

Sigma-gebundene Organochrom-Verbindungen und Wasserstoff-Übertragungsreaktionen

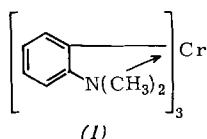
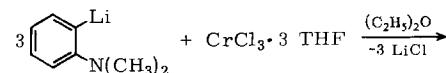
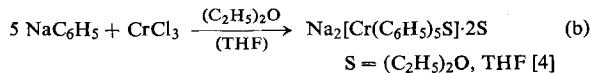
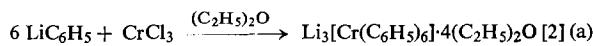
VON H. ZEISS UND R. P. A. SNEEDEN^{1*)}

In den letzten Jahren hat man sich lebhaft mit der Herstellung und den Eigenschaften zweier Typen organischer Chromverbindungen sowie mit der Umwandlung des einen in den anderen Typ befaßt: Den ersten Typ bilden die σ -gebundenen Organochrom-Verbindungen, in denen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen covalent an Cr^{II} oder Cr^{III} geknüpft sind; der zweite Typ umfaßt Aren-Chrom- π -Komplexe, in denen aromatische Kerne mit Cr⁰ oder Cr^I verbunden sind. – Aus einigen Reaktionen der σ -gebundenen Organochrom-Verbindungen ist zu folgern, daß das Chromatom nicht nur als Koordinationszentrum, sondern auch als Zentrum für Wasserstoff-Übertragungen und für H/D-Austausch wirkt^[1, 2]. – Dieser Beitrag gilt der Synthese und den Eigenschaften σ -gebundener Organochrom-Verbindungen, insbesondere im Hinblick auf Wasserstoff-Übertragungsreaktionen und Umlagerungen zu Bisaren-Chrom- π -Komplexen.

I. Synthesen

Solvatisierte σ -gebundene Organochrom-Verbindungen lassen sich z.B. durch Einwirken metallorganischer Verbindungen auf CrCl₃·3Tetrahydrofuran oder auf das unsolvatisierte CrCl₃ (falls man sorgfältig auf Temperatur, Lösungsmittel und Stöchiometrie achtet) gewinnen. Phenyllithium^[3] und -natrium^[4] beispielsweise reagieren gemäß Gl. (a) und (b) mit Chromtrichlorid zu lithium- bzw. natriumhaltigen Organochrom-Verbindungen variierender Zusammensetzung.

Lithiumorganische Verbindungen liefern auch lithiumfreie Komplexe^[5], z. B. (1). Verwendet man Triphe-



[*] Prof. Dr. H. Zeiss und Dr. R. P. A. Sneeden
Monsanto Research S.A.
Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] H. H. Zeiss, Bull. Soc. chim. France 1963, 1500.

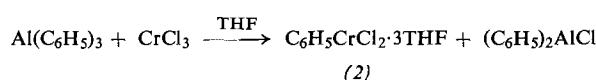
[2] F. Glockling, R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. organomet. Chemistry 2, 109 (1964).

[3] Fr. Hein u. R. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 295, 145 (1958).

[4] Fr. Hein, B. Heyn u. K. Schmiedeknecht, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 2, 552 (1960); Fr. Hein u. K. Schmiedeknecht, J. organomet. Chemistry 5, 454 (1966); 6, 45 (1966).

[5] Fr. Hein u. D. Tille, Z. anorg. allg. Chem. 329, 72 (1964).

nylaluminium, so läßt sich in das im Tetrahydrofuran gelöste Chromtrichlorid lediglich eine Phenylgruppe einführen, zum Komplex (2)^[6].



Auf bequemste und vielleicht glatteste Weise erhält man σ -gebundene Organochrom-Verbindungen mit Organomagnesium-halogeniden, gemäß Reaktion (c)



R = Phenyl [7]; α -, β -Naphthyl [8]; Äthyl [9]; Methyl [9]; Mesityl [10, 14b]. Allyl [11, 12], Vinyl [13]; Benzyl [2]; *p*-Tolyl [14]; *p*-F-, *p*-Cl-, *p*-Br-, *p*-C₆H₄-C₆H₄ [14a]; *m*-Cl-, *m*-CH₃-C₆H₄ [14a]; 2-Thiophenyl [14a]; *o*-Tolyl [14b].

in Tetrahydrofuran^[2, 7–10, 13, 14] oder Diäthyläther^[11, 12]. Diese Methode ist überdies die vielseitigste. Variiert man das stöchiometrische Verhältnis der Reaktionspartner, so erhält man solvatisierte Verbindungen des Typs R_nCrCl_{3-n}·xS (n = 1, 2, 3),

[6] E. Kurras, Dissertation, Universität Jena, 1959.

[7] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 79, 6561 (1957).

[8] W. Herwig, W. Metlesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959).

[9] M. Tsutsui u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 6090 (1959).

[10] W. Metlesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 4117 (1959).

[11] W. Oberkirch, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[12] E. Kurras u. P. Klimsch, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 6, 736 (1964).

[13] H.-P. Trondsen, W. Metlesics u. H. Zeiss, J. organomet. Chemistry 5, 176 (1966).

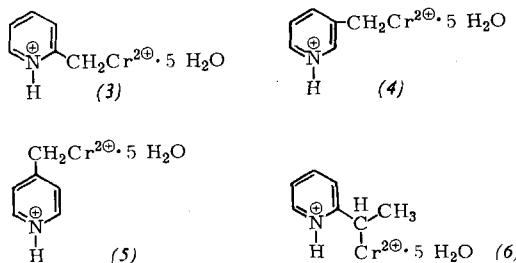
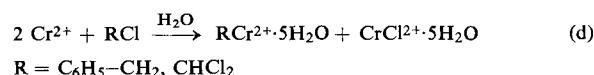
[14] R. P. A. Sneeden u. H. Zeiss, J. organomet. Chemistry 4, 355 (1965).

[14a] G. Stolze u. J. Hähle, J. organomet. Chemistry 5, 545 (1966).

[14b] G. Stolze, J. organomet. Chemistry 6, 383 (1966).

z.B. für $R = \text{Benzyl}$ [2, 15a, 15b, 16, 17] [*], sowie „gemischte Verbindungen $\text{RR}'\text{R}''\text{Cr}\cdot\text{xS}$. Desgleichen wurden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrCl}_2\cdot3\text{THF}$ [6], $\text{CH}_3\text{CrCl}_2\cdot3\text{THF}$ [16] und $p\text{-CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{CrCl}_2\cdot3\text{THF}$ [16a] hergestellt.

Auch durch Reaktion von Chrom(II)-Salzen mit Organylhalogeniden kann man zu Organochrom-Verbindungen gelangen, z.B. in Wasser gemäß Gl. (d) [18, 19] und analog zu den Verbindungen (3) bis (6) [20a - 20c]



sowie zu Alkylchrom-Verbindungen [20d]. In jüngster Zeit gelang es, so auch die Monoorganochrom-Komplexe $\text{RCrCl}_2\cdot3\text{Pyridin}$ ($\text{R} = \text{Benzyl}, o\text{-Chlorbenzyl}, p\text{-Chlorbenzyl}$) herzustellen [15b].

