

17. Photochemische Darstellung von Hexaalkylborazol- und Aromaten-chromtricarboxylen¹⁾

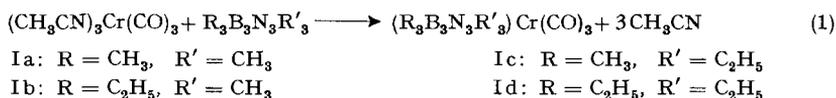
von K. Deckelmann und H. Werner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(13. XII. 69)

Summary. The half-sandwich type complexes $\text{LCr}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, C_6H_6 , *sym*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$) have been prepared by photochemical reaction of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ with the appropriate ligand L at highly reduced pressure. This new method is of particular advantage for the synthesis of the hexaalkylborazole complexes.

Hexaalkylborazol-chromtricarboxylen ($\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Ia–Id) sind ausgehend von Verbindungen des Typs *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN}$) oder $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{L}-\text{L})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{L}-\text{L} = \text{Dioxan}$) zugänglich [1] [2] [3]; z. B.:



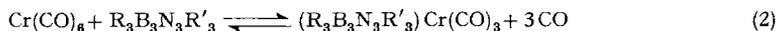
Die Darstellung von Ia–Id direkt durch *thermische* Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit dem entsprechenden Borazolderivat war bisher trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen [4]. Der Grund für diesen Misserfolg lag offensichtlich darin, dass bei der für die Umsetzungen notwendigen relativ hohen Temperatur von $\sim 120\text{--}150^\circ\text{C}$ die zunächst gebildeten Borazolkomplexe thermisch nicht genügend stabil sind und sich unter Abscheidung dunkler, nicht näher definierter Produkte rasch zersetzen [4b].

Da substituierte Derivate der Metallhexacarbonylen $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_{6-n}$ in vielen Fällen vorteilhaft photochemisch dargestellt werden (wobei als Liganden L neben Amininen, Phosphinen, Arsinen, Stibinen und Thioäthern auch sehr schwache Donoren wie z. B. Tetrahydrofuran oder Dialkyläther in Betracht kommen [5]), versuchten wir, auf diesem Wege auch die Verbindungen I *direkt aus Chromhexacarbonyl* zu synthetisieren. Als Borazolderivate wählten wir dabei $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ (II) und $(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (III), die bei Raumtemperatur flüssig sind und daher ohne Verwendung eines Lösungsmittels umgesetzt werden können.

Wie ein erster Versuch zeigte, reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit II tatsächlich unter Bildung von Ib. Für die Erzielung optimaler Ausbeuten (etwa 80–90% bezogen auf umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$) erwies sich ein Druck von $\sim 10^{-3}$ Torr, eine Bestrahlungsdauer von 1 Stunde und eine während dieser Zeit langsam steigende Reaktionstemperatur von 20° auf $\sim 50^\circ$ als günstig. Die während und nach der Umsetzung aus dem System verflüchtigten Ausgangsprodukte können für eine nächste Reaktion wieder verwendet werden. Ganz analog erhält man auch den Komplex Ic aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und III.

¹⁾ 3. Mitteilung über «Metallkomplexe mit anorganischen π -Donatoren», auszugsweise vorgelesen auf dem Symposium «Koordinationschemie der Übergangselemente», Jena, 22.–25. September 1969; 2. Mitteilung siehe [1].

Eine photochemische Darstellung der Verbindungen Ib und Ic bei Normaldruck unter Rückflussbedingungen ist uns bisher nicht gelungen. Damit wird bestätigt, dass ein Arbeiten im Hochvakuum für den Erfolg unserer neuen Synthese entscheidend ist. Wir interpretieren dieses Resultat so, dass eine Verschiebung des Gleichgewichts (2) zugunsten der Hexaalkylborazol-chromtricarboxyl-Komplexe von einem möglichst raschen und vollständigen Entfernen des freiwerdenden Kohlenmonoxids abhängt.



Eine Rückreaktion von Ib oder Ic mit CO ist wahrscheinlich kinetisch ausserordentlich begünstigt. Wie neuere Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis gezeigt haben [6], beträgt die Aktivierungsenergie z. B. für die Umsetzung von Ib mit $\text{P(OC}_2\text{H}_5)_3$ in Cyclohexan nur 5,4 kcal/Mol und besitzt damit einen Wert, der für Substitutionsreaktionen von solchen oktaedrischen bzw. pseudo-oktaedrischen Halbsandwich-Komplexen ohne Beispiel ist.

Nach den erfolgreich verlaufenen Versuchen zur photochemischen Synthese von Ib und Ic aus Cr(CO)_6 interessierte uns noch die Frage, ob auch die entsprechenden Aromaten-chromtricarboxyl-Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n)\text{Cr(CO)}_3$ (IV) auf diesem Wege zugänglich sind. Thermische Umsetzungen von Cr(CO)_6 mit $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$ führen bekanntlich in zum Teil sehr guten Ausbeuten zu diesen Verbindungen [7]. Gegenüber dieser Methode scheint jedoch – zumindest für $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n = \text{Benzol}$ und dessen n-mal methylysubstituierte Derivate – eine Energiezufuhr durch Bestrahlung kaum von Vorteil zu sein. Die Ausbeute an IV, bezogen auf umgesetztes Cr(CO)_6 , liegt zwar wie im Fall der Verbindungen Ib und Ic bei etwa 80%, doch ist die Menge (in mg) der gebildeten Chromtricarboxyl-Komplexe wegen der grossen Flüchtigkeit und des dadurch bedingten schnellen Heraussublimierens des Chromhexacarbonyls aus dem Reaktionsgefäss sehr gering. Es wäre möglich, dass diese Methode für solche Benzolderivate Bedeutung erlangt, die thermisch mit Cr(CO)_6 nur unter Zersetzung reagieren. Eigene Versuche zur photochemischen Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})\text{Cr(CO)}_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr(CO)}_3$ ergaben bisher nur die N-kordinierten Tris-(benzonitril)- bzw. Tris-(pyridin)-chromtricarboxyl-Verbindungen.

