

ERNST OTTO FISCHER, NORBERT KRIEBITZSCH und
R. DIETER FISCHER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXII¹⁾

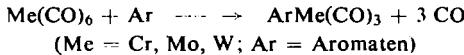
Über Tricarbonylkomplexe des Chroms mit mehrkernigen Aromaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 14. Juli 1959)

Durch Umsetzung höher kondensierter Aromaten und Biphenyl mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden Phenanthren-, Anthracen- und Chrysene-chrom-tricarbonyl und die gelben Chromtricarbonyl-Komplexe des 9,10-Dihydro-anthracens und des Biphenyls dargestellt. Eigenschaften sowie spektroskopische Befunde werden angegeben, die Stellung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes innerhalb der kondensierten Ring-systeme wird diskutiert.

Nachdem es vor einiger Zeit mittels der neu aufgefundenen, im Sinne des allgemeinen Schemas



verlaufenden Synthese gelungen war, im Naphthalin-chrom-tricarbonyl erstmals auch einen kondensierten 6-Ring-Aromaten zur π -Komplexbildung zu veranlassen^{2,3)}, schien eine Ausweitung auf Verbindungen mit höher kondensierten Systemen von Interesse, u. a. auch wegen der Frage, ob bei genügender räumlicher Ausdehnung des Ringsystems zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Reste in den Kohlenwasserstoff eintreten. In diesem Zusammenhang wurde auch Biphenyl zur Umsetzung gebracht.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Zur Darstellung von Komplexen mit kondensierten Aromaten ist das Erhitzen der Ausgangsstoffe für sich im Bombenrohr bzw. am Rückflußkühler nach unseren Erfahrungen wenig geeignet. Bessere Ergebnisse, wenn auch mit geringen Ausbeuten, werden durch Umsetzung in inerten Lösungsmitteln erreicht. So wurden die Chromtricarbonyl-Komplexe des Phenanthrens, Anthracens, 9,10-Dihydro-anthracens und Chrysens durch mehrstündigtes Kochen der entsprechenden Aromaten mit der äquivalenten Menge $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in luftfreiem absolutem Di-n-butyläther erhalten.

Der günstig liegende Siedepunkt des Dibutyläthers (140 – 142°) erlaubt ein längeres Kochen der Reaktionsmischung ohne allzu große thermische Beanspruchung der Produkte, außerdem scheint der polare Charakter dieses Mediums das Reaktionsgeschehen günstig zu beeinflussen. Auch im Hinblick auf die bei verschiedenen Komplexen deutlich zutage tretende Abhängigkeit der Beständigkeit vom Lösungsmittel ist Dibutyläther gut geeignet. Zur Um-

¹⁾ XXXI. Mitteil.: E. O. FISCHER, W. HAFNER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 92, 3050 [1959].

²⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. 13b, 458 [1958]; E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 [1958].

³⁾ G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. [Milano] 40, 287 [1958].

setzung von Biphenyl läßt sich auch die schon früher ausführlich beschriebene Bombenrohrmethode²⁾ verwenden.

Komplexe mit mehr als *einem* Cr(CO)₃-Rest pro Aromat konnten wir bei unseren Untersuchungen in keinem Fall erhalten. Es liegt uns hierzu die Vorstellung nahe, daß die Ausbildung der Donor-Bindungen des einen Ringes zum Metallatom diesen an Elektronen verarmen läßt, wodurch aus den unbeteiligten Ringen Elektronen „nachgesaugt“ werden. Damit nimmt auch in diesen Ringen die Elektronendichte ab und läßt eine nochmalige Ausbildung von Donor-Bindungen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht mehr zu. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch im Biphenyl noch Resonanz zwischen den beiden Ringen besteht. Zwar sind hier im gelösten⁴⁾ und gasförmigen⁵⁾ Zustand die Ringe gegeneinander verdreht — nach theoretischen Erwägungen⁶⁾ um 20–30° —, doch muß nach Berechnungen von GUY⁷⁾ der Torsionswinkel 22° erreichen, um eine Verminderung der aromatischen Resonanz überhaupt merkbar werden zu lassen, und 45–65°, um die Resonanz auf den Wert 0 abzumindern. Auch hier dürfte also der Eintritt einer zweiten Cr(CO)₃-Gruppe erschwert sein*).

