

PRELIMINARY COMMUNICATION

Cycloheptatrienyl-chrom(-I)-cycloheptadien-(1,3)

Wie früher von uns beschrieben¹ entsteht bei der Umsetzung von wasserfreiem Chrom(III)chlorid mit Cyclohexadien-(1,3) in Gegenwart von Alkylgrignardreagens in Diäthyläther über Alkylchrom-Zwischenstufen Di-benzol-chrom(0). Wir versuchten nun, mit Hilfe dieser von uns schon häufig zur Darstellung von Metall- π -Komplexen erfolgreich angewandten Synthesemethode²⁻⁹ das bislang unbekanntes Di-cycloheptatrien-chrom(0) zu erhalten und setzten hierzu Cycloheptatrien zusammen mit CrCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther unter UV-Bestrahlung um.

Wider Erwarten nahm die Reaktion einen anderen Verlauf. Es konnte ein rotbrauner, kristalliner, sehr luftempfindlicher und auch thermisch wenig stabiler Komplex isoliert werden. Analysen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergaben zunächst die ungefähre Zusammensetzung $\text{CrC}_{13-14}\text{H}_{15-17}$. Die in organischen Medien wie Benzol gut lösliche Substanz schmilzt ab 90° unter Zersetzung und läßt sich nur unter großen Verlusten bei $70-80^\circ$ im Hochvakuum sublimieren. Die Verbindung ist paramagnetisch und weist ein ungepaartes Elektron auf ($\mu_{\text{eff}} = 1.67 \pm 0.05$ B.M.). Schon dieser Befund war mit der Struktur eines als diamagnetisch zu erwartenden Di-cycloheptatrien-chrom(0) nicht zu vereinbaren. Der eigentliche Konstitutionsbeweis gelang erst auf massenspektroskopischem Wege. Danach ist der Komplex als Cycloheptatrienyl-chrom-cycloheptadien, $\text{C}_7\text{H}_7\text{CrC}_7\text{H}_{10}$, zu formulieren. Um zu entscheiden, ob das 1,3- oder das 1,4-Isomere des Diens im Komplex π -gebunden vorliegt, wurde eine Probe in Hexan unter Luftzutritt bei Raumtemperatur schonendst oxydativ zersetzt und die entstandene Lösung gaschromatographisch untersucht. Im Gaschromatogramm erschien allein das Cycloheptadien-(1,3); ferner trat neben wenig C_7H_8 eine Reihe höhersiedender Folgeprodukte des bei der Zersetzung des Komplexes entstandenen C_7H_7 -Radikals auf, unter anderem auch Benzaldehyd. Im Zuge der Komplexbildungsreaktion erfolgte also Hydridabspaltung am einen und Dehydrierung am zweiten Liganden; formal läge das Zentralmetall somit in der Oxydationsstufe -1 vor. Das Dipolmoment der Verbindung in Cyclohexan liegt unter 1 Debye, eine etwaige auch nur partielle Polarisierung im Sinne von $(\text{C}_7\text{H}_7)^{\delta+}(\text{CrC}_7\text{H}_{10})^{\delta-}$ ist daher auszuschließen. Analoge Verhältnisse treffen wir auch beim $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_8$ ⁶ und beim $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$ ¹⁰ an, die ebenfalls nur sehr geringe Dipolmomente aufweisen.

Tabelle 1 zeigt das Massenspektrum der Verbindung (Massenspektrometer ATLAS CH4, Ionenquelle TO4, 50eV). Der Olefinligand C_7H_{10} wird beim Zerfall des Molekülions zuerst abgespalten, wobei als intensivstes Ion CrC_7H_7^+ entsteht, was sich auch am Auftreten des entsprechenden metastabilen Peaks bei $m/e = 86.3$ zu erkennen gibt. Neben den in der Tabelle aufgeführten Ionen erscheinen im Massenspektrum auch die den freien Liganden entsprechenden Peaks mit schwankender Intensität, was auf teilweise thermische Zersetzung des Komplexes in der Ionenquelle hinweist. Bei 50eV ist das Ion bei $m/e = 91$ (C_7H_7^+) weitaus intensiver als das Ion bei $m/e = 94$ ($\text{C}_7\text{H}_{10}^+$), da letzteres leicht in das wesentlich stabilere C_7H_7^+ übergeht. Mit

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM DES $C_7H_7CrC_7H_{10}$

<i>m/e</i>	<i>rel. Intens.</i>	<i>Zuordnung</i>
237	39.5	$CrC_{14}H_{17}^+$
171	0.8	$CrC_9H_{11}^+$
159	1.0	$CrC_8H_{11}^+$
157	2.5	$CrC_8H_9^+$
143	100.0	$CrC_7H_7^+$
131	1.5	$CrC_6H_7^+$
117	3.8	$CrC_5H_5^+$
52	65.0	Cr^+

abnehmender Elektronenenergie gewinnt das Ion $C_7H_7^+$ jedoch an Intensität und bei 17 eV sind beide Massenpeaks gleich stark.

