

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DES ÜBERGANGES VON σ -ARYLCHROMVERBINDUNGEN IN AROMATEN-CHROM-KOMPLEXE V. UNTERSUCHUNG DES REAKTIONSMECHANISMUS

JOHANNES HÄHLE UND GÜNTER STOLZE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena (DDR)

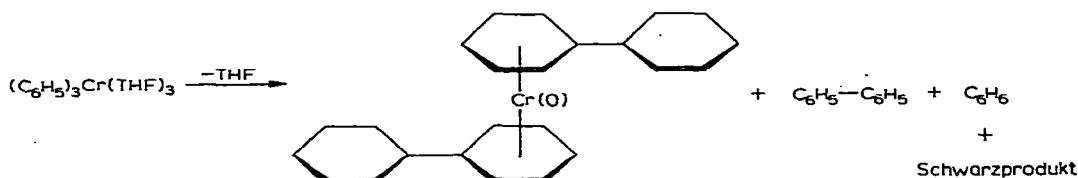
und

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

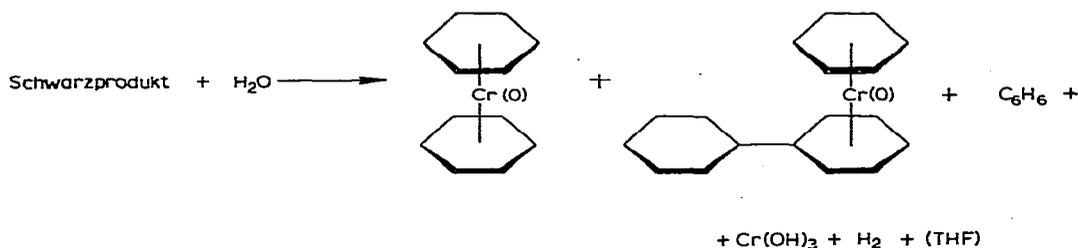
(Eingegangen den 3. September 1966)

Ausgehend von den qualitativen Befunden über den Reaktionsablauf des Überganges von σ -Arylchromverbindungen in Aromaten-Chrom-Komplexe wurden jetzt quantitative Untersuchungen durchgeführt^{1,2}. Die bisherigen Ergebnisse können in den nachstehenden beiden Gleichungen qualitativ zusammengefaßt werden:

1. Lösungsmittelbehandlung von Triphenylchromtristetrahydrofuranat



2. Hydrolyse des Schwarzproduktes*



Nimmt man für die Reduktion des Chrom(III) zu niederwertigem Chrom eine homolytische Spaltung der σ -Chrom-Kohlenstoff-Bindung nach folgendem Schema an:



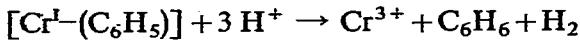
so kann aus dem gebildeten freien und π -komplexgebundenen Biphenyl, sowie dem ohne Hydrolyse entstehenden Benzol auf die Oxydationsstufe des Chroms im Schwarzprodukt geschlossen werden. Die Bildungsweise des ohne Hydrolyse ent-

* Diese Formulierung ist hypothetisch und entspricht nicht dem Schwarzprodukt.

stehenden Benzols ist jedoch noch ungewiß, weshalb nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die Entstehung des Benzols mit einer zusätzlichen Reduktion des Chroms verbunden ist. Dies wäre der Fall, wenn die Phenylradikale nicht zu Biphenyl dimerisieren, sondern mit Äther bzw. THF oder anderen Phenylgruppen unter Wasserstoffübertragung reagieren.

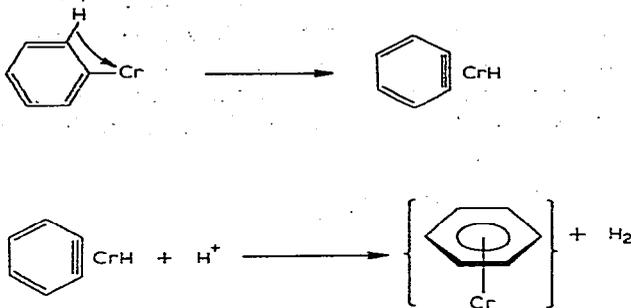
Für den sich bei der Hydrolyse des Schwarzproduktes entwickelnden Wasserstoff stehen zwei Bildungsweisen zur Diskussion:

1. Ein Redoxprozeß zwischen niederwertigem Chrom und Wasserstoffionen:



Dann müßte ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Menge des gebildeten Wasserstoffes, der Aromatenkomplexe und des höherwertigen Chroms bestehen. Auch auf diesem Wege könnte auf die Oxydationsstufe des Chroms im Schwarzprodukt geschlossen werden.

