

Cr(CO)₃- π -KOMPLEXE VON PYRROL UND PYRROLDERIVATEN

KARL ÖFELE, ERHARD DOTZAUER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 8. Februar 1971)

SUMMARY

Cr(CO)₃ π -complexes of neutral pyrrole and some N-substituted derivatives have been prepared for the first time by reaction of the heterocycles with either Cr(CO)₆ or (CH₃CN)₃Cr(CO)₃. In the case of 1-phenylpyrroles the Cr(CO)₃ group could be coordinated either with the benzene or with the pyrrole ring. Physical measurements indicate a considerable donor character of the pyrrole ligand in these complexes. Nevertheless they are rather less stable than other arenometal tricarbonyls.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung mit Cr(CO)₆ oder (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ liessen sich erstmals Cr(CO)₃- π -Komplexe des neutralen Pyrrols und einiger N-substituierter Derivate darstellen. Bei 1-Phenylpyrrolen konnte die Cr(CO)₃-Gruppe sowohl an den Benzol- als auch an den Pyrrolring gebunden werden. Die physikalischen Messungen sprechen für einen starken Donorcharakter des heterocyclischen Liganden in diesen Komplexen. Trotzdem sind die wesentlich unbeständiger als andere Aromatmetall-tricarbonyle.

EINFÜHRUNG

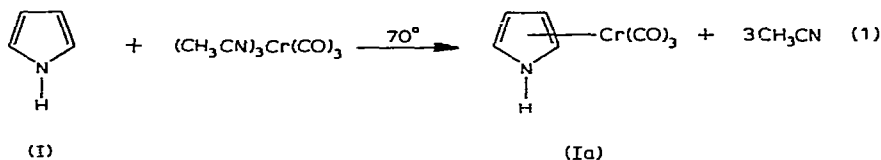
Der grossen Anzahl von Übergangsmetall- π -Komplexen mit carbocyclischen Liganden stehen bis jetzt nur verhältnismässig wenige Komplexverbindungen mit π -gebundenen Heterocyclen gegenüber. Das Ausbleiben der π -Komplexbildung vieler ungesättigter Heterocyclen lässt sich auf eine spezifische Reaktivität gegenüber Metallverbindungen zurückführen. In manchen Fällen weichen die Heterocyclen der Bildung von π -Komplexen durch σ -Bindung an Übergangselemente über freie Elektronenpaare aus. In anderen Fällen werden sie wie z.B. das Thiophen^{1,2} bei der Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen durch Eliminierung des Heteroatoms und andere Nebenreaktionen zerstört. Schliesslich sind auch Beispiele bekannt, in welchen der Heterocyclus wie im Falle des Azepins³, Oxepins⁴, Phosphols⁵ oder des Pyrans⁶ nur über das Kohlenstoffgerüst unter Ausschluss des Heteroatoms an das Metall gebunden ist. π -Komplexe mit Bindung aller Ringatome an ein Übergangsmetall lieferten bisher nur die heteroaromatischen Ringsysteme Thiophen^{7,8} mit den Isologen Selenophen⁹ und Tellurophen¹⁰, Pyrrol^{11,12} und neuerdings Derivate des

Hydridoborinat-Ions $C_5H_5BH^{-13}$ und des Phosphabenzols $C_5H_5P^{14}$. Als nicht-aromatische Systeme sind schliesslich 1,2-Dihydropyridin-Verbindungen ebenfalls imstande, unter Einbeziehung des Heteroatoms als 6 π -Elektronenliganden in Übergangsmetallkomplexen zu fungieren¹⁵. In den bisher bekannten π -Komplexen des Pyrrols ist der Heterocyclus entweder wie im $C_5H_5FeC_4H_4N$ und $C_4H_4NMn(CO)_3$ als Pyrrolat-Anion gebunden oder Bestandteil eines kationischen Komplexes wie $[(C_4H_4NCH_3)Mn(CO)_3]^+$ bzw. $[(C_4H_4NCH_3)_2Fe]^{2+}$.

