

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN CVIII^a. CHROM-TRICARBONYL-KOMPLEXE KONDENSIRTER AROMATEN MIT HETEROATOMEN

E. O. FISCHER, H. A. GOODWIN^b, C. G. KREITER, H. D. SIMMONS^c JR., K. SONOGASHIRA^d
UND S. B. WILD

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Mai 1968)

SUMMARY

The chromium tricarbonyl complexes with the condensed heterocycles benzo-furan, dibenzofuran, benzo [*b*] naphtho [2,3-*d*] furan, benzo [*b*] thiophene, dibenzothiophene, benzo [*b*] naphtho [2,1-*d*] thiophene, indole, carbazole, benzo [*h*] quinoline, benzo [*f*] quinoline and benzo [*a*] acridine have been prepared for the first time. The structures of the complexes were determined by analysis of their ¹H NMR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Chrom-tricarbonyl-Komplexe der kondensierten Heterocyclen Benzo-furan, Dibenzofuran, Benzo [*b*] naphtho [2,3-*d*] furan, Benzo [*b*] thiophen, Dibenzothiophen, Benzo [*b*] naphtho [2,1-*d*] thiophen, Indol, Carbazol, Benzo [*h*] chinolin, Benzo [*f*] chinolin und Benzo [*a*] acridin wurden erstmals dargestellt. Die Strukturen der Komplexe konnten durch die Analyse der ¹H-NMR-Spektren bestimmt werden.

EINFÜHRUNG

Benzol und seine Derivate bilden bei der thermischen Umsetzung mit Chrom-hexacarbonyl Komplexe mit am Sechsring zentrosymmetrisch koordinierter Chrom-tricarbonyl-Gruppe². Ähnliche Verbindungen kennt man auch mit Heterocyclen anstelle des Benzolrings, wie z.B. Thiophen³, Selenophen⁴ oder *N*-Methylpyrrol⁵, also quasi-aromatischen Systemen mit sechs delokalisierten π -Elektronen. Ferner wurde eine Anzahl von Chrom-tricarbonyl-Komplexen mit kondensierten Aromaten beschrieben⁶. Von den verschiedenen Ringen eines kondensierten Aromaten geht immer nur einer eine koordinative Bindung ein. Die Strukturen der Komplexe lassen sich mittels einfacher theoretischer Überlegungen vorhersagen⁷. In diesem Zusammenhang erschien es reizvoll auch Untersuchungen über das Verhalten kondensierter Heterocyclen als Komplexliganden anzustellen.

^a Für CVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

^b Gegenwärtige Anschrift: University of New South Wales, School of Chemistry, Kensington, Australien.

^c Gegenwärtige Anschrift: Brandeis University, Dept. of Chem., Waltham, Mass., USA.

^d Gegenwärtige Anschrift: Osaka University, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka, Japan.

Kondensierte Aromaten, die sich aus N-, O- und S-Heterocyclen sowie Benzolringen zusammensetzen, können auf unterschiedliche Art Komplexe bilden. Zum einen liegen verschiedenartige 6 π -Elektronensysteme vor, die zur Ausbildung von π -Bindungen herangezogen werden können. Es sind dies, bei den von uns untersuchten Aromaten, sowohl Ringe mit Heteroatomen als auch Benzolringe. Es könnte aber auch, was vielleicht zunächst am naheliegendsten ist, die Bildung "klassischer" Penta-carbonylchrom(0)- σ -Komplexe mit dem Heteroatom als Donor erfolgen.

Zusätzlich ist auch das Auftreten isomerer π -Komplexe von vornherein nicht auszuschliessen. Obwohl die Chrom-tricarbonyl-Komplexe einfacher kondensierter Aromaten stets nur ein Isomeres bilden, kennt man doch auch Isomerengemische von Komplexen methylsubstituierter Naphthaline⁸.

Wir haben Umsetzungen von Chrom-hexacarbonyl oder Tris(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl⁹ mit Aromaten durchgeführt, die sich von Pyrrol, Furan, Thiophen und Pyridin durch Ankondensieren eines oder mehrerer Benzolringe ableiten. Zur raschen Strukturermittlung der dargestellten Komplexe bot sich die ¹H-NMR-Spektroskopie als äusserst wirksames Werkzeug an. Komplexe, bei denen eine koordinative Bindung über das Heteroatom erfolgt, unterscheiden sich ¹H-NMR-spektroskopisch nur wenig vom freien Liganden. Dagegen ruft eine π -Bindung meist eine wesentlich höhere Abschirmung der Protonen des zentrosymmetrisch gebundenen Ringes hervor als sie im freien Aromaten beobachtet wird¹⁰. Aus Lage und Struktur der verschobenen Signale lässt sich zugleich fast stets angeben, welcher Ring eines kondensierten Aromaten mit der Chrom-tricarbonyl-Gruppe in Wechselwirkung getreten ist. Ferner kann auch entschieden werden, ob nur eine Verbindung oder ein Isomerengemisch vorliegt.

Ein vollständige Analyse der ¹H-NMR-Spektren aller untersuchten Heterocyclen gelang nicht in allen Fällen. Die Zuordnung der Signale kann durch Anwendung des Ringstrommodells¹¹ nur dann mit grosser Sicherheit getroffen werden, wenn nicht zu viele Signale verschiedener Protonensorten zusammenfallen. Im folgenden werden die Spektren der eingesetzten freien und der π -gebundenen heterocyclischen Aromaten beschrieben und für die Strukturermittlung der neu dargestellten Komplexe ausgewertet.

¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE BEFUNDE

1. (Benzofuran)chrom(0)-tricarbonyl

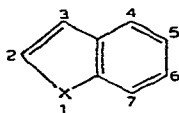
Das ¹H-NMR-Spektrum von Benzofuran wurde bereits beschrieben und vollständig analysiert¹². Die geringe Symmetrie des Moleküls bedingt die Verschiedenheit aller 6 Protonen. Die beiden Signale der olefinischen Protonen des Furanringes sind um ca. 1 ppm gegeneinander verschoben. Dazwischen erscheint das ABCD-System des ankondensierten Benzolringes (Tabelle 1).

Beim (Benzofuran)chrom(0)-tricarbonyl beobachtet man 5 Signale bei τ 2.30 (D, 1)*, 3.13 (D, 1), 3.50 (Q, 2), 4.32 (T, 1), und 4.70 (T, 1) (Tabelle 1). Die einfachen Strukturen aller Signale erlauben die Analyse des Spektrums nach erster Ordnung.

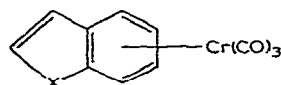
* In den Klammern wird Struktur (Buchstabe) und Intensität (Zahl) der Signale angegeben: S=Singulett, D=Dublett, T=Triplet, Q=Quartett, M=Multipllett.

TABELLE 1

 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN τ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN HZ VON HETEROCYCLEN UND INDEN, SOWIE DEREN CHROM-TRICARBONYL-KOMPLEXEN

 Die Messungen erfolgten an Aceton- d_6 -Lösungen mit int. TMS. Die Werte in den Klammern geben die Signalverschiebungen bei π -Bindung an.


