

Bis(aromat)chrom-Komplexe Darstellung durch Cokondensation; IR-spektroskopische, cyclovoltammetrische und kinetische Untersuchungen

Henri Brunner* und Heinrich Koch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 9. April 1981

Durch Cokondensation von Cr-Dampf, Benzol und einem substituierten Aromaten wurden neben Bis(benzol)chrom(0) die Verbindungen (Aromat)(benzol)chrom(0) (**8a–14a**, **22a–24a**, **28a**) und Bis(aromat)chrom(0) (**15a–21a**, **25a–27a**, **29a**) dargestellt. Titration mit Iodlösung überführt die Komplexe in die entsprechenden Bis(aromat)chrom(I)-iodide. Der Gang der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen in Ester- und Keto-Substituenten zeigt, daß der $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^0$ -Substituent stark elektronenschiebend, der $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^1$ -Substituent dagegen stark elektronenanziehend wirkt. Umgekehrt beeinflussen Art und Anzahl der Substituenten unabhängig von ihrer Anordnung am Bis(aromat)chrom-Gerüst das Redoxpotential Cr^0/Cr^1 . Der elektronenanziehende Charakter des $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^1$ -Substituenten kommt bei einem Vergleich der basenkatalysierten Umesterung von freiem und komplexgebundenem Benzoesäure-methylester in Geschwindigkeitsunterschieden von mehreren Zehnerpotenzen zum Ausdruck. Die erwartete Verlangsamung der Umesterung der entsprechenden Chrom(0)-Komplexe wird von einer Chrom(I)-Katalyse überspielt.

Bis(arene)chromium Complexes

Synthesis by Cocondensation; IR Spectroscopic, Cyclovoltammetric and Kinetic Investigations

By cocondensation of Cr vapor, benzene and a substituted arene, in addition to bis(benzene)chromium(0), the compounds (arene)(benzene)chromium(0) (**8a–14a**, **22a–24a**, **28a**) and bis(arene)chromium(0) (**15a–21a**, **25a–27a**, **29a**) were synthesized. The complexes were oxidized to the corresponding bis(arene)chromium(I) iodides by titration with iodine solution. From the trend of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequencies in ester and keto substituents it follows that the $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^0$ substituent is extremely electron donating, the $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^1$ substituent, however, strongly electron withdrawing. In contrast, type and number of the substituents affect the redox potential Cr^0/Cr^1 irrespective of their arrangement at the bis(arene)chromium skeleton. The electron withdrawing character of the $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^1$ -substituent is documented in a comparison of the base-catalyzed transesterification of free and complexed methyl benzoate by rate differences of several powers of ten. The expected retardation of the transesterification of the corresponding chromium(0) complexes is outplayed by a chromium(I) catalysis.

Mit Hilfe der Cokondensationstechnik können Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe mit einer Vielfalt von Substituenten an den aromatischen Ringen synthetisiert werden^{1–5}), die mit anderen Methoden nicht oder nur in beschränktem Umfang zugänglich sind⁶). In der vorliegenden Arbeit sollte die Wechselbeziehung zwischen dem zentralen Cr-

Atom und den Substituenten an den Aromaten in folgenden Punkten untersucht werden:

Auswirkung von Art und Zahl der Substituenten auf das Potential der reversiblen Redoxreaktion zwischen den Chrom-Oxidationsstufen 0 und I.

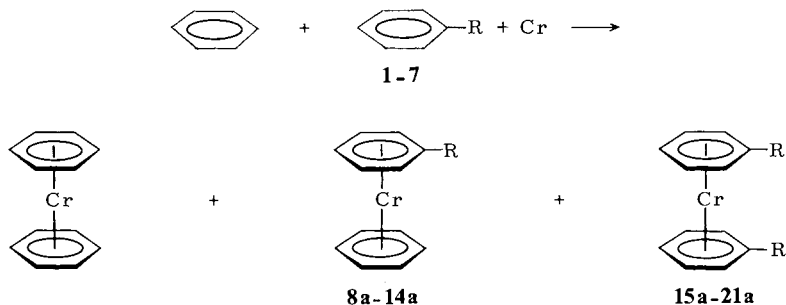
Einfluß der Chrom-Oxidationszahlen 0 und I auf die Carbonylfrequenzen in Ketonen und Estern sowie auf die Geschwindigkeit der Umesterung, beides im Vergleich zu den entsprechenden freien Aromaten.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von neuen Bis(aromat)chrom-Komplexen dargestellt, insbesondere des Typs (Aromat)(benzol)chrom, von dem bisher nur wenige Vertreter beschrieben sind⁷⁻¹⁷.

Darstellung der Bis(aromat)chrom-Komplexe 8 – 31

Bei der Cokondensation von Cr-Dampf, erzeugt durch elektrische Widerstandsheizung von Cr-Metall in einem W-Tiegel, im Hochvakuum mit einem großen Überschuß (10- bis 50fach) eines Aromaten bilden sich Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe¹⁻⁵. Verwendet man für die Cokondensation gleiche Mengen von Benzol und einem anderen Aromaten, so entsteht ein Gemisch von Bis(benzol)chrom(0), (Aromat)(benzol)chrom(0) und Bis(aromat)chrom(0) im Verhältnis 1 : 2 : 1, gleiche Reaktivität der beiden Aromaten gegenüber den Cr-Atomen vorausgesetzt⁵.

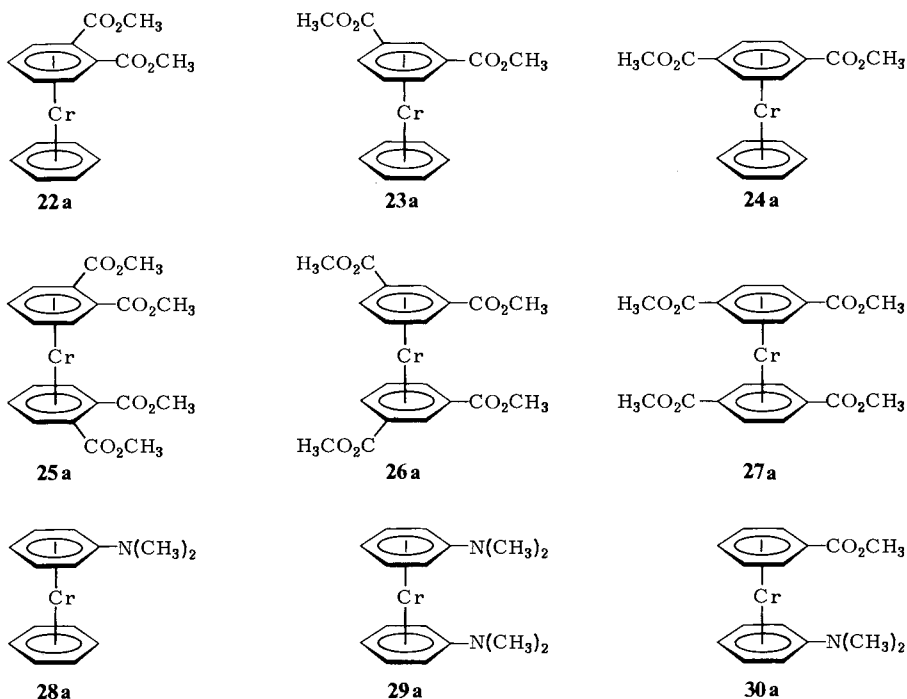
Schema 1



R	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
	1, 8, 15	2, 9, 16	3, 10, 17	4, 11, 18	5, 12, 19	6, 13, 20
R	COCH ₃					
	7, 14, 21					

Mit der im experimentellen Teil beschriebenen Anlage, mit der pro Stunde etwa 2–3 g Chrom verdampft werden können, sind die Komplexe 8a–29a (Schema 1 und 2) in Gramm-Mengen zugänglich. Mit zwei verschiedenen Aromaten wie Benzoesäuremethylester und *N,N*-Dimethylanilin entsteht neben den symmetrisch substituierten Verbindungen 15a und 29a auch der unsymmetrisch substituierte Komplex 30a (Schema 2).

