

Chemie der Übergangsmetall-Heterocyclen-Komplexe, II<sup>1)</sup>**Synthese und Elektrochemie von Carbonylchrom-Komplexen der Bithiophen-Reihe**

Wolfgang A. Herrmann\* und Dirk Andrejewski

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 6. August 1985

Durch Umsetzung von Tricarbonyltris( $\gamma$ -picolin)chrom (3) mit 2,2'-Bithiophen (1a) und seinen Derivaten 1b–e und 1g bilden sich in Gegenwart der Lewis-Säure BF<sub>3</sub> die (substituierten) Bithiophen-Chromtricarbonyl-Komplexe 4a–g in Ausbeuten bis 95%. Die cyclovoltametrisch untersuchte Oxidation der neuen Verbindungen verläuft irreversibel unter Zerfall der Komplexe.

**Chemistry of Transition Metal Heterocyclic Complexes, II<sup>1)</sup>****Synthesis and Electrochemistry of Carbonyl Chromium Complexes in the Bithiophene Series**

The (substituted) (bithiophene)tricarbonylchromium complexes 4a–g are formed in yields up to 95% upon treatment of tricarbonyltris( $\gamma$ -picoline)chromium with 2,2'-bithiophene (1a) and its derivatives 1b–e and 1g, respectively, in the presence of the Lewis acid BF<sub>3</sub>. The oxidation of the new compounds, as investigated by means of cyclovoltammetry, is irreversible and effects decomposition of the complexes.

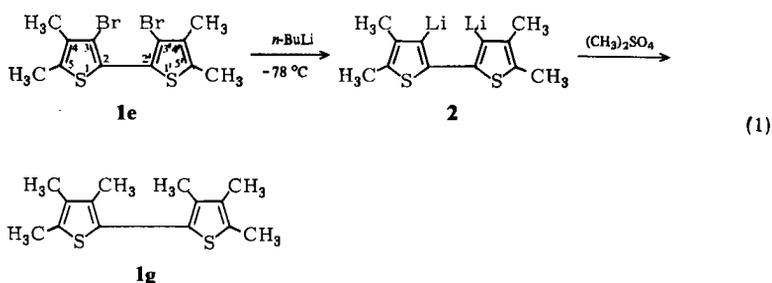
Seit den grundlegenden Arbeiten im Laboratorium von *MacDiarmid* über die dramatische Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen durch Dotierung mit Oxidations- oder Reduktionsmitteln<sup>2,3)</sup> gibt es vielseitige Bestrebungen, polymere Materialien mit metallähnlicher Leitfähigkeit zu erhalten<sup>4–6)</sup>. Polythiophen, das sich nicht nur chemisch<sup>7)</sup>, sondern neueren Berichten zufolge auch elektrochemisch herstellen läßt<sup>8)</sup>, besitzt im schwarzen, oxidierten Zustand eine bemerkenswerte elektrische Leitfähigkeit<sup>9,10)</sup>. Aufgrund der reversiblen Oxidierbarkeit ist der Einsatz von Polythiophen in Polymerbatterien ernsthaft in Betracht zu ziehen<sup>9,11)</sup>. Vor diesem Hintergrund synthetisierten wir Chromkomplexe von oligomeren Thiophenabkömmlingen und untersuchten deren Elektrochemie, um eine Vorstellung über ihre Eignung als neue Materialien zur elektrischen Energiespeicherung zu gewinnen.

**Präparative Ergebnisse****A) Synthese von Hexamethyl-2,2'-bithiophen**

Um die Reaktivität von Bithiophenderivaten mit koordinativ ungesättigten Organometallfragmenten eingehender untersuchen zu können, war ein breites Spektrum an elektronenarmen und -reichen Bithiophenderivaten notwendig. Das sehr

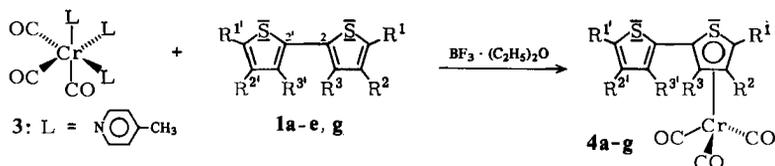
elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle, vollständig methylsubstituierte Bithiophen **1g** war nicht literaturbekannt. Ein sinnvolles Edukt für eine einfache, ausbeutestarke Synthese ist 3,3'-Dibrom-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bithiophen (**1e**), das in einer Eintopfreaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyllithium metalliert wird, bevor man das so zugängliche Zwischenprodukt **2** bei  $-30^\circ\text{C}$  mit Dimethylsulfat behandelt (Gl. 1).