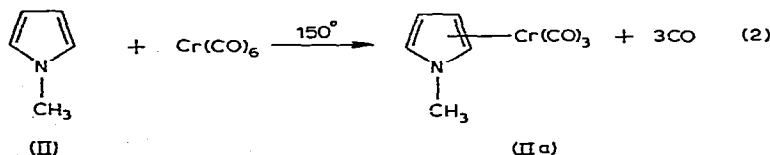
Im Rahmen einer ausgedehnteren Studie zur π -Komplexbildung heterocyclischer Systeme interessierte uns nun, welche Ähnlichkeit das Pyrrol als π -gebundener Ligand einerseits mit dem Aromaten Benzol und andererseits mit 1,2-Dihydropyridin hat, welches formal ein um eine CH_2 -Gruppe erweiterter Pyrrolring ist. Neutrale Komplexe des Typs $LCr(CO)_3$ ($L=6\pi$ -Elektronenligand) schienen sich für diese Untersuchungen am besten zu eignen.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

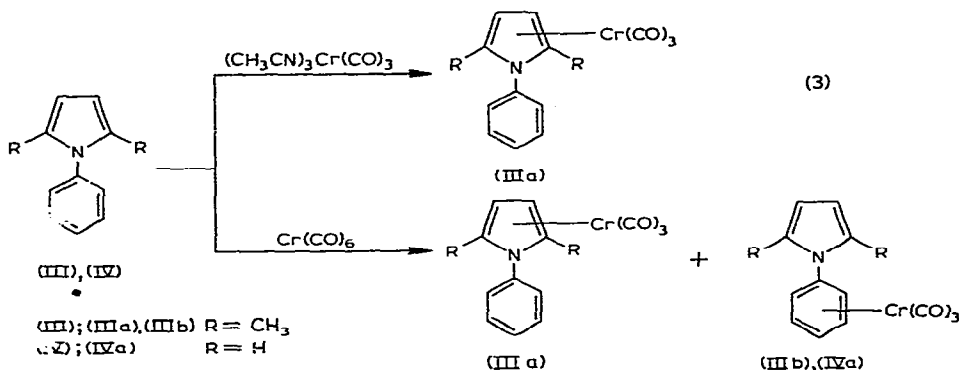
Bei früheren Versuchen, Pyrrolchrom(0)-tricarboxyl durch Erhitzen von $Cr(CO)_6$ mit Pyrrol im Bombenrohr darzustellen, konnte nur die Bildung von Benzolchrom(0)-tricarboxyl und Pyridinchrom(0)-pentacarboxyl beobachtet werden¹⁶. Offensichtlich waren diese Aromaten aus Fragmenten des Pyrrolringes entstanden, wobei ein Komplex dieses Heterocyclus höchstens als eine bei den Umsetzungsbedingungen instabile Zwischenstufe aufgetreten sein konnte. Wir setzten deshalb bei unseren neuen Versuchen das wesentlich leichter substituierbare $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ ein. Obwohl auch hier schon bei 50° sofort starke Zersetzung des Pyrrols zu polymeren Produkten eintrat, konnte aus dem Reaktionsgemisch mit Äther das nach Gl(1) entstandene gelbe Pyrrolchrom(0)-tricarboxyl (1a) isoliert werden.



Verantwortlich für die als Nebenreaktion ablaufende Polymerisation des Pyrrols scheint der Wasserstoff am Stickstoff zu sein; möglicherweise spielt dabei die durch Komplexbildung am freien Stickstoff-Elektronenpaar vorübergehend stabilisierte Pyrroleninform eine Rolle. Am Stickstoff substituierte Pyrrole zeigten sich jedenfalls bei der Reaktion mit Chromcarbonyl-Verbindungen gegen Zersetzung erheblich beständiger als der unsubstituierte Heterocyclus; ihre Chromtricarboxyl-Komplexe konnten deshalb auch durch Umsetzung mit $Cr(CO)_6$ bei $120-150^\circ$ nach Gl. (2) ohne störende Nebenprodukte in guter Ausbeute dargestellt werden.



Während die Reaktion von 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol (III) mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in Diglyme ausschliesslich zur Bindung der Cr(CO)₃-Gruppe an den Pyrrolring (IIIa) führte, entstand bei mehrstündiger Umsetzung mit Cr(CO)₆ bei höherer Temperatur auch die isomere Verbindung (IIIb) mit komplexgebundenem Benzolring [Gl.(3)]. 1-Phenylpyrrol dagegen reagierte bei 50° überhaupt nicht mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, nach 50stündiger Reaktion mit Cr(CO)₆ bei 160° wurde nur der am Benzolring gebundene π-Komplex (IVa) erhalten [Gl. (3)].



