

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DES ÜBERGANGES VON  $\sigma$ -ARYLCHROMVERBINDUNGEN ZU AROMATEN-CHROM-KOMPLEXEN. II

GÜNTER STOLZE und JOHANNES HÄHLE

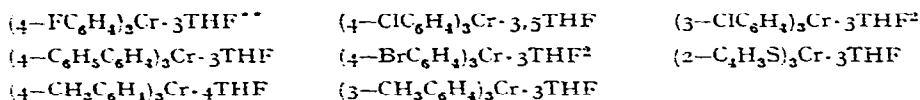
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena*

und

*Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Jena (DDR)*

(Eingegangen den 29. September 1965)

Um die beim "Umklappen"<sup>\*\*</sup> des Triphenylchrom-tristetrahydrofuranats zu  $\pi$ -Aromatenkomplexen gewonnenen Kenntnisse<sup>1</sup> über den qualitativen Verlauf dieses Vorganges zu verallgemeinern und zu vertiefen, wurden die folgenden  $\sigma$ -Arylchromverbindungen dargestellt und die beim Umklappen entstehenden Produkte untersucht:



Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte wie bereits früher angegeben<sup>1,2</sup>. Sie sind wie das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  luft- und feuchtigkeitsempfindliche kristalline Substanzen von etwas unterschiedlicher roter Farbe. Die gemessenen magnetischen Momente entsprechen 3 ungepaarten Elektronen am Chrom. Mit Ausnahme der 4-Tolyl- und der 2-Thienylchromverbindungen, die sehr schwerlöslich sind, besitzen alle angeführten Substanzen eine bedeutend grössere Löslichkeit in THF als das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$ . Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, von obigen Verbindungen dem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 2\text{THF}$ <sup>1</sup> analoge Substanzen in reinem Zustand zu isolieren, obwohl in Lösung und mitunter auch im festen Zustand eine intermediäre Grünfärbung deutlich zu beobachten ist.

Gegenüber Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Dioxan oder Benzol zeigen sie unterschiedliche Beständigkeit. Während die halogen-substituierten Phenylchromverbindungen und das Tri-2-thienylchrom-tristetrahydrofuranat selbst in diesen Solventien unverändert löslich sind oder unter Grünfärbung nur eine partielle THF-Abspaltung erfahren, klappen die restlichen Substanzen bei dieser Behandlung viel leichter als das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  um. Beim  $(3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  erfolgt dieser Vorgang sogar schon beim mehrstündigen Stehen des festen Komplexes oder seiner THF-Lösung bei Zimmertemperatur.

Bei den halogensubstituierten Verbindungen ist das Umklappen nur durch Einwirkung von Arylgrignardreagenz oder höhere Temperaturen zu erzwingen, jedoch

\* Unter Umklappen ist im folgenden die irreversible Veränderung der  $\sigma$ -Arylchromverbindungen hier durch Lösungsmiteleinflüsse zu verstehen, die schliesslich zu Aromatenkomplexen führt.

\*\* THF = Tetrahydrofuran.

entstehen hierbei durch Dehalogenierungsreaktionen komplizierte Verhältnisse. Da derartige Halogenabspaltungen auch bei der Aromatenkomplexbildung auf anderen Wegen<sup>3-5</sup> beobachtet worden sind, dürfte es wohl eine prinzipielle Schwierigkeit darstellen, einen halogenierten Aromaten unmittelbar an niederwertiges Chrom zu binden, da solche Wertigkeitsstufen bei einigen Übergangsmetallen reduzierend auf Alkyl<sup>6</sup> und Arylhalogenide<sup>7</sup> wirken können.

Das differenzierte Verhalten aller angeführten  $\sigma$ -Arylchromverbindungen gegenüber Lösungsmiteleinflüssen lässt auf eine unterschiedliche Festigkeit der Chrom-Kohlenstoffbindung schließen. Diese Auffassung wird durch infrarotspektroskopische Untersuchungen von Marx<sup>8</sup> unterstützt, nach denen Lage und Intensität der asymmetrischen Cr-C-Valenzschwingung von der Art der Substituenten am Phenylring abhängt. Die Wellenzahl der Bande nimmt dabei in der oben angeführten Reihenfolge vom  $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  zum  $(3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  hin ab, während das  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$  zwischen die 2-Thienyl- und die 4-Tolyl-Verbindung einzuordnen ist. Die Abnahme der relativen Intensität der Bande in der genannten Reihenfolge lässt auf eine Abnahme der Bindungspolarität schließen. Dies entspricht Feststellungen anderer Autoren, dass durch Ersatz der Phenylgruppen beispielsweise in Titan<sup>9</sup>, Blei<sup>10</sup> oder Quecksilberorganoverbindungen<sup>11</sup> durch Pentafluor- oder Pentachlorphenylgruppen die chemische Robustheit und thermische Stabilität zunimmt.

