfahren.

Austauschversuche mit Pyridiniumsalzen

Das *N*-Methyl-pyridinium-Kation hielten wir auf Grund seines aromatischen Charakters und der positiven Ladung für einen Liganden, der gegenüber Benzol in Kombination mit dem Fünfring wie das Cycloheptatrienyl- und Azulenium-Kation²³⁾ bevorzugt sein sollte. Die Umsetzung mit *N*-Methyl-pyridinium-chlorid und -jodid in Acetonitril und Benzol ergab jedoch neben Zersetzungsprodukten und etwas Ausgangsmaterial keinen Cr-haltigen π -Komplex. Auch die induktive Positivierung des Benzolkernes in Aniliniumsalzen vermochte keinen Austausch zu verursachen.

Das Mißlingen dieser Versuche legt die Erklärung nahe, daß für die Auflagerung eines Ringes unter Verdrängung des Benzols aus $C_5H_5Cr^+C_6H_6$ (1) nicht nur die positive Ladung des neuen Liganden, sondern gleichzeitig auch eine hohe Symmetrie der Verteilung dieser Ladung über das ganze C-Gerüst wie im Tropylium- und Azulenium-Kation²³⁾ erforderlich ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rh., für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. K. E. Schwarzhan sind wir für die magnetischen Untersuchungen, Herrn Dr. H. H. Lindner für die Dipolmessungen aufrichtig verbunden.

²³⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, Chem. Ber. 96, 2451 (1963).

Beschreibung der Versuche

1. *Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(1)-hexafluorophosphat* (3): In ca. 40 ccm mit Stickstoff gesättigtem *Cycloheptatrien* wurden unter Erwärmen 5.0 g (25.6 mMol) $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ (1)¹⁾ gelöst. Bei der Abkühlung durch ein Eisbad wurde mit einem Magneten rasch gerührt, um das teilweise wieder auskristallisierende **1** in feiner Verteilung zu erhalten. Sodann wurden unter raschem Rühren etwa 4 g (30 mMol) fein gepulvertes $AlCl_3$ zugegeben. Die Kühlung ist erforderlich, um die Polymerisation des *Cycloheptatriens* zu verzögern. Es schieden sich sehr rasch rotbraune Tropfen aus. Sobald sich das C_7H_8 weitgehend entfärbt hatte, wurde durch Zugabe von Eisstückchen und Wasser (insgesamt ca. 50 ccm) unter intensiver Durchmischung hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte an der Luft. Nach Filtration wurde die organische Phase verworfen, die grünlichgelbe wäbr. Kationlösung gründlich mit Äther gewaschen. Dann gab man so lange festes NH_4PF_6 zu, bis keine weitere Fällung mehr stattfand. Der gelbe Niederschlag wurde auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, trocken gesaugt, nochmals in möglichst wenig Aceton gelöst, die Lösung über Al_2O_3 filtriert und das Salz durch Zugabe von absol. Äther ausgefällt. Nach mehrstdg. Trocknen bei 60° i. Hochvak. Ausb. 6.3–6.8 g (70–75%, bez. auf **1**).

$CrC_{12}H_{12}PF_6$ (353.2) Ber. C 40.81 H 3.42 Cr 14.72 F 32.28 P 8.77
Gef. C 40.80 H 3.40 Cr 14.80 F 32.20 P 8.80

2. *Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(0)* (4): Wie vorstehend wurde aus 12.96 g (66.5 mMol) **1** und 11.5 g (86.3 mMol) $AlCl_3$ in 100 ccm *Cycloheptatrien* das Kation $[C_5H_5Cr^I C_7H_7]^+$ dargestellt. Die wäbr. Lösung wurde nach gründlichem Waschen in einem N_2 -gefüllten Kolben mit 150 ccm Benzol überschichtet und unter Rühren mit etwa 15 g $Na_2S_2O_4$ und 20 g KOH zum neutralen Komplex reduziert. **4** ist luftempfindlich und muß deshalb unter Stickstoff gehandhabt werden. Die Phasen wurden getrennt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und über Al_2O_3 filtriert. Nach Abzug des Benzols wurde bei 80–100° i. Hochvak. sublimiert. Bei sauberem Arbeiten fällt das blauschwarze Sublimat bereits beim ersten Mal völlig trocken an. Schmp. ~230° im zugeschmolzenen Röhrchen. Ausb. 9.19 g (66%, bez. auf **1**).