(A)



(K)

X	-O-		-S-		-NH-		-CH ₂ -	
	(A) ^{12a}	(K)	(A)	(K)	(A) ^{12a}	(K)	(A) ^a	(K) ^b
H1, H1'					-0.12	-0.48	6.73	6.52
H2	2.21	2.30	2.58	2.28	2.73	2.52	3.60	3.12
H3	3.23	3.13	2.76	2.73	3.55	3.56	3.25	3.12
H4	2.36	3.48	2.22	3.44	2.45	3.56	~2.82	4.22
		(1.12)		(1.22)		(1.11)		(~1.40)
H5	2.77	4.70	2.74	4.46	3.00	4.73	~2.82	4.75
		(1.93)		(1.72)		(1.73)		(~1.93)
H6	2.70	4.32	2.74	4.28	2.92	4.45	~2.82	4.75
		(1.62)		(1.54)		(1.53)		(~1.93)
H7	2.48	3.53	2.28	3.32	2.60	3.45	~2.82	4.22
		(1.05)		(1.04)		(0.85)		(~1.40)
J_{12}					2.5	2.6		
J_{13}					2.0	~2.0		
J_{23}	2.15	2.4	5.6	5.6	3.1	3.3		
J_{37}	0.9	1.0	0.9 ^{12c}	~0.5	0.7	0.9		
J_{45}	7.8	6.2		6.6	7.8	6.7		
J_{46}	1.3	1.1		1.1	1.2	0.9		
J_{47}	0.7			~0.5	0.9	~0.7		
J_{56}	7.3	6.2		6.4	7.0	6.6		
J_{57}	0.9	0.8		1.1	1.2	0.7		
J_{67}	8.3	7.0		6.8	8.0	6.9		

^a CCl₄, i. TMS. ^b DCCl₃, i. TMS.

Die beiden Dubletts sind den Protonen H2 und H3 zuzuordnen. Das Dublett bei 3.13 ist noch weiter aufgespalten durch die Spin-Spin-Kopplung von H3 mit H7. Gegenüber freiem Benzofuran ist nur eine geringfügige Signalverschiebung zu verzeichnen. Das Quartett setzt sich aus zwei Dubletts (τ 3.48 und 3.53) zusammen, die Aufspaltungen von 6.2 und 7.0 Hz zeigen. Die Feinstruktur ihrer Linien erlaubt die Zuordnung zu den Protonen H4 und H7. Die Kenntnis von J_{45} und J_{67} dient zur Identifikation der beiden Triplets zu H6 und H5. Die kräftige Verschiebung der Signale der vier Protonen des Benzolrings nach höheren Feldern beweist, dass eine π -Bindung zwischen Benzolring und Chrom-tricarbonyl-Gruppe besteht.

2. (Dibenzofuran)chrom(0)-tricarbonyl

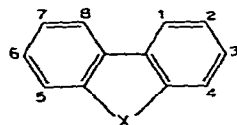
Dibenzofuran zeigt zwei linienreiche ¹H-NMR-Signale bei τ 1.93 (M, 2) und

2.50 (M, 6) die den Protonen H1 H8 und H2 H3 H4 H5 H6 H7 zugeordnet werden^{12a} (Tabelle 2).

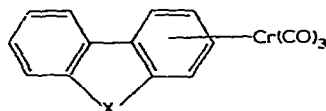
TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN τ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz VON HETEROCYCLEN UND FLUOREN, SOWIE DEREN CHROM-TRICARBONYL-KOMPLEXEN

Die Messungen erfolgten an Aceton-*d*₆-Lösungen mit int. TMS als Standard. Die Werte in Klammern geben die Signalverschiebungen, die durch die π -Bindung bewirkt werden, in ppm an.



(A')



(K')

X	-O-		-S-		-NH-		-CH ₂ -	
	(A') ^{12a}	(K')	(A')	(K')	(A') ^{12a}	(K')	(A') ^a	(K') ^b
H1	1.93	3.03 (1.10)	1.75	3.09 (1.34)	1.92	3.15 (1.23)	2.42	4.03 (1.61)
H2	2.62	4.53 (1.91)	2.52	4.35 (1.83)	2.84	4.80 (1.96)	~2.72	4.68 (1.96)
H3	2.49	4.05 (1.56)	2.52	4.10 (1.58)	2.63	4.30 (1.67)	~2.72	4.68 (1.96)
H4	2.39	3.48 (1.09)	2.09	3.32 (1.23)	2.51	3.80 (1.29)	~2.72	4.25 (1.53)
H5	2.39	~2.38	2.09	2.05	2.51	~2.70	~2.72	~2.65
H6	2.49	~2.38	2.52	2.38	2.63	~2.70	~2.72	~2.65
H7	2.62	~2.38	2.52	2.38	2.84	~2.70	~2.72	~2.65
H8	1.93	1.87	1.75	1.70	1.91	2.08	2.42	~2.65
H9, H9'					0.25	0.20	6.30	6.13
J ₁₂	7.8	6.2	8.3	6.3	7.8	6.7		
J ₁₃	1.3	1.0	1.1	1.0	1.1			
J ₁₄	0.5		0.6		0.6			
J ₂₃	7.5	6.3	7.6	6.3	7.1	6.2		
J ₂₄	0.7	0.6	1.1	0.9	0.8			
J ₃₄	8.4	6.8	8.3	6.5	8.2	7.0		

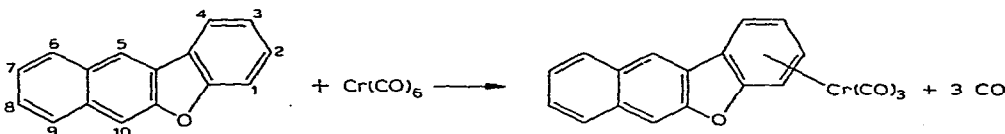
^a CCl₄, i. TMS. ^b DCCL₃, i. TMS.

Ist das Dibenzofuran an die Chrom-tricarbonyl-Gruppe gebunden, erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum sechs Signale bei τ 1.87 (M, 1), 2.38 (M, 3), 3.03 (D, 1), 3.48 (D, 1), 4.05 (T, 1) und 4.53 (T, 1) (Tabelle 2). Aus der grösseren Anzahl von Signalen kann sofort auf eine Symmetrie-Erniedrigung im Protonensystem des Dibenzofurans geschlossen werden, die nur durch die Betätigung eines der beiden Benzolringe als π -Ligand zu erklären ist. Die ersten beiden Signale sind nahezu identisch mit denen des Dibenzofurans und können den Protonen des nicht π -gebundenen Benzolringes zugeordnet werden: H8 und H5 H6 H7. Die Zuordnung der vier nach 1. Ordnung aufgespaltenen Signale kann leicht getroffen werden. Die Aufspaltungen der beiden Dubletts mit 6.2 und 6.8 Hz sind für J₁₂ und J₃₄ eines komplexgebundenen, am Furan kondensierten Benzolringes zu erwarten. Ebenso sollte die Abschirmung von H1 kleiner als die von H4 sein. Die beiden Triplets kommen aufgrund verschiedener Aufspaltung den Protonen H3 und H2 zu.

3. (Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)chrom(0)-tricarbonyl

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan besteht aus drei Signalen bei τ 1.37 (S, 1), 1.90 (M, 4) und 2.42 (M, 5). Mit Hilfe der Parameter von Benzofuran und Dibenzofuran kann das Spektrum gedeutet werden. Das Singulett ist H5 zuzuschreiben, da nur von H5 und H10 je ein Singulett zu erwarten ist und wegen der Ringströme H5 weniger abgeschirmt sein sollte als H10. Das bei tieferen Feldstärken liegende Multiplett setzt sich aus den Protonen H4 H6 H9 H10 zusammen, die übrigen Protonen H1 H2 H3 H7 H8 bilden das zweite Multiplett. Die Multipletts können nicht mehr genau analysiert werden, so dass man die genauen chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen nicht angeben kann.