Wie bereits erwähnt, klappen die 3-Tolyl-, 4-Tolyl- und 4-Biphenylchromverbindungen besonders leicht um, weshalb die hier auftretenden Reaktionsprodukte einer genauen Identifizierung unterzogen wurden. In Tabelle 1 sind zunächst die vor der Hydrolyse isolierten Produkte aufgeführt.

Aus der Art der entstandenen Verbindungen lässt sich entnehmen, dass die Dimerisierung der ursprünglich vorhandenen Arylreste zu Diarylen an der vorher vom Chrom eingenommenen Position erfolgt und keine Isomerisierung eintritt.

Das Bis(4,4',4'',4'''-quaterphenyl)chrom(I)-jodid zeigt im ESR-Spektrum 9 Linien, woraus zu folgern ist, dass das Chrom jeweils an einen mittleren Ring des Quaterphenyls gebunden ist. Die Verbindung unterscheidet sich auch von den von Kleinwächter<sup>1b</sup> nach der Friedel-Crafts-Methode dargestellten Bisquaterphenylchromverbindungen im IR-Spektrum und durch ihre wesentlich geringere Löslichkeit. Die letztgenannten Verbindungen zeigen im ESR-Spektrum 10 bzw. 11 Linien<sup>14</sup> und stellen somit die beiden anderen möglichen Isomeren dar. Der Befund, dass bei der Grignardsynthese des Bis(4,4',4'',4'''-quaterphenyl)chroms das Chrom nur an mittlere Ringe gebunden wird, lässt es zweifelhaft erscheinen, dass die Bildung der Aromatenkomplexe so erfolgt, dass zunächst das Chrom reduziert und erst nachträglich der Aromat angelagert wird.

Bei der Hydrolyse der Schwarzprodukte konnten die in der Tabelle 2 genannten Verbindungen nachgewiesen werden.

Aus dem ESR-Spektrum des Biphenyl-4,4',4'',4'''-quaterphenylchrom(I)-Kation geht hervor, dass auch hier wieder das Chrom an einen mittleren Ring des Quaterphenyls gebunden ist. Über quantitative Untersuchungen dieser Reaktion wird in Kürze berichtet.

## EXPERIMENTELLES

Soweit nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Arbeiten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

TABELLE 1

BEIM UMKLAPPEN EINIGER σ-ARYLCHROMVERBINDUNGEN OHNE HYDROLYSE ENTSTEHENDE REAKTIONSPRODUKTE UND DEREN IDENTIFIZIERUNG

Ausgangssubstanz	Isolierte Produkte	Identifizierung
(4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cr·4THF	4,4'-Bitolyl	Schmp. 119–121° (nach Lit. <sup>12</sup> 122°); Mischschmelzpunkt mit Handelsprodukt ohne Depression; IR-Spektrum Gaschromatogramm Quantitative Abspaltung und Identifizierung des Liganden; Papierchromatographie und ESR <sup>14</sup> - und IR-Spektrum nach Oxydation zum Kation
	Toluol <sup>a</sup> Bis-4,4'-bitolylchrom(o)	
(3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cr·3THF	4-Tolyl-Schwarzprodukt 3,3'-Bitolyl	n <sup>20</sup> = 1.5942; Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem Präparat n <sup>20</sup> = 1.5945; Sdp. 158°/14 mm (nach Lit. <sup>14</sup> 286°/716 mm, daraus interpoliert 157°/14 mm; IR-Spektrum
	Toluol Bis-3,3'-bitolylchrom(o)	
(4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cr·3THF	3-Tolyl-Schwarzprodukt 4,4',4'',4'''-Quaterphenyl	Schmp. 317° (nach Lit. <sup>14</sup> 320°); IR-Spektrum Schmp. 67.5° (nach Lit. <sup>14</sup> 70.5°); IR-Spektrum ESR <sup>13</sup> - und IR-Spektrum nach Oxydation zum Kation; liefert bei Zersetzung 4,4',4'',4'''-Quaterphenyl
	Biphenyl	
	Bis-4,4',4'',4'''-quaterphenylchrom(o) 4-Biphenyl-Schwarzprodukt	

<sup>a</sup> Ergänzend zu der früheren Untersuchung der beim Umklappen des Triphenylchrom-tristetrahydrofuranats entstehenden Folgeprodukte<sup>1</sup> muss erwähnt werden, dass inzwischen Benzol als 4. Reaktionsprodukt vor der Hydrolyse gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.

