

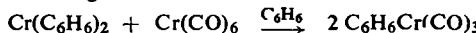
ERNST OTTO FISCHER und KARL ÖFELE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XIII¹⁾

BENZOL-CHROM-TRICARBONYL

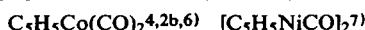
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 14. August 1957)

Es wird über die Darstellung und Eigenschaften eines gelben, sublimierbaren, gut luftbeständigen Benzol-chrom-tricarbonyls $C_6H_6Cr(CO)_3$ berichtet, welches sich im Einschlußrohr gemäß



erhalten läßt. Die als Durchdringungskomplex aufzufassende diamagnetische Verbindung stellt den ersten gemischten Metallkomplex mit einem aromatischen Sechsringssystem und Kohlenoxydliganden dar.

Mit dem voranschreitenden Ausbau des Systems der Übergangsmetall-cyclopentadienyle war bald auch gefunden worden, daß hier diamagnetische Mono-cyclopentadienyl-metall-kohlenoxyd-Komplexe zugänglich sind, welche entsprechend der in der ersten Übergangsmetallperiode bisher am weitesten ausgebauten Reihe



eine strenge Gesetzmäßigkeit in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

Dies legte nach der Auffindung des Dibenzol-chroms $Cr(C_6H_6)_2$ ⁸⁾ und anderer derartiger Sechsringaromatene-metall-Komplexe sehr bald die Vermutung nahe, daß auch hier solche gemischten Verbindungen erhältlich sein könnten, wenn es gelang, einen der beiden Ringe wieder durch 3 CO-Liganden zu substituieren. Das Maximum der Stabilität war bei den vorerwähnten monomeren Cyclopentadienyl-metall-carbonylen beim $C_5H_5Mn(CO)_3$ gefunden worden. Nach unserer Auffassung dürfte dies in der eben resultierenden Sechsbindigkeit des zentralen Metalls begründet sein. Wir nehmen drei koordinativ kovalente Bindungen vom aromatisierten Fünfring und drei weitere von den drei CO-Liganden an. Überträgt man diese Vorstellung auf Sechsringaromatenekomplexe, so gelangt man zu einem isoelektronischen Benzol-chrom-tricarbonyl $C_6H_6Cr(CO)_3$.

1) XII. Mitteil.: E. O. FISCHER und A. WIRZMÜLLER, Chem. Ber. 90, 1725 [1957].

2a) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 9b, 503 [1954]; 2b) T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. Inorg. and Nucl. Chem. 1, 165 [1955].

3) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10b, 140 [1955].

4) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 9b, 618 [1954].

5) B. F. HALLAM, O. S. MILLS und P. L. PAUSON, J. Inorg. and Nucl. Chem. 1, 313 [1955]; E. O. FISCHER und R. BÖTTCHER, Z. Naturforsch. 10b, 600 [1955].

6) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 10b, 355 [1955].

7) Noch unveröffentlichte Untersuchungen mit O. BECKERT und C. PALM.

8) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. 286, 146 [1956]; F. HEIN und H. MÜLLER, Chem. Ber. 89, 2722 [1956]; H. H. ZEISS und W. HERWIG, J. Amer. chem. Soc. 78, 5959 [1956].

Als präparativer Weg zur Darstellung dieser bevorzugt stabil erhofften Verbindung schien sich zunächst die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit CO unter Druck anzubieten. Hatte doch früher eine ganz entsprechende Behandlung von $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bereits bei $90-130^\circ$ unter Substitution nur eines Ringes zum $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ geführt. Im Unterschied zu diesen Ergebnissen zeigte sich jedoch, daß $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ selbst bei sehr scharfen Reaktionsbedingungen mit hohen Drucken bis zu 250 at CO und Temperaturen bis zu 170° noch unverändert blieb. Steigerte man die Temperatur weiter, so trat unmittelbar $\text{Cr}(\text{CO})_6$ als Reaktionsprodukt in wachsender Menge auf, d. h. der Substitution des ersten Ringes folgte unter den erforderlichen energischen Bedingungen sofort auch die des zweiten. So wurde bei einem Versuch bei $190-200^\circ$ mit 320 at CO über 17 Stdn. in einem Rotierautoklaven neben noch unverändertem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 15% Ausbeute beobachtet. Diese ließ sich bei $205-210^\circ$ weiterhin bis auf 70% steigern, so daß damit zugleich nun eine sehr brauchbare und ergiebige neue $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Synthese aus dem leicht zugänglichen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zur Verfügung steht.

