

## 260. Fr. Hein: Zur Frage der Struktur der Chrom-phenyl-Verbindungen. Bemerkungen zur Abhandlung von E. O. Fischer und D. Seus<sup>1)</sup>

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena]

(Eingegangen am 23. April 1956)

Herr Fischer war so freundlich, mir Einblick in seine obengenannte Abhandlung<sup>1)</sup> zu gewähren, da sie mich als den Entdecker dieser Verbindungsklasse ja ganz besonders angeht. Ihr Inhalt ist so überraschend, daß es mir ein Bedürfnis ist, einige Bemerkungen anzufügen, die auch Bezug nehmen auf die Auffassungen, die vor kurzem von H. Zeiss<sup>2)</sup> geäußert worden sind.

Zunächst möchte ich betonen, daß auf Grund der vergleichenden Untersuchungen an der Identität der Chromorganoverbindungen von Fischer mit den von mir als Tetraphenylchromsalze beschriebenen Substanzen nicht zu zweifeln sein dürfte. Schon rein qualitativ besteht eine völlige Übereinstimmung im Reaktionsverhalten und Aussehen, wie ich mich persönlich durch eigene Handversuche überzeugen konnte. Dies erscheint um so erstaunlicher, als die Fischersche reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion im Vergleich zur Grignard-Methode, die meiner Bereitung der Chromorganoverbindungen zugrunde lag, in Bezug auf Temperatur und Reaktionsförderer ( $\text{AlCl}_3$ ) ein entschieden robusteres Verfahren darstellen dürfte, das angesichts der im allgemeinen erheblichen Empfindlichkeit der typischen Chromorganoverbindungen geradezu gewagt erscheint. Aber sie führt zum Ziel und liefert bei aller Einfachheit der Handhabung nach allem auch bessere Ausbeuten.

Vom Standpunkt der Fischerschen Deutung des Reaktionsverlaufes – Anlagerung von 2 Moll. Diphenyl im Verlauf der Reduktionswirkung des Aluminiums an das naszierende Chrom unter Bildung des  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$  – ergibt sich für die oxydativ daraus entstandenen Verbindungen die Formulierung  $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]\text{X}$ , die angesichts der oben betonten Identität mit den von mir seinerzeit als „Tetraphenylchromsalzen“ aufgefaßten Substanzen auch für diese zutreffen müßte. Es erhebt sich nun in diesem Zusammenhang die Frage, wie eine derartige Formulierung mit dem von mir verwandten Darstellungsverfahren zu vereinbaren ist. Die Gegenüberstellung der beiden Formeln



erweist zunächst ihre gleiche analytische Zusammensetzung und Molekulargröße. Macht man nun die Annahme, daß die Einwirkung des Grignard-Reagens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$  auf das  $\text{CrX}_3$  so erfolgt, wie ich es vor 35 Jahren, der damaligen allgemeinen metallorganischen Erfahrung entsprechend, vorgeschlagen hatte, nämlich auf dem Wege der bekannten Substitution und Disproportionierung<sup>3)</sup> gemäß

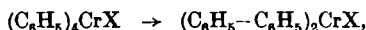


<sup>1)</sup> E. O. Fischer u. D. Seus, Chem. Ber. 89, 1809 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> Vergl. F. A. Cotton, Chem. Reviews 55, 563 ff. [1955].

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. die Darstellung von  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  nach P. Pfeiffer aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$  und  $\text{PbCl}_2$ .

so ergibt sich als einfachster Schritt zur Fischerschen Formel ein intramolekularer Bindungswechsel



wobei das Chrom in der Tendenz, die für viele Durchdringungskomplexe charakteristische Kryptonzwischenhülle aufzubauen, einen Wertigkeitswechsel von 5 nach 1 durchlaufen müßte. In welcher Phase des Reaktionsablaufes dieser Bindungswechsel sich vollziehen würde, ist eine Frage für sich und braucht hier nicht erörtert zu werden<sup>4)</sup>.

Eine andere Möglichkeit der Reaktionsdeutung auf der Basis der Fischerschen Formulierung kann an die bekannte Tatsache anknüpfen, daß die Grignard-Verbindungen auch reduzierend wirken, was sich speziell gegenüber den Halogeniden der Übergangsmetalle bemerkbar macht. Daß eine derartige Reaktion bei der Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgX}$  auf  $\text{CrX}_3$  keine nebensächliche Rolle spielt, ergibt sich aus dem reichlichen Auftreten von Diphenyl, dessen Bildung u. a. durch die Formulierungen

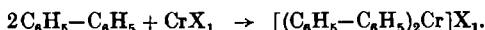


bzw.



gedeutet werden kann.