TABELLE 2

IM HYDROLYSAT EINIGER SCHWARZPRODUKTE IDENTIFIZIERTE BESTANDTEILE

Schwarzprodukt	Isolierte Verbindung	Identifizierung
4-Tolyl	Wasserstoff	Gaschromatographie Gaschromatographie
	Toluol THF, Diäthyläther Chromhydroxid Bistoluolchrom(o) <sup>a</sup>	
3-Tolyl	Toluol-4,4'-bitolylchrom(o) Es entstehen dieselben Hydrolyseprodukte wie beim 4-Tolylschwarz, nur statt Toluol-4,4'-bitolylchrom das Toluol-3,3'-ditolylchrom.	} Papierchromatographie, ESR- und IR-Spektrum } jeweils nach Oxydation zum Kation
	4-Biphenyl	
4-Biphenyl	Wasserstoff	} Papierchromatographie, IR-Spektrum, ESR-Spektrum jeweils nach Oxydation zum Kation
	Biphenyl THF Chromhydroxid Bis(biphenyl)chrom(o) <sup>a</sup>	
	Biphenyl-4,4',4'',4'''-quaterphenylchrom(o)	

<sup>a</sup> Die Substanzen sind identisch mit auf anderem Wege gewonnenen Präparaten<sup>15</sup>.

*Darstellung von (2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)<sub>3</sub>Cr·3THF*

Zu einer Lösung von 19 g CrCl<sub>3</sub>·3THF in 750 ml THF tropft man langsam unter Rühren bei Zimmertemperatur eine aus 26 g 2-Bromthiophen und 3.8 g Magnesium in 250 ml THF hergestellte Grignardlösung. Dabei scheidet sich sofort ein hellroter feinkristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert, mehrmals mit THF gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 80–90%. (Gef.: C, 56.5; H, 6.55; Cr, 9.94; THF, 45.8; 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SHgCl/Cr, 2.71. C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>CrO<sub>3</sub>S<sub>3</sub> ber.: C, 55.7; H, 6.42; Cr, 9.93; THF 41.75%; 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SHgCl/Cr, 3.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$  12.10·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g bei 293.3° K entsprechend 3.84 B.M. Schmp. des 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SHgCl 181° (nach Lit.<sup>16</sup> 182–183°).

*Darstellung von (4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr·4THF*

Eine aus 4 g Magnesium und 30 g *p*-Bromtoluol in 500 ml THF bereitete Grignardlösung wird klar filtriert und mit 1000 ml THF verdünnt. Dazu werden bei –20° unter kräftigem Rühren langsam 8.7 g CrCl<sub>3</sub> gegeben. Nach beendeter Zugabe rührt man die entstandene Suspension noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und stellt anschliessend den Reaktionskolben über Nacht in den Kühlschrank. Am nächsten Tag filtriert man über eine G2-Fritte ab und kristallisiert aus 1.5 l THF um. Es werden 22 g eines feinkristallinen Pulvers isoliert. (Gef.: C, 73.0; H, 8.5; Cr, 8.46; 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 2.8; THF/Cr, 4.3. C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>CrO<sub>4</sub> ber.: C, 72.4; H, 8.7; Cr, 8.49%; 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3; THF/Cr, 4.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$  9.5·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g bei 288.9° K entsprechend 3.8 B.M. Schmp. des 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl 231–232° (nach Lit.<sup>12,18</sup> 233°).

Alle anderen Verbindungen wurden in der schon früher beschriebenen Weise hergestellt.

(1) (4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr·3THF (Gef.: C, (77.5); H, 6.96; Cr, 7.19; THF 27.4; (4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)HgCl/Cr, 2.51. C<sub>18</sub>H<sub>51</sub>CrO<sub>3</sub> ber.: C, 79.5; H, 6.67; Cr, 7.17; THF, 29.8%; 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$  7.92·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g bei 289.2° K entsprechend 3.79 B.M. Schmp. des 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl 322–323°.

(2) (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr·3THF (Gef.: C, 66.5; H, 6.86; Cr, 9.44; THF, 38.3%; 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 2.97. C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>CrF<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ber.: C, 66.3; H, 6.67; Cr, 9.57; THF, 39.8%; 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$  10.68·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g bei 291.7° K entsprechend 3.79 B.M. Schmp. des 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl 283°.