Schema 2

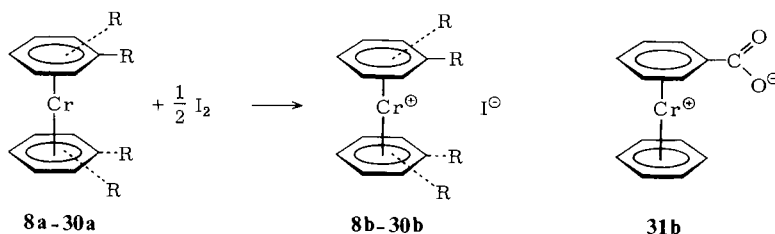


Die Komplexe **8a** – **30a** lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln. Sie sublimieren im Hochvakuum je nach den Substituenten bei Temperaturen zwischen 60 und 140 °C. In diesen Eigenschaften drückt sich die gegenüber dem relativ schwerlöslichen und schwerflüchtigen Bis(benzol)chrom(0) verminderte Gittersymmetrie bei den substituierten Derivaten aus. Die Luftempfindlichkeit der Komplexe **8a** – **30a**, besonders ausgeprägt in Lösung, ist stark von den Substituenten abhängig. Sie variiert von extrem bei den *N,N*-Dimethylanilin-Derivaten über stark bei den alkylsubstituierten Verbindungen bis schwach bei den Acetyl- oder Ester-Derivaten. Mehrere funktionelle Gruppen verstärken diesen Effekt, so daß die Verbindungen **25a** – **27a** mit 4 Estersubstituenten luftbeständig sind.

Die Oxidation der Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe mit milden Oxidationsmitteln^{6,18)} führt zu den entsprechenden Chrom(I)-Verbindungen **8b** – **30b**. Analysenrein ergeben sich diese Bis(aromat)chrom(I)-Komplexe in Form ihrer Iodide bei der Titration von Etherlösungen der Chrom(0)-Komplexe mit etherischer Iod-Lösung, wobei die Chrom(I)-iodide quantitativ ausfallen.

Die salzartigen Bis(aromat)chrom(I)-iodide lösen sich nicht in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wohl aber in Alkoholen, Aceton, Acetonitril, Methylenchlorid und Wasser. Die Bis(aromat)chrom(I)-iodide mit elektronenanziehenden Substituenten sind im festen Zustand längere Zeit luftstabil; in Lösung gehen sie an Luft nach Stunden unter Spaltung der Metall-Aromat-Bindung in Cr^{3+} über. Die Chrom(I)-Kationen mit elektronenschiebenden Substituenten zeigen erhöhte Luftempfindlichkeit und Zersetzlichkeit. Am Licht tritt beschleunigt Grünfärbung der gelben bis roten Bis(aromat)chrom(I)-iodide ein.

Schema 3



Die reversible Oxidation der in organischen Lösungsmitteln löslichen Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe zu den wasserlöslichen Bis(aromat)chrom(I)-Kationen kann man ausnützen, um überschüssige Aromaten von in ihrer Flüchtigkeit und Löslichkeit ähnlichen Chrom-Komplexen abzutrennen. Man oxidiert dazu zu den wasserlöslichen Chrom(I)-Kationen, trennt die verunreinigte organische Phase ab und reduziert anschließend mit $Na_2S_2O_4/KOH$ oder mit Natriumamalgam wieder zu den Chrom(0)-Verbindungen⁶⁾.

In wäßriger Lösung werden die Estergruppen von Bis(aromat)chrom(I)-Kationen bereits bei tiefen Temperaturen durch Spuren von Basen verseift. Behandelt man daher (Benzoessäure-methylester)(benzol)chrom(I)-iodid (**8b**) mit einer wäßrigen Suspension von Ag_2O , so bildet sich unter gleichzeitiger Abscheidung von AgI das Zwitterion (Benzoat)(benzol)chrom(I) (**31b**). Während der Verseifung verschwinden im IR-Spektrum die Estercarbonylbanden, statt dessen treten die für die Carboxylatgruppierung typischen Absorptionen bei 1618 und 1362 cm^{-1} auf. **31b** schließt sich in seinen Eigenschaften an ähnliche Zwitterionen mit der positiven Ladung am Metall und der negativen Ladung in der funktionellen Gruppe eines π -gebundenen Liganden an¹⁹⁻²³⁾. Mit Methyljodid in Methanol läßt sich **31b** wieder in den Methylester **8b** überführen.

Die Massenspektren aller Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe **8a-30a** enthalten das Molekülion M^+ . Neben speziellen Fragment-Ionen treten in allen Massenspektren die Ionen $(M^+ - \text{Aromat})$ auf, wobei in den (Aromat)(benzol)-Komplexen das Fragment $(\text{Aromat})Cr^+$ immer wesentlich intensiver ist als das $(C_6H_6)Cr^+$ -Fragment. Intensive Peaks liefern in allen Spektren auch die Bestandteile der Sandwich-Komplexe, Cr und die verschiedenen Aromaten⁵⁾.

IR-Spektren

Eine recht starke niederfrequente Verschiebung der $C=O$ -Schwingung um etwa 25 cm^{-1} tritt ein, wenn man von den freien Benzoessäureestern²⁴⁾ **1** und **2** zu ihren $(C_6H_6)Cr^0$ -Komplexen **8a** und **9a** übergeht (Tab. 1). Diese Frequenzniedrigung ist auf den stark elektronenschiebenden Effekt der $(C_6H_6)Cr^0$ -Einheit zurückzuführen, der auch an den $\nu(C\equiv O)$ -Frequenzen in $C_6F_5Re(CO)_5$ und in $(C_6H_6)Cr(C_6F_5)Re(CO)_5$ beobachtet wurde¹⁰⁾. In den Chrom(I)-Kationen **8b** und **9b** dagegen verschieben sich die $\nu(C=O)$ -Banden deutlich um $11-13\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Frequenzen, entsprechend einer elektronenanziehenden Wirkung der $(C_6H_6)Cr^I$ -Gruppe (Tab. 1).

Wie ausgeprägt diese Verschiebungen der $\nu(C=O)$ -Schwingungen der Benzoessäureester bei der π -Komplexbildung in **8a**, **9a** und **8b**, **9b** sind, ergibt sich aus folgenden

Tab. 1. $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen [cm^{-1}] von freien und komplexgebundenen Benzoessäureestern und Acetophenon (Lösungsmittel CH_2Cl_2)

	Benzoessäure- methylester	Benzoessäure- ethylester	Acetophenon
freier Ligand	1722	1717	1686
(Ligand)(benzol)chrom(0)	1698	1694	1648
(Ligand)(benzol)chrom(I)-iodid	1733	1730	1696
(Ligand)tricarboxylchrom	1727	1724	1689

Literaturdaten^{25,26}. In CCl_4 -Lösung wird die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz des Benzoessäuremethylesters (**1**) von 1730 cm^{-1} durch einen *p*- NO_2 -Substituenten lediglich nach 1737 cm^{-1} , durch einen *p*- OCH_3 -Substituenten nach 1723 cm^{-1} verschoben. Durch Veränderung der Donor-Akzeptor-Bindung bei der π -Komplexbildung mit $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^0$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^{\text{I}}$ lassen sich also auf eine Ester-Gruppierung am aromatischen Ring elektronenschiebende und elektronenziehende Wirkungen ausüben, die weit über die üblichen substitutionsbedingten Effekte hinausgehen.

Die Carbonylfrequenzen in den (Ester)tricarboxylchrom-Verbindungen liegen im Vergleich zum freien Ester leicht hochfrequent verschoben (Tab. 1), entsprechend einer elektronenziehenden Wirkung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit, die aufgrund von pK_S -Bestimmungen an (Benzoessäure)tricarboxylchrom einem *p*-Nitro-Substituenten gleichzusetzen ist²⁷.

In **30a** und **30b** ist gegenüber **8a** und **8b** der Benzolligand durch den elektronenschiebenden Liganden *N,N*-Dimethylanilin ersetzt. Dies hat für die Chrom(0)-Verbindung **30a** eine noch stärkere niederfrequente Verschiebung der Carbonylschwingung (1700 cm^{-1} , Benzol) im Vergleich zu **8a** (1706 cm^{-1} , Benzol) und eine etwas geringere hochfrequente Verschiebung für die Chrom(I)-Verbindung **30b** (1719 cm^{-1} , CH_2Cl_2) im Vergleich zu **8b** (1733 cm^{-1} , CH_2Cl_2) zur Folge.

In den Bis(benzoessäureester)chrom(0)- und -chrom(I)-Komplexen (**15**, **16**) treten grundsätzlich die gleichen Verschiebungen der Estercarbonylschwingungen wie in den monosubstituierten Verbindungen **8** und **9** auf, nur ist bei den Chrom(0)-Komplexen **15a** und **16a** die Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz nach niedrigeren Wellenzahlen etwas kleiner und bei den Chrom(I)-Komplexen **15b** und **16b** die Verschiebung nach höheren Wellenzahlen etwas größer als in den monosubstituierten Verbindungen **8a**, **9a** bzw. **8b**, **9b**. Dies ist verständlich, ist doch in **15** und **16** gegenüber **8** und **9** Benzol durch den stärker elektronenanziehenden Benzoessäureester ersetzt. Entsprechende Verschiebungen beobachtet man in den IR-Spektren der Bis(aromat)chrom-Komplexen **22**–**27** mit Diestern als Liganden⁵.