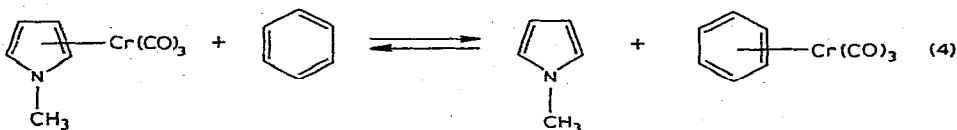
Bei der Synthese von (IVa) dürfte es sich um einen weitgehend thermodynamisch kontrollierten Prozess handeln, da unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeiten von benzol- und pyrrolgebundenem Komplex unter den angegebenen Reaktionsbedingungen durch Austausch der Cr(CO)₃-Gruppe ausgeglichen werden können. Die bevorzugte Bindung des Chromcarbonyls an den Pyrrolring des 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrols könnte auf sterische Abschirmung des Phenylringes durch die beiden Methylgruppen bei nicht koplanarer Anordnung der Ringe¹⁷ zurückgeführt werden.

Die Verbindungen (Ia), (IIa) und (IIIa) mit komplexgebundenem Pyrrolring bilden tiefgelbe Kristalle, die an Luft rasch oxydiert werden. In Inertatmosphäre zersetzen sie sich ohne zu schmelzen zwischen 110 und 140° unter Bildung von Cr(CO)₆. Im Hochvakuum lässt sich nur (IIIa) bei ca. 70° sublimieren. Alle 3 Komplexverbindungen sind unlöslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen und schwer löslich in Diäthyläther. Von CHCl₃ und CS₂ werden sie sofort zersetzt. Mit Aceton, Tetrahydrofuran und aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt bereits bei 30° Ligandenaustausch; so wandelt sich (1-Methylpyrrol)chrom(0)-tricarbonyl in einer 10⁻² molaren benzolischen Lösung bei 40° in 1.5 Stunden etwa zur Hälfte in Benzolchrom(0)-tricarbonyl um. Beim Komplex (IIIa) des 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrols erfolgt der Austausch langsamer, sodass er bei Raumtemperatur noch aus Tetrahydrofuran umkristallisiert werden kann. Der Pyrrol- und der 1-Methylpyrrolkomplex gehören dagegen wie (Hexamethylborazol)chrom(0)-tricarbonyl¹⁸ zu den labilsten Cr(CO)₃-π-Komplexen mit benzolähnlichen Liganden und eignen sich sehr gut zur Darstellung von Verbindungen des Typs cis-L₃Cr(CO)₃.

Die gelben Verbindungen (IIIb) und (IVa) mit komplexgebundenem Benzolring sind typische Vertreter von Cr(CO)₃-π-Komplexen substituierter Benzole. Sie sind in kristallinem Zustand luftbeständig und werden von den oben genannten Lösungsmitteln nicht angegriffen.

Dass die relative Labilität der Pyrrol-Metallbindung in den neuen Pyrrol-π-

Komplexen nicht nur kinetisch bedingt sein kann, zeigt das vorläufige Ergebnis einer Gleichgewichtsbestimmung an der Ligandenaustauschreaktion (4), deren Gleich-



gewichtskonstante in Cyclohexanlösung bei 110° etwa 110 beträgt. Die starke Bevorzugung des Benzolringes am 1-Phenylpyrrol bei der Komplexbildung in thermodynamisch kontrollierter Reaktion stimmt damit gut überein.

SPEKTREN UND STRUKTUR

Obwohl der Pyrrolring im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex offensichtlich schwächer gebunden ist als Benzol, lässt sich aus den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im IR-Spektrum und dem Dipolmoment ein stärkerer Donorcharakter des Heterocyclus ableiten. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von (Ia), (IIa) und (IIIa) liegen nämlich bei wesentlich kleineren Wellenzahlen als die entsprechenden Banden von Benzolchrom(0)-tricarbonyl und auch von Thiophenchrom(0)-tricarbonyl (Tabelle 1). Das Dipolmoment von (1-Methylpyrrol)chrom(0)-tricarbonyl beträgt 6.2 ± 0.1 D (in Benzol, 20°), während die Werte für Benzolchrom(0)-tricarbonyl und Thiophenchrom(0)-tricarbonyl bei 4.92 bzw. 5.54 (in Benzol, 25°) liegen. Vermutlich existiert im Pyrrolkomplex nur eine sehr schwache Rückbindung zum Ringliganden.

