

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DES ÜBERGANGES VON σ -ARYLCHROM- VERBINDUNGEN IN AROMATEN-CHROM-KOMPLEXE

III*. σ -MESITYLVERBINDUNGEN DES DREIWERDIGEN CHROMS¹.

GÜNTER STOLZE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

und

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

(Eingegangen den 21. Februar 1966)

Die Beschäftigung mit der obigen Substanzklasse geht auf eine Beobachtung von Zeiss und Tsutsui² zurück, die bei der Umsetzung von Mesitylgrignardreagenz mit CrCl_3 im Molverhältnis 3 : 1 in THF tiefblaue Lösungen erhielten und diese Farbe einer Mesitylchromverbindung zuschrieben. Gleichzeitig stellten sie fest, dass sich diese Verbindung, die nicht als solche gefasst wurde und für die daher auch keine Analysen anführbar waren, mit keiner der beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$ erfolgreich angewandten Methoden in Aromatenkomplexe "umklappen" liess^{3,4,5}.

Bei der Umsetzung von Mesitylgrignardreagenz mit CrCl_2 im Molverhältnis 2 : 1 in THF erhielten diese Autoren eine violette Lösung, aus der mit Magnesiumchlorid vermischte violette Kristalle mit einem Verhältnis Mesitylgruppen/Chrom wie 1,55 : 1 isoliert wurden. Es war schon aus diesen Beobachtungen zu erkennen, dass sich die Mesitylchromverbindungen in ihren Eigenschaften nicht vollständig an andere σ -Arylchromverbindungen¹ anschliessen. Vor allem hätte man nach den bisherigen Erfahrungen¹ erwarten können, dass infolge des Elektronendruckes dreier Methylgruppen an jedem aromatischen Ring das Umklappen der σ -Verbindung in π -Komplexe sehr leicht erfolgen würde. Eine genauere Untersuchung der σ -Mesitylchromverbindungen erschien daher gerechtfertigt.

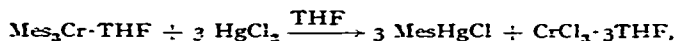
Studien am Kalottenmodell zeigten zunächst, dass es unmöglich ist, 3 Mesitylgruppen und 3 Tetrahydrofuranmoleküle gleichzeitig am Chrom zu koordinieren, da sich die *o*-Methylgruppen und die α -Methylenwasserstoffe so stark behindern, dass die von Tsutsui² gegebene Formulierung $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot 3\text{THF}$ nicht zutreffen konnte. Die analytische Untersuchung der dunkelblauen Kristalle ergab demgemäss die Zusammensetzung $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot \text{THF}^{**}$. Die Substanz war vor allem in Lösung extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das magnetische Moment entsprach mit 3,74 B.M. einem spin-only Wert von drei ungepaarten Elektronen. Die thermische Abspaltung des THF erfolgte im Ölpumpenvakuum erst oberhalb 80° unter Totalzersetzung der Substanz vollständig. Das abgebaute Solvens konnte quantitativ erfasst und physikalisch iden-

¹ Teil II der Reihe: siehe Ref. 1.

^{**} H. Zeiss erwähnte in einem Kolloquiumsvortrag im Mai 1965 in Jena, dass Trimesitylchrom auch ohne THF kristallisiert, ohne aber die Präparationsmethode oder nähere Charakterisierungen anzugeben.

tifiziert werden. Im schwarzen öligen Zersetzungsrückstand liess sich gaschromatographisch und nach der Destillation auch durch Brechungsindex und Siedepunkt Mesitylen nachweisen.

Aromatenkomplexe waren *nicht* feststellbar. Die Umsetzung mit tetrahydrofuranischer Sublimatlösung verlief nach der Gleichung



wobei das Mesitylquecksilberchlorid quantitativ erfasst wurde. Es schmolz im Gemisch mit einem durch Grignardsynthese erhaltenen Präparat ohne Depression. Trimesitylchrom(III)-monotetrahydrofuranat löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie THF, Diäthyläther, Dioxan, Benzol, Hexan, Heptan und Cyclohexan mit blauer Farbe unterschiedlicher Nuance. Beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur oder beim Erwärmen entstehen braune bis schwarze Lösungen, die bei der Hydrolyse aber ebenfalls *keine* Aromatenkomplexe liefern.

Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Benzol und Dioxan konzentrationsunabhängig den doppelten Betrag der Depression, die bei monomerer Formulierung des $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot\text{THF}$ zu erwarten war. Dies zeigte einen Dissoziationsvorgang entsprechend der Gleichung $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot\text{THF} \longrightarrow \text{Mes}_3\text{Cr} + \text{THF}$ an.

In Cyclohexan war die Grösse der Gefrierungserniedrigung konzentrationsabhängig, jedoch strebte diese im Grenzfall dem für die vollständige Dissoziation nach obiger Gleichung zu erwartenden Wert zu.

Die Abspaltung von THF zeigt auch das IR-Spektrum einer Cyclohexanlösung an, das deutlich die Banden des ungebundenen THF aufweist:

THF:	917; 1076; 1198; 1296; 1372; 1469; 1635 cm^{-1}
Cyclohexan Lösung:	^a ; 1078; ^a ; 1185; 1375; ^a ; ^a cm^{-1}

Die Cyclohexanlösungen werden schon nach einigen Stunden braun, bleiben aber klar. Bestimmt man die Gefrierpunktserniedrigung am nächsten Tag erneut, so ergibt sich eine gegenüber dem Wert für monomeres $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot\text{THF}$ verdreifachte Depression. Im IR-Spektrum dieser Lösungen ziegen sich jetzt auch neue Banden, die dem freien Mesitylen zugeordnet werden können:

Mesitylen:	530; 687; 840; 890; 932; 1042; 1170; 1380; 1480; 1612 cm^{-1}
Braune Lösung:	^a ; 690; 840; ^a ; ^a ; ^a ; ^a ; 1380; ^a ; 1615 cm^{-1}

Über die Natur des dritten Teilchens, welches das Chrom enthalten muss, lassen sich vorläufig keine Angaben machen.

In den IR-Spektren der kristallinen Verbindung $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot\text{THF}$ (Nujol) und deren THF-Lösung zeigen sich nach Marx⁶ charakteristische Unterschiede, die darauf schliessen lassen, dass der Molekülbau im festen und im gelösten Zustand verschieden ist. (1). Die bei 1612 cm^{-1} liegende $\nu(\text{C}=\text{C})$ Schwingung des Mesitylens ist in der kristallinen Verbindung nur schwach ausgebildet, wogegen sie im Spektrum der Lösung wie bei anderen Chromarylverbindungen und im Mesitylen selbst als intensive Bande erscheint. (2). Die $\nu(\text{C}-\text{H})$ Schwingung erscheint im Spektrum der THF-Lösung an

^a An diesen Stellen liegen Eigenabsorptionen des Lösungsmittels Cyclohexan.

derselben Stelle wie im Mesitylen. In der Festsubstanz ist sie dagegen nach höheren Wellenzahlen verschoben und in der Intensität geschwächt. (3). Bei 400 cm^{-1} erscheint im Spektrum der Festsubstanz eine Bande, die im Lösungsspektrum nicht vorhanden ist.

Dies alles deutet darauf hin, dass im kristallinen Zustand eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Mesitylgruppen und dem Chrom eintritt. Man kann eine Wechselwirkung der π -Elektronen des aromatischen Systems mit dem Chromatom des Nachbarmoleküls diskutieren, da die Befunde als Kennzeichen einer π -Komplexbildung angesehen werden können.

Beispielsweise erscheint im Spektrum des Bis(mesitylchrom)(O)* die $\nu(\text{C}=\text{C})$ Schwingung in ihrer Intensität gegenüber benachbarten Banden deutlich geschwächt.

Die Frequenzverschiebung der $\nu(\text{C}-\text{H})$ Schwingung nach höheren Wellenzahlen ist bei π -Komplexen eine allgemeine Erscheinung⁷. Ausserdem treten bei fast allen Aromatenkomplexen zwischen 330 und 490 cm^{-1} 2 Banden auf⁸.

Die Vermutung einer Wechselwirkung zwischen aromatischen π -Elektronen wird durch Betrachtung der entsprechenden Frequenzen für Toluol, Tri-*p*-tolylchrom-tetrakis-tetrahydrofuranat und Bis(toluol)chromjodid noch unterstützt.