Der Gang der Carbonylfrequenzen in den verschiedenen Acetophenon-Verbindungen (Tab. 1) ist dem der Benzoessäureester analog bis auf die mit 38 cm^{-1} noch stärkere Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Bande beim Übergang von freiem Acetophenon zu (Acetophenon)(benzol)chrom(0).

Beim Vergleich der freien Phenyllessigsäureester **3**, **4** und Hydrozimtsäureester **5**, **6** mit den Chrom(0)- und Chrom(I)-Komplexen **10**–**13** und **17**–**20** lassen sich nur geringfügige Frequenzverschiebungen der Estercarbonylbanden beobachten⁵. Wie erwartet schwächen eine oder zwei Methylengruppen zwischen Estergruppe und Aromat die elektronischen Veränderungen bei der π -Komplexbildung wirkungsvoll ab. Die einzige Ausnahme ist die stark niederfrequente Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Absorption im (Benzol)(hydrozimtsäure-ethylester)chrom(I)-iodid (**13b**) (1716 cm^{-1} in KBr) gegenüber Hydrozimtsäure-ethylester (1737 cm^{-1} in CCl_4). Dies ist deshalb

auffallend, weil für Chrom(I)-Verbindungen Verschiebungen nach höheren Wellenzahlen charakteristisch sind⁵⁾ (Tab. 1). In **13b** ist zwar die Seitenkette $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ so lang, daß es durch Einklappen des Ester-Substituenten in Richtung auf das Zentralmetall zu einer direkten Wechselwirkung von Carbonylsauerstoff und Chrom(I) kommen könnte. Überraschenderweise bleibt jedoch diese Verschiebung im entsprechenden Methylester-Komplex **12b** (1739 cm^{-1} in KBr) aus.

Cyclische Voltammetrie

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wurden die Halbstufen-Redoxpotentiale aller neu dargestellten Chrom-Komplexe **8–31** gemessen. Wie in Abb. 1 für (Benzol)(isophthalsäure-dimethylester)chrom (**23**) gezeigt, sind in allen Fällen die Kriterien für einen reversiblen Einelektronenübergang erfüllt²⁸⁾. Tab. 2 enthält die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und die cyclovoltammetrischen Parameter.

Tab. 2. Cyclovoltammetrische Parameter der Komplexe **8–31** (Acetonitril)

Komplex	$E_{1/2}^{\text{a}}$ (V)	$ E_p^{\text{a}} - E_p^{\text{k}} $ (mV)	$i^{\text{a}}/i^{\text{k}}$	$E_{1/2}^{\text{b}}$ (V)	$ E_p^{\text{a}} - E_p^{\text{k}} $ (mV)	$i^{\text{a}}/i^{\text{k}}$
27	-0.049	60	1.03			
24	-0.407	60	1.05			
26	-0.064	60	1.01			
23	-0.409	60	1.04			
25	-0.157	60	1.06			
22	-0.464	60	1.03			
15	-0.407	60	0.96			
8	-0.615	60	1.0			
16	-0.421	60	1.1			
9	-0.617	60	0.98			
21	-0.429	60	1.07			
14	-0.616	60	1.03			
30	-0.743	60	1.02			
17				-0.751	60	0.99
10				-0.782	60	1.05
18	-0.756	60	1.06	-0.759	140 ^{c)}	0.98
11	-0.795	60	1.06	-0.797	120 ^{c)}	0.98
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^{29-31}$	-0.811	60	1.05			
12				-0.826	80	0.96
19				-0.837	60	1.0
13				-0.834	60	1.0
20				-0.840	60	1.0
28	-0.958	60	0.98			
31				-0.967	60	1.07
29	-1.075	60	1.16			

a) Kohlestab als Arbeitselektrode. – b) Platinstab als Arbeitselektrode. – c) Messung ohne internal-resistive-Kompensation.

Aus diesen Daten ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Elektronenanziehende Substituenten (CO_2R , COR) erhöhen das Halbstufenpotential, elektronenliefernde Substituenten (NMe_2 , COO^-) erniedrigen es.

Die Wirkung der Substituenten ist additiv. Pro unmittelbar am Aromaten gebundener Ester- oder Keto-Funktion erhöht sich das Halbstufenpotential etwa um 0.2 V. Nur

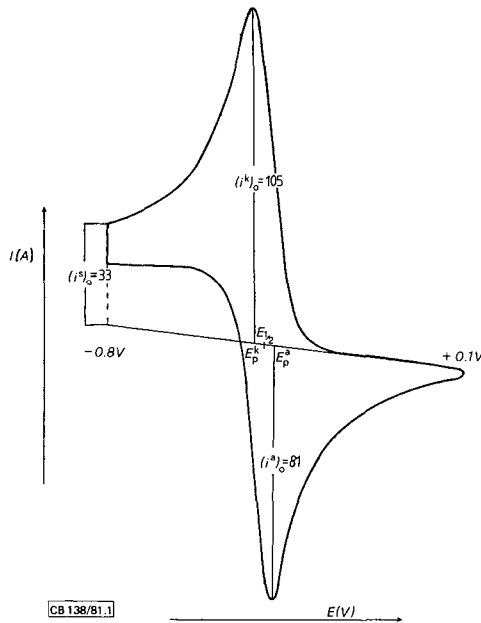


Abb. 1. Cyclovoltogramm von (Benzol)(isophthalsäure-dimethylester)chrom (**23**) (Acetonitril)

bei den Phthalsäure-dimethylester-Komplexen **22** und **25** ist diese Additivität mit einer Potentialerhöhung um etwa 0.15 V pro CO_2R -Einheit nicht ganz erfüllt. Entsprechend ergab sich bei der polarographischen Untersuchung von alkylsubstituierten Bis(aromat)chrom-Verbindungen eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um 0.03 V pro Alkylgruppe zu negativeren Werten³²⁾.

Bei Kombination einer CO_2Me - und einer NMe_2 -Gruppe in Komplex **30** zeigt das relativ positive Halbstufenpotential von -0.74 V an, daß die Wirkung der elektronenziehenden Estergruppe die der elektronenschiebenden Dimethylaminogruppe deutlich überkompensiert.

Der COO^- -Substituent im (Benzoat)(benzol)chrom-Komplex **31** hat etwa den gleichen Einfluß wie eine NMe_2 -Gruppierung.

Die Methylengruppe in den Phenylessigester-Komplexen **10**, **11**, **17**, **18** puffert die Wirkung der Esterfunktion weitgehend ab (geringfügig positive Verschiebung des Halbstufenpotentials). Zwei Methylengruppen zwischen Benzolring und Esterfunktion in den Komplexen **12**, **13**, **19**, **20** dagegen wirken bereits wie eine Alkylgruppe (leicht negative Verschiebung des Halbstufenpotentials).

Aufgrund von MO-Betrachtungen und Überlegungen zur kinetischen und thermodynamischen Stabilität von Bis(aromat)chrom-Komplexen wurde gefolgert, daß die Halbstufenpotentiale für die reversible Redoxreaktion zwischen den Chrom-Oxidationsstufen 0 und 1 mit der Luftempfindlichkeit korrelieren sollten^{11,33-36)}. Die Reihe der Bis(aromat)chrom-Komplexe **8-30** bestätigt diesen Zusammenhang. Die mit vier

Estergruppen substituierten Verbindungen **25a**, **26a**, **27a** (Potential um -0.1 V) sind auch in Lösung über Tage luftstabil. Vermindert man die Anzahl der elektronenanziehenden funktionellen Gruppen im Bis(aromat)chrom(0)-Komplex, so sinken Redoxpotential und Luftstabilität. Die Luftempfindlichkeit steigt mit negativer werdendem Potential über sehr stark bei den Alkyl-Komplexen bis extrem bei den NMe_2 -substituierten Verbindungen **30a**, **28a** und **29a**.

Neben der reversiblen Oxidation der Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe zu den entsprechenden Chrom(I)-Kationen, ist auch eine weitere irreversible Oxidation von Bis(aromat)chrom(I)-Verbindungen unter Verlust der Sandwich-Struktur zu Cr^{3+} möglich, eine Reaktion, die je nach der kinetischen Stabilität bei Luftkontakt mehr oder weniger schnell abläuft, und die auch elektrochemisch durchgeführt werden kann^{32,37}.