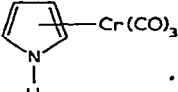
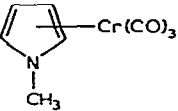
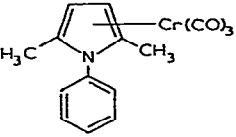
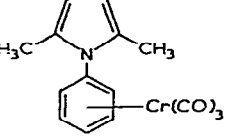
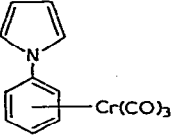
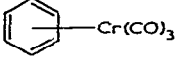
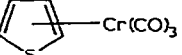
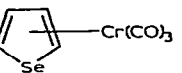
Beim Vergleich mit den $\nu(\text{CO})$ -Banden anderer (Fünfringheterocyclen)-Chrom-tricarbonyle fällt noch auf, dass in Lösung die langwelligere und intensivere Bande der Rasse *E* bei den Pyrrolkomplexen (IIa) und (IIIa) nicht aufgespalten ist; Thiophen- und Selenophenchrom(0)-tricarbonyl haben an dieser Stelle 2 etwa gleichstarke Banden mit einem Abstand von ca. 15 cm^{-1} . Einen anomal hohen Aufspaltungsgrad zeigt diese Bande dagegen im Spektrum der festen Pyrrolchrom(0)-tricarbonyle. Möglicherweise sind diese Komplexe infolge der Labilität der Heterocyclen-Metallbindung besonders anfällig gegen störende Kristallfeldeinflüsse auf die Molekülsymmetrie, was erfahrungsgemäss in einer Aufspaltung der entarteten CO-Valenzschwingungsbande in Metall-tricarbonylkomplexen resultiert¹⁹. Ausser den $\nu(\text{CO})$ -Banden sind im IR-Spektrum von Pyrrolchrom(0)-tricarbonyl eine Reihe von nur wenig verschobenen Banden des Pyrrolringes zu erkennen, welche in Tabelle 2 versuchsweise zugeordnet sind.

Demnach sind die Frequenzen der Ring-Valenzschwingungen und der CH-Deformationsschwingungen in der Ringebene am Pyrrolkomplex ebenso wie beim Benzolchrom(0)-tricarbonyl²¹ niedriger als beim freien Liganden. Im Bereich der CH-Deformationsschwingungen senkrecht zur Ringebene erscheinen intensive Banden zwischen 807 und 766 cm^{-1} ; sie liegen offensichtlich bei höheren Frequenzen als die entsprechenden Banden des Pyrrols. Zwei starke Banden bei 691 und 649 cm^{-1} dürften CO-Deformationsschwingungen zuzuordnen sein; sie treten im Spektrum von (1-Methylpyrrol)chrom(0)-tricarbonyl bei 682 und 646 cm^{-1} auf.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (Ia), (IIa), (IIIa), (IIIb) und (IVa) (Tabelle 3) lassen zunächst die bei der π -Komplexbildung ungesättigter Systeme

TABELLE I

ν(CO)-BANDEN (cm⁻¹)

Komplex	Phase		
	KBr	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂
 (Ia)	1927 1845 1801		
 (IIa)	1933 1842 1808	1946 1847	
 (IIIa)	1930 1841 1812	1940 1840 1822 (sh)	
 (IIIb)		1967 1891	1985 1917
 (IVa)			1984 1916
	1971 1874 1860	1975 1894	1987 1917
	1957 1855 1841	1967 1887 1873	1985 1914 1897
		1963 1888 1869	1985 1917 1897

übliche Protonensignalverschiebung nach höherem Feld erkennen. Diese Verschiebung ermöglichte auch die Lokalisierung der Bindung des Metalls an die ambivalenten Phenylpyrrole, da bei π-Bindung des Pyrrolringes [Komplex(IIIa)] nur die Signale der Pyrrolprotonen, im anderen Falle [Komplexe(IIIb) und (IVa)] nur die Signale der Phenylprotonen gegenüber den Protonensignalen der freien Liganden wesentlich verschoben werden. Die Spektren von Pyrrol- und (1-Methylpyrrol)-chrom(0)-tricarbonyl stellen AA'XX'-Systeme dar und bestehen wie bei den freien Heterocyclen aus zwei Pseudotriplets bei τ ca. 3.5 und 4.7. Der Linienabstand in den Triplets des 1-Methylpyrrol-Komplexes beträgt 1.6 Hz gegenüber 2.0 Hz im Spektrum

