

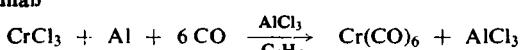
ERNST OTTO FISCHER, WALTER HAFNER und KARL ÖFELE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXI¹⁾

Eine Synthese für Chromhexacarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 10. Juni 1959)

Es wird über eine sehr einfach und mit vorzüglicher Ausbeute auch bei großen Ansätzen gemäß



durchführbare Synthese von Chromhexacarbonyl im Autoklaven berichtet. Sie verläuft über die Zwischenstufe eines Aromatenkomplexes.

Lange Zeit war die von A. Job²⁾ angegebene Methode zur Darstellung von Chromhexacarbonyl, die dessen erstmalige Synthese ermöglicht hatte, der einzige gangbare Weg. Sein Verfahren der Umsetzung von wasserfreiem CrCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ unter CO-Atmosphäre wurde eingehender untersucht³⁾ und durch Einhaltung tieferer Reaktionstemperaturen⁴⁾ sowie Erhöhung des CO-Drucks⁵⁾ auch in der Ausbeute seither erheblich verbessert. Erst in jüngster Zeit wurden prinzipiell andersartige Wege neu erschlossen. So reagiert unter CO-Druck Chrom(III)-acetylacetonat in Pyridin mit Mg als Reduktionsmittel⁶⁾, desgleichen CrCl_3 mit $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2^{7)}$ in sehr guter Ausbeute zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Da wir in den letzten Jahren öfters größere Mengen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ benötigten, haben wir uns mit Erfolg um die Entwicklung einer neuen Einstufensynthese bemüht. Diese ergibt aus käuflichen und leicht zu handhabenden Materialien selbst bei großen Ansätzen eine Ausbeute bis zu 90% d. Th.

Bei unseren Untersuchungen zur Synthese des Di-benzol-chrons war im Jahre 1954 bereits beobachtet worden, daß das System $\text{CrCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ unter CO-Druck bei erhöhter Temperatur unmittelbar zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ reagiert. Überlegungen über den Reaktionsgang hatten seinerzeit nach Weglassung des Kohlenoxyds den Weg zur Synthese des $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ und damit des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ selbst erschlossen⁸⁾.

1) XXX. Mitteil.: E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. 92, 2841 [1959].

2) A. JOB und A. CASSAL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 183, 392 [1926]; A. JOB und J. ROUVILLE, Bull. Soc. chim. France 41, 1041 [1927].

3) W. HIEBER und E. ROMBERG, Z. anorg. allg. Chem. 221, 321 [1935].

4) K. A. KOCHESKOV, A. N. NESMEJANOW, N. M. NADY, I. M. ROSINSKAYA und L. M. BORISSOVA, C. R. Acad. Sci. URSS 26, 54 [1940].

5) B. B. OWEN, J. ENGLISH JR., H. G. CASSIDY und C. V. DUNDON, J. Amer. chem. Soc. 69, 1723 [1947].

6) G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. RABIZZONI, J. Amer. chem. Soc. 79, 3611 [1957].

7) H. E. PODALL, J. Amer. chem. Soc. 80, 5573 [1958].

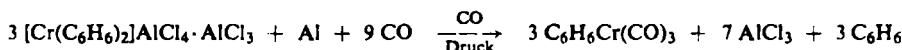
8) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

Wir fanden, daß sich das Hexacarbonyl bei Versuchen mit kleinen Mengen und zweckmäßiger Einhaltung einer Temperatur von $\sim 140^\circ$ in einer Ausbeute bis über 85% darstellen läßt. Bei größeren Ansätzen bewährte sich feinstes Vermahlen des CrCl_3 unter Benzol oder Methanol sowie mehrmaliges Nachpressen von CO in der Anfangsphase der Umsetzung.

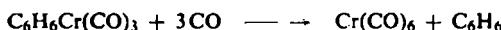
Zur Klärung des eigentlichen Reaktionsganges führten wir auch Ansätze mit n-Heptan anstelle des Benzols durch. Sie blieben völlig erfolglos; die Anwesenheit des Aromaten spielt also eine entscheidende Rolle. Für die in der Gesamtgleichung wohl gemäß



zu formulierende Umsetzung könnte dieser dann etwa unter primärer Bildung von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ reaktionswirksam werden. In diesem Zusammenhang durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß dieses Primärprodukt bei der $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese⁹⁾ (welches, mit Tetrahydrofuran gelöst und mit Äther wiederausgefällt, das schon früher gefäßte $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4$ ergibt) mit CO unter den Druck- und Temperaturbedingungen der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Synthese in der Tat zu diesem reagiert. Wir nehmen an, daß unter unseren Bedingungen etwa gemäß



als nächstes Intermediärprodukt Benzol-chrom-tricarbonyl entstehen könnte, welches sich dann mit weiterem CO unter Druck direkt nach



zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ umsetzt. Eine Zwischenstufe eines Aromatenkomplexes ist in jedem Falle anzunehmen. Über sie verläuft dann die Bildung des reinen Carbonyls. Sie mißlingt, wenn ein Aromat nicht zur Verfügung steht.