In den Cyclovoltagrammen der von uns dargestellten Komplexe beobachtet man dabei in irreversiblen Übergängen einen schwachen zweiten und einen intensiven dritten Peak. Die Lage dieses dritten Peaks, der der Bildung von Cr^{3+} zuzuordnen ist, zeigt bei verschiedenen Bis(aromat)chrom-Derivaten einen Trend wie die Halbstufenpotentiale der reversiblen $\text{Cr}^0/\text{Cr}^{\text{I}}$ -Übergänge: Zwei elektronenanziehende Substituenten (Ester- oder Ketogruppen) führen zu einem Peak bei etwa $+1.25$ V, elektronenschiebende Substituenten (NMe_2 -Gruppen) zu einem Peak bei etwa $+0.8$ V, in Übereinstimmung mit den beobachteten Zersetzungsgeschwindigkeiten der Bis(aromat)chrom(I)-iodide **8b–30b** zu Cr^{3+} , die sich wie die der entsprechenden Chrom(0)-Verbindungen **8a–30a** abstufen.

Umesterung

Als zu vergleichende Systeme wählten wir Benzoesäure-methylester, Phenyllessigsäure-methylester und Hydrozimtsäure-methylester, einmal in der freien Form, **1**, **3**, **5** und zum anderen in Form ihrer π -Komplexe mit $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^0$ (**8a**) und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^{\text{I}}$ (**8b**, **10b**, **12b**) sowie mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$. In diesen Verbindungen ist die Esterfunktion unmittelbar am aromatischen Ring gebunden bzw. durch eine bzw. zwei Methylengruppen vom aromatischen System entfernt. Wir verfolgten die Geschwindigkeit der basenkatalysierten Umesterung der Methylester in die Ethylester^{38–41} mit Hilfe der quantitativen IR-Spektroskopie^{42–44}. Die Auswertung anhand geeigneter Banden der entsprechenden Methyl- und Ethylester mit Hilfe von Eichgeraden nach pseudo-erster Ordnung ergibt k_{ex} , das wir Geschwindigkeitszahl nennen, da es uns in erster Linie darauf ankam, alle untersuchten Systeme unter möglichst konstanten Bedingungen miteinander zu vergleichen.

In Ethanol (500–5000facher Überschuß) liegen diese Umesterungsgleichgewichte ganz auf der Seite der Ethylester. Die Reaktionen werden durch Zugabe von KOEt gestartet und durch Abpuffern bzw. Ausfällen gestoppt. Alle Umesterungen wurden mit den konstanten Verhältnissen Methylester : KOEt = 5 : 1 und 3 : 1 durchgeführt. Dabei benötigten die Umesterungen der freien Ester **1**, **3** und **5** bei $+50^\circ\text{C}$ Halbwertszeiten zwischen 1.5 und 11.6 min. Die entsprechenden Halbwertszeiten für die Umesterungen von (Benzol)(phenyllessigsäure-methylester)chrom(I) (**10b**) bei 0°C betragen 1.2 bis 2.4 min und von Benzol(hydrozimtsäure-methylester)chrom(I) (**12b**) 23.5–40 min. Die Umesterung von (Benzoesäure-methylester)(benzol)chrom(I) (**8b**) erfolgt dagegen mit Halbwertszeiten von 1.5–2.5 min schon bei -25°C (Tab. 3).

Tab. 3. Parameter der Umesterungsreaktion Methylester → Ethylester

Edukt	Temp. (°C)	k_{ex} (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	k_{rel}	$\frac{[\text{Edukt}]}{[\text{Base}]}$	$\frac{\text{mg Edukt}}{\text{ml Lösung}}$	Gesamt- volumen (ml)
1	+25	$1.93 \cdot 10^{-4}$	60.0	—	3.8	72.8/10	18.62
	+50	$9.96 \cdot 10^{-4}$	11.6	1	5.0	60.4/10	13.12
	+50	$1.58 \cdot 10^{-3}$	7.3	1	3.0	60.4/10	15.20
3	+50	$5.77 \cdot 10^{-3}$	2.0	6	4.7	66.8/10	13.12
	+50	$5.02 \cdot 10^{-3}$	2.3	5	5.0	66.6/10	13.17
	+50	$7.70 \cdot 10^{-3}$	1.5	5	3.0	66.6/10	15.36
	+50	$1.65 \cdot 10^{-3}$	7.0	5	5.0	66.6/35	38.20
5	+50	$3.04 \cdot 10^{-3}$	3.8	3	5.0	73.3/10	13.23
	+50	$4.28 \cdot 10^{-3}$	2.7	3	3.0	73.3/10	15.39
	+50	$3.85 \cdot 10^{-3}$	3.0	43	5.0	21.2/25	25.57
(C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃)- Cr(CO) ₃	+50	$6.42 \cdot 10^{-3}$	1.8	41	3.0	21.2/25	25.94
	8b	-25	$2.48 \cdot 10^{-3}$	4.7	54 000 ^{a)}	8.5	26.3/25
	-25	$4.62 \cdot 10^{-3}$	2.5	68 000	5.0	23.4/25	25.73
	-25	$4.62 \cdot 10^{-3}$	2.5	61 000	5.0	20.9/20	20.66
	-25	$7.70 \cdot 10^{-3}$	1.5	56 000	3.0	20.9/20	21.09
10b	0	$4.89 \cdot 10^{-3}$	2.4	5 400	5.0	19.1/15	15.33
	0	$5.25 \cdot 10^{-3}$	2.2	5 800	5.0	19.0/15	15.34
	0	$9.63 \cdot 10^{-3}$	1.2	5 900	3.0	19.0/15	15.57
12b	0	$2.89 \cdot 10^{-4}$	40.0	320	5.0	19.7/15	15.34
	0	$4.92 \cdot 10^{-4}$	23.5	304	3.0	19.7/15	15.57

a) NaOEt als Base.

Da die Umesterungen wegen der verschiedenen Geschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen und aus meßtechnischen Gründen teilweise bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt werden mußten, wurde versucht, über folgende Näherungen Zahlenwerte k_{rel} zu erhalten, die unmittelbar miteinander vergleichbar sind.

Nach *Arrhenius* werden chemische Reaktionen bei Temperaturerhöhung um 10°C um das Zwei- bis Dreifache beschleunigt. Verwendet wurde der Faktor 2.5.

Die Umesterungsgeschwindigkeit ist der Basenkonzentration proportional⁴¹⁾, wie auch aus Tab. 3 hervorgeht.

Mit diesen beiden Näherungen lassen sich aus den k_{ex} -Werten die relativen Umesterungsgeschwindigkeiten k_{rel} , bezogen auf Benzoesäure-methylester $k_{\text{rel}} = 1$, angeben (Tab. 3, Spalte 5). Zur Einordnung der durch π -Komplexbildung bedingten Geschwindigkeitsänderungen sei angeführt, daß eine *p*-ständige Nitrogruppe in Benzoesäureester die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse um den Faktor 100 erhöht⁴⁵⁾. Während der schwach elektronenziehende Charakter der Cr(CO)₃-Einheit in einem Faktor $k_{\text{rel}} = 43$ zum Ausdruck kommt, liegt der k_{rel} -Wert für den entsprechenden (C₆H₆)Cr^I-Komplex **8b** mit 65000 um Größenordnungen höher (Tab. 3). Trennt man Aromat und Estergruppe durch eine CH₂-Gruppe (**10b**) oder zwei CH₂-Gruppen (**12b**), so fallen die k_{rel} -Werte auf 5600 bzw. 320 ab. Die Wirkung der positiven Ladung in **8b**, **10b** und **12b** auf die Geschwindigkeit der Umesterung nimmt also mit steigendem Abstand Chrom/Estergruppe wesentlich langsamer ab als die Rückwirkung der Estergruppe auf

das Halbstufenpotential des $\text{Cr}^0/\text{Cr}^{\text{I}}$ -Systems (Tab. 2) bzw. der Einfluß der Chrom-Oxidationsstufen 0 und I auf die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz der Estergruppen (Tab. 1) in den Komplexen **8**, **10** und **12**. In den angegebenen k_{rel} -Werten drückt sich quantitativ die Veränderung der Reaktivität von funktionellen Gruppen an einem Aromaten aus, wenn man diesen mit einem π -gebundenen Substituenten (Aromat)chrom modifiziert, wie dies qualitativ bereits mehrfach beobachtet worden war^{6,46,47}. Auch bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^-$ mit NaOMe zu $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)_2\text{Cr}^+ \text{PF}_6^-$ wurde ein stark beschleunigender Effekt der positiven Ladung am Chrom nachgewiesen und der Wirkung von zwei Nitrogruppen in *o*- und *m*-Stellung von Chlorbenzol gleichgesetzt⁴⁸.