2. Eine Reaktion über eine Arinzwischenstufe mit Chromhydridbildung



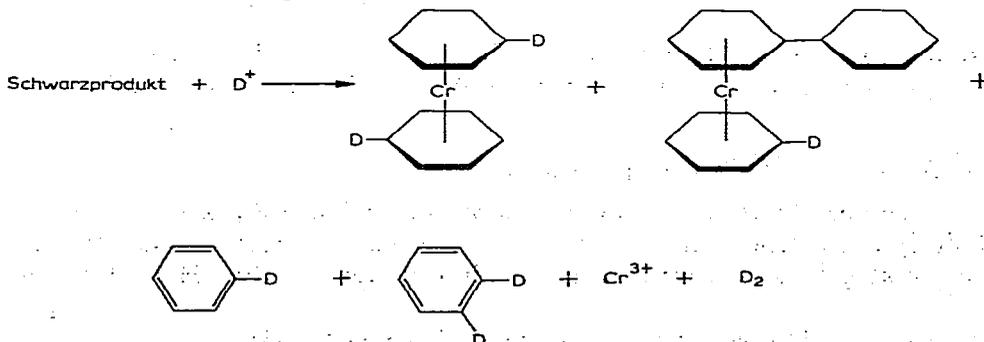
Unsere Untersuchungen erbrachten eine Entscheidung zugunsten des ersten Weges, da

(a) bereits früher festgestellt wurde, daß die Dimerisierung der ursprünglich vorhandenen Arylreste zu Diaryl an der vorher vom Chrom eingenommenen Position erfolgt². Eine Arinzwischenstufe sollte dagegen zu einer Isomerisierung führen.

(b) beim thermischen Abbau des Schwarzproduktes kein Biphenylen beobachtet werden konnte.

(c) bei der Deuterolyse des Schwarzproduktes fast reines Deuterium entsteht¹.

Inzwischen wurden folgende bei der Deuterolyse des Schwarzproduktes entstehenden Verbindungen identifiziert:



Damit wurden die Beobachtungen von Zeiss und Herwig³ bestätigt, daß jedes π -komplexgebundene Benzol nur ein Deuteriumatom enthält. Auch dieser Befund spricht gegen eine Arinzwischenstufe. Neben dem erwarteten freien Monodeuterobenzol wurde IR-spektroskopisch auch 1,2-Dideuterobenzol gefunden. Die Bildung desselben könnte im Zusammenhang mit dem ohne Hydrolyse entstehenden Benzol gesehen werden:



Nach allem dürfte das Schwarzprodukt ein kompliziert zusammengesetztes polymeres Gebilde sein, in dem sowohl σ - als π -gebundene aromatische Reste vorliegen. Während π -Bindungen bei der Hydrolyse erhalten bleiben, werden die σ -Chrom-Kohlenstoff-Bindungen gespalten, das niederwertige Chrom wird durch Wasserstoff-Ionen oxydiert. Die erhaltene Oxydationsstufe des Chroms hängt dabei vom Solvolysemedium ab. Während bei der Protolyse eine Oxydation bis zum Chrom(III) erfolgt, entsteht bei der Alkoholyse ein Chrom(II)alkoholat:



Als Grundlage für weitere Diskussionen werden nachstehend die im Mittel erhaltenen quantitativen Verhältnisse der Reaktionsprodukte aufgeführt.