II. Eigenschaften

Die Monoorganochrom-Verbindungen $\text{RCrCl}_2\cdot\text{xS}$ unterscheiden sich in der thermischen Stabilität erheblich. Während Derivate mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ oder $p\text{-CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4$ aus Tetrahydrofuran (20 bis -10°C)

[15a] R. P. A. Sneeden u. H.-P. Thronsdene, Chem. Commun. 1965, 509.

[15b] R. P. A. Sneeden u. H.-P. Thronsdene, J. organomet. Chemistry 6, 542 (1966).

[16] E. Kurras, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 5, 378 (1963).

[16a] J. J. Daly, R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 88, 4287 (1966).

[17] J. K. Kochi u. D. Buchanan, J. Amer. chem. Soc. 87, 853 (1965).

[*] Durch Hydrolyse der drei THF-haltigen Benzylderivate $\text{R}_n\text{CrCl}_{3-n}\cdot\text{xS}$ mit D_2O bei 0°C erhält man folgende Toluole [a]:

n	rel. Ausb. (%) [b]			Gesamtausb. (%)
	C_7H_8	$\text{C}_7\text{H}_7\text{D}$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{D}_2$	
3	11,2	88,7	0,1	86
2	10,6	89,3	0,06	88
1	11,7	88,3	0,00	92

[a] Isolierung durch fraktionierende Destillation, präparative Gas-chromatographie; Identifizierung durch Massenspektrometrie [37].

[b] Unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung.

[c] Die so hohe Gesamtausbau und der hohe Gehalt an α -Mono-deuteriotoluol sind Beweise für σ -gebundene Benzylchrom-Komplexe.

[18] F. A. L. Anet u. E. Leblanc, J. Amer. chem. Soc. 79, 2649 (1957).

[19] F. A. L. Anet, Canad. J. Chem. 37, 58 (1959).

[20a] R. G. Coombes, M. D. Johnson, M. L. Tobe, N. Winterton u. Lai-Yong Wong, Chem. Commun. 1965, 251.

[20b] R. G. Coombes, M. D. Johnson u. N. Winterton, J. chem. Soc. (London) 1965, 7029.

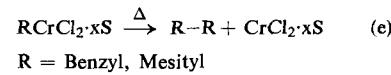
[20c] R. G. Coombes u. M. D. Johnson, J. chem. Soc. (London) Sect. A 1966, 177.

[20d] J. K. Kochi u. P. E. Mocaldo, J. Amer. chem. Soc. 88, 4094 (1966).

umkristallisiert werden können, zersetzen sich die Verbindungen mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ oder Mesityl [14b] in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur rasch.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CrCl}_2\cdot\text{xS}$ kann unter Wasserzusatz bei -20°C aber recht lange beständig sein und lässt sich mit Wasser aus ätherischen Suspensionen quantitativ extrahieren. Diese wässrige Lösung [15b, 17] reduziert FeCl_3 , wobei Benzaldehyd als Oxidationsprodukt entsteht. Das Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung weist auf den Komplex $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CrCl}_2\cdot5\text{H}_2\text{O}$ hin, der auch direkt aus Benzylchlorid und Cr^{II}-Salzen gewonnen wurde [18].

Die thermische Zersetzung gemäß Gl. (e) in Tetrahydrofuran führt für die Fälle $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ und Mesityl unter homolytischer Spaltung der C-Cr-Bindung quantitativ zu 1,2-Diphenyläthan bzw. Bimesityl. $\text{CH}_3\text{CrCl}_2\cdot\text{xS}$ soll sich aus warmem Tetrahydrofuran umkristallisieren lassen [16].



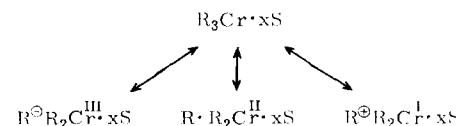
Die Monoorganochromdichloride $\text{RCrCl}_2\cdot\text{xS}$ reagieren mit Quecksilberdichlorid in Tetrahydrofuran gemäß Gl. (f) zu Organoquecksilberchloriden:



σ -gebundene Organochrom-Verbindungen können also je nach den Bedingungen Carbanion- oder Organylradikal-Quelle sein:



Triorganochrom-Verbindungen $\text{R}_3\text{Cr}\cdot\text{xS}$ lassen sich sowohl heterolytisch als auch homolytisch spalten. So liefert Triphenylchrom bei der Hydrolyse Benzol, mit Quecksilber(II)-chlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ [7]. Aus Triallylchrom erhält man beim Erwärmen Diallylchrom und wahrscheinlich 1,5-Hexadien [12]. Je nach Rest R und Lösungsmittel hat man hier also mit Carbanionen, Organylradikalen oder vielleicht sogar Carboniumionen zu rechnen:

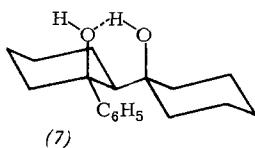


III. Reaktionen

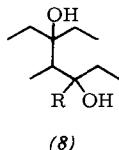
1. Reaktionen mit Ketonen

Organochrom-Verbindungen unterscheiden sich von vergleichbaren magnesiumorganischen Verbindungen in der Reaktion mit Ketonen. Die magnesiumorganischen Verbindungen fungieren entweder als Organyl-Lieferanten zur Bildung tertiärer Carbinole, oder als gewöhnliche organische Basen, die eine Selbstkonden-

sation der Ketone bewirken [21]. Organochrom-Verbindungen üben beide Funktionen gleichzeitig aus. Triphenylchrom reagiert so mit Cyclohexanon [22] zu 1-Phenylcyclohexanol, 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon und 2-phenyl-bicyclohexyl-1',2-diol (7). In ähnlicher Weise liefern Triäthyl- und Triphenylchrom mit 3-Pantan 3-Äthylpentan-3-ol und 3,5-Diäthyl-4-methylheptan-3,5-diol (8) mit $R = C_2H_5$ bzw. 3-Phenylpentan-3-ol und 5-Äthyl-4-methyl-3-phenylheptan-3,5-diol (8) mit $R = C_6H_5$.



(7)



(8)

Die Bildung des 2-Cyclohexenyl-cyclohexanons aus Cyclohexanon und Triphenylchrom ist Beweis, daß die Organochrom-Verbindung als Kopplungszentrum wirkt. Schließlich liefert die gleichzeitige Bildung von (8) ($R = C_6H_5$) den Beweis, daß Triphenylchrom zugleich Kopplungszentrum und Phenyllierungsmittel ist [*].