EIGENSCHAFTEN

Die vergleichende Betrachtung der Chrom-Kohlenoxyd-Komplexe der Reihe Benzol — Naphthalin — Phenanthren bzw. Anthracen — Chrysen läßt in der chemischen Beständigkeit der Komplexe und in der Stärke der bathochromen Verschiebung durch die Komplexbildung eine deutliche Parallele zu den Eigenschaften der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bzw. rein organisch substituierten Aromaten erkennen, insbesondere erinnern die so verschiedenen Eigenschaften der Phenanthren- und Anthracen-Komplexe an die Aufspaltung der katakondensierten Aromaten in die „Phen“- und die „Acen“-Reihe.

Dementsprechend sollte eine Ausweitung der Verbindungsklasse besonders auf höher kondensierte Phene prinzipiell möglich sein, wenn auch die auf den einzelnen Ring entfallende Mesomerieenergie bei zunehmender Anellierung geringer wird, was die Fähigkeit zur π -Komplexbildung einschränken dürfte, und die immer weitergehende Angleichung der physikalischen Eigenschaften der Komplexe an die der reinen Aromaten die Aufarbeitung der erhaltenen Verbindungen zunehmend erschwert.

Die Biphenyl-Verbindung schließt sich dagegen in ihren Eigenschaften den einkernigen Aromaten-Komplexen, etwa dem Toluol-chrom-tricarbonyl^{2,3,8)}, an.

Die trockenen Kristalle des *Phenanthren-chrom-tricarbonyls* zersetzen sich an der Luft nicht, dagegen scheiden sich in Lösung bei Luftzutritt langsam grüne Flocken ab. Die Verbindung zeigt molare Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{273^\circ\text{K}} = (-181 \pm 30) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-158 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

⁴⁾ J. DALE, Acta chem. scand. **11**, 640, 643 [1957].

⁵⁾ O. BASTIANSEN, Acta chem. scand. **3**, 408 [1949].

⁶⁾ F. J. ADRIAN, J. chem. Physics **28**, 608 [1958].

⁷⁾ J. GUY, J. chim. physique **46**, 469 [1949].

⁸⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 152.

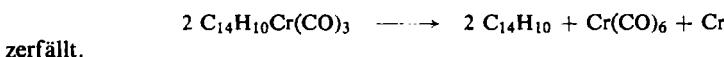
* Anm. b. d. Korr.: Mit bereits vorgebildeten, an C₆H₆ oder C₆H₅·CH₃ fixierten Cr(CO)₃-Gruppen gelang es inzwischen, in das Biphenyl zwei Cr(CO)₃-Reste einzuführen. Vgl. R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA, Chim. e Ind. [Milano] **41**, 975 [1959].

und somit den erwarteten Diamagnetismus in Analogie zu den Chrom-tricarbonylen einkerniger Aromaten.

Das Dipolmoment, in Benzol-Lösung zu 4.97 ± 0.08 D gemessen⁹⁾, liegt unter dem für Naphthalin-chrom-tricarbonyl ermittelten Wert von 6.33 ± 0.03 D.

Erwähnt sei noch, daß analysesreines Phenanthren-chrom-tricarbonyl die thermische Polymerisation von Styrol deutlich verzögert.

Anthracen-chrom-tricarbonyl bildet fast schwarze, in dünner Schicht weinrot durchscheinende Kristalle mit dem bemerkenswert hohen Schmelzpunkt $175-176^\circ$; die schwarze Schmelze zersetzt sich oberhalb von 180° . Die Sublimationstemperatur liegt bei $135-140^\circ$, wobei die Verbindung zum großen Teil bereits nach



Chrysene-chrom-tricarbonyl ist nur wenig tiefer farbig als der Phenanthren-Komplex.

9.10-Dihydroanthracen-chrom-tricarbonyl ist zitronengelb und schmilzt bei 143 bis 144° .