Die von uns seinerzeit nachgewiesene bzw. wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von  $\text{CrX}_2$  und  $\text{CrX}_1$  im Reaktionsansatz, die wir als Folge der Disproportionierungsreaktionen angesehen hatten, würde auch mit diesen Reduktionsformulierungen in jeder Weise vereinbar sein. Der maßgebliche Reaktionsschritt im Sinne von Fischer würde dann lediglich darin bestehen, daß das primär gebildete Diphenyl sich auch unter den schonenden Bedingungen der Grignard-Reaktion (niedrige Temperatur) an das  $\text{CrX}_1$  bzw. dismutativ nascierendes Chrom anlagern würde:



Diese Vorstellung legt den Schluß nahe, daß die Bildung der Chromorganoverbindung auch dann möglich sein müßte, wenn man von vornherein fertiges Diphenyl zusetzt und als Reduktionsmittel für das  $\text{CrX}_3$  eine andere Grignard-Verbindung, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgX}$ , verwendet. Bisherige Versuche in dieser Richtung waren allerdings noch von keinem Erfolg gekrönt, obgleich die Anwesenheit von 1wertigem Chrom in den Einwirkungsprodukten von Grignard-Reagens auf  $\text{CrX}_3$  mit Sicherheit mittels  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls nachgewiesen werden konnte, wobei die tiefblaue Farbe des Komplexes  $[(\text{Dipy})_3\text{Cr}]X_1$  einen untrüglichen Indikator abgab.

Auf Grund dieses negativen Befundes könnte man geneigt sein, dem intramolekularen Bindungswechsel innerhalb des primär gebildeten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrX}_1$  bei der Deutung der Verhältnisse den Vorrang zu geben, doch möchten wir hierzu

<sup>4)</sup> Es sei lediglich darauf hingewiesen, daß gewisse Eigentümlichkeiten der Chromorganoverbindungen mit diesem Vorgang in Verbindung gebracht werden könnten, z. B. variable thermische Stabilität bei gleicher Zusammensetzung.

nicht endgültig Stellung nehmen, bevor nicht noch weitere Versuche in bezug auf die zweite Deutungsmöglichkeit ausgeführt worden sind.

Es ist aber angebracht, kurz noch zu erläutern, warum ich seinerzeit bei der Auffindung der Chromorganoverbindungen für die „Tetraphenylchromsalze“ nicht Formulierungen der Art, wie sie jetzt von H. Zeiss bzw. E. O. Fischer vorgeschlagen werden, in Betracht ziehen konnte. Der wesentliche Grund war der, daß damals jeder Anhaltspunkt für eine solche Betrachtungsweise fehlte, und ich glaube bestimmt behaupten zu können, daß – wenn ich eine Formel dieser Art in Erwägung gezogen hätte – ich bei dem damaligen Stand der Erkenntnisse nicht ernst genommen worden wäre. Abgesehen von allen anderen Gegengründen sprachen ja die ganzen seinerzeitigen Erfahrungen der metallorganischen Chemie dagegen, und die doppelten Umsetzungen, zu denen auch die Synthesen metallorganischer Verbindungen mit Hilfe der Grignard-Reaktion gehören, hatten, wie schon eingangs erwähnt, lediglich den Charakter von Substitutionsreaktionen, die z. T. mit Valenzdisproportionierungen verknüpft waren.

Die einzige Beobachtung, die auf Grund der früheren Formulierungen nicht zu verstehen war, betraf die weitgehende Farbgleichheit der „Polyphenylchromverbindungen“, und die in dieser Beziehung berechtigten Zweifel erhielten eine starke Stütze, als die magnetischen Untersuchungen, die Herr W. Klemm auf meine Bitte hin freundlicherweise durchführen ließ, ergaben, daß alle Chromorganoverbindungen von Salzcharakter unabhängig vom Phenylierungsgrad den gleichen Paramagnetismus – entsprechend einem ungepaarten Elektron – aufwiesen. Aber auch Klemm diskutierte damals (1936) in dem Bemühen, eine Erklärung für die merkwürdige Feststellung zu finden, rein metallorganische Formeln, die entsprechend dem Erkenntnisstand jener Jahre für möglich gehalten werden konnten.