Umgekehrt war aufgrund der IR-Daten (Tab. 1) zu erwarten, daß die basenkatalysierte Umesterung von (Benzoessäure-methylester)(benzol)chrom(0) (**8a**) zu **9a** gegenüber dem freien Benzoessäureester **1** sehr stark verlangsamt sein sollte. Wider Erwarten trat jedoch in EtOH bei Zugabe von KOEt bereits bei -25°C Umesterung ein. Daher lag die Vermutung nahe, daß die Alkohololyse von **8a** durch Spuren von Chrom(I)-Kationen beschleunigt wird, deren Estergruppen, wie soeben gezeigt, unter diesen Bedingungen rasch zu den Ethylestern umestern. Mit dieser Möglichkeit wäre vor allem dann zu rechnen, wenn eine Elektronenübertragung in Lösung zwischen Chrom(0)- und Chrom(I)-Komplexen mit verschiedenen Alkylgruppen in der Esterfunktion im Sinne von $\mathbf{9a} + \mathbf{8b} \rightleftharpoons \mathbf{9b} + \mathbf{8a}$ wesentlich rascher als die Umesterung wäre. Dies läßt sich folgendermaßen nachweisen.

Man löst **8b** in Aceton, gibt die äquimolare Menge an **9a** in Aceton zu und fällt durch Zusatz eines Überschusses an tiefgekühltem Pentan die in der Reaktionslösung vorliegenden Chrom(I)-Kationen quantitativ aus, wobei die Chrom(0)-Verbindungen in Lösung bleiben.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des Niederschlags ergab in allen Fällen ein Gemisch **8b/9b** von etwa 40/60, selbst bei einer Reaktionstemperatur von -70°C und einer Reaktionsdauer von nur wenigen Minuten, also unter Bedingungen, bei denen noch keine nennenswerte Umesterung von **8b** eintritt. Wir schreiben daher die unerwartet rasche Umesterung des Chrom(0)-Komplexes **8a** einer Katalyse durch Spuren der entsprechenden Chrom(I)-Verbindung zu, die die durch den stark elektronenschiebenden Effekt des $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^0$ -Substituenten zu erwartende Verlangsamung der Umesterung überspielt. Rascher Elektronenaustausch zwischen Bis(aromat)chrom(0)-Komplexen und den korrespondierenden Radikalkationen wurde auch aus der Verbreiterung von ^1H -NMR-Signalen geschlossen⁴⁹.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann für Mithilfe beim Bau der Cokondensationsanlage, Herrn Prof. Dr. A. Merz für die Aufnahme der Cyclovoltogramme und den Herren Dr. K. K. Mayer und E. Fischer für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in N_2 -Atmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Cokondensationsreaktion

Als repräsentativ für die Darstellung der Bis(aromat)chrom-Komplexe **8a**–**30a** sei im folgenden die Cokondensation von Benzol, Phenylelessigsäure-methylester (**3**) und Chrom beschrieben.

Ein mit Alundumzement ausgekleideter Wolframtiegel (drei verdrehte W-Drähte von 0.75 mm Durchmesser konisch gewickelt) wird zwischen zwei wassergekühlte Elektroden eingespannt und mit etwa 4 g gekörntem Chrom beschickt. Das Reaktionsgefäß, ein zylindrischer Sechsliter-Glastopf, wird über einen Planschliff NW 150 am Deckel befestigt, durch den zwei Einleitungssysteme für die verschiedenen Aromaten, eine Ausleitkapillare und die wassergekühlten Elektroden eingeführt sind. Zur Erzeugung eines Druckes von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr dient eine Drehschieberpumpe (Nennsaugvermögen 6.0 m³/h), kombiniert mit einer Diffstak-Öldiffusionspumpe (Saugvermögen 135 l/s). Ist das erforderliche Vakuum erreicht, wird das Reaktionsgefäß auf -196°C abgekühlt. Bei etwa 60 A (etwa 8 V) beginnt die Verdampfung des Chroms. Über Dosierventile an den beiden Einleitsystemen werden aus den beiden vorevakuieren Benzol- und Phenylelessigsäure-methylester-Kolben im Verlauf der Reaktion gleichmäßig möglichst gleiche Mengen (jeweils ungefähr 30–50 g) eingespeist. Der Phenylelessigsäure-methylester wird dabei auf etwa 90°C erhitzt. Um den Ester gasförmig einkondensieren zu können, wird das Einleitsystem beheizt (spiralförmiger Widerstandsdraht vom Dosierhahn bis zur Mündung des Einleitrohrs; Schlickkappe mit eingeschmolzenem Wolframstift). Eine genaue Beschreibung der gesamten Apparatur und aller Arbeitsgänge findet sich in Lit.^{5,50}. Im Verlauf der Cokondensationsreaktion erhöht man die Stromstärke auf etwa 80 A (etwa 12 V), um ein möglichst kontinuierliches Verdampfen des Chroms zu gewährleisten, dessen Oberfläche sich während der Reaktion verkleinert. Der Druck, über die Dosierung der einkondensierenden Ligandmengen leicht variierbar, muß unter $3 \cdot 10^{-4}$ Torr liegen, um die Chromverdampfung aufrecht zu erhalten und eine Pyrolyse zu vermeiden.

Nach 60–80 min sind etwa 2.2 g Chrom verdampft (Tiegeltemperatur 1600 – 1800°C). Das Substrat/Metall/Produkt-Gemisch an der Gefäßwandung, zunächst schwarz, durchläuft beim Auftauen auf Raumtemperatur eine Reihe von Farbtönen. Die unlösliche Bestandteile enthaltende, dunkelbraune bis schwarze Lösung sammelt sich am Boden des Reaktionsgefäßes. Sie kann über das Ausleitsystem, dessen Mündung unmittelbar über dem Boden des Reaktionsgefäßes endet, aus dem Gefäß entfernt werden.

Chromatographie der Cokondensationsprodukte

Aus der filtrierten Lösung werden Benzol und Phenylelessigsäure-methylester so weit abdestilliert, bis die Reaktionsprodukte zu sublimieren beginnen. Den grünbraunen öligen Rückstand nimmt man in wenig Benzol auf und chromatographiert an Kieselgel (0.063–0.200 mm; Aktivitätsstufe II–III; Säule 80×1.8 cm). Mit Benzol wird zunächst die grüne Zone von Bis(benzol)chrom(0) eluiert. Mit Benzol/Diethylether (40:1) folgt als zweite grüne Zone (Benzol)phenylelessigsäure-methylester)chrom(0) (**10a**) und nach Erhöhung des Etheranteils als dritte grüne Zone Bis(phenylelessigsäure-methylester)chrom(0) (**17a**).

Beim Einengen der Zone 3 erhält man das symmetrisch substituierte Reaktionsprodukt **17a** in fester Form. Der unsymmetrisch substituierte Komplex **10a** aus Zone 2 dagegen fällt zunächst ölig an, da er durch restlichen Phenylelessigsäure-methylester (**3**) verunreinigt ist, der sich bei der Chromatographie im Adsorptionsverhalten nur unwesentlich vom monosubstituierten Komplex **10a** unterscheidet. Durch Kristallisation aus Ether/Petrolether läßt sich jedoch auch Komplex **10a** fest gewinnen. Eine Reinigung durch Sublimation für die Verbindungen **10a** und **17a** ist ebenfalls möglich.

Ausbeuten (bezogen auf verdampfte Chrommenge): Bis(benzol)chrom(0): 530 mg (6%), (Benzol)(phenyllessigsäure-methylester)chrom(0) (**10a**): 1.54 g (13%), Bis(phenyllessigsäure-methylester)chrom(0) (**17a**): 0.74 g (5%).

Variation bei der Cokondensation mit anderen Aromaten

Die Ausbeuteangaben in Tab. 4 sind nur Orientierungswerte, da das Verhältnis der einkondensierenden Aromaten untereinander und zur verdampften Chrommenge nur schwer konstant zu halten ist. Die relativ niedrigen Ausbeuten bei den Cokondensationen mit den Dimethylestern von Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure sind auf die hohen Siedepunkte (um 300 °C) zurückzuführen. Trotz Beheizung von Substratkolben und Einleitsystem gelang es nur bedingt, den erforderlichen hohen Ligandenüberschuß bei der Cokondensation zu erreichen. Wegen der ähnlichen Flüchtigkeiten der freien Diester und ihrer (Benzol)chrom(0)-Komplexe konnte der überschüssige Ligand in diesen Fällen auch nicht durch Destillation i. Hochvak. aus dem roten Produktgemisch abgetrennt werden. Da die freien Diester und die Komplexe **22a**–**24a** auch nahezu gleiche Löslichkeiten aufweisen, trägt man zur Trennung in diesen Fällen das filtrierte Reaktionsprodukt auf eine dicke, kurze SiO₂-Säule auf und trennt mit Benzol als Elutionsmittel Bis(benzol)chrom und freien Diester weitgehend von den (Ester)chrom-Komplexen, deren rote Zone dabei nur wenige Zentimeter ins Silicagel eindringt. Man hebt diese rote Zone samt Kieselgel ab, löst die Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe mit Diethylether heraus und chromatographiert wie in Tab. 4 angegeben.