Die Charakterisierung des nach der Aufarbeitung verbleibenden farblosen, kristallinen Produktes mit einem Schmelzbereich von  $163-165^\circ\text{C}$  erfolgte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ); das Spektrum weist drei gleichintensive Singulets bei  $\delta = 2.34$ , 2.06 und 1.98 auf und stützt die in Gl. 1 angegebene Formel der Verbindung **1g**.



### B) Synthese von Bithiophen-Chrom-Komplexen

Ein sehr schonendes Verfahren zur Darstellung von Aromaten-Metall-Komplexen der Formel (Aromat) $\text{M}(\text{CO})_3$  stellt eine von Öfele entwickelte Methode dar, nach der Tricarbonyl-Derivate  $(\text{CO})_3\text{ML}_3$  der Metalle der 6. Nebengruppe mit drei basischen Liganden L (z. B.  $\gamma$ -Picolin) in Gegenwart des Aromaten und einer Lewis-Säure bei Raumtemperatur fast augenblicklich zum Aromaten-Metalltricarbonyl-Komplex und einer Donor-Akzeptor-Verbindung reagieren<sup>12)</sup>.



	$\text{R}^1/\text{R}^{1'}$	$\text{R}^2/\text{R}^{2'}$	$\text{R}^3/\text{R}^{3'}$		$\text{R}^1$	$\text{R}^{1'}$	$\text{R}^2/\text{R}^{2'}$	$\text{R}^3$	$\text{R}^{3'}$
<b>1a</b>	H	H	H	<b>4a</b>	H	H	H	H	H
<b>b</b>	Br	H	H	<b>b</b>	H	Br	H	H	H
<b>c</b>	$\text{CH}_3$	H	H	<b>c</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	H	H
<b>d</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	<b>d</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	H
<b>e</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	<b>e</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Br	Br
<b>g</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	<b>f</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	Br
				<b>g</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$

Setzt man **1a**, **c**, **d** oder **g** nach diesem Verfahren mit Tricarbonyltris( $\gamma$ -picolin)chrom (**3**) um, so färbt sich die Reaktionslösung (Diethylether) sehr schnell intensiv rot. Durch Säulenchromatographie kann das in einer Nebenreaktion gebildete Pentacarbonyl( $\gamma$ -picolin)chrom<sup>13)</sup> leicht von den gewünschten Bithiophenchrom-Komplexen **4a**, **c**, **d** und **g** abgetrennt werden, welche man nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether als rote Kristalle analysenrein erhält. Mit zunehmender Zahl von Methylgruppen im  $\pi$ -gebundenen Bithiophen-Liganden steigen die Ausbeuten von 50% für **4a** auf 95% für **4d** und **4g** drastisch an. Hieran läßt sich bereits die stabilisierend wirkende Donorfähigkeit des Liganden durch den induktiven Einfluß von Methylgruppen erkennen.

Aus dem Vergleich der Daten für die  $\nu$ CO-Schwingungen in den Infrarotspektren ist bei zunehmendem Elektronenreichtum des Bithiophen-Liganden ähnlich wie bei den Thiophenchrom-Komplexen<sup>14)</sup> mit einer intensiven  $A_1$ -Bande und den zwei schwächeren E-Banden eine Bandenverschiebung zu *kleineren* Wellenzahlen zu beobachten (Tab. 1). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen zeigen eine durch die Komplexbildung verursachte Verschiebung der Signale für die aromatischen Protonen von ca. 1 ppm nach höherem Feld. Im freien Bithiophen weisen die Protonen eine chemische Verschiebung im Bereich 6.5–7.1 ppm auf, wogegen sie im Komplex bei 5.8–6.1 ppm erscheinen (Tab. 2).