TABELLE 2

VERGLEICH DER IR-SPEKTREN VON PYRROL UND PYRROLCHROM(0)-TRICARBONYL

Verbindungen (cm ⁻¹)		Zuordnung ^{b,20}
Pyrrrol-chromtricarboxyl ^a	Pyrrrol ^{b,20}	
3322 s	3400 ss	v(NH)
3145 m	3133 w	v(CH)
1495 s	1531 s	v(Ring)
1441 m	1466 s	v(Ring)
1377 s	1418 s	v(Ring)
1362 (sh)	1384 m	v(Ring)
1268 w		
1179 w		
1117 s	1146 s	δ(NH)
1085 w		
1068 m	1076 ss	δ(CH)
1033 s	1047 ss	δ(CH)
1004 s	1015 ss	δ(CH)
906 m		
889 w		
862 s		
808 s		
798 s	768 s	γ(CH)
766 ss	736 ss	γ(CH)

^a In KBr; ohne ν(CO)- und δ(CO)-Banden. ^b Siehe Ref. 20.

des freien Liganden. Das entspricht einer Abnahme der Summe der Kopplungskonstanten ($J_{23} + J_{24}$) um 0.8 Hz durch die Komplexbildung. Da im Spektrum von (IIIa) das Singulett der β -Protonen bei τ 4.6 auftritt, wurde auch den β -Protonen der Komplexe (Ia) und (IIa) das Signal bei höherem Feld und den α -Protonen das Signal bei tieferem Feld zugeordnet. Im Vergleich zu anderen Aromatchrom-tricarboxylen ist die durch die Komplexbildung bedingte mittlere Verschiebung aller Ringprotonensignale bei den Pyrrrolkomplexen (Ia), (IIa) und (IIIa) mit 0.4–0.6 ppm ziemlich klein; sie beträgt nämlich bei Thiophenchrom(0)-tricarboxyl²² etwa 1.4 und bei Benzolchrom(0)-tricarboxyl²³ 1.7 ppm (in Aceton). Auffallend ist ausserdem, dass in den Spektren von Pyrrrol- und (1-Methylpyrrrol)chrom(0)-tricarboxyl die α -Protonensignale des Pyrrrolringes durch die Komplexbildung überhaupt nicht bzw. wesentlich geringer verschoben werden als die Signale der β -Protonen. Die ¹H-NMR-Spektren einiger π -Pyrrrolylmangan-tricarboxyle^{11d} zeigen den gleichen Effekt, jedoch weniger stark ausgeprägt. Im Gegensatz dazu verschieben sich bei der Bildung der Cr(CO)₃-Komplexe von Thiophen²² und Tellurophen¹⁰ die Signale der α -Protonen stärker nach höherem Feld als die der β -Protonen. Für die vergleichsweise geringe Verschiebung der Protonenresonanzen von Pyrrrol nach höherem Feld bei der Komplexbildung könnte der überwiegende Donorcharakter des heterocyclischen Liganden verantwortlich sein. Auch bei Benzolderivaten mit elektronenschiebenden Substituenten und damit erhöhtem Donorcharakter ist die Hochfeldverschiebung der Protonensignale bei der Bildung von Cr(CO)₃-Komplexen geringer als bei solchen mit elektronenziehenden Substituenten²⁴. Die im Vergleich zu den β -Protonen geringere Reso-

TABELLE 3

¹H-NMR-SPEKTREN VON PYRROLVERBINDUNGEN UND IHREN Cr(CO)₃-KOMPLEXEN (IN (CD₃)₂CO)

Verbindung	Chemische Verschiebung (τ) ^a				
	α-H	β-H	N-CH ₃	α-CH ₃	N-C ₆ H ₅
Pyrrrol	3.25 t	3.85 t			
PyrrrolCr(CO) ₃ (Ia)	3.60 t	4.70 t			
1-Methylpyrrrol	3.51 t	4.05 t	6.51 s		
(1-Methylpyrrrol)- Cr(CO) ₃ (IIa)	3.50 t	4.79 t	6.52 s		
1-Phenyl-2,5-dimethyl- pyrrrol		4.20 s		8.04 s	ca. 2.6 m
(1-Phenyl-2,5-dimethyl- pyrrrol)Cr(CO) ₃ (IIIa) ^b		4.60 s		7.92 s	2.35 m
(1-Phenyl-2,5-dimethyl- pyrrrol)Cr(CO) ₃ (IIIb) ^c		4.22 s		7.69 s	ca. 4.2 m
1-Phenylpyrrrol	2.85 t	3.78 t			ca. 2.7 m
(1-Phenylpyrrrol)- Cr(CO) ₃ (IVa) ^f	2.93 t	3.80 t			ca. 4.1 4.7 m

^a s = Singulett, t = Pseudotriplett, m = Multipl. ^b Pyrrrolgebunden. ^c Benzolgebunden.