Die chromatographische Trennung der bei der Cokondensation mit Benzoesäure-methylester und *N,N*-Dimethylanilin entstehenden Produkte ist schwierig. Nach der Elution restlicher freier Aromaten mit Benzol verteilt sich mit Benzol/Diethylether (50:1) eine rote Zone ohne scharfe Unterteilung über die ganze Säule. Die Chromatographie muß deswegen IR-spektroskopisch verfolgt werden: Zunächst wird **8a**, dann **30a**, dann **29a** eluiert.

Alle Verbindungen werden je nach Löslichkeit aus Petrolether, Petrolether/Ether oder Ether/Methylenchlorid umkristallisiert. Sie sublimieren i. Hochvak. bei 60–140 °C. Ihre analytischen Daten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Aufarbeitung über das Chrom(0)/Chrom(I)-Redoxsystem

Wie am Beispiel der Cokondensationsprodukte von Benzol, Acetophenon und Chrom gezeigt sei, kann man die erwähnten Schwierigkeiten bei der Abtrennung von restlichen freien Aromaten aus dem Komplexgemisch vor der Chromatographie folgendermaßen umgehen: Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird mit etwa 300 ml Wasser unterschichtet. Zur Oxidation der Chrom(0)-Komplexe saugt man etwa 2 h Luft durch das Gemisch. Die entstehende Emulsion wird filtriert. Die fast farblose Benzolphase wird abgetrennt und die gelbe, die Chrom(I)-Kationen enthaltende Wasserphase wird mehrmals mit Benzol ausgewaschen. Die Wasserphase wird mit etwa 250 ml Benzol überschichtet, mit KOH schwach alkalisch gemacht und mit 2.5 g (0.015 mol) Na₂S₂O₄ versetzt. Nach 2stdg. Rühren engt man die dunkelrote Benzolphase, in der sich bei der Reduktion die Chrom(0)-Verbindungen sammeln, ein und chromatographiert wie vorher beschrieben.

Bei der Darstellung der Chrom-Komplexe mit Esterliganden ist eine Reduktion mit Na₂S₂O₄ in wäßriger KOH wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Esterfunktion nicht möglich. Hier wird folgendermaßen verfahren: Die filtrierte Lösung aus der Cokondensationsreaktion wird mit etwa 300 ml Diethylether versetzt. Man oxidiert die Chrom(0)-Komplexe mit einer etherischen Iodlösung, filtriert den entstehenden gelben Niederschlag und wäscht mit Ether aus. Der Niederschlag der Methylester wird anschließend in etwa 200 ml Methanol (bei den Ethylestern in Ethanol) gelöst und mit Natriumamalgam reduziert. Die orange Lösung verfärbt sich dabei dunkelrot. Nach etwa 1 h trennt man die Lösung ab, engt ein und chromatographiert wie in Tab. 4 beschrieben.

Tab. 4. Analytische Daten und Eigenschaften der Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe

Komplex	Name	Massenspekt.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Elutionsmittel Benzol/Ether	Eigenschaften
8a	(Benzoessäure-methylester)(benzol)-chrom(0) ^{6,53}	266	C ₁₄ H ₁₄ CrO ₂ (266.2)	Ber. 63.16 Gef. 63.16	5.30 5.25		17	82–84	10:1	dunkelrote Nadeln, etwas luftempfindlich
15a	Bis(benzoessäure-methylester)chrom(0) ^{8,53,54}	324	C ₁₆ H ₁₆ CrO ₄ (324.3)	Ber. 59.26 Gef. 59.20	4.97 4.82		6	109–110	10:1 bis 1:1	dunkelrote Nadeln, wenig luftempfindlich
9a	(Benzoessäure-ethylester)(benzol)chrom(0)	280	C ₁₅ H ₁₆ CrO ₂ (280.3)	Ber. 64.28 Gef. 63.98	5.75 5.68		13	80	10:1	rote Nadeln, etwas luftempfindlich
16a	Bis(benzoessäure-ethylester)chrom(0) ⁵⁵	352	C ₁₈ H ₂₀ CrO ₄ (352.3)	Ber. 61.37 Gef. 61.26	5.72 5.75		8	90	10:1 bis 1:1	dunkelrote Nadeln, wenig luftempfindlich
10a	(Benzol)(phenyllessigsäure-methylester)chrom(0)	280	C ₁₅ H ₁₆ CrO ₂ (280.3)	Ber. 64.28 Gef. 64.07	5.75 5.70		13	63	40:1	dunkelgrüne Kristalle, sehr luftempfindlich
17a	Bis(phenyllessigsäure-methylester)chrom(0)	352	C ₁₈ H ₂₀ CrO ₄ (352.3)	Ber. 61.37 Gef. 60.93	5.72 5.58 ^a		5	82	40:1	dunkelgrüne bis schwarze Nadeln, sehr luftempfindlich
11a	(Benzol)(phenyllessigsäure-ethylester)chrom(0)	294	C ₁₆ H ₁₈ CrO ₂ (294.3)	Ber. 65.30 Gef. 64.98	6.16 5.97 ^a		17	52	30:1	oliv-goldglänzende Plättchen, sehr luftempfindlich
18a	Bis(phenyllessigsäure-ethylester)chrom(0) ⁵⁶	380	C ₂₀ H ₂₄ CrO ₄ (380.4)	Ber. 63.15 Gef. 62.89	6.36 6.25		4	39	30:1 bis 1:1	gelbgrüne Plättchen, sehr luftempfindlich
12a	(Benzol)(hydrozimsäure-methylester)chrom(0)	294	C ₁₆ H ₁₈ CrO ₂ (294.3)	Ber. 65.30 Gef. 65.03	6.16 6.08		8	42	50:1 ^b	gelbgrüne Kristalle, sehr luftempfindlich
19a	Bis(hydrozimsäure-methylester)chrom(0)	380	C ₂₀ H ₂₄ CrO ₄ (380.4)	Ber. 63.15 Gef. 63.02	6.36 6.22		6	63	50:1 bis 1:1 ^b	olive Kristalle, sehr luftempfindlich

Tab. 4 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Massenspektr.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Elutionsmittel Benzol/Ether	Eigenschaften
13 a	(Benzol)(hydrozimsäure-ethyl-ester)chrom(0)	308	$C_{17}H_{20}CrO_2$ (308.3)	Ber. 66.22 Gef. 65.70	6.54 6.14(a)		11	41–42	50:1 b)	gelbgrüne Kristallplättchen, sehr luftempfindlich
20 a	Bis(hydrozimsäure-ethyl-ester)chrom(0) ^{56,57)}	408	$C_{22}H_{28}CrO_4$ (408.4)	Ber. 64.70 Gef. 64.25	6.91 6.68(a)		5	56	50:1 bis 1:1 b)	olivgrüne Plättchen, sehr luftempfindlich
14 a	(Acetophenon)(benzol)-chrom(0) ^{6,58)}	250	$C_{14}H_{14}CrO$ (250.3)	Ber. 67.19 Gef. 66.90	5.64 5.53		6	112	5:1	rote Kristalle, sehr luftempfindlich
21 a	Bis(acetophenon)-chrom(0) ⁵⁹⁾	292	$C_{16}H_{16}CrO_2$ (292.3)	Ber. 65.68 Gef. 65.44	5.52 5.52		3	142–143	5:1 bis 1:1	dunkelrote Nadeln, luftempfindlich
22 a	(Benzol)(phthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0)	324	$C_{16}H_{16}CrO_4$ (324.3)	Ber. 59.26 Gef. 59.35	4.97 5.22		6	102	20:1	rote Kristalle, wenig luftempfindlich
25 a	Bis(phthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0)	440	$C_{20}H_{20}CrO_8$ (440.4)	Ber. 54.55 Gef. 54.82	4.58 4.32		2	74	20:1 bis 1:1	dunkelbraune bis schwarze Kristalle, luftstabil
23 a	(Benzol)(isophthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0)	324	$C_{16}H_{16}CrO_4$ (324.3)	Ber. 59.26 Gef. 59.29	4.97 5.04		8	89	20:1	braune Nadeln, wenig luftempfindlich
26 a	Bis(isophthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0) ⁶⁾	440	$C_{20}H_{20}CrO_8$ (440.4)	Ber. 54.55 Gef. 54.80	4.58 4.67		3	166–167	20:1 bis 1:1	rotglänzende Kristalle, luftstabil
24 a	(Benzol)(terephthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0)	324	$C_{16}H_{16}CrO_4$ (324.3)	Ber. 59.26 Gef. 59.39	4.97 4.77		7	170	20:1	braune Nadeln, wenig luftempfindlich
27 a	Bis(terephthalsäure-dimethyl-ester)chrom(0) ⁶⁾	440	$C_{20}H_{20}CrO_8$ (440.4)	Ber. 54.55 Gef. 54.38	4.58 4.70		3	198–199	20:1 bis 1:1	glänzende rote Nadeln, luftstabil