Das (Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)chrom(0)-tricarbonyl zeigt insgesamt 7 Signale bei τ 1.37 (S, 1), 1.90 (M, 3), 2.35 (M, 2), 2.93 (D, 1), 3.52 (D, 1), 3.97 (T, 1) und 4.50 (T, 1). Für die π -Bindung der Chrom-tricarbonyl-Gruppe an das Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan sind vier Möglichkeiten denkbar. Eine π -Bindung von einem der beiden mittleren Ringe ist wenig wahrscheinlich und lässt sich auch nicht mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vernünftig vereinbaren. Dagegen könnte sowohl der eine als auch der andere Aussenring als Ligand fungieren. Wäre der am Furan ankondensierte Benzolring komplexgebunden, sollte für dessen Protonen ein Spektrum beobachtet werden, wie es vom (Benzo- und Dibenzofuran)chrom(0)-tricarbonyl bekannt ist, d.h. vier nach höheren Feldern verschobene Signale mit einer einfachen Aufspaltung nach 1.Ordnung. Im Falle einer π -Bindung an dem Aussenring des Naphthalin-Systems wäre ein Spektrum ähnlich dem der Protonen des π -gebundenen Ringes in Naphthalin⁸ oder Anthracenchrom(0)-tricarbonyl^{6f} zu erwarten, also zwei etwa gleichstark nach höheren Feldern verschobene Multipletts gleicher Intensität. Das tatsächliche Spektrum schliesst die beiden zuerst und die zuletzt diskutierte Struktur mit Sicherheit aus. Eine sinnvolle Zuordnung der Signale ist nur möglich, wenn man ihr die Struktur mit am Furansystem kondensiertem, π -gebundenem Benzolring zugrundelegt. Die einzelnen Signale stammen dann der Reihe nach von den Protonen H5, H6 H9 H10, H7 H8, H4, H1, H2 und H3.


 4. (Benzo[*b*]thiophen)chrom(0)-tricarbonyl

Benzo[*b*]thiophen zeigt drei $^1\text{H-NMR}$ -Signale¹³ bei 2.25 (M, 2), 2.58 (D, 1) und 2.75 (M, 3), die von den Protonen H4 H7, H2 und H3 H5 H6 herrühren (Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen von H4 H7 und H5 H6 sind nahezu mit den für die entsprechenden Naphthalin-Protonen H1 H4 und H2 H3 gefundenen (τ 2.32 und 2.66)⁸ identisch. Dies zeigt, dass die Abschirmungswirkung eines ankondensierten Thiophenringes von der gleichen Grössenordnung wie die eines ankondensierten Benzolringes ist. Die Feinstruktur der Signale bei 100 MHz lässt erkennen, dass H4 und H7 um 0.06 ppm gegeneinander verschoben sind. Das Dublett von H3 kann genau lokalisiert werden und man sieht, dass H5 und H6 praktisch identische chemische Verschiebungen haben.

(Benzol[*b*]thiophen)chrom(0)-tricarboxyl weist sechs Signale bei τ 2.28 (D, 1), 2.73 (D, 1), 3.32 (D, 1), 3.44 (D, 1), 4.28 (T, 1) und 4.46 (T, 1) auf (Tabelle 1). Gegenüber dem freien Liganden sind nur die Signale der vier benzolischen Protonen nach höheren Feldern verschoben. Dies beweist eindeutig die π -Bindung der Chrom-tricarboxyl-Gruppe am Benzolring. Aus den Signalaufspaltungen treffen wir folgende Zuordnung: H2, H3, H7, H4, H6, und H5. Nur im 100 MHz-Spektrum sind H4 H7 und H5 H6 deutlich voneinander getrennt, bei 60 MHz erscheinen nur zwei Multipletts anstelle der je zwei Dubletts und Triplets.

5. (Dibenzothiophen)chrom(0)-tricarboxyl

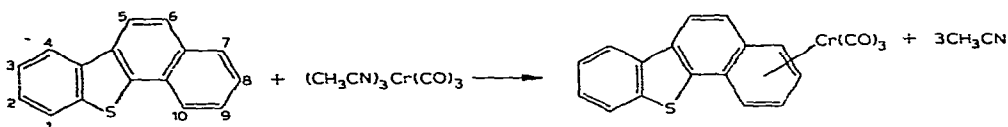
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dibenzothiophens zeigt drei Signale bei τ 1.75 (M, 2), 2.09 (M, 2) und 2.52 (M, 4) mit charakteristischer ABCD-Struktur (Tabelle 2). Zwei Protonenpaare haben praktisch gleiche chemische Verschiebungen. Ein sehr ähnliches Spektrum mit nur kleinen Verschiebungsunterschieden beobachtet man am Phenanthren^{6f}, was durch Vergleich der geometrischen Anordnungen der beiden Aussenringe in beiden Aromaten verständlich wird. Formal scheint der Thiophenring auch hier einen gleichen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen zu haben wie ein Benzolring. Hingegen sind z.B. die aromatischen Protonen des Fluorens (Tabelle 2) viel stärker abgeschirmt, woraus man auf einen wesentlich kleineren Ringstrom im Cyclopentadienring schliessen kann. Die Zuordnung der einzelnen Signale mit dem Ringstrommodell ergibt: H1 H8 1.75, H4 H5 2.09 und H2 H3 H6 H7 2.52 τ .

Wie beim (Dibenzofuran)- (2. Abschnitt) oder Carbazolchrom(0)-tricarboxyl (8. Abschnitt) ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Dibenzothiophen)chrom(0)-tricarboxyl mit einer π -Bindung des Chroms an einen der beiden Aussenringe zu erklären. Man beobachtet sieben Signale bei τ 1.70 (M, 1), 2.05 (M, 1), 2.38 (M, 2), 3.09 (D, 1), 3.32 (D, 1), 4.10 (T, 1) und 4.35 (T, 1) (Tabelle 2). Die drei Multipletts zeigen die gleiche ABCD-Struktur wie der freie Ligand und stammen demnach von den Protonen H8, H5 und H6 H7 des nicht komplexgebundenen Ringes. Schwieriger gestaltet sich die Interpretation der übrigen Signale, da ihre Aufspaltung innerhalb der Messgenauigkeit gleich ist. Jedoch scheint die Annahme, dass H1 weniger abgeschirmt ist als H4, vernünftig, da in diesem Falle die Signalverschiebungen von etwa gleicher Grösse sind. Aus den Ergebnissen, die an (Dibenzofuran)- und Carbazolchrom(0)-tricarboxyl gewonnen wurden, kann man schliessen, dass durch die π -Bindung die Abschirmung von H3 weniger stark zunimmt als von H2, womit sich für diese Protonen die chemischen Verschiebungen von τ 4.10 und 4.35 ergeben.

6. (Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen)chrom(0)-tricarboxyl

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen weist nur zwei breite, linienreiche Signalgruppen bei τ 1.72 (M, 6) und 2.25 (M, 4) auf. Die Annahme, dass die Protonen H2 H3 und H8 H9 am stärksten abgeschirmt sind, erscheint aufgrund der Ringstromregel als vernünftig. Die Signale der übrigen Protonen H1 H4 H5 H6 H7 H10 sind dann im breiten Signal bei 1.72 zu suchen. Wie beim (Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)chrom(0)-tricarboxyl sind vier Isomere von (Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen)chrom(0)-tricarboxyl in Erwägung zu ziehen. Die Komplexbildung durch einen der beiden mittleren Ringe ist wenig wahrscheinlich, dagegen kann nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden, welcher der beiden Aussenringe für die π -Bindung der Chrom-tricarboxyl-Gruppe günstiger ist. Im Falle einer π -Bindung

des am Thiophenring ankondensierten Benzols sind, ähnlich wie beim (Dibenzothiophen)chrom(0)-tricarbonyl, vier nach höheren Feldern verschobene Signale zu erwarten. Bei der π -Bindung an den Aussenring des Naphthalin-Systems würden, ähnlich wie im Phenanthrenchrom(0)-tricarbonyl^{6f}, drei Multipletts nach höheren Feldern verschoben sein, deren Intensitäten sich wie 1 : 1 : 2 verhalten sollten. Das ¹H-NMR-Spektrum besteht aus fünf Multipletts bei τ 1.75 (M, 3), 2.32 (M, 3), 3.12 (M, 1), 3.38 (M, 1) und 4.10 (M, 2). Die Tatsache, dass drei Multipletts nach höheren Feldstärken verschoben sind, steht im Einklang mit dem Vorliegen des zuletzt diskutierten Isomeren. Einen zusätzlichen Beweis kann man aus den Verschiebungswerten ablesen. Im (Dibenzothiophen)chrom(0)-tricarbonyl sind die Verschiebungen der zu den Kondensationsstellen *ortho*-ständigen Protonen des π -gebundenen Ringes kleiner, beim (Benzo [*b*]naphtho [2,1-*d*]thiophen)chrom(0)-tricarbonyl von etwa der gleichen Grösse wie beim Phenanthrenchrom(0)-tricarbonyl.