Die Fixierung der bromsubstituierten Bithiophene **1b** und **e** an das  $Cr(CO)_3$ -Fragment gelingt nur in sehr schlechten Ausbeuten und zudem unter partieller Enthaloxygenierung des Liganden durch die starke Lewis-Säure  $BF_3$ . So entsteht aus **1b** als einziges isolierbares Produkt der Monobrombithiophen-Komplex **4b**. Das reduzierte Donorvermögen des Monobrombithiophens manifestiert sich in den  $\nu$ CO-Schwingungen, die verglichen mit **4a** zu *höheren* Wellenzahlen verschoben sind (Tab. 1). Die Konstitution der Verbindung **4b** ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das zwei Signale um 7 ppm (für den unkomplexierten Ring typisch) und drei Signale im Bereich 5.8–6.1 ppm aufweist, der für Protonen an komplexiertem Thiophen charakteristisch ist (Tab. 2). Wird **1e** als Ligand verwendet, so lassen sich der Dibrombithiophen-Komplex **4e** und der bromärmere Komplex **4f** isolieren.

Tab. 1. Auszug aus den Infrarot-Spektren ( $\nu$ CO;  $cm^{-1}$ ) von **4a–g**

Verb.	<i>n</i> -Hexan			Ether			KBr		
<b>4a</b>	1985 sst	1922 st	1905 st	1972 sst	1905 st	1891 st	1950 sst	1890 Sch	1860 sst
<b>4b</b>	1987 sst	1925 st	1908 st	1976 sst	1905 st	1893 st	1968 st	1950 st	1885 sst
							1877 sst	1854 sst	1842 sst
<b>4c</b>	1979 sst	1913 st	1897 st	1970 sst	1901 st	1885 st	1953 st	1872 sst	1849 sst
<b>4d</b>	1974 sst	1909 st	1890 st	1967 sst	1898 st	1879 st	1955 sst	1875 Sch	1853 sst
							1837 sst		
<b>4e</b>	1981 sst	1918 st	1902 st	1975 sst	1908	1891 st	1970 st	1960 st	1888 sst
							1878 sst	1869 sst	
<b>4f</b>	1975 sst	1912 st	1890 st	1968 sst	1899 st	1878 st	1953 st	1875 st	1851 sst
<b>4g</b>	1972 sst	1905 st	1881 st	1965 sst	1895 st	1872 st	1942 sst	1879 sst	1843 sst

Tab. 2. Kernresonanzdaten ( $^1\text{H}$ , 270 MHz,  $\delta$ -Werte in ppm) der Bithiophen-Komplexe **4a–g**

<b>4a</b>	$\delta(\text{CH})$ 7.44 (d, 5.0 Hz, 1H), 7.19 (d, 3.7 Hz, 1H), 7.04 (t, 4.3 Hz, 1H), 6.13 (d, 3.0 Hz, 1H), 5.88 (t, 3.5 Hz, 1H), 5.77 (d, 3.5 Hz, 1H)
<b>4b</b>	$\delta(\text{CH})$ 7.04 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.79 (s, 1H)
<b>4c</b>	$\delta(\text{CH})$ 6.92 (d, 2.8 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 5.97 (d, 2.8 Hz, 1H), 5.63 (d, 2.5 Hz, 1H), $\delta(\text{CH}_3)$ 2.45 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)
<b>4d</b>	$\delta(\text{CH})$ 6.80 (s, 1H), 5.97 (s, 1H), 2.31 (s, 1H), $\delta(\text{CH}_3)$ 2.24 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.07 (s, 3H)
<b>4e</b>	$\delta(\text{CH}_3)$ 2.44 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.16 (s, 3H)
<b>4f</b>	$\delta(\text{CH})$ 6.16 (s, 1H), $\delta(\text{CH}_3)$ 2.39 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)
<b>4g</b>	$\delta(\text{CH}_3)$ 2.32 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.02 (s, 3H)

Das IR-Spektrum der Verbindung **4e** verdeutlicht, daß beim Bithiophen-Liganden **1e** der induktive Einfluß der Methylgruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung durch den elektronenziehenden Effekt des Bromsubstituenten in  $\gamma$ -Stellung nahezu vollständig kompensiert wird: Die Lage der  $\nu\text{CO}$ -Valenzschwingung ist nahezu gleich der des unsubstituierten Komplexes **4a**. Eine Halogensubstitution in  $3'$ -Stellung wie in **4f** hat hingegen nur unwesentlichen Einfluß auf die Bandenlage. **4f** und **4d** unterscheiden sich im Bereich der  $\nu\text{CO}$ -Valenzschwingungen nur wenig (Tab. 1). Das Produkt **4f** weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vier Signale um 2 ppm und ein Signal bei 6 ppm, dem Bereich komplexierter Bithiophen-Protonen auf. Die Integration liefert ein Protonenverhältnis zwischen dem Peak bei 6 ppm und einem der Signale bei 2 ppm von 1:3; diese Daten belegen die Metallkomplexierung des bromfreien Thiophens (Tab. 2).