Für die Suche nach dem Zwischenprodukt $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde in der Folge ein anderer Weg eingeschlagen. Nachdem offensichtlich die Einführung des Kohlenoxyds milder zu erfolgen hatte, wurde die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufgegriffen. Bei dieser kam unmittelbar eine zwischenmolekulare Reaktion nach



in Frage. Um diese zu erleichtern, wurde in benzolischer Lösung im Einschlußrohr gearbeitet.

Ein erster derartiger, bei 150° durchgeföhrter Versuch schien zunächst wenig hoffnungsvoll. Es war keinerlei Farbänderung zu beobachten. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes, der praktisch quantitativ die unveränderten Ausgangskomponenten zurücklieferte, fiel es jedoch auf, daß das verhältnismäßig schwer flüchtige $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ diesmal i. Hochvak. bereits bei etwa 60° zu sublimieren begann. Das gesamte Produkt wurde daher nach Beendigung der Sublimation auf das Mitvorliegen einer zweiten, möglicherweise etwas leichter flüchtigen Verbindung untersucht. Dabei zeigte sich, daß nach der Oxydation des in gewohnter Weise schwarzbraun angefallenen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zum Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ — sie erfolgte durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit überschüssigem, wäßrigem 0,5-proz. H_2O_2 — die organische Phase überraschenderweise noch etwas gelb blieb. Sie wurde nach der Abtrennung mit CaCl_2 getrocknet, das Solvens abdestilliert und der verbliebene äußerst geringe Rückstand der Sublimation unterworfen. Die Analyse der wenigen, hierbei erhaltenen glitzernden gelben Kristalle, deren Menge erst noch durch mehrmalige Wiederholung des Ansatzes gesteigert werden mußte, bewies, daß das vermutete $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ vorlag.

Die zunächst sehr geringen Ausbeuten von nur etwa 3–4% ließen sich durch nachfolgend mehr varierend geföhrte Versuche bald steigern. Es fand sich zunächst, daß eine Erhöhung der Temperatur vorteilhaft war. Die dann bei den ursprünglich angesetzten Konzentrationen bei etwa 220° eintretende teilweise Zersetzung der Reaktanten, welche sich in einer Schwarzfärbung des Bombenrohrinhals und einer starken Ausbeuteverminderung anzeigte, konnte durch einen Übergang zu größerer Verdünnung überwunden werden. Auch der Einsatz des nach der Reaktion durch Subli-

mation leicht wiedergewinnbaren $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in der doppelten stöchiometrischen Menge erwies sich als wertvoll. So ließ sich schließlich eine präparative Vorschrift ausarbeiten, welche Ausbeuten immerhin bis zu 25 % erlaubt.

Einige auf Grund der genaueren Kenntnis der Substanz vergleichend nochmals wiederholte Versuche mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und CO unter Druck im Autoklaven machen es im übrigen wahrscheinlich, daß doch auch hier bei 200–210° neben $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Spuren $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ entsteht. Für die präparative Methodik bleibt dies jedoch bedeutungslos.

Eigenschaften von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$

Die neue Verbindung, welche den ersten gemischten Metallkomplex zwischen einem ungeladenen Sechsringaromatensystem und Kohlenoxyd darstellt, ist überraschend beständig. Im Gegensatz zu $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ lässt sie sich in kristalliner Form auch längere Zeit ohne Oxydationserscheinungen an Luft aufbewahren und ähnelt darin dem $\text{Cr}(\text{CO})_6$, dem sie allerdings an Flüchtigkeit stark nachsteht. Sie kann dadurch von diesem auch ohne Schwierigkeit durch Sublimation i. Hochvak. getrennt werden, während dies gegenüber $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ nicht mehr gelingt.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ löst sich mit gelber Farbe vorzüglich in Aceton, Benzol und Äther, gut in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol und Methanol, mäßig in Petroläther. Erst nach vielstündigem Aufbewahren an Luft tritt langsam Zersetzung unter Abscheidung flockiger Niederschläge ein. Wasser greift in der Kälte nicht an und löst auch nicht. Der Schmp. liegt bei 162–163°. Erhitzt man weiter, so lässt sich bei etwa 170° eine geringfügige Abscheidung unlöslicher Produkte in der klaren Schmelze erkennen, bei ungefähr 210° beginnt die Zersetzung unter Schwarzfärbung.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab monomere Löslichkeit ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ber. 214, gef. 215).

Für die Auffassung als Durchdringungskomplex war noch das magnetische Verhalten entscheidend. Eine Untersuchung bestätigte mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = -111 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -114 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

den erwarteten *Diamagnetismus*.