$CrC_{12}H_{12}$ (208.2) Ber. C 69.21 H 5.81 Cr 24.98
Gef. C 68.91 H 5.66 Cr 24.68 Mol.-Gew. 211 (kryoskop. in Benzol)

3. *Quantitative Verfolgung der Reduktion von $[C_5H_5Cr^I C_7H_7]^+$ durch $Na_2S_2O_4/KOH$* : 836.0 mg **4** wurden in Benzol in Gegenwart von Wasser durch Schütteln an der Luft vollständig in das *Kation* übergeführt. Nach Entfärbung des organ. Solvens trennte man die beiden Phasen, die wäbr. Kationlösung wurde in einem N_2 -gefüllten Kolben mit Benzol überschichtet. Dann wurde, um eine Disproportionierung zu vermeiden (vgl. 8.) zunächst unter Rühren mit $Na_2S_2O_4$ versetzt und erst anschließend mit KOH alkalisch gemacht. Nach beendeter Reduktion wurden die Phasen getrennt, das Benzol abgezogen und der Rückstand sublimiert. Ausb. 780.8 mg **4** (93%, bez. auf **4**).

4. *Cyclopentadienyl-phenylcycloheptatrienyl-chrom(0)*: In einem 50-ccm-Kölbchen wurde unter Stickstoff in 5 ccm *1-Phenyl-cycloheptatrien-(2.4.6)* 1.0 g (5.1 mMol) **1** durch Erwärmen gelöst. Dann wurden bei Raumtemp. 2 g (15 mMol) fein gepulvertes $AlCl_3$ unter raschem Rühren zugegeben. Dabei schieden sich spontan rote Tropfen aus. Sobald kein **1** mehr sichtbar war, wurde mit ca. 30 ccm Wasser hydrolysiert und die gelbe, wäbr. Lösung von organischen Bestandteilen durch mehrfaches Waschen mit Äther und von Polymerisationsprodukten durch Filtrieren befreit. Nach Reduktion des gelösten Kations mit alkalischer

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung unter Rühren und Sublimation bei $\sim 80^\circ$ i. Hochvak. schmolz die grüne Substanz bei $90-91^\circ$ im zugeschmolzenen Röhrchen. Ausb. 639 mg (43 %, bez. auf 1).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{16}$ (284.3) Ber. C 76.04 H 5.68 Cr 18.28 Gef. C 76.31 H 5.62 Cr 18.12

5. *Cyclopentadienyl-phenylcycloheptatrienyl-chrom(I)-hexafluorophosphat*: Das Salz wurde in einem eigenen Ansatz, jedoch ohne Ausbeutebestimmung dargestellt. Aus Aceton/Äther kleine gelbe Nadeln.

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{16}\text{PF}_6$ (429.3) Ber. C 50.36 H 3.76 Cr 12.12 F 26.55 P 7.21
Gef. C 50.33 H 3.82 Cr 11.50 F 26.39 P 7.10

6. *Cyclopentadienyl-methylcycloheptatrienyl-chrom(0)*: Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten, wie unter 4. beschrieben. 1.123 g (5.76 mMol) **1** in 4 ccm *1-Methyl-cycloheptatrien-(2.4.6)* wurden mit 2 g (15 mMol) AlCl_3 umgesetzt. Nach Sublimation bei $\sim 70^\circ$ i. Hochvak. Schmp. der blaugrünen Verbindung 78° . Ausb. 332 mg (26 %, bez. auf 1).

Identifizierung erfolgte durch NMR- und IR-Spektrum¹⁾.

7. *Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(I)-jodid (6)*: In einem 250-ccm-Zweihalskolben wurden unter Stickstoff in 120 ccm N_2 -gesätt. Benzol 1.302 g (6.26 mMol) frisch resublimiertes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (**4**) gelöst. Dann wurden 770 mg (3.03 mMol) ebenfalls resublimiertes *Jod* in 30 ccm Benzol unter Rühren langsam zugetropft. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag, der auf einer G4-Fritte abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Nach mehrstdg. Trocknen i. Hochvak. bei 60° war das Produkt analysenrein. Kristalle lassen sich gut durch Umkristallisieren aus Methanol gewinnen. Aus der Mutterlauge kann der Rest des Salzes durch Äther ausgefällt werden.