2. Reaktionen mit disubstituierten Acetylenen und Olefinen

Für Reaktionen disubstituierter Acetylene, z.B. Dimethyl- und Diphenylacetylen [1], fungiert die Organochrom-Verbindung als Coordinationszentrum. In der Regel findet man fünf Arten von Produkten:

1. In normaler ionischer Polymerisation entstehen gelbe viscose Acetylen-Polymeren.
2. Die Acetylen-Derivate trimerisieren zu hexasubstituierten Benzolen, z.B. Hexamethyl- oder Hexaphenylbenzol.
3. Zwei Moleküle der Acetylen-Komponente reagieren unter gleichzeitigem Wasserstoffentzug mit einem der am Chromkomplex gebundenen organischen Reste; es entstehen tetrasubstituierte cyclische Produkte (vgl. Tabelle 1).
4. Ein Molekül der Acetylen-Komponente reagiert mit einem oder zwei der am Chrom gebundenen organi-

schen Reste. So entsteht beispielsweise aus Trimesitylchrom und Dimethylacetylen neben Hexamethylbenzol [10] 2-Mesityl-2-butene. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien wird durch Triphenylchrom mono- und diphenyliert zu *exo*-5-Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en bzw. *exo,exo*-2,5-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptane [23].

5. Nach den Wegen 2. oder 3. gebildete Trimerisierungsprodukte liefern Bisaren-Chrom- π -Komplexe [8].

Durch Isolierung der nach Weg 3. gebildeten Produkte (siehe Tabelle 1) ließ sich erstmals zeigen, daß Organochrom-Verbindungen bei Wasserstoffabspaltungen eine Rolle spielen. Ohne daß bisher Zwischenprodukte nachgewiesen werden konnten, darf man für den ersten Schritt ein Gleichgewicht postulieren:



Für die Triphenyl- und Trimethylchrom-Komplexe werden so die mono- oder dimeren Formen (9) bis (11) diskutiert.

Man muß sich also darüber klar sein, daß die Komplexe $R_3Cr \cdot xS$ Arin-(9b) oder Carben(11b)-Quellen sein können, je nachdem ob R eine Aryl- oder Alkylgruppe

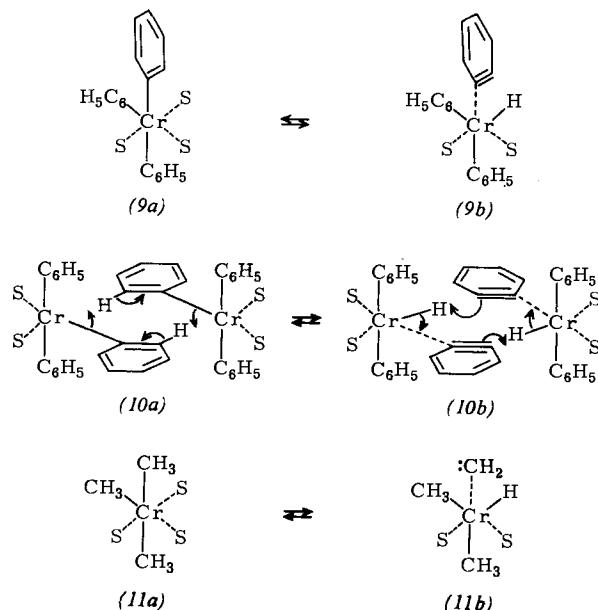


Tabelle 1. Zur Reaktion zwischen Triorganochrom-Verbindungen und disubstituierten Acetylenen.

$R_3Cr \cdot xS$	$R'-C \equiv C-R'$	Reaktionsprodukte		Lit.
R	R'	nach 2)	nach Weg 3)	
Phenyl	CH_3	$(CH_3)_6C_6$	1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin	[24]
Phenyl	C_6H_5	$(C_6H_5)_6C_6$	1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin	[8]
β -Naphthyl	CH_3	$(CH_3)_6C_6$	1,2,3,4-Tetramethylanthracen	[8]
			1,2,3,4-Tetramethylphenanthren	[8]
Äthyl	C_6H_5	$(C_6H_5)_6C_6$	1,2,3,4-Tetraphenylbenzol	[9]
Methyl	C_6H_5	$(C_6H_5)_6C_6$	1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadien	[10]
Vinyl	C_6H_5	$(C_6H_5)_6C_6$	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	[13]
Allyl	CH_3	$(CH_3)_6C_6$	Pentamethylbenzol	[25]

[21] M. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Non-metallic Substances. 2. Aufl., Prentice-Hall, New York 1954.

[22] R. P. A. Sneeden, T. F. Burger u. H. Zeiss, J. organomet. Chemistry 4, 397 (1965).

[*] Dafür, daß das Chromatom selbst das Kopplungszentrum ist, sprechen folgende Umstände: Die Phenylgruppen werden quantitativ in den Erdprodukten wiedergefunden; ferner tritt kein Toluol auf.

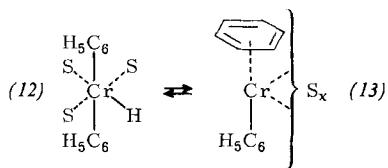
ist. Damit wird auch die rasche Reaktion gemäß Weg 3. mit zwei Molekülen der Acetylen-Komponente verständlich.

[23] W. Metlesics, P. J. Wheatley u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 84, 2327 (1962).

[24] W. Herwig u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 80, 2913 (1958).

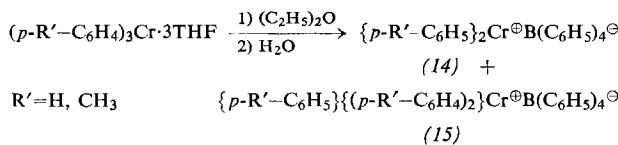
[25] R. P. A. Sneeden u. H. Zeiss, unveröffentlicht.

Dieses Konzept legt auch ein Gleichgewicht σ -gebundener Diarylchromhydride (12) mit Aren-Chrom(1)-Komplexen (13) oder einem Übergang (12) \rightarrow (13) nahe.



3. Umlagerungen

σ -gebundene Arylchrom-Komplexe gehen mit der Umlagerung in Aren-Chrom(II)- π -Komplexe eine ungewöhnliche Reaktion ein: $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3THF$ ^[26] und $(p-CH_3-C_6H_4)_3Cr \cdot 3THF$ ^[14] wandeln sich beim Behandeln mit sauerstoff-freiem Diäthyläther bei 20 °C in schwarze Zwischenprodukte um, die zu den Bisaren-Chrom(II)- π -Komplexen hydrolysiert werden können. Ihre luftbeständigen Tetraphenylborate (14) oder (15) lassen sich isolieren.



Die gleichen schwarzen Produkte kann man direkt aus Arylmagnesiumhalogeniden und $CrCl_3$ (Molverh. 3:1) in Diäthyläther herstellen^[14, 26]. Mit *p*-Tolylmagnesiumbromid entstehen als Endprodukte Toluol und *p,p'*-Dimethylbiphenyl; die Bildung des Biaryls (sowohl des freien als auch des am Chrom koordinierten) spielt sich also durch para-Kopplung zweier Arylreste in der Wirkungssphäre der Organochromverbindung ab.