Die neuen Komplexverbindungen **4a–g** lassen sich nicht wie im Falle des Thiophens<sup>15</sup> durch einfache thermische Decarbonylierung von Hexacarbonylchrom darstellen. Die beabsichtigte Synthese nach einem von *Werner* et al. ausgearbeiteten Synthesekonzept mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom als  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Vorstufe<sup>16</sup> gelang nur in schlechten Ausbeuten. Alle Versuche zur Metallkomplexierung *beider* Thiophenringe durch Einsatz von überschüssigem  $\text{Cr}(\gamma\text{-picolin})_3(\text{CO})_3$  scheiterten ebenso wie die Darstellung der zu **4a–g** analogen Molybdän-Derivate.

### C) Elektrochemische Messungen an Bithiophen-Chrom-Komplexen

Die elektrochemischen Eigenschaften der erstmalig synthetisierten Bithiophen-Chrom-Komplexe **4a–g** wurden in den Laboratorien des Forschungszentrums der VARTA Batterie AG in Kelkheim/Ts. cyclovoltametrisch untersucht. Alle Messungen wurden in 0.5 M Lösungen von Lithiumperchlorat in Propylencarbonat (PC) ausgeführt. Zur Bildung des Referenzpotentials diente metallisches Lithium (Platin-Arbeitselektrode).

Die Reduzierbarkeit der Bithiophen-Chrom-Komplexe wurde am Beispiel von **4d** untersucht. Für diesen Komplex läßt sich im Bereich von 3 V (offene Zellspannung) bis 1 V keine Reduktion feststellen, dagegen sind ab 3.5 V an den neuen Komplexen **4a–g** Oxidationsreaktionen zu erkennen, die bei Scan-Geschwindig-

keiten von 3 bis 1000 mV/s irreversibel verlaufen (Abb. 1). Werden die Cyclovoltamogramme der freien mit denen der komplexierten Bithiophene verglichen, so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Peaks B und C.

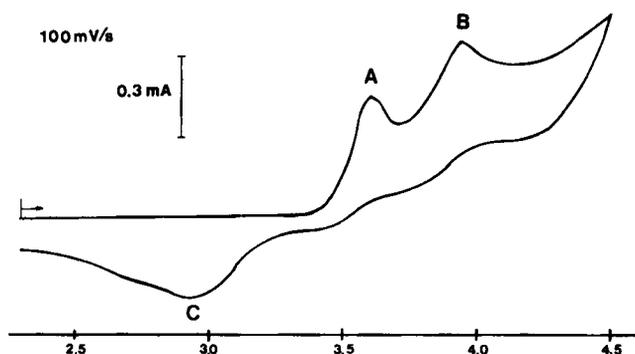


Abb. 1. Cyclovoltammogramm der Komplexverbindung **4d**, gemessen in Propylencarbonat mit 0,5 M LiClO<sub>4</sub> in Argon-Atmosphäre bei 22°C; Potential in Volt vs. Li/Li<sup>+</sup>

Wie aus der Literatur bekannt ist, finden beim Oxidationspotential B Polymerisationsreaktionen des Bithiophens statt<sup>9)</sup>. Bei der Reduktion C laufen Auslagerungsreaktionen am gebildeten polymeren Material ab. Der irreversible Oxidationspeak A ist also eindeutig auf die Bildung des Radikalkations zurückzuführen<sup>17)</sup>. Bei der Vermessung der Bithiophen-Chrom-Komplexe und der freien Liganden ist der allgemeine Trend zu beobachten, daß durch die Metallkomplexierung das Polymerisationspotential B zu höheren Werten verschoben wird. Das Oxidationspotential A ist interessanterweise unabhängig vom Substitutionsmuster der Bithiophene (Tab. 3).