$\text{CrC}_{12}\text{H}_{12}\text{J}$ (335.1) Ber. C 43.00 H 3.61 Cr 15.52 J 37.87
Gef. C 42.94 H 3.64 Cr 15.70 J 37.70

8. *Disproportionierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^1\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (2)*: 1.411 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (**4**) wurden in ca. 50 ccm Benzol in Gegenwart von 30 ccm Wasser in einem Scheidetrichter unter kräftigem Schütteln durch *Luftsauerstoff* oxydiert. Sobald sich die organische Phase entfärbt hatte, wurde die gelbgrüne Kationlösung in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben mit Benzol überschichtet und unter raschem magnetischem Rühren portionsweise mit 20 g *KOH* versetzt. Nach kurzer Zeit hatte sich das Benzol blau, die wäbr. Phase grün gefärbt. Aus der Benzolphase wurden nach Eindampfen und Sublimieren 836 mg **4** zurückgewonnen, entspr. 59%.

9. *Cyclopentadienyl-[1-phenyl-cycloheptatrien-(2.4.6)]-chrom(I) (7)*: Eine Suspension von 3.504 g $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^1\text{C}_7\text{H}_7]\text{J}$ (**6**) (10.45 mMol) in 50 ccm Benzol wurde in einem Zweihalskolben mit der berechneten Menge von frisch dargestelltem LiC_6H_5 in äther. Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach ca. $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wurde durch Eintropfen von 10 ccm Wasser hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die organische mit Wasser gewaschen und die dabei entstehende Emulsion zur besseren Phasentrennung über Filterzellulose abgesaugt. Nach Abzug des Benzols wurde der braune Rückstand in n-Hexan über Al_2O_3 „neutral“ (Akt.-St. III) chromatographiert.

Hexan eluierte zwei Produkte:

Der durch Reduktion aus dem Kation entstandene Neutralkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^0\text{C}_7\text{H}_7$ (**4**) bildete die erste Zone. Nach Sublimation bei $80-100^\circ$ i. Hochvak. 530 mg (2.55 mMol) (24 %, bez. auf eingesetztes **6**).

Die braune zweite Zone enthielt das Additionsprodukt **7**, das nochmals chromatographiert wurde. Ausb. 113 mg (0.4 mMol) hellbraune Substanz (3.8 %, bez. auf **6**). Aus n-Hexan bei -50° Schmp. nach Sinterung ab 135° bei $141-143^\circ$ (Zers.).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{17}$ (285.3) Ber. C 75.77 H 6.00 Cr 18.23
Gef. C 74.51 H 6.14 Cr 18.25 Mol.-Gew. 268 (kryoskop. in Benzol)

10. *Metallierung von $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ (4) mit Amylnatrium*: Ohne die günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde analog der Metallierung des Di-benzol-chroms(0)¹⁶ in folgender Weise verfahren:

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, N_2 -Aufsatz und Tropftrichter wurden 7 g (0.304 g-Atom) fein verteiltes *Na*, 4,8 g (23.3 mMol) **4** und ca. 100 ccm n-Hexan zusammengegeben. Unter Rühren und Kühlen mit Eis wurden 14.1 ccm (117 Mol) *n*-Amylchlorid langsam zugetropft. Dann wurde ca. 1/2 Stde. auf Siedetemp. gehalten, bis das Hexan entfärbt war. Die Reaktion trat auch ein, wenn über Nacht bei Raumtemp. gerührt wurde. Diese Variante brachte jedoch keine Ausbeutesteigerung. Sodann wurden 31 ccm (0.307 Mol) unter Stickstoff destillierter Benzaldehyd unter Kühlung zugetropft. Nach ca. 1stdg. Rühren bei Raumtemp. und Zerstören des überschüss. Natriums mit Methanol wurde in ein Benzol/Methanol/Wasser-Gemisch gegossen und durch Zugabe von verdünnter Salzsäure neutralisiert bzw. schwach angesäuert. Durch intensives Rühren wurde für eine starke Durchmischung mit Luft gesorgt. Nach einiger Zeit wurde die wäßr. Phase abgetrennt, mit frischem Wasser versetzt und das Rühren fortgesetzt. Dieser Arbeitsgang wurde wiederholt, bis auf Zugabe von NH_4PF_6 keine nennenswerte Trübung durch ausfallende Kationen mehr auftrat.