Auf ein Mol Triphenylchromtristetrahydrofuranat wurden gefunden bei Lösungsmittelbehandlung (ohne Hydrolyse) 0.105 Mol Bis(biphenyl)chrom(0), 0.62 Mol Biphenyl*, 0.4–0.5 Mol Benzol und Schwarzprodukt. Die Alkoholyse des Schwarzproduktes ergab 0.1 Mol Bisbenzolchrom(I), 0.105 Mol Benzolbiphenylchrom(0), 0.64–0.7 Mol Chrom(II) und 0.26–0.36 Mol Wasserstoff. Die Protolyse des Schwarzproduktes führte zu 0.205 Mol Chrom(0), 0.66–0.7 Mol Chrom(III) und 0.45–0.66 Mol Wasserstoff. (Die Werte beziehen sich auf das eingesetzte Triphenylchrom.) Es ist anzunehmen, daß die drei entstehenden π -Komplexe in gleichen Mengen entstehen (jeweils 11%). Die Abweichungen von diesem Wert sind auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen.

Für die Oxydationsstufe des Chroms im Schwarzprodukt ergibt sich aus der Menge des insgesamt gebildeten Biphenyls von etwa einem Mol ((0.62 + 0.06) Mol freies Biphenyl + 0.33 Mol π -gebundenes Biphenyl), daß zunächst eine Reduktion von drei- zu einwertigem Chrom erfolgen muß. Da aber bereits ohne Hydrolyse Bis(biphenyl)chrom in der Oxydationsstufe 0 anfällt, muß im Schwarzprodukt eine äquivalente Menge Chrom in einer Oxydationsstufe höher als Chrom(I) vorliegen.

Wie Hein und Scheel⁴ zeigen konnten, vermögen Chrom(II)-Salze Aromatenchrom(I)-Komplexe zur Nullstufe zu reduzieren. Danach sollte man hier erwarten, daß das im Schwarzprodukt enthaltene σ -gebundene Chrom(I) das π -gebundene zur Nullstufe reduziert.

Wie oben schon erörtert, kann auch das ohne Hydrolyse entstehende Benzol an der Reduktion des Chroms beteiligt sein. Dann würden im Schwarzprodukt π -

* Testversuche ergaben, daß die quantitative Biphenylbestimmung mit einem Fehler von durchschnittlich 10% behaftet ist.

gebundenes Chrom(0) und σ -gebundenes Chrom(I) vorliegen. Auf Grund der ermittelten Biphenylmenge kann wegen der nicht genau bekannten Herkunft des Benzols dieses Problem nicht entschieden werden. Auch das magnetische Moment von 1.25 ± 0.1 B.M. läßt keine sicheren Rückschlüsse zu. Die analytische Untersuchung des Schwarzproduktes rechtfertigt die Formulierung als $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{THF})_{0.2}$. Wegen der unterschiedlichen Bindung der Phenylreste kann aber auch hieraus kein eindeutiger Schluß auf die Oxydationsstufe des Chroms gezogen werden.

Kompliziert wird die Problematik noch dadurch, daß bei der Alkoholyse des Schwarzproduktes primär Bisbenzolchrom(I) entsteht, während dieser Komplex bei der Hydrolyse und Protolyse in der Nullstufe anfällt. Benzolbiphenylchrom wurde stets als Nullkomplex gefunden. Diese Erscheinung kann nicht mit dem Redoxpotential des Bisbenzolchroms in Zusammenhang gebracht werden, da beim Umklappen des Trisbiphenylchromtristetrahydrofuranates² und anschließender Alkoholyse Bis(biphenyl)chrom auch in der Oxydationsstufe +1 erhalten wird.

Wie bereits erwähnt, können auch aus der bei der Solvolyse entwickelten Wasserstoffmenge Rückschlüsse auf die Chromoxydationsstufe im Schwarzprodukt gezogen werden. Nimmt man eine Reduktion der Aromaten-Chrom(I)-Komplexe zur Nullstufe durch σ -gebundenes Chrom(I) an, wäre bei der Alkoholyse des Schwarzproduktes folgendes zu erwarten: da pro Mol Triphenylchromtristetrahydrofuranat 0.11 Mol Benzolbiphenylchrom(0), 0.11 Mol Bis(biphenyl)chrom(0) und 0.11 Mol Bisbenzolchrom(I) entstehen, ergibt sich für das verbleibende σ -gebundene Chrom, daß 0.44 Mol in der Oxydationsstufe +1 und 0.22 Mol in der Stufe +2 vorliegen müssen. Insgesamt wären dann mit 0.22 Mol Wasserstoff zu rechnen.