(3) (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr·3.5THF (Gef.: C, (61.5); H, 6.38; Cl, 16.48; Cr, 8.0; THF, 38.1; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 2.9. C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>3</sub>CrO<sub>3.5</sub> ber.: C, 60.0; H, 6.31; Cl, 16.64; Cr, 8.13; THF, 39.5%; 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$  10.03·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g bei 290.4° K entsprechend 3.98 B.M. Schmp. des 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl 238° (nach Lit.<sup>17</sup> 240°).

(4) (3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cr·3THF (Gef.: Cr, 9.8; 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3.1. C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>CrO<sub>3</sub> ber.: Cr, 9.6%; 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl/Cr, 3.) Schmp. des 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>HgCl 159–161° (nach Lit.<sup>18</sup> 160°).

*Isolierung der beim Umklappen der  $\sigma$ -Tolylchromverbindungen entstehenden Produkte*

Die  $\sigma$ -Tolylchromverbindung wird mit reichlich Diäthyläther versetzt, gut durchgeschüttelt und für 2–3 Tage stengelassen. Nach dieser Zeit filtriert man über eine G3-Umwegfritte ab und extrahiert den Rückstand erschöpfend mit Äther. Der Frittenrückstand wird dann in frischem Äther suspendiert und hydrolysiert. Nach

beendeter Gasentwicklung filtriert man über eine G<sub>3</sub>-Fritte das Chromhydroxid ab. Man gibt noch reichlich Wasser zu und überführt die Aromatenkomplexe durch Schütteln an der Luft in die wässrige Phase. Nach NaJ-Zusatz extrahiert man mit CHCl<sub>3</sub> das Toluolbitolylchrom(I)jodid und noch vorhandene Spuren von Bis(bitolyl)chrom(I)jodid, bis die Chloroformphase nur noch orange aussieht. Das Chloroform wird abgedunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und daraus mit NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> das Toluolbitolylchrom(I)-tetraphenylborat gefällt, welches durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton gereinigt wird.

Die noch verbliebene, das Bistoluolchrom(I)jodid enthaltende wässrige Phase wird weiter mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, der Extrakt mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei kristallisiert das Bistoluolchrom(I)jodid in orangen Blättchen aus und wird nach vorsichtiger Umkristallisation aus Methanol rein erhalten.

Die beim Extrahieren des Schwarzproduktes anfallende ätherische Phase enthält Bitolyl, welches nach Hydrolyse, Luftoxydation der  $\pi$ -Komplexe und deren Extraktion mit Wasser aus der verbleibenden fast farblosen ätherischen Lösung isoliert werden kann.

Nicht isolieren kann man aus diesem Ätherextrakt das Bis(bitolyl)chrom, da beträchtliche Mengen Schwarzprodukt mit in Lösung gehen und daraus bei der Hydrolyse die anderen Aromatenkomplexe entstehen und mit anfallen. Zur Gewinnung des Bis(bitolyl)chroms behandelt man das  $\sigma$ -Tolylchrom-tetrahydrofuranat unter Erwärmen mit wenig Dioxan, lässt 2–3 Tage stehen und stellt in den Kühlschrank. Nach einigen Stunden filtriert man die Dioxanlösung in dem Masse ab, wie sie beim Schmelzen des Dioxans anfällt. Es hinterbleibt fast reines Bis(bitolyl)chrom(o), das in Dioxan schwer löslich ist, während das Schwarzprodukt in Lösung bleibt. Durch Extraktion mit Hexan erhält man rotbraune Blättchen von reinem Bis(bitolyl)chrom(o). Durch Jodoxydation lässt sich dieses leicht in das entsprechende Jodid umwandeln.

(1) (4,4'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr<sup>0</sup> (Gef.: C, 50.9; H, 6.40; Cr, 12.52; 4,4'-Bitolyl, 86.9. C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Cr ber.: C, 50.8; H, 6.78; Cr, 12.52; 4,4'-Bitolyl, 87.5 %.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $-0.66 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 293.2° K. Daraus errechnet sich  $\chi_{mol}$   $-275 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/Mol. (aus Pascalschen Inkrementen errechnet  $\chi_{mol}$   $-263 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/Mol).