Die gelbe Farbe möchten wir auf die Unterbrechung der Konjugation zwischen den Ringen zurückführen, da auffälligerweise bisher nur Komplexe mit zum Ring *konjugierten* Doppelbindungen (z. B. die Komplexe der kondensierten Aromaten, Benzoesäure-chrom-tricarbonyl) oder ungleichmäßigem π -Elektronensextett (z. B. Tricarbonyle des Thiophens, Cycloheptatriens, Cyclooctatriens-(1.3.5)) einen Bathochromieeffekt aufweisen¹⁰⁾.

Biphenyl-chrom-tricarbonyl bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 87° .

SPEKTROSKOPISCHE BEFUNDE

Die *UV-Spektren* der bisher vermessenen neuen Komplexe ähneln den bereits bekannten Spektren von Chrom-tricarbonylen einkerniger Aromaten¹¹⁾. Die bei 315 bis $320 \text{ m}\mu$ liegende Bande, die einem charge-transfer-Übergang Metall-Ligand zugeordnet wird, ist jedoch in den Spektren der von uns vermessenen Komplexe stark nach längeren Wellen verschoben. Das nach Ausbildung der Ring-Metall-Donorbindungen in den unbesetzten Ringen in Konjugation verbleibende π -Elektronensystem ist durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum nicht erkennbar, wie es etwa an partiell hydrierten Aromaten möglich ist¹²⁾. Dies dürfte auf eine Änderung der Gesamt- π -Elektronenverteilung innerhalb der Ringebenen der kondensierten Aromaten hindeuten, die man sich durch den bereits zuvor angedeuteten „Elektronensog“ entstanden denken kann.

So zeigt das Spektrum des *Phenanthren-chrom-tricarbonyls* zwischen 700 und $200 \text{ m}\mu$: eine Bande bei $\sim 460 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 3$) und ein ausgeprägtes Maximum bei $363 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$), die sich mit gleichen Konturen auch bei Kaliumhexacyanochromat(II) und -(III) finden¹³⁾, ferner eine Bande bei $291 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.8$), eine Infexion bei $280 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$) und eine Bande bei $247 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.5$), die in Dibutyläther-

9) Nach Messungen von K. FICHTEL.

10) D. FISCHER, Chem. Ber., im Druck.

11) R. ERCOLI und A. MANGINI, Ricerca sci. **28**, 2135 [1958].

12) Vgl. M. PESTEMER und D. BRÜCK in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/2, S. 698, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955; R. N. JONES, Chem. Reviews **32**, 1 [1943].

13) R. SAMUEL und A. R. R. DESPANDE, Z. Physik **80**, 395 [1933].

Tab. 1. IR-Absorptionen im $\nu\text{-CH}$ -Bereich (in cm^{-1})
 Lösungen in CS_2 ; m, s und ss bedeuten mittelstarke, starke und sehr starke, relative Absorption.
 Banden ohne Intensitätsangabe treten schwach auf

| Benzol ¹⁵⁾ (H.) | Benzol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ | Benzol- $\text{W}(\text{CO})_3$ | Naphthalin ¹⁴⁾ (CCH_4) | Naphthalin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ | Anthracen | Anthracen- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ | Phenanthren | Phenanthren- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ |
|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|---|-----------|--|-------------|--|
| 3091 | | | 3099 | | 3195 | | 3110 | |
| 3072 s | | 3090 m | 3085 | | | | 3181 s | 3091 |
| 3058 | | 3066 s | 3062 | | | | 3065 ss | 3070 m |
| 3036 s | | 3054 s | | | | | 3049 s | 3045 m |
| | | 3034 m | | 3040 m | 3058 m | | | |
| | | 3021 | | | | | 3035 s | |
| | | 3005 | | | | | 3019 m | 3015 |
| | | 2982 | | | | | | |
| | | 2965 m | | 3003 | 3012 m | | 3006 | |
| | | 2952 | 2950 s | | | 2958 s | | |
| 2930 s | | 2932 s | 2934 | 2936 s | | 2932 s | 2930 | 2930 s |
| 2913 m | | 2911 m | | 2919 | | | | 2916 m |
| 2855 m | | 2857 m | | 2865 | 2916 | | 2849 | 2859 m |
| | | | | 2809 m | 2793 s | | 2805 | |
| | | | | | | | 2813 | |

14) W. BRUHN und R. MECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 441 [1958].
 15) S. BRODERSEN und A. LANGSETH, Mat. Fys. Skr. Danske Vid. Selsk. 1, Nr. 1 [1956].

lösung bei großer Auflösung eine symmetrische Schwingungsstruktur aufweist, und ein flaches Maximum bei $218 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.6$).