Tab. 3. Oxidations- und Reduktionspotentiale der Verbindungen 1 und 4 (gemessen bei 3 mV/s)

	$E_{p(b)}$ (Peak B) [V]	$E_{p(c)}$ (Peak C) [V]		$E_{p(a)}$ (Peak A) [V]	$E_{p(b)}$ (Peak B) [V]	$E_{p(c)}$ (Peak C) [V]
<b>1a</b>	4.09	3.3–3.8	<b>4a</b>	3.38	4.08	3.22
<b>1c</b>	3.90	3.03	<b>4b</b>	3.47	4.20	2.98
<b>1d</b>	3.98	3.10	<b>4c</b>	3.47	4.00	2.98
<b>1g</b>	3.85	3.08	<b>4d</b>	3.47	3.89	2.98
			<b>4e</b>	3.42	4.10	2.91
			<b>4f</b>	3.38	3.90	2.90
			<b>4g</b>	3.47	3.92	3.00

In der Literatur wird die Elektrochemie von  $\pi$ -Aren-Komplexen der Tricarbonylchrom-Reihe erst seit einigen Jahren beschrieben<sup>18–23)</sup>. Die Resultate der einzelnen Arbeitsgruppen bezüglich einer Reversibilität der Oxidation zum Radikalkation sind sehr unterschiedlich, da die Wahl des Elektrolyten entscheidenden

Einfluß auf die Stabilität des gebildeten Radikalkations hat. In den neueren Publikationen wird übereinstimmend der ECE-Mechanismus für die Oxidation der (Aren)chrom-Komplexe diskutiert. Auf die elektrochemische Oxidation E zum Radikalkation-Komplex folgt eine chemische Reaktion C, bei der entweder ein Teil der Carbonyl-Liganden durch das Solvens substituiert wird<sup>21,23</sup>) oder der Komplex in seine Bausteine zerfällt<sup>22</sup>). In jedem Fall wird die metallhaltige Komponente in einer weiteren elektrochemischen Reaktion E oxidiert. Das elektrochemische Verhalten der Komplexe **4a–g** entspricht weitgehend diesen Erkenntnissen.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung seitens des *Bundesministeriums für Forschung und Technologie*, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. E. Voss sowie Herrn Dr. R. Bittihn von der *VARTA Batterie AG* (Forschungszentrum Kelkheim/Ts.) sind wir für fachkundige Beratung sowie die Bereitstellung der elektrochemischen Ausrüstung zu besonderem Dank verpflichtet. Der *Hoechst Aktiengesellschaft* danken wir für die Durchführung von Elementanalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt (absoluierte Lösungsmittel, Schlenkrohr-Technik). Synthese der Ausgangsverbindungen: **1b**<sup>24</sup>), **1c**<sup>25</sup>), **1d**<sup>26</sup>), **1e**<sup>26</sup>), **3**<sup>27</sup>); **1a** war ein Präparat der Fa. EGA-Chemie (Art.-Nr. 24, 163–6) und wurde ohne weitere Reinigung verwendet; Bortrifluorid-Diethylether wurde durch Einleiten von BF<sub>3</sub> in wasserfreien Diethylether und anschließende Destillation des Produkts unter Stickstoff erhalten<sup>28</sup>). Säulenchromatographische Reinigung der Produkte: stickstoffgesättigtes Florisil (Fisher Scientific Co., Fair Lawn/New Jersey/USA) und Kieselgel 60, Akt. II–III (Merck 7734, 0.063–0.200 mm). – Spektren: IR: Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer Modell 4240; NMR: Bruker WH-270; EI-MS: Varian MAT CH 7; FD-MS: Varian MAT 311-A. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: offene Kapillaren (Büchi SMP-20), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Mikrolaboratorien der Universität Frankfurt am Main, der Technischen Universität München und der HOECHST Aktiengesellschaft. – Massenspektren: Angaben beziehen sich auf die Isotope <sup>32</sup>S, <sup>52</sup>Cr und <sup>79</sup>Br.