7. Indolchrom(0)-tricarbonyl

Indol zeigt in Aceton-*d*₆ eine linienreiche Signalgruppe bei τ *ca.* 2.7, die von den Signalen der Protonen H2 H4 H5 H6 H7 gebildet wird. Das Signal von H3 wird bei 3.55 beobachtet. Seine Aufspaltung ist durch Spin-Spin-Kopplung mit den Protonen H1, H2 und H7 zu erklären. Das NH-Proton ist am wenigsten abgeschirmt und als breites Signal bei -0.12 sichtbar (Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen sämtlicher Protonen sowie alle Kopplungskonstanten wurden bereits früher genau bestimmt^{12,14}.

Indolchrom(0)-tricarbonyl zeigt fünf Signale bei τ -0.48 (M, 1), 2.52 (T, 1), 3.52 (M, 3), 4.45 (T, 1) und 4.73 (T, 1) (Tabelle 1). Da lediglich die Signale der vier Protonen des Benzolrings nach höheren Feldern verschoben sind, kann sofort auf eine π -Bindung zwischen dem Zentralmetall und dem Benzolring geschlossen werden. Die Zuordnung der Signale folgt teilweise unmittelbar aus ihrer Aufspaltung, der Reihe nach zu H1, H2, H3 H4 H7, H6 und H5. Im Multiplett bei 3.52 liegen die drei Protonensignale zu nahe beisammen. Eine genaue Separierung und Festlegung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ist im 100 MHz Spektrum möglich. Alle Signale sind nach erster Ordnung aufgespalten.

8. Carbazolchrom(0)-tricarbonyl

Eine genaue Analyse des ¹H-NMR-Spektrums von Carbazol wurde vor kurzem veröffentlicht^{12a}. Die drei Signale bei τ 0.25 (M, 1), 1.91 (M, 2) und 2.66 (M, 6) werden den Protonen H9, H1 H8 und H2 H3 H4 H5 H6 H7 zugeordnet (Tabelle 2).

Das Spektrum von Carbazolchrom(0)-tricarbonyl zeigt neben den Signalen bei τ 0.20 (M, 1), 2.08 (M, 1) und 2.70 (M, 3), wie sie am Carbazol selbst beobachtet werden, vier weitere nur einfach aufgespaltene Signale bei τ 3.15 (D, 1), 3.80 (D, 1), 4.30 (T, 1) und 4.80 (T, 1) (Tabelle 2). Mit diesem Spektrum ist nur eine Bindung eines der beiden gleichwertigen Benzolringe an eine Chrom-tricarbonyl-Gruppe zu vereinbaren. Der Einfluss der π -Bindung auf die Abschirmung der Protonen ist nur

im gebundenen Ring gross, in den beiden anderen Ringen wesentlich kleiner. Die beiden Dubletts sind aufgrund ihrer Aufspaltung und chemischen Verschiebungen den Protonen H1 und H4 zuzuordnen, aus den gleichen Überlegungen folgt für die Triplets: H3 4.30 und H2 4.80.

9. Indenchrom(0)-tricarboxyl

Indenchrom(0)-tricarboxyl wurde bereits vor einigen Jahren beschrieben¹⁵, jedoch fehlt bis heute die Angabe des ¹H-NMR-Spektrums dieser Verbindung. Inden selbst zeigt in CCl₄ vier Signale bei τ 2.82 (M, 4), 3.25 (M, 1), 3.60 (M, 1) und 6.73 (T, 2), die den Protonen H4 H5 H6 H7, H3, H2 und H1 H1' zugeordnet werden^{12b, 16} (Tabelle 1).

Im Komplex erscheinen in Chloroform-*d*₁ vier Signale bei τ 3.12 (S, 2), 4.22 (M, 2), 4.75 (M, 2) und 6.52 (S, 1) (Tabelle 1). Die Zuordnung erfolgt in Analogie zum Naphthalinchrom(0)-tricarboxyl⁸ der Reihe nach zu den Protonen H2 H3, H4 H7, H5 H6 und H1 H1'. Die Signalverschiebungen der vier benzolischen Protonen sind mit 1.40 und 1.93 ppm im Bereich der zu erwartenden Werte. Überraschend ist die starke Verschiebung der olefinischen Protonen nach tieferen Feldern. Das Signal der Methylenprotonen erscheint als verbreitertes Singulett. In *p*-Xylol spaltet es in zwei ungleich breite, gleichintensive Komponenten auf. Die Aufspaltung beträgt etwa 0.05 ppm.

10. Fluorenychrom(0)-tricarboxyl

Fluoren zeigt in CCl₄ drei Signale bei τ 2.42 (M, 2), 2.77 (M, 6) und 6.30 (S, 2), die den Protonen H1 H8, H2 H3 H4 H5 H6 H7 und der Methylengruppe zugeordnet werden (Tabelle 2).

Im Fluorenychrom(0)-tricarboxyl¹⁵ ist eine Zunahme der Zahl der Signale zu beobachten: τ 2.65 (M, 4), 4.03 (M, 1), 4.25 (M, 1), 4.68 (M, 2) und 6.13 (S, 2) (Tabelle 2). Die Signalverschiebungen stimmen gut mit einem Komplex überein, bei dem einer der beiden Benzolringe des Fluorens eine Chrom-tricarboxyl-Gruppe bindet. Daraus folgt unmittelbar folgende Zuordnung: H5 H6 H7 H8, H1, H4, H2 H3 und H9 H9'. Wie Indenchrom(0)-tricarboxyl zeigt auch Fluorenychrom(0)-tricarboxyl in *p*-Xylol oder Benzol ein aufgespaltenes Methylenprotonensignal.

11. (Benzo[*h*]chinolin)chrom(0)-tricarboxyl

Eine Teilanalyse des ¹H-NMR-Spektrums von Benzo[*h*]chinolin in CCl₄ wurde erst kürzlich angegeben¹⁷. In Aceton-*d*₆ beobachtet man fünf Signalgruppen bei τ 0.53 (M, 1), 0.91 (Q, 1), 1.68 (Q, 1), 2.13 (M, 5) und 2.37 (Q, 1) die den Protonen H10, H2, H4, H5 H6 H7 H8 H9 und H3 aufgrund ihrer Signalstruktur und Abschirmung zugeordnet werden können (Tabelle 3).

Im Spektrum von (Benzo[*h*]chinolin)chrom(0)-tricarboxyl treten ebenfalls fünf Signale bei τ 0.94 (Q, 1), 1.63 (Q, 1), 2.33 (M, 4), 3.53 (M, 1) und 4.06 (M, 2) auf (Tabelle 3). Eine Interpretation des Spektrums kann zwanglos durchgeführt werden, wenn man die π -Bindung vom am Chinolin-System ankondensierten Benzolring ausgehend annimmt. Die Signale stammen der Reihe nach von den Protonen H2, H4, H3 H5 H6 H10, H7 und H8 H9. Dass das Proton H10 hier nicht stärker abgeschirmt ist als beispielsweise H5 oder H6 liegt an seiner geometrischen Anordnung relativ zum N-Atom. Auch im freien Liganden erscheint ja sein Signal bei sehr niedrigen Feldstärken.