Das empfindliche *Anthracen-chrom-tricarbonyl* wurde orientierend zwischen 700 und $260 \text{ m}\mu$ vermessen. Es zeigt Maxima bei $508 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.1$), $356 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.6$), $291 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.5$), $263 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.9$) und etwa $259 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon > 4$).

IR-Spektren: Die sehr bandenreichen und teilweise erst wenig untersuchten Spektren der kondensierten Aromaten selbst veranlaßen uns, deren Metallcarbonylkomplexe nur hinsichtlich der Absorption im leichter überschaubaren CH- und CO-Valenzschwingungsbereich näher zu betrachten.

Tab. 1 enthält sämtliche zwischen 3300 und $2500/\text{cm}$ beobachteten Banden einiger Carbonylkomplexe sowie der entsprechenden freien Kohlenwasserstoffe einschließlich des Grundkörpers Benzol. Für das reine Benzol und Naphthalin sind Werte aus der Literatur^{14, 15)} aufgeführt (Tab. 1). Soweit bereits Zuordnungen vorliegen, sind die Frequenzen von $\nu\text{-CH}$ -Grundschwingungen fett gedruckt. Die mitangegebenen relativen Intensitätsabstufungen beziehen sich auf die jeweils stärkste Bande im CH-Bereich. Beim Übergang vom freien Kohlenwasserstoff zum Komplex tritt stets ein starker Intensitätsrückgang der zwischen 3000 und $3100/\text{cm}$ liegenden Aromaten-CH-Banden und, hiermit verbunden, ein Intensitätsanstieg ursprünglich sehr schwacher Absorptionen zwischen 2920 und $2960/\text{cm}$ ein. Die kürzestwellige Bande des $\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3$ erscheint erst bei $2932/\text{cm}$, während die längstwellige IR-Absorption des freien Benzols rund $100/\text{cm}$ höher, bei $3036/\text{cm}$, auftritt. Das $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ besitzt ein analoges Spektrum. Die Komplexbildung führt offensichtlich in jedem Falle zu einer Verringerung der Elektronendichte um die unmittelbar beteiligten Ringkohlenstoffatome. Je mehr anellierte Ringe das aromatische System jedoch enthält, desto intensiver bleiben einige der Banden im Aromaten- und Doppelbindungsbereich nur wenig frequenzverschoben erhalten.

Die *CO-Valenzschwingungen* der bisher bekannten Komplexe mit kondensierten Aromaten sind, wie Tab. 2 zeigt, alle etwa gleich weit gegenüber der $\nu\text{-CO}$ des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ verschoben. Den Frequenzrückgang sowie die Farbvertiefung nach Rot möchten wir auf die erwähnte Verschiebung der π -Elektronen aus den Seitenringen zum komplex gebundenen Ring zurückführen.

Tab. 2. Infrarot-Absorptionen im $\nu\text{-CO}$ -Bereich

| Komplex | Prisma | Lösungsmittel | $\nu\text{-CO}$ -Frequenzen (in cm^{-1}) | | |
|---------------------------------|--------|--------------------------------|---|------|------|
| Benzol-Cr(CO) ₃ | LiF | C ₆ H ₁₂ | 1987 | 1917 | |
| Naphthalin-Cr(CO) ₃ | LiF | C ₆ H ₁₂ | 1981/1977 | 1918 | 1905 |
| Anthracen-Cr(CO) ₃ | NaCl | C ₆ H ₁₂ | 1978 | 1917 | 1895 |
| Phenanthren-Cr(CO) ₃ | LiF | C ₆ H ₁₂ | 1980 | 1920 | 1910 |
| Chrysen-Cr(CO) ₃ | LiF | CS ₂ | 1974 | 1910 | 1896 |

In den hier beschriebenen Verbindungen treten im Gegensatz zu den Komplexen mit substituiertem oder unsubstituiertem Benzol stets drei statt zwei CO-Banden auf, was nach unseren bisherigen Erfahrungen immer dann der Fall ist, wenn das π -Elek-

tronensexett des Ringsystems von vornherein nicht gleichmäßig ausgebildet ist. Der Aufspaltungsgrad der beiden längstwelligen CO-Valenzschwingungsbanden kann ein grobes Maß für diese Ungleichmäßigkeit abgeben¹⁰⁾. Für kondensierte Aromaten sind unterschiedliche π -Bindungen bekanntlich gesichert, wie u. a. aus Messungen der C—C-Bindungsabstände der reinen Kohlenwasserstoffe hervorgeht¹⁶⁾.