Über die Beschaffenheit der schwarzen Zwischenprodukte^[26a] und über den Mechanismus der Umlagerung von σ -Arylchrom-Verbindungen in π -Aren-Chrom-Komplexe weiß man noch nichts. Auf jeden Fall spielen sterische, elektronische und Lösungsmittel-Effekte eine Rolle. So darf die Beobachtung, daß sich das solvatisierte $(Mesityl)_3Cr$ nicht zum Bisaren- π -Komplex umlagert, als Beweis dafür gelten, daß die beiden ortho-ständigen Methylgruppen die Umlagerung behindern^[26b]. Das solvatisierte $(o\text{-Tolyl})_3Cr$ dagegen mit lediglich einer ortho-ständigen CH_3 -Gruppe pro aromatischem Rest lagerte sich zum Bisaren-Komplex um^[14b]. Der elektronische Substituenten-Effekt zeigt sich etwa daran, daß sich *o*-, *m*- und *p*-alkyl-substituierte Arylchrom-Verbindungen umlagern, nicht aber *m*- und *p*-halogen-substituierte^[14a, 14b].

IV. Benzylchrom-Verbindungen

1. Reaktionen

In reinem Tetrahydrofuran lassen sich die Tetrahydrofuran-Addukte des $Cr(CH_2C_6H_5)_3$, $(C_6H_5CH_2)_2CrCl$ und $C_6H_5CH_2CrCl_2$ leicht herstellen (vgl. Abschn. I). In reinem Diäthyläther reagieren Benzylmagnesium-

[26] M. Tsutsui u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 1367 (1959).

[26a] H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Amer. chem. Soc. Monograph No. 147, Reinhold, New York 1960, S. 394.

[26b] M. Tsutsui u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 82, 6255 (1960).

chlorid und $CrCl_3 \cdot 3THF$ oder $CrCl_3$ (Molverh. 1:1) unterhalb -10 °C zu $C_6H_5CH_2CrCl_2$, das in eine wäßrige Phase extrahiert werden kann. Bei -78 °C bildet sich beim Molverhältnis 3:1 zunächst Tribenzylchrom^[21]; es lagert sich in Äther bei ca. 20 °C in ein schwarzes Produkt um, das bei der Hydrolyse Wasserstoff, Toluol, 1,2-Diphenyläthan, *o*-Methyl-diphenylmethan und π -(*o*-Methyl-diphenylmethan)- π -toluol-chrom(I) liefert.

Wie umfangreiche Versuche erwiesen, findet sich in Fällen, in denen ausschließlich 1,2-Diphenyläthan gebildet wird (Hydrolyse von THF/Äther-Gemischen), kein oder nur wenig π -Komplex. Bildet sich dagegen *o*-Methyl-diphenylmethan (Hydrolyse ätherischer Lösungen), allein oder im Gemisch mit 1,2-Diphenyläthan, so bildet sich auch der Bisaren-Chrom- π -Komplex. Die Menge an π -Komplex scheint in direktem Verhältnis zur Menge an *o*-Methyl-diphenylmethan und in umgekehrtem Verhältnis zur Menge an 1,2-Diphenyläthan zu stehen.

Die 2-Methyl-diphenylmethan-Bildung zeigt, daß im ursprünglichen Tribenzylchrom-Komplex eine ortho-Verknüpfung zweier Benzylreste eingetreten ist; bei Triarylchrom-Komplexen dagegen kommt es zur para-Verknüpfung (vgl. Abschn. III.3). Weiterhin ist zu beachten, daß die Toluol- und *o*-Methyl-diphenylmethan-Bildung eine Wasserstoff-Aufnahme durch Benzylgruppen bedeutet, die ursprünglich am Chrom gebunden waren. Die Bildung des Bisaren- π -Komplexes erfordert gar die Aufnahme zweier Wasserstoffatome durch das Zwischenprodukt, das bei Kopplung zweier Benzylgruppen innerhalb der Komplexsphäre entstanden ist. Die Herkunft dieses Wasserstoffs soll im folgenden besprochen werden.

2. Hydrolyse mit Schwerem Wasser^[27, 28]

Falls die Wasserstoffaufnahme der organischen Reste im Verlauf einer einfachen Hydrolyse der Organochrom-Verbindung oder ihrer Umlagerungsprodukte vonstatten geht, so sollten in Schwerem Wasser – frei und im π -Komplex – nur mono-deutiertes Toluol und mono-deuteriertes *o*-Methyl-diphenylmethan auftreten können. Nach den Ergebnissen der Hydrolyse in Schwerem Wasser (siehe Tabelle 2; ^[27]; Abschn. VI) treten neben dieser einfachen Hydrolyse aber auch andere Reaktionen ein. So müßte das gefundene HD durch Einwirkung von D_2O auf ein in irgendeiner Reaktionsstufe gebildetes Organochromhydrid entstanden sein. Auch das deuterium-freie Toluol und das deuterium-freie *o*-Methyl-diphenylmethan können nur durch einen inneren Wasserstoffaustausch gebildet worden sein.

Die Gegenwart von zwei oder drei Deuteriumatomen im Toluol und im *o*-Methyl-diphenylmethan – in den freien Molekülen und im Bisaren- π -Komplex – sind für H/D-Austauschreaktionen beweisend.

[27] R. P. A. Sneeden, F. Glockling u. H. Zeiss, J. organomet. Chemistry 6, 149 (1966).

[28] R. P. A. Sneeden u. H. Zeiss, unveröffentlicht.

Tabelle 2. Zum Umsatz von Benzylmagnesiumchlorid mit CrCl₃·3THF (Molverh. 3:1; Temp.-bereich von -78 bis 20 °C) in Diäthyläther. Isotopische Zusammensetzung [a] des nach Hydrolyse mit D₂O aus den organischen Bruchstücken und dem Bisaren-π-Komplex erhaltenen Toluols und o-Methyl-diphenylmethans.

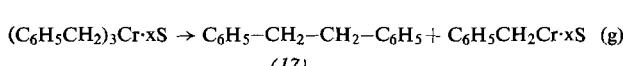
Versuch Nr.	Toluol					o-Methyl-diphenylmethan					Bisaren-Komplex [b]	Lit.	
	[b]	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	[b] [c]	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄		
1 [d]	50,6	58	26	8,7	7,5	11,2	74 [e]	17 [e]	5 [e]	3 [e]	1 [e]	2,8	[27]
2	49,5	64,5	15,9	10,2	8,8	?						2,9	[27]
3 [g]	42,2	65,0	13,0	10,8	10,6	?						2,4	[27]
4 [h]	62,7	44,6	45,2	4,6	5,2	8,1	37	50	5	4		1,86	
5	58,9	39,1	49,2	5,7	5,6	7,0	44,3	44,6	5,3	3,6			[f]
6a Filtrat [i]	24,7	71,8	25,5	0,8	1,9	3,2	76,2	22,6	0,7	0,5	—	0,23	[f]
6b Rückstand [i]	23,9	41,6	28,2	14,0	15,0	6,2	38,0	36,2	9,9	10,1	4,9	5,7	[f]
7 [k]	59,4	97,4	2,2	0,4		10,4	97,7	1,7	0,6			4,8	[f]
aus dem Bisaren-Komplex von Nr.:													
1	?	17,2	65,3	8,5	9,0	?	21	57	15	6	1		
4	?	17,0	60,3	10,0	12,2	?	12,9	50,1	23,3	10,4	2,8		
6b	?	22,3	57,5	9,6	9,8	?	28,0	52,2	12,0	6,7	1,0		
7	?	98,3	1,35	0,2		?	97,5	1,9	0,5	0,1			