Tab. 4 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Massenspektr.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Elutionsmittel Benzol/Ether	Eigenschaften
28 a	(Benzol)(<i>N,N</i> -dimethylanilin)chrom(0)	251	$C_{14}H_{17}CrN$ (251.3)	Ber. 66.91 Gef. 66.19	6.82 6.52	5.57 5.50 ^{a)}	8	108–110	10:1	rotbraune Kristalle, extrem luftempfindlich
29 a	Bis(<i>N,N</i> -dimethylanilin)chrom(0) ⁵⁴⁾	294	$C_{16}H_{22}CrN_2$ (294.4)	Ber. 65.28 Gef. 64.50	7.53 7.44	9.52 9.32 ^{a)}	6	87 Zers.	10:1 bis 1:1	dunkelrote Kristalle, extrem luftempfindlich
30 a	(Benzoessäure-methylester)(<i>N,N</i> -dimethylanilin)chrom(0)	309	$C_{16}H_{19}CrNO_2$ (309.3)	Ber. 62.13 Gef. 61.11	6.19 6.11	4.53 4.51 ^{a)}	3	91–92	20:1	rotbraune Nadeln, extrem luftempfindlich

a) Vom berechneten Wert nach unten abweichend gefundene C,H-Analysenwerte aufgrund von Luftoxidation. – b) Chromatographie bei –10°C mit Toluol/Ether.

Darstellung der Bis(aromat)chrom(I)-iodide

Zu einer Lösung von 270 mg (1.0 mmol) (Benzoessäure-methylester)(benzol)chrom(0) in etwa 100 ml Diethylether tropft man eine etherische Iodlösung. Dabei bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag. Die rote etherische Lösung des Komplexes wird gegen Ende der Oxidationsreaktion zunehmend heller, schließlich farblos. Ein Überschuß an Iod, zu erkennen an der Braunfärbung der Etherphase, ist zu vermeiden (Bildung von Triiodiden). Der Niederschlag wird abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: rote Nadeln. Ausb. nahezu quantitativ.

Analog lassen sich die Iodide der übrigen Bis(aromat)chrom(0)-Komplexe darstellen. Die Eigenschaften und analytischen Daten der aus Methanol bzw. Ethanol umkristallisierten Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Analytische Daten und Eigenschaften der Bis(aromat)chrom(I)-iodide

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Schmp. (°C)	Aussehen
		C	H	N		
8b	C ₁₄ H ₁₄ CrIO ₂ (393.2)	Ber.	42.77	3.54	174 – 175 (Zers.)	hellrote Kristalle
		Gef.	42.99	3.54		
15b ⁶⁰⁾	C ₁₆ H ₁₆ CrIO ₄ (451.2)	Ber.	42.60	3.57	176 – 177 (Zers.)	hellrote Kristalle
		Gef.	42.64	3.63		
9b	C ₁₅ H ₁₆ CrIO ₂ (407.2)	Ber.	44.25	3.96	ab 150 Zers.	orange Nadeln
		Gef.	44.06	3.94		
16b ⁶⁰⁾	C ₁₈ H ₂₀ CrIO ₄ (479.2)	Ber.	45.11	4.21	143	gelborange Nadeln
		Gef.	45.29	4.20		
10b	C ₁₅ H ₁₆ CrIO ₂ (407.2)	Ber.	44.25	3.96	ab 130 Zers.	orangerote Nadeln
		Gef.	43.96	4.04		
17b ⁶⁰⁾	C ₁₈ H ₂₀ CrIO ₄ (479.2)	Ber.	45.11	4.21	158	orange gelbe Nadeln
		Gef.	45.12	4.25		
11b	C ₁₆ H ₁₈ CrIO ₂ (421.2)	Ber.	45.62	4.31	ab 80 Zers.	orange gelbe Kristalle
		Gef.	45.43	4.22		
18b ^{56,60)}	C ₂₀ H ₂₄ CrIO ₄ (507.3)	Ber.	47.36	4.77	140	gelbes Pulver
		Gef.	47.04	4.64		
12b	C ₁₆ H ₁₈ CrIO ₂ (421.2)	Ber.	45.62	4.31	ab 145 Zers.	gelborange Nadeln
		Gef.	45.62	4.25		
19b	C ₂₀ H ₂₄ CrIO ₄ (507.3)	Ber.	47.36	4.77	Öl	gelbes viskoses Öl
		Gef.	47.13	4.62		
13b	C ₁₇ H ₂₀ CrIO ₂ (435.2)	Ber.	46.92	4.63	ab 115 Zers.	gelbe Nadeln
		Gef.	46.87	4.67		
20b ^{56,60)}	C ₂₂ H ₂₈ CrIO ₄ (535.3)	Ber.	49.36	5.27	32	gelbe Nadeln
		Gef.	49.21	5.50		
14b	C ₁₄ H ₁₄ CrIO (377.2)	Ber.	44.58	3.74	165	gelbe Nadeln
		Gef.	44.79	3.77		
21b	C ₁₆ H ₁₆ CrIO ₂ (419.2)	Ber.	45.80	3.84	152 – 153 (Zers.)	orange Kristalle
		Gef.	45.68	3.82		
30b	C ₁₆ H ₁₉ CrINO ₂ (436.2)	Ber.	44.05	4.39	a)	gelbe Kristalle
		Gef.	43.89	4.49		
31b	C ₁₃ H ₁₁ CrO ₂ (251.2)	Ber.	62.15	4.41	ab 110 Zers.	gelboranges Pulver
		Gef.	61.30	4.49		

a) Bei –20 °C längere Zeit haltbar; bei Raumtemperatur langsame Zersetzung.

(Benzoat)(benzol)chrom(I) (**31b**): 1.25 g (54 mmol) Ag_2O werden in 100 ml Wasser suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung von 0.7 g (18 mmol) (Benzoessäure-methylester)(benzol)chrom(I)-iodid (**8b**) in 100 ml Wasser und rührt 3 h bei Raumtemp. Man zieht das Wasser ab, nimmt das Produkt in Methanol auf und filtriert. Man engt die Lösung ein und chromatographiert an Sephadex LH 20 mit Methanol (gelbe Zone). Nach dem Trocknen erhält man 230 mg orangefarbenes Kristallpulver von **31b** (51%). **31b** ist luft- und lichtempfindlich, gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie CH_3OH , CH_2Cl_2 , CH_3CN und Wasser, unlöslich in unpolaren Solventien. Analytische Daten Tab. 5. Molmasse osmometrisch in Methanol 250 (ber. 251).