1. *3,3',4,4',5,5'-Hexamethyl-2,2'-bithiophen (1g)*: Zu einer Lösung von 11.0 g (29 mmol) **1e** in 1 l wasserfreiem Diethylether wird bei –78°C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine Mischung aus 54 ml 2.5 N *n*-Butyllithium (130 mmol, in Hexan) und 50 ml Ether langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren bei –78°C läßt man auf –30°C erwärmen, tropft bei dieser Temp. eine Mischung aus 14.7 ml (156 mmol) Dimethylsulfat und 50 ml Ether zu, erwärmt langsam auf Raumtemp. und läßt weitere 12 h rühren. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml 4 N wäbr. NaOH versetzt und 1 h unter intensivem Rühren hydrolysiert. Die Etherphase wird mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet; das Lösungsmittel wird dann i. Vak. abgezogen. Der verbleibende hellbraune Rückstand liefert, aus Ethanol umkristallisiert, 5.6 g (77%) **1g** mit Schmp. 163–165°C.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (250.2) Ber. C 67.19 H 7.19 Gef. C 66.98 H 7.31  
Molmasse 250 (EI-MS)

2. *Tricarbonyl(η<sup>5</sup>-bithiophen)chrom (4a)*: Zu einer Suspension von 166 mg (1.0 mmol) Bithiophen (**1a**) und 415 mg (1 mmol) Cr(γ-picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 10 ml Ether werden unter Rühren rasch 0.26 ml (3.0 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O getropft. Die Lösung färbt sich schlagartig dunkelbraun. Nach 15 min ist die Etherlösung intensiv rot. Durch anschließende Chro-

matographie an Kieselgel 60 (Akt. II–III) bei 12°C läßt sich mit *n*-Hexan/Ether (10:1) das gelbe Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> als erste Zone isolieren. Der Komplex **4a** erscheint in einer zweiten, rot gefärbten Zone mit *n*-Hexan/Ether (2:1). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus *n*-Hexan/Ether umkristallisiert. Ausb. 151 mg (50%). Rote Nadeln, die einige Tage an Luft beständig und etwas lichtempfindlich sind. Zersetzung ab 115°C unter Schwarzfärbung, gut löslich in Ether.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (302.3) Ber. C 43.67 H 1.99 Gef. C 43.69 H 2.29

Molmasse 302 (EI-MS)

3. [*1-5-η-(5'-Brom-2,2'-bithiophen)*]tricarboxylchrom (**4b**): Zu einer Suspension von 3.24 g (10 mmol) 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen (**1b**) und 4.15 g (10 mmol) Cr( $\gamma$ -picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 100 ml Diethylether werden unter Rühren rasch 2.57 ml (30 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort schwarz. Nach 15 min wird die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt, das Reaktionsgemisch auf eine mit Florisil und 200 ml *n*-Hexan beschickte Glasfilterfritte (Ø 3 cm) gegeben und das entstandene gelbe Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> rasch unter Anlegen von Vakuum mit *n*-Hexan/Ether (10:1) herausgewaschen. Erreicht die rote Zone des Produktes **4b** den Frittenboden, so wird diese mit *n*-Hexan/Ether (2:1) vollständig eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird zur weiteren Reinigung bei 12°C an Florisil chromatographiert. Das nicht vollständig entfernte Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> wird jetzt mit *n*-Hexan/Ether (10:1) als gelbe Zone erhalten; der Komplex **4b** entwickelt sich mit *n*-Hexan/Ether (5:1) als rote Zone, die aufgefangen und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit wird. Den Rückstand kristallisiert man aus *n*-Hexan/Ether um. Ausb. 76 mg (2%). Rote, einige Stunden an Luft handhabbare, etwas lichtempfindliche Nadeln; Zers. ab 80°C unter Schwarzfärbung; gut löslich in *n*-Hexan und Ether.