[a] Relative %-Gehalte unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverteilung; [b] Mengen in mmol/100 mmol C₆H₅CH₂MgCl; [c] Gesamtmenge 1,2-Diphenyläthan + o-Methyl-diphenylmethan; [d] bei dieser Reaktion wurden bei der Hydrolyse mit D₂O 81 % D₂ 18,2 % HD und 0,2 % H₂ gebildet; [e] hier ist der 1,2-Diphenyläthan-Gehalt mit enthalten; [f] siehe hierzu Abschn. VI; [g] Reaktion in Gegenwart von Dihydroanthracen durchgeführt; [h] hier wurde p-Xylool vor der Hydrolyse mit D₂O zugesetzt; das zurückgewonnene o-Xylool war zu 100 % C₈H₁₀; [i] Filtrat und Rückstand der rohen Reaktionsmischung wurden getrennt mit D₂O umgesetzt; [k] Hydrolyse mit H₂O in einer D₂-Atmosphäre.

Experimente in Gegenwart von Anthracen oder Dihydroanthracen (siehe Tabelle 2 und [27]) ergaben, daß über den gesamten Verlauf der Organochrom-Bildung und -Hydrolyse in der Lösung keine freien Benzylradikale auftraten. Wasserstoff-Abspaltung und -Übertragung spielen sich demnach innerhalb des Nahbereichs von Organochrom-Komplexen ab. Diese Aussage gilt auch für den H/D-Austausch, nachdem durch die folgend beschriebenen Versuche sichergestellt ist, daß hier weder Bisaren-π-Komplexe noch kolloidales Chrom den H/D-Austausch katalysieren: Lagert man Tribenzylchrom in Diäthyläther in Gegenwart von p-Xylool um und hydrolysiert mit D₂O, so enthält das zurückgewonnene p-Xylool kein Deuterium (vgl. Abschn. VI). Läßt man auf ein Gemisch von deuterium-freiem (o-Methyl-diphenylmethan)(Toluol)Cr(0) und (o-Methyl-diphenylmethan)(Toluol)Cr(I)OD in Benzol D₂O und D₂ einwirken, so enthält das Toluol aus den zurückgewonnenen Bisaren-π-Komplexen nur Spuren deuterierter Toluole (vgl. Abschn. VI).

Diese Beobachtungen müssen wir folgendermaßen erklären: Am Tribenzylchrom kommt es bei einem Austausch der solvatisierenden Tetrahydrofuran-Moleküle durch Diäthyläther zur Homolyse der C-Cr-Bindung. Das entstandene Benzylradikal bleibt in unmittelbarer Nähe des Chrom-Komplexes und reagiert mit einem anderen am Chromatom σ-gebundenen organischen Rest oder mit einem solvatisierenden Lösungsmittel-Molekül. Daraus folgt:

1. Die Wasserstoff-Abspaltung aus einem Lösungsmittel-Molekül führt zu D-freiem Toluol und solvatisiertem Dibenzylchrom, dessen cis-Form durch ortho-Verknüpfung in (o-Phenylmethyl-benzyl)chromhydrid (16), (o-C₆H₅CH₂-C₆H₄CH₂)CrH, übergeht.
2. Die oxidative Verknüpfung zweier am Chromatom stehender Benzylgruppen führt gemäß Reak-



tion (g) zu D-freiem 1,2-Diphenyläthan und Benzylchrom (17).

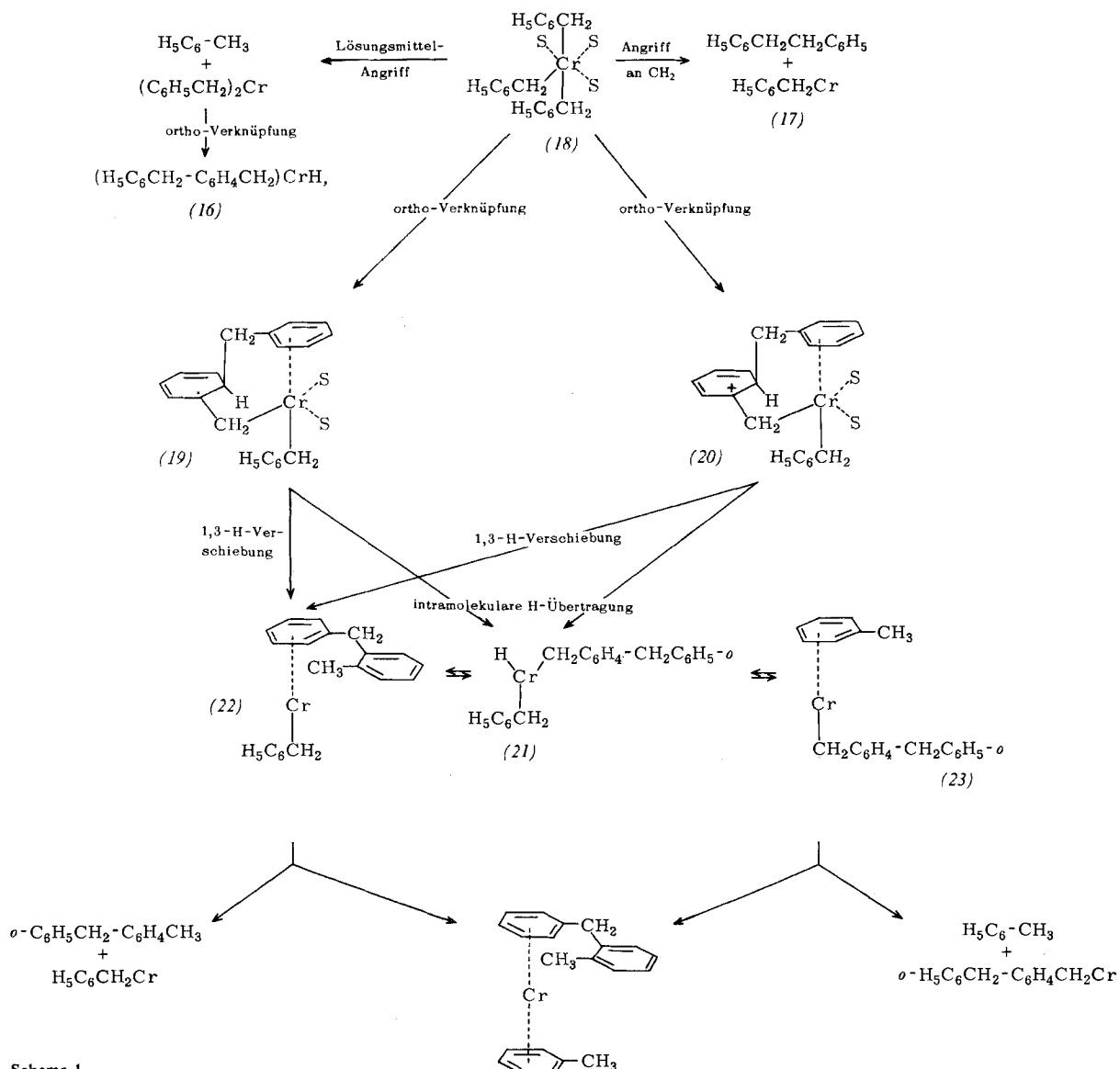
Die unter 1) und 2) genannten Reaktionen verbrauchen also Tribenzylchrom, ohne zum Bisaren-Chrom-π-Komplex zu führen.