12. (Benzo[f]chinolin)chrom(0)-tricarbonyl

Eine Teilanalyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Benzo[f]chinolin in CCl_4 wurde kürzlich angegeben¹⁷. In Aceton- d_6 erscheinen vier Signalgruppen bei τ 1.02 (M, 2), 1.35 (M, 1), 2.02 (M, 3) und 2.40 (M, 3) (Tabelle 3). Aus den Signalstrukturen kann die folgende Signalzuordnung getroffen werden: H1 0.98, H3 1.07, H10 1.35, H5 H6 H7 2.02, H8 H9 2.35 und H2 2.43. Lediglich die chemischen Verschiebungen von H5 H6 H7 und H8 H9 liegen zu eng zusammen, als dass eine genaue Separierung noch möglich wäre.

(Benzo[f]chinolin)chrom(0)-tricarbonyl weist 5 Signalgruppen bei τ 1.05 (M, 2), 2.17 (M, 3), 2.92 (M, 1), 3.50 (M, 1) und 4.18 (M, 2) auf (Tabelle 3). Die drei nach höheren Feldern verschobenen Multipletts beweisen, dass die π -Bindung vom am Chinolin ankondensierten Benzolring ausgeht. Bei Komplexbindung an einem der beiden anderen Ringe wären zwei bzw. drei Signale verschoben. Die Zuordnung der einzelnen Signale ist wie folgt: H1 H3, H2 H5 H6, H10, H7 und H8 H9.

13. (Benzo[a]acridin)chrom(0)-tricarbonyl

Eine Teilanalyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Benzo[a]acridin in CCl_4 wurde kürzlich veröffentlicht¹⁷. Allerdings können aus dem recht komplizierten Spektrum nur noch für drei Protonen exakte chemische Verschiebungen angegeben werden. Man erhält in Aceton- d_6 vier Signale bei τ 0.72 (M, 1), 1.48 (S, 1), 1.87 (M, 1) und 2.40 (M, 8). Die ersten drei Signale kommen den Protonen H1, H7 und H11 zu, alle übrigen Signale erscheinen als ein intensives Multiplett.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Benzo[a]acridin)chrom(0)-tricarbonyl beobachtet man fünf Signale bei τ 1.33 (S, 1), 1.90 (M, 1), 2.43 (M, 6), 3.83 (M, 1) und 4.23 (M, 2) (Tabelle 3). Daraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass der angular ankondensierte Benzolring als π -Ligand fungiert. Insgesamt sind nämlich drei Signale gegenüber dem freien Aromaten nach höheren Feldstärken verschoben. Das Multiplett von H1 liegt unter dem intensivsten Signal verborgen und nur die Signale von H4 und H2 H3 treten einzeln auf. Bei einer π -Bindung am äusseren Ring des Acridin-Systems wären auch drei verschobene Signale mit den Intensitäten 1 : 1 : 2 zu erwarten, gleichzeitig müsste aber das Multiplett von H10 in seiner Lage unverändert bleiben, was nicht der Fall ist. Der Reihe nach kann wie folgt zugeordnet werden: H7, H11, H1 H5 H6 H8 H9 H10, H4 und H2 H3.

DISKUSSION

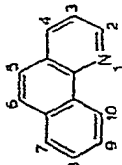
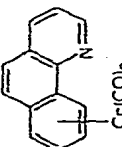
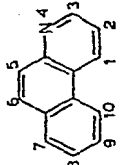
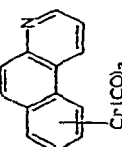
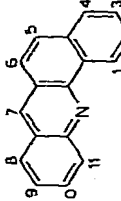
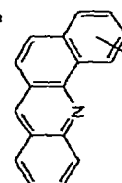
Die spektroskopisch ermittelten Strukturen der Chrom-tricarbonyl-Komplexe kondensierter Aromaten mit Heteroatomen zeigen erstmals, dass auch quasi-aromatische oder aromatische kondensierte Heterocyclen als π -Komplexliganden fungieren können. Die π -Bindung wird jedoch in keinem der untersuchten Beispiele vom Heterocyclen ausgebildet, sondern stets von einem Benzolring. Liegen mehrere verschiedene Benzolringe vor, werden nur die terminalen zu einer π -Bindung herangezogen. Bei terminalen Ringen kann noch eine Unterscheidung getroffen werden, je nachdem ob sie linear oder angular ankondensiert sind. Generell zeigen linear annellierte Ringe nur eine wenig ausgeprägte Tendenz zur π -Bindung.

Bei Aromaten, die fünfgliedrige Heterocyclen wie Furan, Thiophen oder Pyrrol enthalten, ist die geometrische Anordnung zweier in [b]- und [d]-Stellung

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIBUNGEN IN τ VON BENZO[*a*]CHINOLIN, BENZO[*f*]CHINOLIN UND BENZO[*a*]ACRIDIN, SOWIE IHRER CHROMTRICARBONYL-KOMPLEXE

Die Messungen erfolgten in Aceton-*d*₆-Lösungen mit int. TMS als Standard. Die Werte in den Klammern geben die Signalverschiebungen bei der Komplexbildung an.

Verbindung	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11
	0.91	2.37	1.68	~2.13	~2.13	~2.13	~2.13	~2.13	~2.13	0.53	
	0.94	~2.33	1.63	~2.33	~2.33	~2.33	3.53 (~1.40)	4.06 ~1.93	4.06 ~1.93	~2.33 ~1.80)	
	0.98	2.43	1.07	~2.02	~2.02	~2.02	~2.02	2.35	2.35	1.35	
	~1.05	~2.17	~1.05	~2.17	~2.17	~2.17	3.50 (~1.48)	4.18 1.83	4.18 1.83	2.92 1.57)	
	0.72	~2.40	~2.40	~2.40	~2.40	~2.40	1.48	~2.40	~2.40	~2.40	1.87
	~2.43 (~1.41)	4.23 ~1.83	4.23 ~1.83	3.83 ~1.43)	~2.43	~2.43	1.33	~2.43	~2.43	~2.43	1.90

ankondensierter Benzolringe nicht mit dem linearen Anthracen, sondern mit dem angular gebauten Phenanthren vergleichbar. Dadurch wird auch das unterschiedliche Verhalten von Benzo [*b*]naphtho [2,3-*d*]furan und Benzo [*b*]naphtho [2,1-*d*]thiophen bei der Komplexbildung verständlich. Im Benzo [*b*]naphtho [2,3-*d*]furan wird die π -Bindung vom am Furan ankondensierten Benzolring ausgebildet, weil der endständige Ring des Naphthalin-Systems linear anneliert ist und somit offenbar ungünstiger für eine π -Bindung ist. Dagegen wird im Benzo [*b*]naphtho [2,1-*d*]thiophen die Komplexbindung vom terminalen Ring des Naphthalin-Systems ausgebildet. In diesem Molekül liegen zwei angular, endständige Benzolringe vor, die sich nur noch dadurch unterscheiden, dass der eine an einen weiteren Benzolring, der andere an das Thiophen kondensiert ist. Hier scheint nur noch die Art des Nachbarrings für die π -Bindung ausschlaggebend zu sein. Offenbar beeinträchtigt ein Nachbarheterocyclus etwas die Bereitschaft zur π -Bindung.