(2) (4,4'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr<sup>I</sup>J (Gef.: C, (59.6); H, (6.2); Cr, 9.53; 4,4'-Bitolyl, 62.5. C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CrJ ber.: C, 61.9; H, 5.2; Cr, 9.58; 4,4'-Bitolyl, 67.1 %.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $1.95 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 293.0° K entsprechend 1.72 B.M.

(3) (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cr[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B]<sup>I</sup> (Gef.: C, 83.2; H, 7.3; Cr, 8.0. C<sub>43</sub>H<sub>42</sub>BCr ber.: C, 83.5; H, 6.85; Cr, 8.02 %.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $1.08 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 292.8° K entsprechend 1.62 B.M.

(4) (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr<sup>I</sup>J (Gef.: C, 46.4; H, 4.8; Cr, 14.05. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>CrJ ber.: C, 46.3; H, 4.4; Cr, 14.3 %.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $2.60 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 293.1° K entsprechend 1.64 B.M.

(5) (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B]<sup>I</sup> (Gef.: C, 81.7; H, (7.6); Cr, 9.11. C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>BCr ber.: C, 82.2; H, 6.54; Cr, 9.35 %.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $1.74 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 293.4° K entsprechend 1.78 B.M.

#### Papierchromatographische Untersuchung

Die Jodide der Kationenkomplexe lassen sich papierchromatographisch auftrennen<sup>19</sup>. Als Laufmittel wurde wassergesättigtes Isobutanol, als Entwickler alko-

holische Jodlösung und NaOH verwendet. Zum Vergleich wurde auf einer zweiten Bahn des Chromatogramms immer ein Gemisch von Bisbenzolchromjodid, Benzolbiphenylchromjodid und Bis(biphenyl)chromjodid aufgetragen. Die auf Papier Nr. 2045 a (Schleicher & Schüll) bei 20° mit der aufsteigenden Methode erhaltenen mittleren  $R_f$ -Werte betragen:

Substanz	$R_f$ -Wert	Entwicklungsfarbe
Bisbenzolchromjodid	0.34	blau
Benzolbiphenylchromjodid	0.60	rotbraun
Bis(biphenyl)chromjodid	0.76	gelbbraun
Bistolnolchromjodid	0.46	rotbraun
Toluolbitolylchromjodid	0.74	braun
Bis(bitolyl)chromjodid	0.84	rotbraun

Die  $R_f$ -Werte der letzten beiden Komplextypen sind unabhängig davon, ob 2,2', 3,3'- oder 4,4'-Bitolyl im Komplex enthalten ist. Bis auf das Bis(biphenyl)chromjodid und das Toluolbitolylchromjodid lassen sich alle Komplexe einwandfrei nach dieser Methode trennen.

*Isolierung der beim Umklappen der  $\sigma$ -Biphenylchromverbindung entstehenden Produkte*

Etwa 18–20 g Tris(biphenyl)chrom-tristetrahydrofuranat schüttelt man mit 100 ml Benzol bis zur Auflösung der Substanz; man lässt noch einige Stunden stehen und filtriert das Reaktionsgemisch über eine Schott-G4-Fritte. Aus dem Filtrat kann man durch Hexanfällung das 4-Biphenyl-Schwarzprodukt abscheiden. Der rosa gefärbte Filtrerrückstand besteht aus 4,4',4'',4'''-Quaterphenyl und Bis(quaterphenyl)chrom. Dieser Rückstand wird mit benzolischer Jodlösung geschüttelt, trocken gesaugt und mit Benzol gewaschen. Dann schüttelt man mit 80° warmem Dimethylsulfoxid und filtriert schnell ab. Aus der kalten Lösung scheiden sich rote Kristalle ab. Durch wiederholte Extraktionen mit der Mutterlauge erhält man noch weitere Fraktionen. Die abfiltrierten Kristalle werden mehrmals mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das mit Hexan ausgefällte Schwarzprodukt wird abfiltriert, mehrfach auf der Fritte mit dem Filtrat extrahiert und anschliessend im Vakuum getrocknet. Aus dem Extrakt lässt sich Biphenyl durch Destillation und Sublimation abscheiden.

Die Alkoholyse des Schwarzproduktes führt zu zwei  $\pi$ -Komplexfractionen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt an der Luft. Der alkoholische Teil enthält hauptsächlich das Bis(biphenyl)chrom(I), während die 2. Fraktion durch Extraktion mit Aceton gewonnen wird und überwiegend aus Quaterphenylbiphenylchrom(I) besteht. Aus diesen Lösungen fällt man mit KJ die Jodide und kristallisiert mehrfach aus Alkohol um. Die Reinheit überprüft man auf Grund von Papierchromatogrammen.