3. Zwei der Benzylreste im Tribenzylchrom (18) sind einander so benachbart, daß eine ortho-Verknüpfung zum Radikal (19) möglich ist. (Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, daß Pyridin-Moleküle im CrCl₃·3Pyridin von in der Lösung erzeugten Phenylradikalen angegriffen werden. Es entsteht ein Gemisch aus 2-, 3- und 4-Phenylpyridin (45%; 19% und 36%)^[29].) Andererseits kann eine ortho-Verknüpfung über einen ionischen Mechanismus zum Carboniumion (20) führen. In beiden Fällen kommt es durch 1,3-Wasserstoff-Verschiebung zu D-freiem o-Methyl-diphenylmethan und durch Wasserstoff-Verschiebung an das Chromatom zu (o-Phenylmethyl-benzyl)-benzylchromhydrid (21).

Schema 1 setzt das Vorhandensein von D-freiem Toluol und o-Methyl-diphenylmethan vor der Hydrolyse mit D₂O voraus. Wir prüften diesen Sachverhalt, indem wir das Reaktionsgemisch filtrierten und Filtrat und Rückstand getrennt mit D₂O hydrolysierten. Im Filtrat findet man dann erheblich mehr der beiden nicht markierten Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 2, Reaktion 6).

Die nach der Hydrolyse mit D₂O isolierten organischen Produkte enthalten stets mehr Toluol als o-Methyl-diphenylmethan plus 1,2-Diphenyläthan (vgl. Tabelle 2). Die relativen isotopischen Zusammensetzungen des Toluols und o-Methyl-diphenylmethans sind jedoch ähnlich, was auf mindestens sehr ähnliche Vorstufen hinweist. Frühere Ergebnisse der Hydrolyse von Benzylchrom(II)-Verbindungen mit D₂O schließen Organochrom(III)-Verbindungen als Vorstufen aus (siehe Fußnote [*] S. 403). Ohne gegenwärtig experi-

[29] R. J. Gitter u. A. W. Godfrey, J. Amer. chem. Soc. 86, 4724 (1964).



Schema 1

mentelle Belege dafür zu haben, sind nach neueren theoretischen Arbeiten über den H/D-Austausch [30, 31] Organochrom(I)-Verbindungen, z.B. $C_6H_5CH_2Cr \cdot xS$ (17), oder Organochrom(II)-hydride, z.B. $\sigma\text{-}C_6H_5CH_2\text{-}C_6H_4CH_2\text{CrH}$ (16), wahrscheinlich.

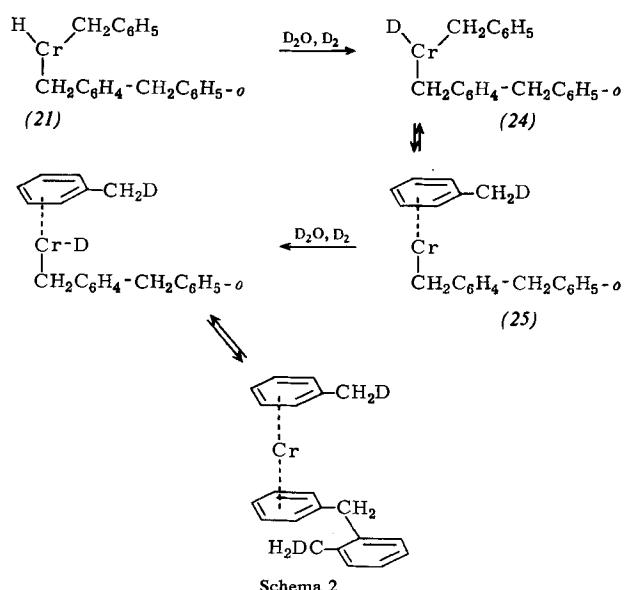
Die relativen Deuteriumgehalte des Toluols und σ -Methyl-diphenylmethans, die man bei Pyrolyse der Bisaren-Chrom- π -Komplexe findet, sind sehr ähnlich und zeigen damit, daß die Vorstufe zum π -Komplex (in der der H/D-Austausch stattfindet) die beiden späteren Aren-Spezies enthalten muß. Eine solche Vorstufe ist das Organochrom(III)-hydrid (21), das mit den „tautomeren“ [32] Aren-Komplexen (22) oder (23) im Gleichgewicht steht oder in diese übergeht (siehe Schema 1). Das Organochrom(III)-hydrid (21) reagiert mit D_2O zum analogen Deuterid (siehe Schema 2, (24) oder (25)).

[30] E. Crawford u. C. Kemball, Trans. Faraday Soc. 58, 2452 (1962).

[31] J. L. Garnett u. W. A. Sollich, Nature (London) 201, 902 (1964).

[32] J. Chatt u. J. M. Davidson, J. chem. Soc. (London) 1965, 843, haben den Begriff „Tautomerie“ erstmals für derartige Systeme verwendet.

Eine Folge von H/D-Austauschreaktionen σ -gebundener Organochrom-hydride und eine Folge von Tautomerien sind also Ursache für die Bildung deuterierter Bisaren-Chrom- π -Komplexe.

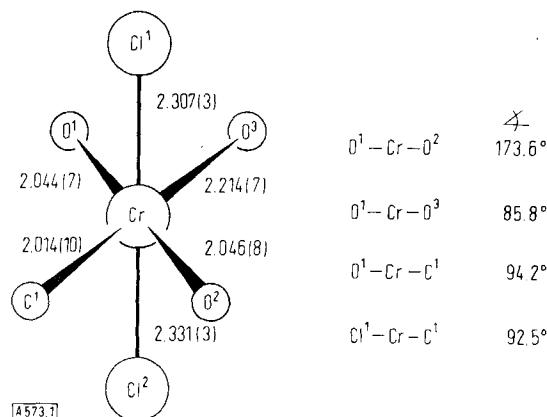


Schema 2

V. Strukturen

Für unsere Annahme der unmittelbaren kovalenten Bindung der organischen Reste an das Chromatom gab es bisher nur indirekte Beweise, z.B. den Verlauf der Hydrolyse mit D_2O oder der Reaktion mit $HgCl_2$. Die jüngst bekannt gewordenen Ergebnisse röntgenographischer Strukturuntersuchungen an Einkristallen von $Li_3Cr(CH_3)_6 \cdot 3Dioxan$ und $(p\text{-CH}_3\text{C}_6H_4)CrCl_2 \cdot 3\text{THF}$ liefern jetzt aber unmittelbare Beweise.