Das IR-Spektrum ist kompliziert und wenig charakteristisch. Gefunden wurden Absorptionen bei folgenden Wellenzahlen: 2890w, 2801w, 1506w, 1429m, 1326s, 1263m, 1214w, 1168w, 1152m, 1082m, 1072w, 1052m, 1043w, 956m, 935w, 855s, 832w, 816w, 806s, 766vs, 698m, 681m cm^{-1} .

Im ESR-Spektrum der in Hexan gelösten Verbindung erscheint ein Signal mit einem *g*-Faktor von 1.998, das auch bei starker Verdünnung und Abkühlung nur Andeutungen einer Hyperfeinstruktur zeigt. In der ausgefrorenen Lösung beobachtet man ein Signal mit den *g*-Faktoren 2.008 (*g*_⊥) und 1.979 (*g*_∥).

Interessant ist das unterschiedliche Verhalten von Chrom und Eisen bei der Komplexbildung im Zuge der Grignardreaktion. So entsteht im System $FeCl_3$ /Cycloheptatrien/iso- C_3H_7MgBr /Äther unter UV-Bestrahlung der Olefinkomplex Cycloheptatrien-eisen-cycloheptadien-(1,3)⁺; Aromatisierung eines Ringes unterbleibt hier. Noch deutlicher fallen die Unterschiede bei der Komplexbildung beider Metalle mit Azulen ins Auge⁷: Eisen bildet wieder den reinen Olefinkomplex mit zwei unveränderten Azulenliganden, Chrom einen Komplex, in dem der Fünfring des einen und der Siebenring des anderen Azulenliganden aromatisiert vorliegen.

Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

In einen 500 ml-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Rückschlagventil gibt man 10 g (63 mMol) wasserfreies, sublimiertes $CrCl_3$, 100 ml absoluten Äther und 35 ml reines Cycloheptatrien. Unter starkem Rühren läßt man eine Grignardlösung, bereitet aus 10 g Mg und 32 ml C_2H_5Br in 50 ml Äther, im Verlauf von 2 Std. zutropfen. Gleichzeitig wird von außen mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Heraeus/Hanau). Ein anfänglich auftretender gelber Niederschlag verschwindet bald und die Lösung färbt sich zunehmend dunkelbraun, während gleichzeitig Gasentwicklung auftritt. Es wird noch weitere 4 Std. bestrahlt.

Anschließend kühlt man auf -20° ab und läßt langsam unter heftigem Rühren ca. 100 ml Methanol zulaufen. Das entstandene Gemisch wird über eine mit Glaswolle beschichtete G 3-Fritte abgesaugt und die Lösung im Wasserstrahlvakuum und später im Hochvakuum weitgehend eingeeengt. Man wäscht den Rückstand mit Hexan aus, konzentriert die rotbraune Lösung nach Filtration über Al_2O_3 auf 20–30 ml und

chromatographiert zweimal in Hexan an neutralem Al_2O_3 ("Woelm", 6% H_2O) über eine 1 m lange Säule. Der grüne Vorlauf wird verworfen. Aus der rotbraunen Hauptfraktion scheidet sich der Komplex nach Einengen und Abkühlen der Lösung auf -78° in Gestalt rotbrauner Kristalle ab, die unter Tiefkühlung abgesaugt und in der gleichen Weise nochmals aus Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute maximal 0.8–1.0 g (3.4–4.2 mMol) entspr. 5–7% bezogen auf eingesetztes CrCl_3 . (Gef.: C, 70.4; H, 7.25; Cr, 21.69; Mol.-Gew. kryoskop. in Cyclohexan, 225, massenspektroskopisch, 237. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cr}$ ber.: C, 70.86; H, 7.22; Cr, 21.92%; Mol.-Gew., 237.29.)

Dank

Wir danken Herrn Dozent Dr. H. J. KELLER für die Aufnahme des ESR-Spektrums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München
(Deutschland)*

ERNST OTTO FISCHER
ARNO RECKZIEGEL
JÖRN MÜLLER
PETER GÖSER

- 1 E. O. FISCHER, J. MÜLLER UND P. KUZEL, *Rev. Chim. (Bucarest)*, (1962) (7) 827.
- 2 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 776.
- 3 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 413.
- 4 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 89.
- 5 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3217.
- 6 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 1137.
- 7 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 464.
- 8 J. MÜLLER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 275.
- 9 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 380.
- 10 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 94.

Eingegangen, den 20. Oktober 1967

J. Organometal. Chem., 11 (1968) P13–P15