Und erst die unerwarteten Eigenschaften der vor wenigen Jahren entdeckten Ferrocenkomplexe ließen erkennen, daß aromatische Ringsysteme, entsprechend der von E. O. Fischer vertretenen Auffassung, als koordinativ 3zählige Komplexliganden fungieren könnten, was H. Zeiss erstmalig eine ausschließlich komplexe Formulierung der Chromorganoverbindungen gemäß  $[(C_6H_5-C_6H_5)_2Cr]X$  vorschlagen ließ, nachdem er u. a. festgestellt hatte, daß die Einwirkung von Lithiumalanat auf die von mir als Tetraphenylchromsalz angesehene Verbindung zu einer Abspaltung der  $C_6H_5$ -Gruppen in Form von Diphenyl geführt hatte. Die Möglichkeit, in diesen Formulierungen mit 1wertigem Chrom zu operieren, war ja gegeben, seit wir vor 5 Jahren die Existenz dieser Wertigkeitsstufe des Chroms in Gestalt der Trisdipyridylkomplexe  $[(Dipy)_3Cr]X_1$  sicher nachgewiesen hatten<sup>5)</sup>.

Den ersten aller Wahrscheinlichkeit nach vollgültigen Beweis für die Übertragbarkeit der Ferrocenbindung mit ihrer typischen „Sandwich-Anordnung“ der Liganden auf Benzol selbst und seine Derivate brachten dann E. O. Fischer und W. Hafner mit der Synthese des Dibenzolchroms, die ver-

<sup>5)</sup> Fr. Hein u. S. Herzog, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 337 [1952].

bunden war mit der Auffindung der allgemeiner anwendbaren eigentümlichen reduzierenden Friedel-Crafts-Reaktion<sup>6)</sup>).

H. Zeiss hatte bei der Konzeption seiner Vorstellungen sich aber nicht nur mit den „Tetraphenylchromverbindungen“ befaßt, sondern auch Überlegungen über die Konstitution der „Triphenylchromsalze“ und des „Pentaphenylchromhydroxydes“ angestellt. Ich habe hierzu ebenfalls noch einiges zu sagen.

Zunächst, was das „Pentaphenylchromhydroxyd“ angeht, so faßt Zeiss dies als das Phenolat des Dibiphenyl-chromhydroxydes gemäß  $(C_6H_5-C_6H_5)_2Cr \cdot OC_6H_5$  auf, wobei er sich u. a. auf die von uns seinerzeit eingehend beschriebene anomale Salzbildung des „Pentaphenylchromhydroxydes“ stützt. Diese äußerte sich darin, daß die „Base“ bei der Salzbildung, d. h. der Umsetzung mit Säuren und Salzen in den meisten Fällen „Tetraphenylchromsalze“ und Phenol im Mol.-Verhältnis 1:1 lieferte. Diese Erscheinung gab uns selbst bereits bei der Auffindung der Reaktion sehr zu denken und ließ Zweifel bezüglich der Konstitution des „Pentaphenylchromhydroxydes“ aufkommen. Wie aus der Dissertation von W. Clauss<sup>7)</sup> zu ersehen ist, erörterten wir schon damals eine Phenolatstruktur  $(C_6H_5)_4Cr \cdot OC_6H_5$  für die „Base“ und führten dementsprechende Versuche durch, mittels Pholeinwirkung auf das „Tetraphenylchromhydroxyd“ das „Pentaphenylchromhydroxyd“ zu synthetisieren. Das Eigentümliche war nun, daß uns das so nicht gelang und daß selbst bei Anwendung genau äquivalenter Phenolmengen stets saure Phenolate mit höherem Phenolgehalt erhalten wurden. Es war zwar möglich, aus einigen dieser Produkte durch genügendes Auswaschen mit Äther das Monophenolat  $(C_6H_5)_4Cr \cdot OC_6H_5$  darzustellen, doch unterschied sich dieses im Verhalten sehr deutlich vom „Pentaphenylchromhydroxyd“.

Und erst, als wir auf Grund gewisser Überlegungen bezüglich der Bildungsbedingungen des „Pentaphenylchromhydroxydes“ dazu übergingen, wäßrige Lösungen des „Tetraphenylchromhydroxydes“ mit Natriumphenolatlösungen, speziell in Gegenwart überschüssiger Natronlauge, umzusetzen, gelangten wir zu Präparaten, die sich offensichtlich in keiner Weise von dem „Pentaphenylchromhydroxyd“ unterschieden<sup>8)</sup>. Dies betraf nicht nur das Aussehen, im speziellen die Farbe und Kristallform, sondern erstreckte sich auch auf das Schmelzverhalten und den Wassergehalt. Ganz besonders bemerkenswert erschien dabei, daß das Hydratwasser ( $4H_2O$ ) ebenfalls und im gleichen Ausmaß verschieden fest gebunden war und unter völlig gleichen Farbveränderungen über Calciumchlorid bzw. Diphosphorpentoxyd paarweise in Stufen abgegeben wurde.