Die noch nicht verfeinerten Daten für das $Li_3Cr(CH_3)_6 \cdot 3\text{Dioxan}$ zeigen bereits klar^[33], daß die sechs CH_3 -Gruppen oktaedrisch um das Chromatom angeordnet sind (Abstand $C-Cr \approx 2,15 \text{ \AA}$). Die Daten für das $(p\text{-CH}_3\text{C}_6H_4)CrCl_2 \cdot 3\text{THF}$ sind der Abbildung 1 zu entnehmen: Die *p*-Tolylgruppe ist über ein C-Atom kovalent an das Chrom gebunden (Abstand $C-Cr = 2,014 \pm 0,010 \text{ \AA}$); die Cr-O-Bindung in trans-Anordnung zur Cr-C-Bindung ist merklich länger als die beiden anderen Cr-O-Bindungen ($2,214 \pm 0,007 \text{ \AA}$ gegenüber $2,045 \pm 0,008 \text{ \AA}$). Dieser „trans-Effekt“ mag im $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3\text{THF}$ für den selektiven Verlust eines Tetrahydrofuran-Moleküls^[34] und für den Austausch gegen ein Diäthyläther-Molekül verantwortlich sein (Abschn. IV.2).



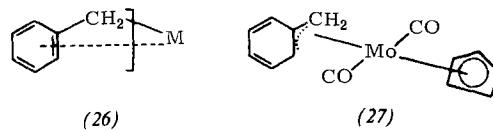
Wir hatten bereits auf die verblüffenden Unterschiede in der Reaktivität der Benzyl- und der *o*-Tolyl-Chromverbindungen hingewiesen. Bei den Triorganochrom-Verbindungen koppelt ein Benzylrest mit einem zweiten über dessen ortho-Stellung, während ein Tolylrest mit einem zweiten nur über die para-Stellung reagiert (vgl. Abschn. IV.1). Von den Monoorganochrom-Verbindungen ist die Benzylverbindung unterhalb 0°C gegen Wasser stabil, reduziert $FeCl_3$ und absorbiert stark im sichtbaren Spektralbereich^[15b], während die *p*-Tolyl-Verbindung rasch hydrolysiert wird, $FeCl_3$ nicht reduziert und im sichtbaren Spektralbereich nur schwach absorbiert^[16a].

Benzylorganische Verbindungen scheinen Sonderstellungen einzunehmen. Für die Chromverbindungen wurde bereits vermutet^[2], daß die Benzylgruppe –

[33] J. Krause, Proceedings 9th internat. Conference on Coordination Chemistry, St. Moritz, Sept. 1966, S. 168. Helvetica Chimica Acta, Basel.

[34] J. Hähle u. G. Stolze, Z. Naturforsch. 19b, 1081 (1964).

analog zur Allylgruppe – als zweizähniger Ligand (vgl. Formel (26)) wirken kann. Wenn diese Annahme zutrifft, so muß im Komplex die Reaktivität für die ortho-Stellung beträchtlich erhöht sein. Diese Reaktivitätserhöhung konnte nun für Benzyl-Grignard-Verbindungen bewiesen werden^[35]. Des weiteren konnten kürzlich zwei Benzyl-Molybdän-Komplexe hergestellt werden^[36]; der eine, $(C_6H_5CH_2)Mo(CO)_3(C_5H_5)$, ist als reiner σ -Komplex zu formulieren, der andere, $(C_6H_5CH_2)Mo(CO)_2(C_5H_5)$, der durch Abspaltung eines CO-Moleküls entsteht, ist nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen als π -Benzyl-Komplex (27) zu formulieren.



VI. Experimentelle Einzelheiten

Über Reaktionsbedingungen, Isolierungsmethoden und ältere Hydrolyseergebnisse mit D_2O siehe auch^[2, 27].

a) Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit $CrCl_3 \cdot 3\text{THF}$ (Molverh. 3:1) und Hydrolyse des Komplexes mit D_2O

Eine ätherische Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (300 ml 189 mmol) wurde im Verlauf von 15 min zu einer heftig gerührten $CrCl_3 \cdot 3\text{THF}$ -Suspension (23,6 g = 63 mmol) bei -78°C zugegeben. Nach 30 min ließ man sich die Lösung auf 20°C erwärmen (negativer Gilman-Farbstest No. 1). Nach weiteren 3 Std. wurden bei 20°C erst reines, sauerstofffreies *p*-Xylol (13,4 g = 126 mmol), dann unter lebhaftem Rühren D_2O zugesetzt. Diese Lösung wurde unter N_2 -Druck durch eine Filterplatte filtriert, der Rückstand mit Äther, Wasser und heißem Aceton gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abließ. Die vereinigten Äther-Proben wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und gaschromatographisch geprüft: THF (150 mmol), Toluol (119 mmol), *p*-Xylol (118 mmol), *o*-Methyl-diphenylmethan + 1,2-Diphenyläthan (15,4 mmol); nach Korrektur um den 1,2-Diphenyläthan-Gehalt des eingesetzten $C_6H_5CH_2MgCl$). Die flüchtigeren Komponenten wurden durch fraktionierende Destillation abgetrennt, durch präparative Gaschromatographie gereinigt und massenspektroskopisch analysiert^[37]: THF C_4H_8O (100 %), *p*-Xylol C_8H_{10} (100 %), Toluol (vgl. Tabelle 2, Rkt. Nr. 4). Der Destillationsrückstand wurde durch Säulenchromatographie in 1,2-Diphenyläthan (Fp- und Misch-Fp: 52–53 °C; $\delta TMS = 2,87$ (CH_2) und *o*-Methyl-diphenylmethan ($\delta TMS = 3,91$ (CH_2) und 2,18 (CH_3)) getrennt; da die gaschromatographischen Retentionszeiten bei vielen Säulen für die beiden Substanzen gleich sind, ist die NMR-Spektroskopie die einzige zuverlässige Analysenmethode. Die isotopische Zusammensetzung ist aus Tabelle 2, Rkt. Nr. 4, zu ersehen. – Die wäßrigen Phasen wurden mit den konzentrierten Aceton-Auszügen vereinigt, filtriert und mit $NaB(C_6H_5)_4$ (5,2 g in 100 ml H_2O) behandelt. Das rohe π -(*o*-Methyl-diphenylmethan)- π -(toluol)chrom(i)-tetraphenylborat (2,26 g = 3,52 mmol) wurde zu Benzol und Biphenyl (aus dem $(C_6H_5)_4B^+$ stammend), Toluol und *o*-Methyl-diphenylmethan pyrolysiert.

[35] R. A. Benkeser u. T. E. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 88, 2220 (1966).

[36] R. B. King u. A. Forzaglia, J. Amer. chem. Soc. 88, 709 (1966).