Sollte dagegen an der Reduktion die Benzolbildung beteiligt sein, so müßten 0.67 Mol Chrom(I) vorhanden sein. In diesem Fall wären 0.335 Mol Wasserstoff fällig. Experimentell wurden 0.26–0.36 Mol Wasserstoff pro Mol Triphenylchrom ermittelt. Allerdings wurden bei diesen Befunden die Löslichkeit des Wasserstoffs in Alkohol und ein eventueller Verbrauch durch Hydriereffekte nicht berücksichtigt. Es sei noch erwähnt, daß die Alkoholyse des Schwarzproduktes in Gegenwart von Bipyridin nur 0.23 Mol Wasserstoff lieferte.

Bei der Protolyse des Schwarzproduktes wären für den ersten Fall 0.5 Mol Wasserstoff pro Mol Triphenylchrom zu erwarten, da bei 0.33 Mol Aromaten-Chrom(0)-Komplexen, 0.33 Mol σ -gebundenes Chrom(II) vorliegen müßte. Im zweiten Fall verbleiben 0.67 Mol σ -gebundenes Chrom(I), entsprechend 0.67 Mol Wasserstoff. De facto wurden 0.45–0.66 Mol Wasserstoff pro Mol Triphenylchrom gefunden. Wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten kann aber keine sichere Entscheidung zwischen den beiden aufgezeigten Möglichkeiten getroffen werden, jedoch scheint die zweite den Vorzug zu verdienen.

Etwas anders verläuft die Umklappreaktion beim $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}(\text{THF})_4$. Die Gesamtausbeute an Aromatenkomplexen beträgt hier nur noch 20% des als σ -Arylchrom-Verbindung eingesetzten Chroms. Dabei erfolgt der Rückgang der Aromatenkomplexausbeute hauptsächlich auf Kosten des Bis(4,4'-bitolyl)chrom(0). Der Gesamtreaktionsverlauf muß jedoch dem vorstehend geschilderten entsprechen, da anstelle des fehlenden komplexgebundenen mehr freies 4,4'-Bitolyl auftritt. Wenn man $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Cr}(\text{THF})_4$ mit Äther behandelt und die erhaltene schwarze Suspension sofort der Hydrolyse unterwirft, werden im Mittel nachstehende Umsetzungsverhältnisse erhalten:

Zusammenfassend sollen die vorstehenden idealisierten Gleichungen einen möglichen Reaktionsablauf des Umklappens von Triphenylchromtristetrahydrofuranat quantitativ widerspiegeln.

EXPERIMENTELLER TEIL

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

Lösungsmittelbehandlung von $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$ (Tabelle 1)

Zur quantitativen Analyse wurde eine genau eingewogene Menge Triphenylchromtristetrahydrofuranat mit bekanntem Chromgehalt unter Benzol oder Chlorbenzol 2–3 Tage stehen gelassen. Durch Kälte-destillation wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Hexan oder Pentan unter vermindertem Druck vollständig extrahiert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt.

Biphenylbestimmung. Aus dem Rückstand wurde im Vakuum das Biphenyl bei 30–40° Badtemperatur absublimiert und zur Auswaage gebracht. Eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Testbestimmung ergab eine durchschnittliche Abweichung von ca. –10%.

Bestimmung des Bis(biphenyl)chrom. (a) Der Sublimationsrückstand wurde an der Luft in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und am Rückfluß bis zur vollständigen Zersetzung des π -Komplexes erhitzt. Nach Filtration wurde das Chrom als Cr_2O_3 bestimmt.

Andererseits kann auch die wäßrige Lösung mit Kalignost versetzt und das Bis(biphenyl)chrom (I) als Tetraphenylborat ausgewogen werden.

(b) Als andere Möglichkeit der Bestimmung des Bis(biphenyl)chrom (0) wurde die jodometrische Titration angewandt⁵.