Der freie terminale Ring in (Benzo [*b*]naphtho [2,3-*d*]furan)chrom(0)-tricarbonyl vermag wahrscheinlich ebenfalls eine Chrom-tricarbonyl-Gruppe zu binden. Setzt man nämlich den Aromaten mit Chrom-hexacarbonyl um, so kann man nach längerer Reaktionszeit (170 h) aus dem anfallenden Gemisch überwiegend eine rote Verbindung isolieren, die nach der Analyse ein (Benzo [*b*]naphtho [2,3-*d*]furan)dichrom(0)-hexacarbonyl darstellt. Die sehr geringe Löslichkeit dieses Komplexes machte bisher die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums unmöglich, so dass vorerst ein gesicherter Strukturbeweis aussteht. Trotzdem scheint uns die Annahme, dass nunmehr an beiden terminalen Ringen eine Chrom-tricarbonyl-Gruppe gebunden ist, als vernünftig. Interessant wäre auch die Antwort auf die Frage, ob die beiden Chromatome auf einer Seite des Aromaten sitzen, oder in "trans-Stellung". In jedem Fall liegt hier der erste Komplex vor, bei dem zwei Chrom-tricarbonyl-Gruppen an einen kondensierten Aromaten mit durchgehend delokalisiertem π -Elektronensystem gebunden sind. Von Benzo [*b*]naphtho [2,1-*d*]thiophen konnte kein zweikerniger Komplex isoliert werden.

Interessant wäre auch der Vergleich aller dreier Isomerer von Benzo [*b*]naphthofuran und Benzo [*b*]naphthothiophen. Aus den bisherigen Ergebnissen möchten wir schliessen, dass bei den Isomeren mit Naphthalin in [2,1-*d*]- und [1,2-*d*]-Stellung die π -Bindung vom terminalen Ring des Naphthalin-Systems ausgeht, bei den Isomeren mit Naphthalin in [2,3-*d*]-Stellung hingegen vom ankondensierten Benzolring.

Von den Aromaten mit ankondensierten stickstoffhaltigen Sechsringen konnten bisher nur wenige π -Komplexe synthetisiert werden. Nachdem bisher noch kein Pyridinchrom(0)-tricarbonyl beschrieben wurde, schien es immerhin möglich Chinolin- oder Isochinolinchrom(0)-tricarbonyl-Komplexe darzustellen, da bei diesen Liganden ein Benzolring für die π -Bindung zur Verfügung stünde. Alle bisherigen Versuche zur Darstellung von derartigen π -Komplexen führten jedoch nicht zum Erfolg. Erst wenn formal ein Naphthalin-System an das Pyridin kondensiert ist können Chrom-tricarbonyl-Komplexe gebildet werden. Die unmittelbare Nachbarschaft eines Pyridin-Systems vermindert offenbar die Fähigkeit eines Benzolrings zur π -Bindung wesentlich stärker als etwa ein Furan-, Thiophen- oder Pyrrolring. Damit stehen wohl auch unsere gescheiterten Versuche π -Komplexe von Phenanthridin oder Acridin darzustellen, im Zusammenhang. Beim Acridin kommt zusätzlich noch hinzu, dass nur linear annelierte Benzolringe vorhanden sind, ein zweiter Faktor, der die Komplexbildung wenig wahrscheinlich erscheinen lässt. Man erhält zwar

tiefgefärbte, violette Lösungen, aus denen jedoch keine definierte Verbindung ausser den Ausgangsmaterialien isoliert werden kann. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass Dibenzopyrazin mit Chrom-hexacarbonyl zu Tris(dibenzopyrazin)-chrom(0)-tricarbonyl, einer dem Tris(pyridin)chrom(0)-tricarbonyl¹⁸ analogen Verbindung reagiert.

Bemerkenswert ist auch der Stabilitätsunterschied von (Benzo [*f*] chinolin)-chrom(0)-tricarbonyl und (Benzo [*h*] chinolin)chrom(0)-tricarbonyl. Ersteres erweist sich als wesentlich schwerer zugänglich als letzteres. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist in der unterschiedlichen Stellung des N-Atoms relativ zur Naphthalin-Gruppierung zu suchen. Bei substituierten Naphthalinen findet man, dass Substitution in 1- oder 4-Stellung auf die elektronischen Verhältnisse im unsubstituierten Ring praktisch keinen Einfluss hat. Bei Substitution in 2- oder 3-Stellung ist dagegen ein starker Einfluss festzustellen⁸. Beim Benzo [*h*] chinolin ist formal der Stickstoff in 1-Stellung, vom Naphthalinteil her gesehen, gebunden und dürfte somit den äusseren Benzolring nicht beeinflussen, dagegen nimmt er in Benzo [*f*] chinolin die 2-Stellung ein, so dass ein merklicher Effekt auf den äusseren Benzolring zu erwarten ist. Hier macht sich dann die geringe Tendenz des Pyridins zur π -Komplexbindung wohl noch zusätzlich etwas bemerkbar. Diese könnte ihre Ursache in der unsymmetrischen Ladungsverteilung des Pyridins haben, die sich im Dipolmoment von 2.26 D widerspiegelt. Im Thiophen können formal drei koordinative Bindungen, eine vom Schwefel und zwei von den CC-Doppelbindungen ausgehend, angenommen werden. Solche Bindungsverhältnisse sind mit der Röntgenstruktur von Thiophenchrom(0)-tricarbonyl^{3b} im Einklang. Vom Pyridin würden drei ähnliche Bindungen eine positive Ladung in der 4-Stellung zur Folge haben, was energetisch ungünstig sein dürfte. Pyridin könnte nur mit einer normalen Aromat-Metall- π -Bindung drei Koordinationsstellen besetzen, eine solche scheint sich aber nur dann auszubilden, wenn die Ladungsdichte im Ring nicht allzu stark variiert. Benzo [*c*]acridin bildet zwar einen Chrom-Komplex, dieser ist aber so instabil, dass er bisher nicht charakterisiert werden konnte. Hingegen gelingt die Darstellung von (Benzo [*a*]acridin)chrom(0)-tricarbonyl relativ leicht. In beiden Benzacridinen ist jeweils ein terminaler Benzolring angular ankondensiert, der vom Pyridin-System durch einen weiteren Benzolring getrennt ist. Trotzdem ist nur der Komplex von Benzo [*a*]acridin stabil, weil hier wie in Benzo [*h*] chinolin keine Beeinflussung der π -Bindung durch den Pyridin-Ring zu erwarten ist.

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist insgesamt zu erschen, dass die Regeln, die wir für die π -Bindung kondensierter Aromaten an Chrom(0) schon früher angegeben haben^{6f}, auch für kondensierte Heterocyklen gelten. Hinzu kommen naturgemäss noch die besonderen Einflüsse der Heterocyklen, die mit einer generellen Herabsetzung der π -Bindungstendenz des Benzols durch ankondensierte Furan-, Thiophen-, Pyrrol- und besonders Pyridin-Systeme erklärt werden können.

Die ¹H-NMR-Spektren der untersuchten Komplexe weisen einige Besonderheiten auf. Man findet, dass die Protonen der π -gebundenen Ringe, soweit sie direkt an einem fünfgliedrigen Heterocyclus kondensiert sind, sehr unterschiedlich abgeschirmt sind. Es zeigt sich, dass die H-Atome in *ortho*-Stellung zu den Verknüpfungspunkten um etwa 1.0–1.2 ppm nach höheren Feldern verschoben werden, die beiden anderen Protonen dagegen um 1.5–2.0 ppm. Da diese beiden Protonensorten bereits im freien Aromaten meist unterschiedlich abgeschirmt sind, bedingt die Komplex-

bindung relativ grosse chemische Verschiebungen zwischen den Ringprotonen. Weiterhin werden durch die π -Bindung auch die Kopplungskonstanten zwischen den Ringprotonen verkleinert¹⁹, wodurch letztlich die Signalstruktur eine tiefgreifende Änderung erfährt. Die linienreichen Signale der ABCD-Systeme der Aromaten spalten in den Komplexen nur nach 1. Ordnung auf.