[37] Wir danken Dr. W. E. Koerner und Mitarbeitern, Monsanto Comp., Research Center, St. Louis (USA), für die Aufnahme der Massenspektren.

p-Xylool oder 1,2-Diphenyläthan konnte dabei auch nicht in Spuren entdeckt werden. Die isotopische Zusammensetzung des Toluols und des *o*-Methyl-diphenylmethans ($\delta_{TMS} = 3,91$ (CH_2) u. $2,18$ (CH_3)) ist aus Tabelle 2, Rkt. Nr. 4, zu ersehen.

b) *Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (Molverh. 3:1) und Hydrolyse (D_2O) nach vorgeschalteter Filtrierung*

Die wie unter a) hergestellte Reaktionslösung wurde unter N_2 -Druck auf einer Filterplatte filtriert und der Rückstand in reinem, trockenem und sauerstoff-freiem Diäthyläther suspendiert. Suspension und Filtrat wurden getrennt mit D_2O hydrolysiert, die Produkte dann wie unter a) beschrieben getrennt und bestimmt. Die Verteilung des Toluols, 1,2-Diphenyläthans, *o*-Methyl-diphenylmethans und des Bisaren- π -Komplexes auf Rückstand und Filtrat erkennt man aus Tabelle 2; in Rkt. Nr. 6 ist auch die isotopische Zusammensetzung angegeben.

c) *(p-Tolyl)Cr(III)Cl₂·3THF*

Äquimolare Mengen *p*-Tolylmagnesiumchlorid und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ wurden in Tetrahydrofuran bei -50°C umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf 20°C löst sich der kristalline rosa Niederschlag allmählich (ca. 3 Std.) zu einer klaren grünen Lösung. Diese wurde auf -20°C gekühlt und nach 24 Std. der gebildete gelbgrüne Niederschlag unter Argon abfiltriert. Er wurde aus Tetrahydrofuran in einem Schlenk-

[38] Bestimmt von Dr. G. Olivé und Dr. S. Olivé, Monsanto Research S.A., Zürich. — Der Wert gilt für THF-Lösung und basiert auf dem Molekulargewicht 430,4.

schen Rohr (Vakuum, Temp. Bereich -30 bis 20°C) umkristallisiert. Nach der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht (gef. 425,2, mit Hilfe der experimentell bestimmten Dichte $d_4^{20} = 1,315$ [40]) und dem Paramagnetismus (3,87 B.M. [38]) ist die kristalline Verbindung das *(p-Tolyl)Cr(III)Cl₂·3THF*; optische Daten: $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 445$ nm, $\epsilon_{\max} = 137$.

d) *Versuche zum H/D-Austausch an Bisaren-Chrom-Komplexen*

Das aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (Molverh. 3:1) hergestellte rohe π -(*o*-Methyl-diphenyläthan)- π -(toluol)-chrom(i)-hydroxid (5 mmol) wurde in Benzol mit alkalisch-wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung [39] zum Cr(0)-Komplex reduziert. Daraufhin wurde die wässrige Schicht durch 50 ml D_2O ersetzt und trockener Sauerstoff durchgeleitet; dabei ging die Farbe von der Benzol- in die D_2O -Phase über, was auf die Bildung des (Bisaren)Cr(i)OD hinwies. Daraufhin wurde sehr vorsichtig soviel metallisches Natrium zugesetzt, bis beide Phasen die gleiche Farbe zeigten. Anschließend wurde die Apparatur mit D_2 gespült, verschlossen und 24 Std. bei 20°C gehalten. Danach wurde erneut trockener Sauerstoff eingeleitet und der (Bisaren)Cr(i)OD-Komplex aus der D_2O -Phase quantitativ als Tetraphenylborat abgeschieden. Das aus diesem Salz pyrolytisch gewonnene Toluol wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert; die isotopische Zusammensetzung [37] betrug: C_7H_8 97,2%; $\text{C}_7\text{H}_7\text{D}$ 2,6%; $\text{C}_7\text{H}_6\text{D}_2$ 0,2%.

Eingegangen am 27. Oktober 1965, ergänzt am 13. Februar 1967 [A 573]

[39] W. Herwig u. H. Zeiss, Liebigs Ann. Chem. 606, 209 (1957).

[40] Röntgenographisch bestimmt durch Dr. J. J. Daly, Monsanto Research S.A., Zürich.

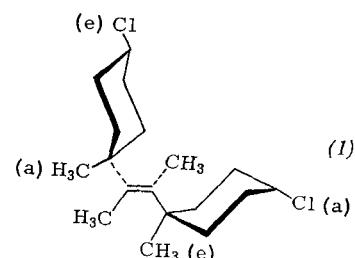
ZUSCHRIFTEN

Intramolekulare Konformationsisomerie der Cyclohexanringe im kristallinen 2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene

Von D. Mootz und E. Mootz^[*]

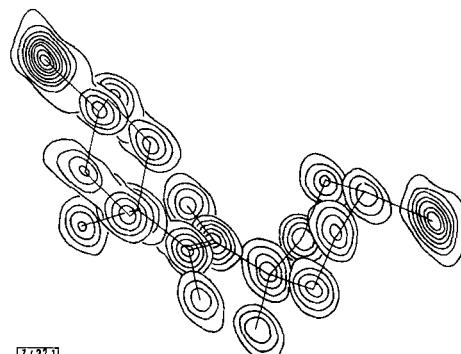
2,3-Bis-(*cis*-4-chlor-1-methylcyclohexyl)-*trans*-2-butene (I)^[1] kristallisiert aus Petroläther triklin mit einem Schmelzpunkt von 97 bis 98°C .

Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die auf Grund der Darstellung erwartete Identität der beiden Cyclohexanringe hinsichtlich Konfiguration und Substitution. Wie aus der Elektronendichtevertteilung (Abb.) hervorgeht, gilt diese Identität jedoch nicht für die Konformation. Zwar haben beide Ringe Sesselform; aber in einem Ring steht das Chloratom äquatorial und die Methylgruppe axial, während die Verhältnisse im anderen Ring umgekehrt sind. Der Grund für diese intramolekulare Konformationsisomerie dürfte in einer energetisch günstigen Packung der Moleküle in der Kristallstruktur zu suchen sein.



Auch die Konformation der Bindungen zwischen den Ringen und dem Buten-Teil des Moleküls lässt sich aus der Elektronendichtevertteilung entnehmen: die Methylgruppen an den Ringen liegen auf derselben Seite der Ebene durch die *trans*-Buten-Gruppierung.

Zur Strukturbestimmung dienten 1719 unabhängige Strukturamplituden. Die Reflexintensitäten (Kupferstrahlung, integrierte Weissenberg-Aufnahmen) wurden visuell geschätzt.



[Z 437]

Eingegangen am 30. Januar 1967 [Z 437]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. D. Mootz und Dr. E. Mootz
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik,
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
3401 Stöckheim üb. Braunschweig

[1] Wir danken Prof. Inhoffen für die Substanz.