anzverschiebung der α-Protonen lässt sich vielleicht damit erklären, dass durch die Donorbindung zum Metall die Elektronegativität des Ringstickstoffs bei der Komplexbildung stärker zunimmt als die der Ringkohlenstoffatome. Der induktive Effekt könnte dann an den α-Protonen zu einer stärkeren Abschirmungsverminderung führen als an den β-Protonen; dadurch würde wiederum die durch Verlagerung des Schwerpunkts der π-Elektronen zum Metall hin bzw. durch die Abnahme des Ringstromes bedingte Resonanzverschiebung nach höherem Feld an den α-Protonen stärker kompensiert. Eine befriedigende Erklärung der NMR-Spektren dieser Komplexe dürfte jedoch erst nach einer Berechnung der Elektronendichten im komplexgebundenen Heterocyclen möglich sein.

Genaueren Einblick in die Struktur und die Bindungsverhältnisse von (1-Methylpyrrrol)chrom(0)-tricarboxyl (IIa) ermöglichte eine Röntgenstrukturanalyse²⁵. Ihrzufolge liegen die fünf Ringatome des komplex gebundenen Heterocyclen in einer Ebene, während die N-CH₃-Bindung im Gegensatz zum freien 1-Methylpyrrrol²⁶ aus der Ringebene heraus und vom Metall weg gebogen ist. Die N-CH₃-Gruppe des π-gebundenen Ringes steht auf Lücke zu zwei CO-Liganden der Cr(CO)₃-Gruppe. Die Bindungslängen vom Metall zu den Ringatomen sind nicht gleich: der Abstand Cr-N ist mit 2.15 Å kleiner als Cr-C_{2,5} mit 2.21 und Cr-C_{3,4} mit 2.26 Å. Seel und Sperber führen die geringe Stabilität von π-Komplexen des Pyrrrolat-Anions darauf zurück, dass Stickstoff schwächere Atombindungen betätigt als Kohlenstoff¹². Nach dem röntgenographischen Befund trifft das für die Metall-Ringbindungen im Cr(CO)₃-Komplex des ungeladenen Pyrrrols nicht zu.

Dessenungeachtet dürfte die Wechselwirkung des Heteroatoms mit dem Metall auf die Bildungstendenz von Übergangsmetall-π-Komplexen vollständig ungesättigter Fünfringheterocyclen grossen Einfluss haben. Die Bestimmung genauer Stabilitätskonstanten von möglichst vielen Komplexen dieses Typs wird hierzu

vielleicht aufschlussreich sein. Die Existenz aromatischer π -Elektronensextette in diesen Ringsystemen kann dagegen nicht allein ausschlaggebend sein für ihre formale Analogie zum Benzol als 6 π -Elektronenligand und die Stabilität ihrer π -Komplexe. So ist der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex des 1-Methylpyrrols wesentlich unbeständiger als der analoge π -Komplex des nichtaromatischen, um eine CH_2 -Gruppe grösseren 1-Methyl-1,2-dihydropyridins. Die Ursache für diesen Unterschied könnte darin liegen, dass im Sechsring bessere Überlappungsmöglichkeiten zwischen Metall- und Ring-orbitalen gegeben sind als im Fünfring.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasser- und luftfrei. Die Spektren der pyrrolgebundenen Komplexe und das Dipolmoment von (IIa) mussten wegen der Labilität der Verbindungen unmittelbar nach Herstellung der Lösungen gemessen werden.

(1). *Pyrrolchrom(0)-tricarboxyl (Ia)*

1.98 g (7.65 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurden in einem Schlenkrohr in 10.6 ml (153 mMol) frisch destilliertem Pyrrol gelöst. Die anfangs orange Lösung färbte sich bei 25° rasch dunkelbraun. Sie wurde 20 Min bei 70° gerührt und anschliessend bei 35° im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Nach Abziehen des restlichen Pyrrols bei 25° und 0.1 mm wurde der braune hochviskose Rückstand mit einem Gemisch von 5 ml Diäthyläther und 2 ml Pyrrol behandelt. Bei -20° schieden sich gelbe Kristalle ab, die auf einer G4-Fritte gesammelt wurden. Die Reinigung von braunen Nebenprodukten geschah durch zweimaliges Umkristallisieren aus Diäthyläther; dazu wurde in siedendem Äther gelöst, über die G4-Fritte filtriert und das auf 2 ml eingengte Filtrat von den Kristallen abdekantiert. Diese wurden anschliessend, noch mit Äther/Hexan 1/1, zuletzt mit Hexan gewaschen, dekantiert und im Hochvakuum bei 25° getrocknet. Ausbeute 0.19 g (12.3%). Gelbe Kristalle, Zers. ab 110°. (Gef.: C, 41.15; H, 2.62; Cr, 25.98; N, 6.82. $\text{C}_7\text{H}_5\text{CrNO}_3$ ber.: C, 41.39; H, 2.48; Cr, 25.60; N, 6.90%.)