Eine derartige Erscheinung konnte bisher an keinem Aromaten-Komplex beobachtet werden. Bei *p*-substituierten Toluolen¹⁹, Naphthalin-Derivaten⁸ und kondensierten Aromaten^{6f} werden bei der π -Bindung alle Protonensignale des komplexgebundenen Ringes ziemlich gleichmässig nach höheren Feldern verschoben, so dass die Signalstruktur stets erhalten bleibt. Auch bei (*N,N'*-Dimethyl-*o*-toluidin- und *o*-Kresol-methyläther)chrom(0)-tricarboxyl, die am ehesten mit Indol- oder Benzofuranchrom(0)-tricarboxyl zu vergleichen sind, sind alle Ringprotonen fast gleichstark abgeschirmt²⁰.

Es wäre denkbar, dass in den π -Komplexen die grossen Verschiebungsunterschiede durch eine stärkere Abweichung des Chroms von der genau zentrosymmetrischen Position über dem Sechsring bewirkt werden. Eine solche Abweichung wurde jüngst am Anthracenchrom(0)-tricarboxyl röntgenographisch nachgewiesen²¹.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektren

Die Aufnahme sämtlicher ¹H-NMR-Spektren erfolgte an Aceton-*d*₆-Lösungen mit TMS als internem Standard. Als Aufnahmegeräte dienten ein A60- und ein HA 100-Spektrometer der Firma VARIAN/Palo Alto. Die teilweise geringe Löslichkeit der Komplexe machte die Benutzung des Time Averaging Computers C 1024 der gleichen Firma notwendig.

Präparative Arbeiten

Alle Komplexe wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durch thermische Umsetzung von Chrom-hexacarbonyl oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ mit den jeweiligen Aromaten in inerten Lösungsmitteln synthetisiert. Die Darstellung von Indenchrom(0)-tricarboxyl und Fluorencchrom(0)-tricarboxyl wurde bereits früher beschrieben¹⁵.

1. (*Benzofuran*)chrom(0)-tricarboxyl. Benzofuran (2,5 g, 21.2 mMol) und 1.0 g (4.5 mMol) Cr(CO)₆ werden in 50 cc Di-*n*-butyläther (DBÄ) 12 h am Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wird filtriert und im Vakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und an Kieselgel (M. Merck A.G., Darmstadt, 0.2–0.5 mm) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 15 cc eingengt und mit *n*-Hexan versetzt, wobei sich der Komplex langsam in Form hellgelber Kristalle abscheidet. Ausbeute 420 mg [37% bezogen auf Cr(CO)₆]. Schmp. 118–119°. (Gef.: C, 52.10; H, 2.41; Cr, 20.42; O, 25.20. C₁₁H₆CrO₄ ber.: C, 51.98; H, 2.38; Cr, 20.46; O, 25.28%; Mol.Gew., 254.18.)

2. (*Dibenzofuran*)chrom(0)-tricarboxyl. Dibenzofuran (2.0 g, 11.9 mMol) und 2.0 g (9.1 mMol) Cr(CO)₆ werden in 75 cc DBÄ und 6 cc *n*-Hexan 48 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei 50° im Hochvakuum wird der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt. 0) mit *n*-Hexan chromatographiert und nach der Entfernung des überschüssigen Dibenzofurans mit Benzol eluiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Komplex

aus Toluol/n-Hexan (7/3) umkristallisiert. Gelbe Nadelchen, Ausbeute 470 mg [15% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$]. Schmp. 149–151°. (Gef.: C, 59.12; H, 3.00; Cr, 17.00; O, 21.05. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{CrO}_4$ ber.: C, 59.23; H, 2.65; Cr, 17.09; O, 21.09%; Mol. Gew., 304.23.)

3a. (*Benzo*[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)chrom(0)-tricarboxyl. Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan (0.75 g, 3.5 mMol) und 2.0 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 50 cc DBÄ und 12 cc n-Hexan 80 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile bei 50° im Hochvakuum wird mit 50 cc Benzol extrahiert, wobei ca. 100 mg einer roten Verbindung zurückbleiben. Die Benzol-Lösung wird eingengt und an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt. 0) mit Benzol chromatographiert, der Komplex mit Benzol/Essigester (95/5) eluiert. Umkristallisation aus Toluol/n-Hexan (10/1). Gelbe Kristalle, Ausbeute 100 mg (8% bezogen auf Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan), Zers. 131°. (Gef.: C, 64.30; H, 3.18; Cr, 14.40; O, 17.90. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ ber.: C, 64.41; H, 2.85; Cr, 14.68; O, 18.07%; Mol. Gew., 354.29.)

3b. (*Benzo*[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)dichrom(0)-hexacarboxyl. Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan (1.5 g, 7.0 mMol) und 4.0 g (18.2 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 80 cc DBÄ und 27 cc n-Hexan 170 h am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mehrmals mit Benzol gewaschen. Durch kontinuierliche Extraktion mit Methylenchlorid erhält man tiefrote Nadelchen. Ausbeute 350 mg (10% bezogen auf Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan). Zers. bei ca. 200°. (Gef.: C, 54.11; H, 2.17; Cr, 20.67; O, 22.90. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_7$ ber.: C, 53.87; H, 2.06; Cr, 21.21; O, 22.84%; Mol. Gew., 490.33.)

4. (*Benzo*[*b*]thiophen)chrom(0)-tricarboxyl. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (2.0 g, 9.1 mMol) und 2.0 g (14.9 mMol) Benzo[*b*]thiophen werden in 75 cc DBÄ und 6 cc n-Hexan 20 h unter Rückfluss erhitzt. Im Hochvakuum werden die flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand dreimal aus Toluol/n-Hexan (8 : 2) umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Ausbeute 500 mg [22% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$]. Schmp. 130–131°. (Gef.: C, 49.33; H, 2.40; Cr, 19.51; O, 17.90; S, 11.10. $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{CrO}_3\text{S}$ ber.: C, 48.89; H, 2.24; Cr, 19.24; O, 17.76; S, 11.87%; Mol. Gew., 270.25.)

5. (*Dibenzothiophen*)chrom(0)-tricarboxyl. In einem 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz werden 1.5 g (5.8 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in einer Lösung von 1.9 g (10.3 mMol) Dibenzothiophen in 140 cc Dioxan suspendiert. Unter Rühren bei 30–35° saugt man gleichzeitig mit der Wasserstrahlpumpe freiwerdendes Acetonitril und Lösungsmittel, welches von Zeit zu Zeit (4 mal 50 cc) ersetzt wird, ab. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird nach (2) durchgeführt. Orange Plättchen, Ausbeute 190 mg [10% bezogen auf $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$]. Schmp. 165–166°. (Gef.: C, 56.40; H, 2.87; Cr, 16.40; O, 15.40; S, 9.90. $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{CrO}_3\text{S}$ ber.: C, 56.25; H, 2.51; Cr, 16.23; O, 14.99; S, 10.01%; Mol. Gew., 320.31.)

6. (*Benzo*[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen)chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (6) aus 2.4 g (10.3 mMol) Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen und 2.5 g (9.7 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 100 cc Dioxan. Aufarbeitung nach (2). Aus Toluol umkristallisiert erhält man rote Nadeln. Ausbeute 600 mg (15% bezogen auf Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen). Zers. ca. 175°. (Gef.: C, 61.27; H, 2.96; Cr, 14.30; O, 13.00; S, 8.30. $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{CrO}_3\text{S}$ ber.: C, 61.62; H, 2.72; Cr, 14.04; O, 12.96; S, 8.66%; Mol. Gew., 370.37.)