Analyse der Solvolyseprodukte des Schwarzproduktes (Tabelle 2)

Alkoholyse. Das als Extraktionsrückstand verbleibende Schwarzprodukt wurde in einem Thermostaten bei 20° mit Alkohol versetzt und der dabei entwickelte Wasserstoff volumetrisch gemessen. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand mit Alkohol und Äther unter schonenden Bedingungen erschöpfend extrahiert. Aus den vereinigten alkoholischen Extrakten konnte mit Kalignost das Bisbenzolchrom (I) tetraphenylborat gefällt und nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen zur Auswaage gebracht werden.

Das alkoholische Filtrat wurde mit dem obigen ätherischen Extrakt vereinigt und die darin enthaltenen Aromaten-Chrom(0)-Komplexe nach der Lufoxydation ebenfalls als Tetraphenylborate bestimmt. Der Extraktionsrückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und das Chrom als Cr_2O_3 zur Auswaage gebracht. Außerdem wurde es in gesonderten Proben durch Analyse und IR-Spektrum als Chrom(II)-alkoholat identifiziert.

Hydrolyse. Das von Biphenyl, Bis(biphenyl)chrom und Benzol durch Extraktion mit Hexan befreite Schwarzprodukt wurde mit wenig Hexan und unter Rühren im Thermostaten mit Wasser versetzt und der dabei entwickelte Wasserstoff volumetrisch gemessen. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit der Hexanphase vollständig extrahiert. Das verbleibende Chromhydroxid läßt sich nach

dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure als Chrom(III)oxid quantitativ bestimmen.

Der Hexanextrakt wurde mit Wasser unterschichtet und zur Oxydation der π -Komplexe Luft hindurch gesaugt. Hierauf wurden die Phasen getrennt und zur wäßrigen Lösung Kaliumjodid zugesetzt. Die dabei erhaltene Suspension wurde so lange mit kleinen Portionen Chloroform ausgeschüttelt, bis sich die Chloroformphase nur noch schwach rotgelb färbte. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Wasser- und Chloroformextrakte wurden papierchromatographisch auf Reinheit der enthaltenen π -Komplexe untersucht⁶. Falls keine vollständige Trennung erreicht worden war, wurde der Prozeß wiederholt. Der Chloroformextrakt wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. In den wäßrigen Lösungen wurde der Gehalt an Bisbenzolchrom bzw. Benzolbiphenylchrom durch Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgende Fällung als Chromhydroxid bestimmt.

TABELLE 1

ANALYSE DER AUS $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$ DURCH BEHANDLUNG MIT CHLORBENZOL ERHALTENEN PRODUKTE

Einwaage (g)	Biphenyl (Mol/Mol Einwaage)	Bis(biphenyl) chrom (Mol/Mol Einwaage)
3.5283	0.605	0.1345
3.9065	0.625	0.1030
4.0342	0.618	0.1090
1.9132		0.1070
1.7803		0.1035

TABELLE 2

SOLVOLYSE DES SCHWARZPRODUKTES [EINWAAGE $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$]

Einwaage (g)	H_{2red} (mMol)	H_2 /Einwaage (Mol/Mol)	Cr^{3+} (%)	Cr^{1+} (%)	Cr^0 (%)
<i>Alkoholyse</i>					
3.5283	1.76	0.268	70.6	5.8	9.8
3.9065	2.69	0.37	71.3	9.0	10.65
1.7803	1.04	0.31	69.9	9.9	9.15
1.7440	0.89	0.274	67.5	7.9	9.75
<i>Protolyse</i>					
0.6390	0.9	0.706	0.692		
0.556	0.528	0.477			
0.7952	0.997	0.627			
0.9880	1.374	0.698	0.68		
0.913	0.978	0.537	0.677		
<i>Alkoholyse in Gegenwart von Bipyridin</i>					
4.0648	1.744	0.23			
1.9809	0.772	0.228			

Halbquantitative Bestimmung des ohne Hydrolyse gebildeten Benzols

Eine eingewogene Menge Triphenylchromtristetrahydrofuranat wurde durch Behandlung mit Äther umgewandelt und die flüssigen Anteile durch Kälte-destillation vollständig abgezogen. Aus dem Destillat wurde über eine Vigreux-Kolonnen ein großer Teil des Äthers abgetrennt und aus dem Gaschromatogramm des Konzentrates der Benzolgehalt durch Vergleich der Tetrahydrofuran- und Benzolpeaks abgeschätzt.