(2). *(1-Methylpyrrol)chrom(0)-tricarboxyl (IIa)*

(a). Aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$. 2.00 g (9.10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 15 ml (169 mMol) frisch destilliertes 1-Methylpyrrol wurden in einem 25 ml Kölbchen mit angesetztem Rückflusskühler bei 150° unter Rühren zu kräftigem Sieden erhitzt. Eine im Kühler rotierende Kupferdrahtspirale beförderte sublimierendes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wieder in den Reaktionskolben zurück. Innerhalb von 30 Stdn. entstanden etwa 500 ml CO. Die Reaktion wurde abgebrochen, als sich aus der klaren rotbraunen Lösung grüne Zersetzungsprodukte abschieden. Das noch heisse Reaktionsgemisch wurde über eine G4-Fritte filtriert und auf der Fritte auskristallisierendes Produkt durch Zugabe von heissem 1-Methylpyrrol gelöst. Nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurde der kristalline Rückstand auf einer Fritte so lange mit 40° warmem Hexan gewaschen, bis dieses farblos blieb. Anschliessend wurde nochmals in heissem 1-Methylpyrrol gelöst, die filtrierte Lösung im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit dem gleichen Volumen Hexan versetzt. Die sich bei 0° abscheidenden Kristalle wurden dekantiert, zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.92 g (46.1%).

Gelbe Kristalle, Zers. ab 110°. (Gef.: C, 44.16; H, 3.29; Cr, 24.09; N, 6.23. C₈H₇CrNO₃ ber.: C, 44.25; H, 3.25; Cr, 23.96; N, 6.46%.)

(b). Aus (CH₃CN)₃Cr(CO)₃. In einem Schlenkrohr wurden 1.41 g (5.44 mMol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ und 9 ml (102 mMol) 1-Methylpyrrol unter Rühren 1 Std. auf 60° erwärmt und anschliessend die orange Lösung im Vakuum langsam auf die Hälfte eingedampft. Die weitere Aufarbeitung geschah wie vorstehend beschrieben. Ausbeute 0.87 g (73.7%).

(3). (1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol)chrom(0)-tricarboxyl[(pyrrolgebunden (IIIa))]

1.50 g (5.79 mMol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, 2.97 g (17.38 mMol) 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol und 5 ml Diglyme wurden in einem 15 ml Kölbchen mit kurzem Rückflusskühler unter kräftigem Rühren auf 60° erhitzt und dabei im Vakuum das freigesetzte Acetonitril über ein Hg-Rückschlagventil abgezogen. Nach 2 Stdn. wurde aus der roten Lösung das Lösungsmittel bei 0.1 mm abgezogen, der gelbe Rückstand ohne zu erwärmen in 25 ml THF gelöst und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde bei 20° vorsichtig eingedampft, der Rückstand durch viermaliges Digerieren mit je 5 ml Hexan von restlichem Phenyldimethylpyrrol befreit und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.23 g (69.2%). Gelbe Kristalle, Zers. ab 140°. (Gef.: C, 58.60; H, 4.36; Cr, 16.79; N, 4.51. C₁₅H₁₃CrNO₃ ber.: C, 58.64; H, 4.26; Cr, 16.92; N, 4.56%.)

(4). (1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol)chrom(0)-tricarboxyl[(benzolgebunden* (IIIb))]

1.50 g (6.81 mMol) Cr(CO)₆, 5.0 g (29.25 mMol) 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol und 5 ml olefinfreies n-Oktan wurden in einem 15 ml Kölbchen mit der bei (2) beschriebenen Ausrüstung 6 Stdn. bei 150° am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Aus dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde das Lösungsmittel bei 0.1 mm abgezogen und überschüssiger Ligand bei 40° im Hochvakuum sublimiert. Der gelbe Rückstand wurde auf einer G4-Fritte so lange mit Hexan digeriert (insgesamt 30 ml), bis dieses nahezu farblos blieb. Die filtrierte gelbe Hexanlösung lieferte nach Eindampfen im Vakuum ein gelbes kristallines Produkt, aus welchem auch durch Sublimieren im Hochvakuum bei 30° und Umkristallisieren aus Diäthyläther freier Ligand nicht restlos entfernt werden konnte. Ausbeute 0.13 g (6.2%). (Gef.: C, 60.01; H, 4.88; Cr, 16.06; N, 4.45. C₁₅H₁₃CrNO₃ ber.: C, 58.64; H, 4.26; Cr, 16.92; N, 4.56%.)