Damit muß die Verbindung eindeutig als Durchdringungskomplex betrachtet werden. Es liegt nach unserer Vorstellung ein sechsbindiges Cr^0 wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6$ vor. Das zentrale Metall erreicht durch paarweise Einbeziehung der Gesamtheit der 6 π -Elektronen des Benzolringes sowie durch die 3 einsamen C-Elektronenpaare der CO-Liganden *Kryptonstruktur*. Damit erklärt sich auch die trotz der anomal niedrigen Oxydationszahl hohe Beständigkeit. Ein vermutlich erheblicher Doppelbindungsanteil der Me–CO-Bindungen dürfte die durch den Eintritt der Aromaten- π -Elektronen formal anzunehmende elektronegative Aufladung des Metalls abmindern, so daß die beim $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ hieraus resultierende Oxydationsneigung stark zurücktritt.

Insgesamt möchten wir aus der Existenz dieser ersten gemischten Benzol-kohlenoxyd-Verbindung eines Übergangsmetalls folgern, daß mit Benzol bzw. seinen Derivaten und CO ein gemischtes Metallkomplexsystem ganz ähnlich wie im Fall der

Cyclopentadienyl-metall-carbonyle zugänglich ist. Wir erwarten seine Ausdehnung jedoch etwas eingeschränkter. Im Gang befindliche Untersuchungen sollen seinem weiteren Ausbau dienen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. HIEBER für großzügige Unterstützung mit Institutmitteln sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für Gewährung einer wertvollen Sachbeihilfe. Herr cand. phys. W. MEER, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule München, führte freundlicherweise die magnetischen Messungen durch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzol-chrom-tricarbonyl

In ein Bombenrohr von etwa 80 ccm Fassungsvermögen werden unter N₂-Schutz 3.85 g (0.0175 Mol) Cr(CO)₆, 1.82 g (0.00875 Mol) Cr(C₆H₆)₂ und 40 ccm N₂-gesättigtes absol. Benzol eingebracht. Es ist auf Reinheit der Substanzen zu achten, da sonst erhebliche Ausbeuteverluste eintreten können. Man evakuiert anschließend an der Wasserstrahlpumpe und schmilzt zu. Dann wird in einem eisernen Schutzrohr 12 Stdn. auf 220° erhitzt.

Nach dem Erkalten öffnet man vorsichtig, saugt die dunkelbraune Lösung von der Masse des nicht umgesetzten, auskristallisierten Cr(CO)₆ und wenig Zersetzungprodukten über eine G4-Fritte ab und wäscht diese noch viermal mit je 10 ccm Benzol nach. Das Carbonyl lässt sich durch einfache Sublimation aus dem Frittenrückstand wiedergewinnen.

Man schüttelt dann die dunkle benzolische Filtratlösung zur oxydativen Entfernung des mit enthaltenen Cr(C₆H₆)₂ in einem 250-ccm-Scheidetrichter mehrmals mit je 40 ccm 0.1-proz. wäßrigem H₂O₂ durch, bis die wäßrige Phase keine Gelbfärbung mehr annimmt. Das darin vorliegende [Cr(C₆H₆)₂]²⁺-Kation lässt sich mittels Na₂S₂O₄ in alkalischem Medium reduktiv wieder auf Cr(C₆H₆)₂ aufarbeiten⁸⁾.

Zur Isolierung des in der nunmehr gelben Benzolschicht verbliebenen C₆H₆Cr(CO)₃ wäscht man diese zunächst nochmals mit H₂O nach und trocknet dann mit CaCl₂. Nach einigen Stunden überführt man die Lösung in ein 250 ccm fassendes, hohes Schlenk-Rohr und zieht das Solvens an der Wasserstrahlpumpe unter langsamem Erwärmen auf etwa 40 ab. Der kristalline gelbe Rückstand wird anschließend im gleichen Gefäß sofort der Hochvakuumsublimation unterworfen. Zunächst wird beim allmählichen Erwärmen in einem Wasserbad noch wenig farbloses Cr(CO)₆ verflüchtigt, dann scheidet sich bei 60–90 C₆H₆Cr(CO)₃ in zitronengelben, monoklinen Kristallen kurz über der Erhitzungszone ab. Es wird zur weiteren Reinigung nochmals aus Äthanol umkristallisiert und resublimiert. Schmp. 162–163°. Ausb. 0.9–1 g, entspr. 25 % d. Th. bez. auf Cr(C₆H₆)₂/Cr(CO)₆ = 1:1.

C₆H₆Cr(CO)₃ (214.1) Ber. Cr 24.28 C 50.47 H 2.82 Gef. Cr 24.00 C 50.29 H 2.89