C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>BrCrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (381.2) Ber. C 34.67 H 1.31 Gef. C 34.43 H 1.72

Molmasse 380 (FD-MS)

4. Tricarboxyl( $\eta^5$ -5,5'-dimethyl-2,2'-bithiophen)chrom (**4c**): Eine kräftig turbinierte Suspension von 194 mg (1.0 mmol) 5,5'-Dimethyl-2,2'-bithiophen (**1c**) und 415 mg (1.0 mmol) Cr( $\gamma$ -picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 7 ml Ether wird mit 0.26 ml (3.0 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach 15 min ist die Reaktion beendet. Das rote Reaktionsgemisch wird an Kieselgel 60 (Akt. II–III) bei 12°C chromatographiert. Es entwickelt sich zunächst Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> mit *n*-Hexan/Ether (10:1) als gelbe Zone. In einer zweiten, roten Zone erhält man das Produkt **4c** (*n*-Hexan/Ether 2:1). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **4c** aus *n*-Hexan/Ether umkristallisiert. Ausb. 198 mg (60%). **4c** bildet dunkelrote Prismen, die etwas licht- und luftempfindlich sind und sich ab 115°C unter Schwarzfärbung zersetzen; sie sind gut löslich in Diethylether.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (330.3) Ber. C 47.27 H 3.10 Gef. C 47.04 H 3.03

Molmasse 330 (EI-MS)

5. Tricarboxyl( $\eta^5$ -4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bithiophen)chrom (**4d**): Zu einer Suspension aus 222 mg (1.0 mmol) 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-bithiophen (**1d**) und 415 mg (1.0 mmol) Cr( $\gamma$ -picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 7 ml Ether werden unter Rühren rasch 0.26 ml (3.0 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O zugetropft. Die sofort dunkelbraun werdende Lösung ist nach 15 min tiefrot. Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Akt. II–III) bei 12°C liefert mit *n*-Hexan/Ether (10:1) wenig Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> und mit *n*-Hexan/Ether (2:1) den Komplex **4d**, der aus *n*-Hexan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 340 mg (95%). Rote Prismen, die über einige Tage an der Luft keine merkliche Oxidation erfahren. Zersetzung ab 115°C unter Schwarzfärbung. Gut löslich in Diethylether und in Tetrahydrofuran.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (358.2) Ber. C 50.29 H 3.91 Gef. C 50.01 H 4.07

Molmasse 358 (EI-MS)

6. *Tricarbonyl*( $\eta^5$ -3,3'-dibrom-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bithiophen)*chrom* (**4e**) und [*1*-5- $\eta$ -(3'-Brom-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bithiophen)]*tricarbonylchrom* (**4f**): Zu einer Suspension von 3.80 g (10 mmol) 3,3'-Dibrom-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-bithiophen (**1e**) und 4.15 g (10 mmol) Cr( $\gamma$ -picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 200 ml Ether werden unter kräftigem Rühren rasch 2.57 ml (30 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort schwarz. Nach 15 min wird die mittlerweile rote Etherlösung auf ca. 20 ml eingengt, das Reaktionsgemisch auf eine mit Florisil und 200 ml *n*-Hexan beschickte Glasfilterfritte gegeben ( $\varnothing = 3.0$  cm) und unter Anlegen von Vakuum mit *n*-Hexan/Ether (10:1) das entstandene Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub> herausgewaschen. Sobald die rote Zone den Frittenboden erreicht hat, wird sie mit *n*-Hexan/Ether (2:1) eluiert. Zur weiteren Auftrennung des roten Gemisches wird auf einer langen Säule (l = 70 cm) an Florisil bei 12°C chromatographiert. Mit *n*-Hexan/Ether (10:1) läuft zuerst das gelbe Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub>, gefolgt vom roten Komplex **4e**. Der Komplex **4f** wird als weitere Zone mit *n*-Hexan/Ether (2:1) erhalten. Analysenreine Substanzen lassen sich durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ether erhalten. Ausb. **4e**: 258 mg (5%); **4f**: 174 mg (4%). Beide Komplexe bilden rote Prismen, die etwas luft- und lichtempfindlich sind und sich ab 133°C unter Schwarzfärbung zersetzen.

**2e**: C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (516.1) Ber. C 34.88 H 2.33 Gef. C 34.61 H 2.45  
Molmasse 514 (FD-MS)

**2f**: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrCrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (437.2) Ber. C 41.21 H 2.97 Gef. C 41.22 H 3.20  
Molmasse 436 (FD-MS)