Cyclovoltammetrie

Die Messungen wurden mit ca. 20 ml Lösung bei Raumtemp. in einer 50-ml-Zelle in Dreielektrodenschaltungen durchgeführt (Substratkonzentration etwa 10^{-3} mol/l; Gerät Electrochemical System MOD. 170, Princeton Applied Research). Als Arbeitselektrode wurde entweder eine Kohlestabelektrode mit Teflonmantel oder eine Platinelektrode verwendet. Gegenelektrode bildete eine Platindrahtspirale in einem Glasrohr mit Fritte. Referenzelektrode war eine gesättigte Kalomелеlektrode, über eine Glaskapillare mit Leitsalzlösung mit der Meßlösung in Kontakt. Eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammonium-perchlorat in absol. Acetonitril diente als Leitsalzlösung und zugleich als Lösungsmittel, in dem sich sowohl die salzartigen Chrom(I)-Komplexe als auch die neutralen Chrom(0)-Verbindungen ausreichend lösen. Es wurden teils die Chrom(0)-Komplexe und teils die Chrom(I)-iodide eingesetzt. Eine Erhöhung der Umlaufgeschwindigkeit ändert die Lage von $E_{1/2}$ nicht. Reproduzierbarkeit etwa ± 3 mV. Das Peak-Stromverhältnis i^a/i^k wurde nach der Gleichung von *Nicholson*^{51) bestimmt (Abb. 1).}

Umesterung

Für jedes System entsprechender Methyl-/Ethylester wurden in den IR-Spektren drei Paare für die quantitative Auswertung geeigneter Banden ausgewählt und für verschiedene Mischungsverhältnisse die drei Eichgeraden aufgestellt⁵⁾. Das für die Umesterung verwendete Ethanol muß wasser- und carbonatfrei sein. Für die Versuchsserien wurden eingestellte ethanolische Lösungen von den entsprechenden Methylestern und von KOEt verwendet. Die Konzentrationen und Reaktionstemperaturen ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) wurden so gewählt, daß nach Reaktionszeiten im Minutenbereich (Tab. 3) das erreichte Esterverhältnis im Bereich von 0.3 bis 3 lag, in dem es sich IR-spektroskopisch am genauesten bestimmen läßt. Die Messungen wurden bei Benzoessäure-methylester (**1**) und (Benzoessäure-methylester)tricarboxylchrom durch Zugabe der äquimolaren Menge ethanolischer HCl und überschüssiger Pufferlösung⁵²⁾ gestoppt. Bei den Chrom(I)-Verbindungen **8b**, **10b** und **12b** wurde die Umesterung durch Zugabe eines großen Überschusses von tiefgekühltem Petrolether zur Reaktionslösung unterbrochen. Dabei fallen die Chrom(I)-Verbindungen quantitativ aus. Tab. 3 enthält die Parameter der Umesterungsreaktionen.

Trägt man nach Ermittlung des Mischungsverhältnisses MV den Ausdruck $\log(MV + 1)/MV$ gegen die Zeit auf, so ergeben sich Gerade, deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten für die pseudo-erste Ordnung liefern (Tab. 3)⁵⁾.

- 1) J. R. Blackborow und D. Young, Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry, S. 120, Springer Verlag, Berlin 1979.
- 2) K. J. Klabunde, Chemistry of Free Atoms and Particles, Academic Press, New York 1980.
- 3) D. F. Shriver, Inorg. Synth. Vol. XIX, 59 (1979).
- 4) P. L. Timms, Adv. Inorg. Radiochem. **14**, 121 (1972).
- 5) H. Koch, Dissertation, Univ. Regensburg 1981.
- 6) E. O. Fischer und H. Brunner, Chem. Ber. **98**, 175 (1965).
- 7) M. Dub, Organometallic Compounds, Vol. I, S. 76, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1966 und Vol. I, 1st Suppl., S. 134, 1975, und dort zitierte Literatur.
- 8) R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson und P. L. Timms, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 120.
- 9) T.-S. Tan und M. J. McGlinchey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 155.
- 10) A. Agarwal, M. J. McGlinchey und T.-S. Tan, J. Organomet. Chem. **141**, 85 (1977).
- 11) N. Hao und M. J. McGlinchey, J. Organomet. Chem. **161**, 381 (1978).
- 12) N. Hao und M. J. McGlinchey, J. Organomet. Chem. **165**, 225 (1979).
- 13) M. J. McGlinchey, N. Hao, B. G. Sayer und T.-S. Tan, J. Organomet. Chem. **194**, 325 (1980).
- 14) M. J. McGlinchey und T.-S. Tan, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2271 (1976).
- 15) C. Elschenbroich und J. Heck, Angew. Chem. **89**, 497 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 479 (1977).
- 16) C. Elschenbroich und J. Heck, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6773 (1979).
- 17) C. Elschenbroich, persönliche Mittel.
- 18) E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch., Teil B **10**, 665 (1955); E. O. Fischer, Inorg. Synth. **6**, 132 (1960).
- 19) M. D. Rausch, W. P. Hart, J. L. Atwood und M. J. Zaworotko, J. Organomet. Chem. **197**, 225 (1980).
- 20) J. N. Johnson und P. M. Treichel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1427 (1977).
- 21) J. F. Helling und W. A. Hendrickson, J. Organomet. Chem. **141**, 99 (1977).
- 22) R. G. Sutherland, B. R. Steele, J. K. Demchuk und C. C. Lee, J. Organomet. Chem. **181**, 411 (1979).
- 23) C. C. Lee, U. S. Gill und R. G. Sutherland, J. Organomet. Chem. **206**, 89 (1981).
- 24) C. J. W. Brooks, G. Eglinton und J. F. Morman, J. Chem. Soc. **1961**, 661.
- 25) C. J. W. Brooks, G. Eglinton und J. F. Morman, J. Chem. Soc. **1961**, 106.
- 26) C. Laurence und M. Berthelot, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1978**, 98.
- 27) B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1959**, 551.
- 28) F. Beck, Elektroorganische Chemie, S. 80, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 29) C. Furlani und E. O. Fischer, Z. Elektrochem. **61**, 481 (1957).
- 30) L. I. Denisovich und S. P. Gubin, Russ. Chem. Rev. **46**, 27 (1977).
- 31) U. Koelle, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 759 (1979).
- 32) I. A. Suskina, B. G. Gribov, R. A. Idrisova, L. I. Denisovich und S. P. Gubin, Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. **20**, 360 (1971).
- 33) S. Evans, J. C. Green und E. S. Jackson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2** **68**, 249 (1972).
- 34) J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot und E. Penigault, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3995 (1978).
- 35) K. J. Klabunde und H. F. Efner, Inorg. Chem. **14**, 789 (1975).
- 36) K. J. Klabunde, Angew. Chem. **87**, 309 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 287 (1975).
- 37) S. Valcher, Ric. Sci. Rend., Sez. A **8**, 1007 (1965).
- 38) J. Barthel, G. Bäder und M. Raach-Lenz, Z. Phys. Chem. **103**, 135 (1976).
- 39) L. B. Jones und T. M. Sloane, Tetrahedron Lett. **1966**, 831.
- 40) M. S. Newman und E. K. Easterbrook, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3763 (1955).
- 41) R. W. Taft, M. S. Newman und F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4511 (1950).
- 42) W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 283, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1969.
- 43) H. Volkmann, Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, S. 109, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 44) H. Weitkamp und R. Barth, Einführung in die quantitative Infrarot-Spectrophotometrie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 45) Organikum, 15. Auflage, S. 189, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 46) C. Elschenbroich, J. Organomet. Chem. **22**, 677 (1970).
- 47) C. Elschenbroich und F. Stohler, J. Organomet. Chem. **67**, C 51 (1974).
- 48) V. V. Litvak, P. P. Kun und V. D. Shteingarts, Zh. Org. Khim. **16**, 1009 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 186 508 v (1980)].
- 49) C. Elschenbroich und U. Zenneck, J. Organomet. Chem. **160**, 125 (1978).

- ⁵⁰⁾ *H. Koch*, Diplomarbeit, Univ. Regensburg 1979.
- ⁵¹⁾ *R. S. Nicholson*, *Anal. Chem.* **38**, 1406 (1966).
- ⁵²⁾ Phosphat-Pufferlösung Merck 9439, pH = 7.00 ± 0.02.
- ⁵³⁾ *E. O. Fischer* und *H. Brunner*, *Chem. Ber.* **95**, 1999 (1962).
- ⁵⁴⁾ *V. Graves* und *J. J. Lagowski*, *Inorg. Chem.* **15**, 577 (1976).
- ⁵⁵⁾ *G. A. Razuvaev*, *G. A. Domrachev* und *V. D. Zinónev*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **223**, 617 (1975) [*Chem. Abstr.* **83**, 187639u (1975)].
- ⁵⁶⁾ *G. A. Domrachev*, *V. D. Zinónev*, *L. P. Yúreva* und *N. N. Zaitseva*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **25**, 1553 (1976).
- ⁵⁷⁾ *A. N. Nesmeyanov*, *L. P. Yúreva*, *N. N. Zaitseva*, *V. K. Latov*, *S. D. Soinov*, *L. M. Samoilenko*, *K. K. Babierskii* und *A. G. Makarovskaya*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **25**, 903 (1976).
- ⁵⁸⁾ *A. N. Nesmeyanov*, *L. P. Yúreva*, *S. N. Levchenko* und *N. N. Zaitseva*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **23**, 2772 (1974).
- ⁵⁹⁾ *G. A. Domrachev*, *Y. A. Shevelev* und *V. O. Zinónev*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **27**, 200 (1978).
- ⁶⁰⁾ *G. A. Domrachev*, *V. D. Zinónev* und *L. P. Yúreva*, *J. Gen. Chem. USSR* **46**, 2505 (1976).

[138/81]