Toluol	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}\cdot 4\text{THF}$ (cm^{-1})	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CrJ}$ (cm^{-1})
	410 schwach	420 stark
698	700	780
735	740	820
	770	
1610	1610	

Bemerkenswert ist noch die ausserordentlich starke Frequenzverschiebung der THF-Banden in der kristallinen Verbindung:

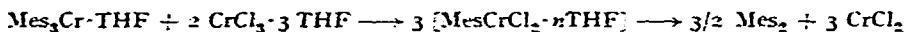
THF: 1076; 917 cm^{-1}
 Mes₃Cr-THF: 1020; 860 cm^{-1}

In Analogie zur Darstellung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrCl}_2\cdot 3\text{THF}$ ⁹ sollte durch Umsetzung des $\text{Mes}_3\text{Cr}\cdot\text{THF}$ mit $\text{CrCl}_3\cdot 3\text{THF}$ im Molverhältnis 1:2 in Tetrahydrofuran $\text{MesCrCl}_2\cdot n\text{THF}$ gewonnen werden, um zu ermitteln, wieviel Moleküle THF hier pro Chromatom koordiniert werden. Bei der schwach exothermen Reaktion trat schnell Farbwechsel von Blau nach Blauviolett ein und das $\text{CrCl}_3\cdot 3\text{THF}$ ging vollständig in Lösung. Nach mehrere Stunden währenddem Schütteln kristallisierte indessen statt der erwarteten Chromorganoverbindung lediglich das schwach grünliche $\text{CrCl}_2\cdot 2\text{THF}$ aus. Als Oxydationsprodukt wurde Bimesityl identifiziert (Schmp. $97\text{--}101.5^\circ$, Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege gewonnen Produkt ohne Depression, mit diesem auch im IR-Spektrum identisch). Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergab ein Verhältnis von Cr^{2+} /Bimesityl als 1:0.46 (im Mittel), jedoch war die Ausbeute an $\text{CrCl}_2\cdot 2\text{THF}$ konzentrations- und zeitabhängig und betrug maximal nur 77%. Versuche, aus der violetten Mutterlauge durch Einengen eine violette Substanz zu isolieren, führten stets nur wieder zu $\text{CrCl}_2\cdot 2\text{THF}$ und Bimesityl.

Als Zwischenstufe der Reaktion kann $\text{MesCrCl}_2\cdot n\text{THF}$ angenommen werden, da

* Für die Überlassung dieses Spektrums möchte ich Herrn Dr. H. P. FRITZ, München, an dieser Stelle danken.

bei Hydrolyse der Mutterlauge gaschromatographisch Mesitylen nachweisbar ist und bei der Deuterolyse im IR-Spektrum des Mesitylens eine intensive $\nu(\text{C-D})$ Bande bei 2260 cm^{-1} auftritt. Es ist daraus zu schliessen, dass noch eine Chrom-Kohlenstoffbindung vorhanden gewesen sein muss. Insgesamt kann die Reaktion wiedergegeben werden durch die Gleichung:



Über die Ursachen für das Ausbleiben der Umklappreaktion lassen sich noch keine genauen Angaben machen. Jedoch haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass Trimesitylchrom-monotetrahydrofuranat in anderen Lösungsmitteln als Tetrahydrofuran das Komplex gebundene THF abspaltet und auch die Reduktion des Chroms unter Bimesitylbildung wenigstens prinzipiell möglich ist. Diese beiden Faktoren scheiden also als Ursachen vorläufig aus. Wesentlicher dürfte die Tatsache sein, dass die Bildung des π -Komplexes Bis(bimesityl)chrom sterisch gehindert ist, da infolge der gegenseitigen Verdrehung der Ebenen der beiden aromatischen Ringe im Bimesityl eine *o*-Methylgruppe des freien Ringes sehr weit in die zur Bindung an das Chrom benötigte andere Ringebene hineinragt. Die negativen Versuche von Kleinwächter¹⁰, nach der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese das Bis(bimesityl)chrom herzustellen, bestätigten diese Vorstellung. Danach könnte ein für den Umklappmechanismus notwendiger Teilschritt blockiert sein.

Inwieweit sterische Behinderungen der sechs *o*-Methylgruppen in der σ -Verbindung selbst sich schon störend für die Umklappreaktion auswirken, lässt sich schwer abschätzen.