7. *Indolchrom*(0)-tricarboxyl. Indol (0.3 g, 2.6 mMol) und 0.8 g (3.6 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 20 cc DBÄ 5 h am Rückfluss erhitzt. Man kühlt langsam auf –70° ab und erhält dunkelgelbe Prismen, von denen beigemengtes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Indol-Spuren im Hochvakuum entfernt werden. Aus Benzol/Pentan (1/1) wird umkristal-

lisiert. Ausbeute 520 mg (80% bezogen auf Indol.) Zers. ca. 95°. (Gef.: C, 52.60; H, 3.02; Cr, 20.50; N, 5.44; O, 19.50. $C_{11}H_7CrNO_3$ ber.: C, 52.38; H, 2.80; Cr, 20.62; N, 5.55; O, 19.03%; Mol.Gew., 253.19.)

8. *Carbazolchrom(0)-tricarboxyl*. Carbazol (0.3 g, 1.8 mMol) und 1.0 g (4.5 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in 40 ccm DBÄ 4.5 h am Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wird die Reaktionslösung im Vakuum auf ca. 20 cc eingengt und gekühlt. Es scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab, die aus wässrigem Aceton umkristallisiert werden. Ausbeute 250 mg (46% bezogen auf Carbazol). Zers.: ca. 110°. (Gef.: C, 59.53; H, 3.24; Cr, 16.74; N, 4.70; O, 16.20. $C_{15}H_9CrNO_3$ ber.: C, 59.40; H, 3.00; Cr, 17.16; N, 4.62; O, 15.83%; Mol.Gew., 303.25.)

9. *(Benzo[h]chinolin)chrom(0)-tricarboxyl*. Benzo[h]chinolin (0.5 g, 2.2 mMol) und 0.75 g (3.4 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in 30 cc DBÄ 4 h am Rückfluss erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich der Komplex zusammen mit $Cr(CO)_6$ ab. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, man entfernt das überschüssige $Cr(CO)_6$ bei 50° im Hochvakuum. Der Rückstand wird in DBÄ umkristallisiert. Orange Nadeln, Ausbeute 550 mg (62% bezogen auf Benzo[h]chinolin). Schmp. unter Zers. 195–198°. (Gef.: C, 60.99; H, 2.96; Cr, 16.37; N, 4.64; O, 15.20. $C_{16}H_9CrNO_3$ ber.: C, 60.94; H, 2.88; Cr, 16.50; N, 4.44; O, 15.23%; Mol.Gew., 315.27.)

10. *(Benzo[f]chinolin)chrom(0)-tricarboxyl*. Benzo[f]chinolin (0.5 g, 2.2 mMol) und 1.0 g (4.5 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in 30 cc DBÄ 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschliessend lässt man abkühlen, filtriert vom $Cr(CO)_6$ und Zersetzungsprodukten ab und wäscht mit Solvens nach. Aufarbeitung analog (9). Orange Kriställchen, Ausbeute 70 mg (8% bezogen auf Benzo[f]chinolin.) Schmp. unter Zers. 172–175°. (Gef.: C, 60.93; H, 2.99; Cr, 16.59; N, 4.60; O, 15.60. $C_{16}H_9CrNO_3$ ber.: C, 60.94; H, 2.88; Cr, 16.50; N, 4.44; O, 15.23%; Mol.Gew., 315.27.)

11. *(Benzo[a]acridin)chrom(0)-tricarboxyl*. Benzo[a]acridin (0.4 g, 1.7 mMol) und 1.0 g (4.5 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in 60 cc DBÄ 5 h am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie (10). Rote Kristalle, Ausbeute 280 mg (44% bezogen auf Benzo[a]acridin). Schmp. unter Zers. ca. 220°. (Gef.: C, 65.88; H, 3.23; Cr, 14.14; N, 3.78; O, 13.10. $C_{20}H_{11}CrNO_3$ ber.: C, 65.73; H, 3.04; Cr, 14.24; N, 3.83; O, 13.14%; Mol.Gew., 365.33.)

DANK

Der Alexander von Humboldt-Stiftung, Bad Godesberg danken wir für die Gewährung von Stipendien für H.A.G., K.S. und S.B.W., ebenso dem Public Health Service, Bethesda, M.D./USA für eine Fellowship für H.D.S. (National Cancer Institute Fellowship Nr. 6-F2-CA-25,063-01A1). Für wertvolle Sachbeihilfen sind wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen sehr verbunden. Schliesslich sei Herrn W. GRETNER für die Aufnahme von 1H -NMR-Spektren gedankt.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND R. J. J. SCHNEIDER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P27.
- 2 (a) E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 458;
 (b) E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN UND W. SEMMLINGER, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2763;

- (c) B. NICHOLLS UND M. C. WHITING, *Proc. Chem. Soc.* (1958) 152; *J. Chem. Soc.*, (1959) 551;
(d) G. NATTA, R. ERCOLI UND F. CALDERAZZO, *Chim. Ind. (Milano)*, 40 (1958) 287.
- 3 (a) E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395;
(b) M. F. BAILEY UND L. F. DAHL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1306.
- 4 K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
- 5 K. ÖFELE, Vortrag auf Chemiedozenten-Tagung, Hamburg, 1968.
- 6 (a) E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH UND R. D. FISCHER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3214;
(b) R. B. KING UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4557;
(c) N. KRIEBITZSCH, Dissertation, Techn. Hochschule München, 1961;
(d) A. N. NESMEYANOV UND N. A. VOL-KENAU, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2 (1961) 367; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 19878;
(e) C. G. KREITER, Dissertation, Univ. München, 1964;
(f) B. DEUBZER, E. O. FISCHER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER, N. KRIEBITZSCH, H. D. SIMMONS JR. UND B. R. WILLEFORD JR., *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3084.
- 7 J. NICHOLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5156.
- 8 B. DEUBZER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER UND K. ÖFELE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 289.
- 9 (a) D. B. TATE, W. R. KNIPPLE UND J. M. AUGL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433;
(b) R. B. KING, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 139.
- 10 (a) M. A. BENNETT, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037;
(b) M. L. MADDOX, S. L. STRAFFORD UND H. D. KAESZ, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. III, Academic Press, New York, 1965, S. 1-179;
(c) D. A. BROWN, *Advances in Transition Metal Chemistry*, Vol. III, Dekker, New York, 1966, S. 28.
- 11 (a) L. PAULING, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 673;
(b) J. S. MCWEENY, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 311;
(c) C. E. JOHNSON UND F. A. BOVEY, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 12 (a) P. J. BLACK UND M. L. HEFFERMAN, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 353;
(b) J. A. ELVIDGE UND R. G. FOSTER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 590; (1964) 981.
- 13 A. S. ANGELONI UND M. TRAMONTINI, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 21 (1963) 217; *Chem. Abstr.*, 61 (1964) 3833b.
- 14 (a) L. A. COHEN, J. W. DALY, H. KNY UND B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2184;
(b) M. G. REINECKE, H. W. JOHNSON UND J. F. SEBASTIAN, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1183; *Chem. Ind. (London)*, (1964) 151.
- 15 E. O. FISCHER UND N. KRIEBITZSCH, *Z. Naturforsch.*, 15b (1960) 465.
- 16 D. D. ELLEMANN UND S. L. MANATT, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2346.
- 17 E. VANDER DONCKT, R. H. MARTIN UND F. GEERT-EVRARD, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1495.
- 18 (a) G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO UND F. SANTANBROGIO, *Chim. Ind. (Milano)*, 40 (1958) 1003;
(b) W. HIEBER UND F. MÜHLBAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 19 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 427.
- 20 S. B. WILD, neuere Untersuchungen.
- 21 F. HANIC UND O. S. MILLS, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 151.