(1)  $(C_6H_5C_6H_5)_2CrJ$  (Gef.: C, 57.45; H, 4.03; Cr, 10.55.  $C_{24}H_{20}CrJ$  ber.: C, 59.15; H, 4.14; Cr, 10.67%.)

(2)  $(C_6H_5C_6H_4C_6H_4C_6H_5)_2CrJ$  (Gef.: C, (69.1); H, 4.83; Cr, 6.39.  $C_{48}H_{36}CrJ$  ber.: C, 72.8; H, 4.55; Cr, 6.57%.) Magnetische Suszeptibilität  $\chi_g$   $1.40 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g bei 290.7° K entsprechend 1.89 B.M.

## DANK

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Direktors der Forschungsstelle der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena, Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. FR. HEIN durchgeführt. Für die Überlassung des Themas, die Bereitstellung von Mitteln sowie sein ständig förderndes Interesse sei ihm an dieser Stelle gedankt. Danken möchten wir auch Herrn Dr. E. KURRAS (Forschungsstelle für Komplexchemie) für seine anregenden Diskussionen, Herrn Dr. W. SEIDEL (Institut für Anorganische Chemie Jena) für die Ausführung der magnetischen Messungen, Herrn Dr. G. WIEDERHOLD und Herrn cand.phys. B. ZIEGLER (Physikalisches Institut Jena) für die Aufnahme der ESR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. G. MARX (Institut für Physikalische Chemie Jena) für die Aufnahme und Diskussionen der IR-Spektren.

## ZUSAMMENFASSUNG

Einige  $\sigma$ -Arylchromverbindungen des Typs  $R_3Cr \cdot nTHF$  wurden dargestellt und charakterisiert. Eine Umwandlung zu Aromatenkomplexen durch Einwirkung geeigneter Lösungsmittel erfolgt nur bei Verbindungen mit  $R = C_6H_5C_6H_4$  oder  $CH_3C_6H_4$  als Liganden. Die bei diesem Prozess anfallenden Reaktionsprodukte wurden identifiziert. Die Art der entstandenen Verbindungen gestattet Rückschlüsse auf den qualitativen Verlauf der Reaktion.

## SUMMARY

Some  $\sigma$ -arylchromium compounds of the type  $R_3Cr \cdot nTHF$  have been prepared and characterized. Converting of this compounds into  $\pi$ -complexes by the influence of suitable solvents is possible only if the ligand is  $R = C_6H_5C_6H_4$  or  $CH_3C_6H_4$  respectively. All products yielded by this process have been identified. The compounds obtained show the qualitative course of this reaction.

## LITERATUR

- 1 J. HÄHLE UND G. STOLZE, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 1081.
- 2 F. HEIN, J. HÄHLE UND G. STOLZE, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 5 (1963) 528.
- 3 R. W. BUSH UND M. R. SNYDER, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1240.
- 4 (a) FR. HEIN UND W. KLEINWÄCHTER, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 610;  
(b) W. KLEINWÄCHTER, Dissertation, Jena, 1962.
- 5 H.-P. SCHRÖER, Dissertation, Jena, 1965.
- 6 J. K. KOCHI UND D. D. DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5264, und weitere dort zitierte Arbeiten.
- 7 H. S. KHARASCH UND E. K. FIELDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2316.
- 8 G. MARX, Dissertation, (noch nicht abgeschlossen).
- 9 M. A. CHAUDHARI, P. M. TREICHEL UND F. G. A. STONE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 206.
- 10 D. E. FENTON UND A. G. MASSEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 329.
- 11 F. E. PAULIK, S. I. E. GREEN UND R. E. DESSY, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 229.
- 12 *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Berlin, 1922.
- 13 G. WIEDERHOLD, Jena, Privatmitteilung.
- 14 (a) L. RIEDEL, Diplomarbeit, Jena, 1962;  
(b) W. KLEINWÄCHTER, L. RIEDEL UND G. WIEDERHOLD, *Z. Chem.*, 3 (1963) 275.
- 15 (a) E. O. FISCHER UND D. SEUS, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1809;  
(b) D. SEUS, Dissertation, München, 1956.
- 16 UTERMARK, *Schmelzpunkttabellen*, Berlin, 1951.
- 17 A. N. NESMEJANOV, *Ber.*, 62 (1929) 1016.
- 18 E. G. ROCHOW, D. T. HURD UND R. N. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, New York, 1957.
- 19 F. HEIN UND H. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2722.