Die Reaktion zwischen *o*-Tolylmagnesiumbromid und CrCl_3 in THF führt ebenfalls zu einer blauen Lösung, aus der jedoch keine σ -Arylchromverbindung isoliert werden konnte. Wichtig erscheint jedoch der Befund, dass die anzunehmende σ -Verbindung wie die anderen σ -Tolylverbindungen umklappte, wie papierchromatographische Untersuchungen zeigten. Dies lässt die Vermutung zu, dass zum Umklappen wenigstens eine *o*-Stellung der Arylreste mit Wasserstoff besetzt sein muss, was in einer späteren Mitteilung näher behandelt werden soll.

Über σ -Mesitylverbindungen des zweiwertigen Chroms wird in Kürze an gleicher Stelle berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Versuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit gereinigtem Argon als Schutzgas ausgeführt¹¹.

(1) Darstellung von Trimesitylchrom-monotetrahydrofuranat

In 500 ml Tetrahydrofuran werden 8 g Mg (0.333 Mol) und 66 g Brommesitylen (0.333 Mol) umgesetzt und nach einstündigem Kochen und Filtration über eine mit Kieselgur belegte G2-Fritte 17 g CrCl_3 (0.11 Mol) bei -20° eingeklopft. Nach beendeter Zugabe wird die tiefblaue Lösung noch für ein bis zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und schliesslich Dioxan (100 ml) zugetropft. Nach Stehen über Nacht wird das solvatisierte Magnesiumhalogenid dekantierend abfiltriert und die Lösung durch Kälte destillation auf 100 ml eingengt. Das Konzentrat wird im Kühlschrank bis zur Kristallisation aufbewahrt. Die sich oftmals hartnäckig verzögernde Kristallisation

kann durch Animpfen beschleunigt werden. Die abgesaugten Kristalle werden schliesslich zweimal umkristallisiert und dann nach Waschen mit wenig THF im Vakuum getrocknet. [Gef.: C, 76.8; H, (9.5); Cr, 10.9; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 2.95; THF/Cr, 0.93; J/Cr, 5.66. $C_{31}H_{41}CrO$ ber.: C, 77.3; H, 8.6; Cr, 10.8 %; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 3; THF/Cr, 1; J/Cr, 6.) Magnetische Suszeptibilität $\chi_g 11.75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 291.1° entsprechend 3.74 B.M. Schmp. des $C_6H_2(CH_3)_3HgCl$ 202.5° (nach Lit.^{12,13}: 198° bzw. 200°). Das Molekulargewicht wurde in Dioxan zu 231.8 und in Benzol zu 257.5 bestimmt. In Cyclohexan ergaben sich in Abhängigkeit von der Konzentration folgende Werte:

Mol/l $\cdot 10^3$: 19.4; 12.6; 10.7; 8.15; 6.16; 5.2.

Molgew.: 314; 294; 278; 268; 248; 238. Berechnetes Molgewicht: 481.7.

(2) *Umsetzung von $Mes_3Cr \cdot THF$ mit $CrCl_3 \cdot 3THF$*

(a) *$CrCl_2 \cdot 2THF$* . $Mes_3Cr \cdot THF$ (1–2 g) wird in 30–80 ml THF gelöst, dann klopft man in die Lösung $CrCl_3 \cdot 3THF$ im Molverhältnis 1:2 ein. Beim Schütteln auf der Schüttelmaschine beginnen sich nach 1–2 Stunden helle Blättchen abzuscheiden. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank wird auf einer Umlauffritte abfiltriert und die Substanz durch kontinuierliche Extraktion mit frischem Tetrahydrofuran umkristallisiert. Die abgesaugten Kristalle werden im Vakuum getrocknet. (Gef.: C, 36.9; H, 6.3; Cl, 26.55; Cr, 19.60; $HgCl/Cr$, 1.0. $C_8H_{16}ClCrO_2$ ber.: C, 36.0; H, 6.1; Cl, 26.5; Cr, 19.45 %; $HgCl/Cr$, 1.) Magnetische Suszeptibilität $\chi_g 36.92 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 290.1° entsprechend 4.82 B.M.

(b) *Bimesityl*. Die bei der Isolierung des $CrCl_2 \cdot 2THF$ anfallende blauviolette Mutterlauge wird mit viel H_2O hydrolysiert und die ausgeschiedene organische Substanz mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit KOH getrocknet, im Vakuum eingengt und der verbleibende Rückstand bei 80° Badtemperatur im Ölpumpenvakuum sublimiert.