Trotz dieser Bestätigung unserer Vermutung, daß die anomale Salzbildung umkehrbar sein müßte, konnten wir uns aber nicht entschließen, endgültig daraus den Schluß zu ziehen, daß dem „Pentaphenylchromhydroxyd“ nun tatsächlich lediglich die Konstitution des Tetraphenylchromphenolates schlechthin zukommen müßte. Wir wurden hierbei beeinflußt durch den Umstand,

<sup>6)</sup> Vergl. Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

<sup>7)</sup> Leipzig 1927, S. 22ff.

<sup>8)</sup> Vergl. Dissertat. W. Just, Leipzig 1929, S. 18ff.

daß doch auch verschiedene Fälle mit normaler Salzbildung beobachtet worden waren, und daß die dabei isolierten Salze auf Grund der analytischen Untersuchung nicht einfach als Phenoladdukte der entsprechenden Tetraphenylchromsalze aufgefaßt werden konnten<sup>9)</sup>. Außerdem glaubten wir nicht zu übersehende Anhaltspunkte dafür zu haben, daß gemäß der ursprünglichen Formulierung der anomalen Salzbildung an den „Tetraphenylchromsalzen“ noch Wasserstoff haftete, der oft, wenn auch nicht in stöchiometrischen Mengen durch Reduktionswirkung und Wiederanlagerung auf katalytischem Wege nachgewiesen werden konnte<sup>10)</sup>. Aus all diesen Gründen entsprang jedenfalls das Empfinden, daß die ganze Angelegenheit noch nicht spruchreif sei, weshalb wir auch von einer Veröffentlichung der Phenolat-Untersuchungen bisher abgesehen hatten<sup>11)</sup>.

Für die „Triphenylchromsalze“ machte H. Zeiss in Erweiterung seiner Auffassung nun den Vorschlag, diese ebenfalls rein komplex zu formulieren. Hierzu wurde angenommen, daß eines der Diphenylmoleküle des  $[(C_6H_5 \cdot C_6H_5)_2Cr]X$  lediglich durch 1 Mol. Benzol gemäß  $[C_6H_5 - C_6H_5 \cdot Cr \cdot C_6H_6]X$  ersetzt zu werden braucht. Diese Formulierung, die der Entbindung von Diphenyl und Benzol anläßlich der Einwirkung von Lithiumalanat Ausdruck verleihen soll, unterscheidet sich von meiner Auffassung als Triphenylchromsalz  $(C_6H_5)_3CrX$  analytisch nur durch den Mehrgehalt von einem H-Atom, was auf dem Wege der normalen Analyse nicht erfaßt werden kann. Die Bildung einer derartigen Verbindung setzt voraus, daß neben Diphenyl auch Benzol im Reaktionsansatz auftritt, was immerhin möglich erscheint, und zwar auch dann, wenn man von der Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren auf das  $C_6H_5MgX$  gänzlich absieht. Das zugehörige Radikal  $[C_6H_5 - C_6H_5 \cdot Cr \cdot C_6H_6]$  müßte in Analogie zu dem Dibenzolchrom von E. O. Fischer eine komplette Krypton-zwischenschale besitzen und daher wie dieses diamagnetisch sein. Es erscheint in diesem Zusammenhang nun sehr bemerkenswert, wenn auch nicht ausschließlich in diese Richtung weisend, daß neuerdings das magnetische Verhalten des „Triphenylchrom-Radikals“, das mein Mitarbeiter Dipl.-Chem. P. Kleinert jetzt auch mittels chemischer Reduktion verhältnismäßig bequem darstellen konnte, durch Hrn. Dipl.-Phys. R. Perthel<sup>12)</sup> untersucht wurde und dabei tatsächlich Diamagnetismus festgestellt werden konnte. Diese Untersuchungen wurden dadurch ermöglicht, daß es vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium Hrn. Dipl.-Chem. E. Kurras gelungen war, die Aufarbeitung der Chromorganoverbindungen durch Anwendung von geeigneten Harzaustauschern (Wofatit) wesentlich zu verbessern und dabei vor allem relativ reichliche Mengen von kristallisiertem „Triphenylchromjodid“ zu er-

<sup>9)</sup> Vergl. Fr. Hein u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 730 ff. [1928].