Der in Hexan unlösliche Teil des Reaktionsproduktes lieferte nach Umkristallisieren aus THF noch 0.44 g (21.1%) pyrrolgebundenen Komplex (IIIa).

(5). (1-Phenylpyrrol)chrom(0)-tricarboxyl (IVa)

In einem 15 ml Kölbchen mit der bei (2) beschriebenen Ausrüstung wurden 1.50 g (6.81 mMol) Cr(CO)₆, 4.4 g (30.78 mMol) 1-Phenylpyrrol und 5 ml olefinfreies n-Oktan bei 160° 50 Stdn. zum Sieden am Rückfluss erhitzt, wobei etwa 500 ml CO entstanden. Nach Abziehen des Oktans bei 0.1 mm aus dem erkalteten Reaktionsgemisch wurde nicht umgesetztes Cr(CO)₆ und Phenylpyrrol im Hochvakuum bei 25° innerhalb von 15 Stdn. sublimiert. Der Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Diäthyläther, Waschen mit Hexan und Trocknen im Hochvakuum bei 25° das Produkt in gelben Kristallen, Schmp. 91.0–92.5°. Ausbeute 1.66 g (87%).

* Systematischer Name: [(2,5-Dimethyl-1-pyrrolyl)benzol]chrom(0)-tricarboxyl.

(Gef.: C, 56.13; H, 3.25; Cr, 18.84; N, 4.89. $C_{13}H_9CrNO_3$ ber.: C, 55.92; H, 3.25; Cr, 18.63; N, 5.02%.)

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie dem Verband der Chemischen Industrie (Stiftung Stipendienfonds) für ein Stipendium.

LITERATUR

- 1 H. D. KAESZ, R. B. KING, T. A. MANUEL, L. D. NICHOLS UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
- 2 M. ROEVER, Dissertation, T. H. München, 1966.
- 3 E. O. FISCHER UND H. RÜHLE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 341 (1965) 137.
- 4 E. O. FISCHER, C. G. KREITER, H. RÜHLE UND K. E. SCHWARZHANS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1905.
- 5 E. H. BRAYE, W. HÜBEL UND I. CAPLIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406; R. C. COOKSON, G. W. A. FOWLES UND D. K. JENKINS, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6406.
- 6 B. L. BOOTH UND R. G. HARGREAVES, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 308.
- 7 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395.
- 8 H. SINGER, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 810.
- 9 K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
- 10 K. ÖFELE UND E. DOTZAUER, in Vorbereitung.
- 11 (a) K. K. JOSHI UND P. L. PAUSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 326;
 (b) K. K. JOSHI, P. L. PAUSON, A. R. QAZI UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 471;
 (c) R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 796;
 (d) P. L. PAUSON, A. R. QAZI UND B. W. ROCKETT, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 325.
- 12 F. SEEL UND V. SPERBER, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 405.
- 13 G. E. HERBERICH, G. GREIß UND H. F. HEIL, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 805.
- 14 J. DEBERITZ UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 15 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) P5; K. ÖFELE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 988.
- 16 K. ÖFELE, Dissertation, T. H. München, 1960.
- 17 J. DAVOLL, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3802.
- 18 R. PRINZ UND H. WERNER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 91; H. WERNER, R. PRINZ UND E. DECKELMANN, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 95.
- 19 R. D. FISCHER, Dissertation, Universität München, 1961.
- 20 R. C. LORD UND F. A. MILLER, *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 328.
- 21 H. P. FRITZ UND J. MANCHOT, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 171; J. MANCHOT, Dissertation, T. H. München, 1963.
- 22 A. MANGINI UND F. TADDEI, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 12.
- 23 A. MANGINI UND F. TADDEI, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 8.
- 24 C. G. KREITER, Dissertation, Universität München, 1964.
- 25 G. HUTTNER UND O. S. MILLS, in Vorbereitung.
- 26 W. ARNOLD, H. DREIZLER UND H. D. RUDOLPH, *Z. Naturforsch.*, 23a (1968) 301.