Experimentelles. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In einem 50-ml-Kölbchen mit seitlichem Hahnansatz und Rückflusskühler werden unter gereinigtem Stickstoff 1 g (4,5 mMole) Cr(CO)_6 und 45–60 mMole des entsprechenden Liganden $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3, (\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Benzol}, \text{Mesitylen}, \text{Benzonitril}, \text{Pyridin}]$ durch schnelle magnetische Rührung intensiv durchmischt. Im Abstand von 3 cm von der Kolbenwand befindet sich eine Quecksilberdampfampe [*Philips* HPW 125 W]. Kölbchen und Lampe tauchen in ein Wasserbad von ca. 15 cm Durchmesser. Nach Anlegen eines Vakuums von etwa 10^{-3} Torr wird bei einer Wasserbadtemperatur von 20°C mit der Bestrahlung begonnen. Die Lösung ist nach einer Minute bereits deutlich gelb gefärbt. Nach 60 Min. Bestrahlung, wobei sich das Gemisch langsam auf etwa 50°C erwärmt, wird abgebrochen und unumgesetztes Ausgangsprodukt im Wasserbad von 60°C im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird nach Waschen mit wenig kaltem Pentan wie folgt aufgearbeitet:

a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr(CO)}_3$ [1] und $(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cr(CO)}_3$ [3] werden mit Cyclohexan herausgelöst, die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Komplex sublimiert.

b) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$ und *sym*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr(CO)}_3$ [7] werden mit CH_2Cl_2 gelöst und nach Filtration durch Zugabe von Pentan ausgefällt.

c) $(C_6H_5CN)_3Cr(CO)_3$ [3] und $(C_5H_5N)_3Cr(CO)_3$ [8] werden nach weiterem Waschen mit Cyclohexan und Äther aus Benzonitril bzw. Pyridin (oder aus Benzonitril/Pentan bzw. Pyridin/Pentan) umkristallisiert.

Bei der Darstellung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ empfiehlt es sich, zwei aufeinander gesetzte Kühler zu benutzen; der untere wird mit Wasser von $+7^\circ C$ und der obere mit einer Kühlflüssigkeit von $-15^\circ C$ beschickt. Der obere Kühler wird nach Bedarf abgetaut. Auf diese Weise werden beim intervallmässigen Absaugen des freiwerdenden CO grössere Benzolverluste vermieden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).
 [2] R. Prinz & H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); *ibid.* internat. Edit. 6, 91 (1967); H. Werner & E. Deckelmann, Angew. Chem. 80, 564 (1968); *ibid.* internat. Edit. 7, 544 (1968).
 [3] H. Werner, E. Deckelmann, K. Deckelmann & U. Schönenberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [4] a) W. Semmlinger, Dissertation, Technische Hochschule München, 1962; b) R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967; c) persönliche Mitteilungen aus verschiedenen Arbeitskreisen.
 [5] a) W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); *ibid.* internat. Edit. 3, 730 (1964); b) G. R. Dobson, I. W. Stolz & R. K. Sheline, Adv. inorg. Chemistry Radiochemistry 8, 1 (1966).
 [6] H. Werner, E. Deckelmann & R. Ruprecht, Publikation in Vorbereitung.
 [7] E. O. Fischer & H. P. Fritz, Angew. Chem. 73, 353 (1961), und dort zitierte Literatur.
 [8] W. Hieber, W. Abeck & K. S. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).

18. Höhere, kondensierte Ringsysteme

5. Mitteilung [1]

Makrocyclen mit überbrückten 9,10-Dihydrophenanthreneinheiten

von R. Paoni und W. Jenny¹⁾Institut für organische Chemie der Universität Bern und
Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung

Herrn Professor Dr. W. Feitknecht zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(16. X. 69)

Summary. Starting from 2,7-diacetyl-9,10-dihydrophenanthrene, 2,7-dichloromethyl-9,10-dihydrophenanthrene was synthesized through a serie of new compounds. By a modified Wurtz reaction the dichloromethyl compound led to hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophane and decahydro-[2⁸] (2,7) phenanthrenophane. [2⁸] (2,7) phenanthrenophane was obtained by dehydrogenation of hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophane with Pd/C. The structure of these new ring systems was confirmed by UV-, NMR.- and mass spectroscopy.

Einleitung. – Trotzdem Phenanthren und seine Hydrierungsprodukte vielfältig natürlichen und synthetischen Stoffen zugrunde liegen, sind bis heute noch keine Carbocyclen mit mehreren durch Brücken verbundenen Phenanthreneinheiten bekannt. Ein aus drei direkt miteinander verknüpften Phenanthreneinheiten aufgebautes Ringsystem, 3,6';3',6'';3'',6-Triphenanthrylen und dessen Hexahydroderivat,

¹⁾ Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA Aktiengesellschaft, 4000 Basel 7.