<sup>10)</sup> Vergl. Fr. Hein u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1151 ff. [1929].

<sup>11)</sup> Vergl. hierzu auch die Schlußbemerkung in meinem Übersichtsvortrag über die „Wechselbeziehungen zwischen Komplexchemie und der Chemie metallorganischer Verbindungen“ auf der Hauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Leipzig 1954 (Tagungsbericht S. 13), wo ich auf die Formulierungen von H. Zeiss aufmerksam machte, gleichzeitig aber betonen mußte, daß auch damit die Problematik der Chromorganoverbindungen noch nicht völlig gelöst sei.

<sup>12)</sup> Vom hiesigen Institut für Magnetforschung.

halten. Das ermöglicht auch Versuche, auf schonendem oxydativem Wege diese Verbindungen abzubauen, was bei Zutreffen der Zeisschen Formulierung nicht nur zur Bildung von Chrom(III)-Salz, sondern ebenfalls zur Entbindung von Diphenyl und Benzol in äquivalenten Mengen führen sollte. Wir haben zur Zeit eine derartige Untersuchung laufen, da der Nachweis von Diphenyl und Benzol<sup>13)</sup> unter diesen Bedingungen u. E. die Formulierung von Zeiss noch viel mehr stützen würde als die Lithiumalanateinwirkung, bei der das Benzol auch durch hydrierende Abspaltung von Phenylgruppen entstanden sein könnte.

Zur Bestätigung der Zeisschen Auffassung gehört unserer Meinung nach aber vor allem die direkte Synthese mittels der Fischerschen Methode unter gleichzeitigem Einsatz von Diphenyl und Benzol.

Abschließend sei hervorgehoben, daß das reduzierende Friedel-Crafts-Verfahren nach den bisherigen Erfahrungen allgemeiner anwendbar erscheint als die Grignard-Reaktion und somit auch in dieser Beziehung eine bemerkenswerte Bereicherung für das Studium der Organochromverbindungen darstellt. Nach den Feststellungen von Fischer und Mitarbb. konnte nämlich durch seine Methode das Chrom auch mit solchen Aromaten kombiniert werden, deren Einführung nach dem Grignard-Verfahren nicht möglich war.

## 261. Clemens Schöpf, Franz Braun und Alfred Komzak<sup>1)</sup>: Der Übergang von $\Delta^1$ -Piperidein in Tetrahydro-anabasin unter zellmöglichen Bedingungen

(mitbearbeitet von Hermann Koop)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 11. April 1956)

Während  $\Delta^1$ -Piperidein (I) in wäßriger Lösung im  $p_H$ -Bereich 9–12 bei 25° nur zu  $\frac{2}{3}$  in Tetrahydro-anabasin (III) übergeht, weil dieses hier mit unverändertem  $\Delta^1$ -Piperidein zu Isotripiperidein zusammentritt, geht es im  $p_H$ -Bereich 3–8 bei 25° bis zu 88% d. Th. in Tetrahydro-anabasin über. Die Geschwindigkeit dieser auf den  $p_H$ -Bereich 3–12 beschränkten Reaktion ist außerordentlich stark  $p_H$ -abhängig, wofür eine Theorie gegeben wird.

Die unter zellmöglichen Bedingungen so leicht erfolgende Bildung des Tetrahydro-anabasins könnte bei der Biogenese einiger Alkaloide eine Rolle spielen.

$\Delta^1$ -Piperidein (I), eine als Abbauprodukt des Lysins „zellmögliche“ Verbindung<sup>2)</sup>, ist als Base in monomolekularer Form nicht beständig; es trimerisiert sich spontan zum  $\alpha$ -Tripiperidein (II) bzw. bei niedriger Temperatur

<sup>13)</sup> Inzwischen konnte von Hrn. Kurras bei der therm. Zersetzung von „ $(C_6H_5)_3CrJ \cdot HgJ_2$ “ und auch bei der Selbstzersetzung von „ $(C_6H_5)_3CrSO_3F$ “ qualitativ u. a. Benzol beobachtet werden.

<sup>1)</sup> VI. Mitteil. über  $\Delta^1$ -Piperidein und verwandte Verbindungen: V. Mitteil.: C. Schöpf u. K. Otte, Chem. Ber. 89, 335 [1956]. Zugleich XV. Mitteil. der Reihe „Synthesen und Umwandlungen von Naturstoffen unter physiologischen Bedingungen“ von

Fortsetzung der Fußnoten auf Seite 1822.