Analyse des Schwarzproduktes

Trockenes Schwarzprodukt wird in einem Einschmelzröhrchen eingewogen und dieses unter Alkohol zerschlagen; nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde am Rückfluß erhitzt, filtriert und das Chrom als Chromoxid bestimmt. Schwarzprodukt (Gef.: C 56.8; H 4.86; Cr 36.8%); Magnetische Suszeptibilität χ_g $4.08 \cdot 10^{-6}$ cm³/g bei 292° K.

Untersuchungen an (4-CH₃C₆H₄)₃Cr(THF)₄

Die Untersuchung der beim Umwandeln des Tritolylchromtetrakis-tetrahydrofuranates entstehenden Produkte wurde wie oben ausgeführt. Siehe Tabellen 3–5. Magnetische Suszeptibilität des Schwarzproduktes χ_g $3.7 \cdot 10^{-6}$ cm³/g bei 294.2° K entsprechend 1.15 B.M.

TABELLE 3

ANALYSE DER BEIM UMWANDELN VON (4-CH₃C₆H₄)₃Cr(THF)₄ MIT ÄTHER UND BEI ANSCHLIESSENDER HYDROLYSE ERHALTENEN PRODUKTE

Einwaage (g)	Cr ³⁺ (%)	Cr ⁰ (%)	Freies Bitolyl/Einwaage Mol/Mol	Gesamt Bitolyl/Einw. (Mol/Mol)
1.2374	83.7	19.2		
1.2692	80.5	18.7		
1.5121	80.1	19.1		
1.2068	79.2		0.82	
1.4292	79.0	20.0		0.91
1.5674	79.3	21.2		0.95

TABELLE 4

ANALYSE DES TOLYL-SCHWARZPRODUKTES UND DER BEI SEINER HYDROLYSE ENTSTEHENDEN REAKTIONSPRODUKTE

Chrom (%)	Cr ³⁺ (%)	Cr ⁰ (%)
34.2	27.95	5.55
34.5	28.2	5.97
34.3	28.4	5.78
34.5	28.4	5.92

TABELLE 5

BESTIMMUNG DES BEI DER HYDROLYSE DES TOLYL-SCHWARZPRODUKTES ENTWICKELTEN WASSERSTOFFS

Einwaage (g)	H _{2red} (mMol)	H ₂ /Einwaage (Mol/Mol)
0.2308	0.785	0.51
0.3113	1.07	0.51
0.4952	1.57	0.47
0.5455	1.7	0.47

DANK

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Direktors der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Fr. HEIN durchgeführt. Für die Überlassung der Thematik, die Bereitstellung von Mitteln sowie sein ständig förderndes Interesse sei ihm an dieser Stelle gedankt.

Danken möchten wir auch Herrn Dr. E. KURRAS (Forschungsstelle für Komplexchemie) für seine anregenden Diskussionen, Herrn Dr. W. SEIDEL (Institut für Anorganische Chemie Jena) für die Ausführung der magnetischen Messungen und Herrn Dipl.-Chem. G. MARX (Institut für Physikalische Chemie Jena) für Aufnahme und Interpretation von IR-Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die beim Übergang von σ -Organochromverbindungen in π -Aromaten-Chrom-Komplexe entstehenden Produkte wurden quantitativ bestimmt. Gestützt auf diese Befunde und Deuterolyseversuche wird ein Schema für den wahrscheinlichen Reaktionsablauf vorgeschlagen.

SUMMARY

All products arising by the rearrangement of σ -arylchromium compounds into π -complexes have been determined quantitatively. These results and deuterolysis experiments support the scheme of the probable course of this reaction, which is suggested in this communication.

LITERATUR

- 1 J. HÄHLE UND G. STOLZE, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 1081
- 2 G. STOLZE UND J. HÄHLE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 545-551.
- 3 H. H. ZEISS UND W. HERWIG, *Ann. Chem.*, 606 (1957) 208.
- 4 FR. HEIN UND H. SCHEEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 312 (1961) 264.
- 5 E. KURRAS, Dissertation, Jena, 1959.
- 6 FR. HEIN UND H. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2722.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 311-319