Wir danken der HERMANN-SCHLOSSER-STIFTUNG, Frankfurt a. M., für ein wertvolles Stipendium an den einen von uns (K. Ö.). Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützten uns mit Sachbeihilfen, die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG durch freundliche Überlassung eines Autoklaven.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus CrCl_3 , AlCl_3 , Al , Benzol und CO

70 g (0.442 Mol) käufliches, wassersfreies CrCl_3 werden in einer Schwingmühle unter Zusatz von 200 ccm Methanol oder Benzol feinst vermahlen und anschließend mit 70 g (2.595 Mol) Al-Pulver sowie 550 ccm (6.21 Mol) absol. Benzol in einen beheizbaren 1-l-Schüttelautoklaven (V4A-Stahl) gegeben. Dieser soll mit einem Manometer zur Verfolgung der späteren CO-Aufnahme versehen sein und ~ 350 at Druckbelastung vertragen. Zur besseren Durchmischung des Inhalts setzt man noch 5–10 rostfreie Stahlkugeln ($\varnothing \sim 15$ mm) ein. Zuletzt gibt man rasch 60 g (0.447 Mol) fein zerriebenes wassersfreies AlCl_3 zu und verschließt dann sofort. Nach gründlichem Spülen mit CO, das nach dem Durchgang durch den Autoklaven sofort wieder abgebrannt wird, drückt man 150–200 at CO auf und erhitzt unter Bewegung auf 140° . Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird weiteres CO bis zur

⁹⁾ Noch unveröffentlichte Untersuchungen mit J. SEEHOLZER.

Grenze der Belastbarkeit des Autoklaven ($\sim 300 - 350$ at) aufgepreßt und der während der ersten 10 Stdn. starke Druckabfall jeweils durch rasches Nachpressen wieder ausgeglichen. Unterläßt man dieses zu Beginn über längere Zeit, so kann die Umsetzung unter erheblicher Ausbeuteverminderung ins Stocken geraten.

Das Ende der Reaktion macht sich nach etwa 24 – 30 Stdn. durch Aufhören der CO-Absorption und Konstantbleiben des Druckes bemerkbar. Nach dem Abkühlen des Autoklaven und Abbrennen des überschüssigen CO überführt man den meist schwarzen, breiigen Inhalt in einen 2-l-Rundkolben. Unter Eiskühlung wird darin das noch im Reaktionsprodukt vorhandene AlCl_3 durch Einwerfen kleiner Eisstückchen über einen aufgesetzten aufsteigenden Liebig-Kühler unter kräftigem Umschütteln hydrolysiert. Anschließend untersirft man, wenn keinerlei Reaktion bei Zugabe von weiterem Eis mehr zu beobachten ist, die völlig durchhydrolysierte Masse der Wasserdampfdestillation. Zuerst destilliert Benzol über, anschließend folgt $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in dicken, weißen, sich im Kühler absetzenden Krusten, welche daraus von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Man sammelt das Rohprodukt auf einer Nutsche, wäscht es mit etwas Methanol und saugt anschließend trocken. Durch vorsichtiges Eindampfen an der Wasserstrahlpumpe lassen sich aus dem Benzolvorlauf weitere 1 – 2 g Carbonyl gewinnen.

Zur Reinigung von anhaftenden organ. Nebenprodukten wird das gewonnene Gesamtprodukt zweimal aus CCl_4 oder Methanol umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Restliches, dabei in Lösung verbleibendes Carbonyl wird aus der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten durch Abkühlen auf -20° zum größten Teil wieder ausgefroren. Abschließend wird das Produkt, welches völlig geruchlos sein soll, bei $60 - 80^\circ$ nochmals i. Hochvak. sublimiert. Ausb. ~ 85 g, entspr. $\sim 88\%$ d. Th.

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (220.1) Ber. Cr 23.63 C 32.75 Gef. Cr 23.30 C 32.49

Zur Darstellung geringerer Mengen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ läßt sich ein Autoklav von ~ 150 ccm Rauminhalt verwenden, in dem man nach ganz entsprechender Vorbehandlung 15 g (0.0946 Mol) CrCl_3 , 15 g (0.555 Mol) Al-Puiver, 12.5 g (0.093 Mol) AlCl_3 und 75 ccm (0.847 Mol) Benzol in einem Glaseinsatzgefäß über 48 Stdn. mit 350 at CO bei $140 - 150^\circ$ umgesetzt. Es ist wiederum für intensive Durchmischung durch Zugabe von Stahlkugeln oder länglichen Cu-Stäben zu sorgen. Das benzolfeuchte Reaktionsprodukt kann auch ohne Hydrolyse im Sublimationsgefäß bei Raumtemperatur trocken gesaugt und anschließend i. Hochvak. sublimiert werden. Das dabei gewonnene Rohcarbonyl wird wieder aus CCl_4 oder Methanol umkristallisiert und resublimiert. Ausb. 17.5 g, entspr. 84% d. Th.