(c) *Quantitative Untersuchung des Reaktionsverlaufes*. Die eingewogene Menge $Mes_3Cr \cdot THF$ wird in einem Schlenkgefäss gelöst und das ebenfalls genau eingewogene $CrCl_3 \cdot 3THF$ langsam eingeklopft. Die Lösungen werden 1–3 Tage geschüttelt und dann über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag wird alles $CrCl_2 \cdot 2THF$ abfiltriert, an der Luft in Wasser gelöst, das Chrom als Hydroxid gefällt und im Filtrat der Chromfällung das Chlorid argentometrisch titriert. Die Reaktionsmutterlauge wird mit Wasser hydrolysiert und die ausgeschiedene organische Phase mit Äther extrahiert. Aus der wässrigen Phase wird Chrom und Chlorid quantitativ er-

TABELLE 1

ABHÄNGIGKEIT DER PROZENTUALEN AUSBEUTE AN Cr^{2+} VON DEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

<i>mMol</i> <i>$Mes_3Cr \cdot THF$</i>	<i>Lösungsmittel</i> (<i>ml THF</i>)	<i>Reaktionszeit</i> (<i>h</i>)	<i>Prozentuale</i> <i>Ausbeute Cr^{2+}</i>
2.72	^a	3.5	22.8
2.47	^a	3.5	22.4
1.6	^a	3.5	16.2
3.47	40	24.0	73.1
3.16	45	24.0	62.5
3.14	35	30.0	67.5
3.21	40	30.0	77.5

^a Nicht genau ermittelt, jedoch war die Konzentration der dritten geringer als die der ersten zwei Proben.

fasst. Die organische Phase wird über KOH getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand bei 80°C Badtemperatur im Ölpumpenvakuum sublimiert. Das Sublimat wird zur Auswaage gebracht. Folgende Molverhältnisse der Reaktionsprodukte wurden ermittelt: Cl/Cr²⁺, 1.98; Bimesityl/Cr²⁺, 0.46; Cl/Cr³⁺, 2.01. Tabelle I zeigt die Abhängigkeit der prozentualen Ausbeute an Cr²⁺ von den Reaktionsbedingungen.

DANK

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Direktors der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in 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 herzlich gedankt. Danken möchte ich auch Herrn Dr. E. KURRAS (Forschungsstelle für Komplexchemie Jena) für seine anregenden Diskussionen, Herrn Dr. W. SEIDEL (Institut für Anorganische Chemie Jena) für die Ausführung der magnetischen Messungen und Herrn Dipl.-Chem. G. MARX (Institut für Physikalische Chemie Jena) für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren sowie für die Möglichkeit, Einblick in seine noch nicht abgeschlossene Dissertation zu nehmen und seine Befunde in diese Betrachtungen mit einzubeziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Trimesitylchrom-monetetrahydrofuranat wurde dargestellt, charakterisiert und seine von anderen σ -Arylchromverbindungen abweichenden Eigenschaften chemisch und physikalisch untersucht. Es ist nicht gelungen, diese Verbindung in π -Aromatenkomplexe umzuklappen. Dieser Befund wird, soweit möglich, diskutiert.

SUMMARY

Trimesitylchromium monetetrahydrofuranat has been prepared and characterized. Its properties, which has been examined by chemical and physical methods are different from those of other σ -arylchromium compounds. The failure of the rearrangement of this compound into π -complexes is discussed as far as possible.

LITERATUR

- 1 G. STOLZE UND J. HÄHLE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 545.
- 2 W. METLESICS UND H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4117.
- 3 M. TSUTSUI UND H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1367.
- 4 M. TSUTSUI, *Z. Chem.*, 3 (1963) 215.
- 5 M. TSUTSUI, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 93 (1961) 133.
- 6 G. MARX, Dissertation, Jena, noch nicht abgeschlossen.
- 7 H. P. FRITZ, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (1964) 239.
- 8 E. O. FISCHER UND H. P. FRITZ, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 353.
- 9 E. KURRAS, Dissertation, Jena 1959.
- 10 W. KLEINWÄCHTER, Privatmitteilung, Jena.
- 11 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.
- 12 A. E. BORISOV UND M. A. OSIPOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1961) 1039.
- 13 A. MICHAELIS, *Ber.*, 28 (1895) 592.