Dann wurden die vereinigten wäßr. Anteile gründlich mit Äther gewaschen, in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben mit Hexan überschichtet und durch Zugabe von $Na_2S_2O_4$ im neutralen bis schwach alkalischen Bereich unter Rühren reduziert.

Die eingeeengte Hexanlösung wurde über Al_2O_3 „neutral“ (Akt.-St. III) chromatographiert. Zum Entwickeln des Chromatogramms wurde n-Hexan verwendet, mit Benzol wurde eluiert. Die erste Zone enthielt das braungrüne $C_5H_5Cr^0C_7H_6COC_6H_5$ (**B**), das noch einmal chromatographiert und zuletzt in einem Gefäß mit Kühlfinger bei 100° i. Hochvak. sublimiert wurde. Schmp. unter N_2 133–137°. Ausb. 22.7 mg (0.3%, bez. auf **4**).

$Cr_{19}H_{16}O$ (312.3) Ber. C 73.06 H 5.16 Cr 16.65 O 5.13
Gef. C 73.70 H 5.10 Cr 15.30 O 5.00

Das in der zweiten Zone enthaltene dunkelbraune $C_6H_5COC_5H_4Cr^0C_7H_7$ (**C**) wurde ebenfalls rechromatographiert und bei 100° i. Hochvak. sublimiert. Schmp. unter N_2 130–132.5°. Ausb. 220 mg (3%, bez. auf **4**).

$Cr_{19}H_{16}O$ (312.3) Ber. C 73.06 H 5.16 Cr 16.65 O 5.13
Gef. C 73.00 H 5.30 Cr 16.60 O 5.30

11. *Umsetzung von $C_5H_5Cr^I C_6H_6$ (1) mit Tropyliumtetrafluoroborat*: In einem mit Stickstoff gefüllten Zweihalskolben wurden 473 mg (2.42 mMol) **1** in 7.5 ccm Acetonitril mit 547 mg (3.27 mMol) $C_7H_7BF_4$ umgesetzt. Das Lösungsmittel färbte sich dunkel, allmählich ging alles **1** in Lösung. Das Acetonitril wurde abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen, in Anwesenheit von Hexan mit $Na_2S_2O_4/KOH$ unter Rühren reduziert, die organ. Phase mit dem *Cr(0)*-Komplex mit Wasser gewaschen, an der Luft in Gegenwart von Wasser bis zur Entfärbung geschüttelt und das Kation mit NH_4PF_6 gefällt. Ausb. 87 mg [$C_5H_5Cr^I C_7H_7$] PF_6 (**3**) (9.1%, bez. auf **1**).

12. *Versuche zur Darstellung von N-Methyl-pyridinium-cyclopentadienyl-chrom(0)*: In einem mit Stickstoff gefüllten Kolben wurden 879 mg (4.5 mMol) **1** mit 1.141 g (ca. 5.2 mMol) *N*-Methyl-pyridiniumjodid in 25 ccm Acetonitril 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei färbte sich die Lösung grün. Nach Abzug des Solvens wurde in Wasser aufgenommen und filtriert. Mit NH_4PF_6 ließ sich aus der wäßr. Phase kein Cr-haltiges Kation ausfällen.

Im wasserunlöslichen Rückstand war neben Ausgangsmaterial ebenfalls kein flüchtiges neues Produkt enthalten, wie das IR-Spektrum des daraus gewonnenen Sublimates zeigte.

Der Versuch wurde mit *N-Methyl-pyridiniumchlorid* wiederholt:

a) 389 mg (ca. 3 mMol) des *Salzes* wurden in 25 ccm CH_3CN mit 625 mg (3.20 mMol) **1** unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verwendung des Jodids. Mit Ausnahme von wenig Ausgangsmaterial konnte wiederum nichts isoliert werden.

b) 453 mg (3.5 mMol) des *Chlorids* wurden in 50 ccm Benzol mit 522 mg (2.68 mMol) **1** 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der rotbraunen organischen Phase konnte nach Abzug des Solvens nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Der grünschwarze Rückstand wurde mit Wasser behandelt, um ein eventuell entstandenes Kation herauszulösen. Nach Filtrieren fiel wiederum mit NH_4PF_6 kein Cr-haltiges Kation aus.

[102/66]