7. *Tricarbonyl*( $\eta^5$ -3,3',4,4',5,5'-hexamethyl-2,2'-bithiophen)*chrom* (**4g**): Eine kräftig turbidierte Suspension aus 250 mg (1.0 mmol) 3,3',4,4',5,5'-Hexamethyl-2,2'-bithiophen (**1g**) und 415 mg (1.0 mmol) Cr( $\gamma$ -picolin)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub> (**3**) in 7 ml Ether wird mit 0.26 ml (3.0 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O versetzt. Das Reaktionsgemisch hat nach 15 min einen rötlichen Farbton angenommen. Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Akt. II–III) bei 12°C liefert mit *n*-Hexan/Ether (10:1) als erste Zone das gelbe Cr( $\gamma$ -picolin)(CO)<sub>3</sub>. Die zweite, orangefarbene Zone enthält den Komplex **4g**, der i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und aus *n*-Hexan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 366 mg (95%). Orangefarbene Nadeln, die einige Tage an der Luft haltbar und etwas lichtempfindlich sind; ab 130°C langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung. **4g** ist in Diethylether und Tetrahydrofuran gut löslich.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (386.2) Ber. C 52.82 H 4.66 Gef. C 52.78 H 4.85  
Molmasse 386 (EI-MS)

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. A. Herrmann, I. Schweizer, P. S. Skell, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer und B. Nuber, Chem. Ber. **112**, 2423 (1979).

<sup>2)</sup> H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 578.

<sup>3)</sup> C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, E. J. Louis und A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. **39**, 1098 (1977).

<sup>4)</sup> G. Wegner, Angew. Chem. **93**, 352 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 361 (1981).

<sup>5)</sup> M. Hanack und G. Pawlowski, Naturwissenschaften **19**, 266 (1982).

<sup>6)</sup> H. Kuzmany, Österr. Chemie-Zeitschrift **85**, 55 (1984).

<sup>7)</sup> E. Jones und I. M. Moodie, J. Polym. Sci. C **16**, 2881 (1967).

<sup>8)</sup> A. F. Diaz, K. K. Kanazawa und G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 635.

<sup>9)</sup> R. J. Waltman, A. F. Diaz und J. Bargon, J. Electrochem. Soc. **131**, 1452 (1984).

<sup>10)</sup> R. J. Waltman, J. Bargon und A. F. Diaz, J. Phys. Chem. **87**, 1459 (1982).

<sup>11)</sup> J. H. Kaufman, I. C. Chung, A. J. Heeger und F. Wudl, J. Electrochem. Soc. **131**, 2092 (1984).

<sup>12)</sup> K. Öfele, Chem. Ber. **99**, 1732 (1966).

<sup>13)</sup> H. Behrens und W. Kleck, Z. Anorg. Allg. Chem. **292**, 151 (1957).

- <sup>14)</sup> M. Novi und G. Guanti, *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 1055 (1975).
- <sup>15)</sup> E. O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.* **91**, 2395 (1958).
- <sup>16)</sup> H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **102**, 95 (1969).
- <sup>17)</sup> Wird die Messung bis 3.8 V durchgeführt, so findet außer der Oxidation A keine weitere elektrochemische Reaktion statt. Die Auslagerung C ist hierbei nicht zu beobachten.
- <sup>18)</sup> S. P. Gubin und V. S. Khandkarova, *J. Organomet. Chem.* **22**, 449 (1970).
- <sup>19)</sup> M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, J. A. Connor und E. M. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1768.
- <sup>20)</sup> R. D. Rieke et al., *J. Organomet. Chem.* **218**, C 25 (1981).
- <sup>21)</sup> T. Ikeshoji und V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **37**, 715 (1983).
- <sup>22)</sup> C. Degrand und A. Radecki-Sudre, *J. Organomet. Chem.* **268**, 63 (1984).
- <sup>23)</sup> K. M. Doxsee, R. H. Grubbs und C. F. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7819 (1984).
- <sup>24)</sup> W. Steinkopf und J. Rock, *Liebigs Ann. Chem.* **482**, 260 (1930).
- <sup>25)</sup> W. Steinkopf, R. Leitsmann, A. H. Müller und H. Wilhelm, *Liebigs Ann. Chem.* **541**, 271 (1939).
- <sup>26)</sup> S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2607 (1970).
- <sup>27)</sup> W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Band, S. 2021 f. (Arbeitsvorschrift II), Enke-Verlag, Stuttgart 1982.
- <sup>28)</sup> H.-J. Becher in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 2. Band, S. 803, Enke-Verlag, Stuttgart 1982.

[185/85]