ZUR LAGE DES METALLATOMS IN DEN RINGSYSTEMEN

Während der Molekelnbau der Tricarbonyl-Komplexe des Naphthalins, Dihydroanthracens und Diphenyls eindeutig festliegt, ist in den Komplexen des Anthracens, Phenanthrens und Chrysens die Bindung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes an den Mittel- oder an den Seitenring des Aromaten denkbar.

Anthracen: Das Infrarot-Spektrum des Anthracen-chrom-tricarbonyls zeigt neben der durchweg erscheinenden Bande um 2030/cm eine weitere starke Absorption bei 2950—2960/cm, die nur noch im Spektrum des Naphthalin-chrom-tricarbonyls auftritt, in den Spektren der übrigen Komplexe mit Benzolderivaten jedoch fehlt.

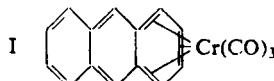
Das Beispiel der Naphthalin-Verbindung legt uns einen Zusammenhang des Auftretens dieser zweiten Bande mit der *Seitenringlage* des Metallatoms nahe.

Auch die Struktur der ν -CO-Banden des Anthracen-chrom-tricarbonyls spricht gegen die Lage des Metallatoms im Mittelring. Da der Abstand der beiden längstwelligen CO-Banden bei diesem Komplex fast doppelt so groß ist wie für die Komplexe mit allen übrigen Aromaten, dürfte hier ein weniger gleichmäßiges π -Elektronensexett vorliegen, das einer Struktur mit Seitenring-Lage des Chrom-Atoms eher entspricht¹⁰⁾.

Der selbst gegenüber den übrigen Komplexen mit kondensierten Aromaten noch gesteigerte *Bathochromie-Effekt* der Anthracen-Verbindung bestärkt diese Vorstellung. Die auffallend starke Farbvertiefung^{*)} ließe sich so deuten, daß der nach der Komplexbildung freigeholbene Teil des Kohlenwasserstoffes ein „Polyen“-artiges *o*-chinoides-System als Chromophor ausbildet (I).

Die ν -CH-Frequenz reiner Polyene liegt niedriger als bei Aromaten oder Olefinen mit isolierten Doppelbindungen. Tatsächlich fand sich in Übereinstimmung hiermit die kürzestwellige CH-Bande des Anthracen-chrom-tricarbonyls mit 3058/cm etwas niedriger als die des Naphthalin- und Phenanthren-Komplexes, die beide schon um 3070/cm mittelstarke Banden besitzen.

Phenanthren: Das gegenüber dem Naphthalin-chrom-tricarbonyl wieder niedrigere *Dipolmoment* deutet auf einen symmetrischeren Bau des Phenanthrenkomplexes hin. Das höhere Moment der Naphthalinverbindung mag vom Vorhandensein eines Partialmomentes in der Ringebene herrühren, das sich für Phenanthren bei Komplex-



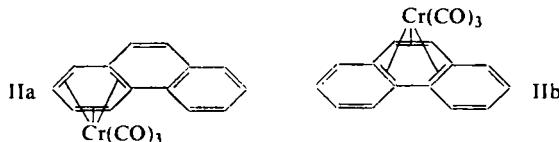
*) Eine ähnliche Farbabstufung läßt sich übrigens auch an den Elektronenübergangskomplexen des 1,3,5-Trinitro-benzols mit den genannten kondensierten Aromaten beobachten. P. PFEIFFER, Org. Moleküverbündungen, Verlag Enke, Stuttgart 1927, S. 361.

¹⁶⁾ Vgl. z. B. D. W. CRUICKSHANK, Acta Crystallographica [Copenhagen] 9, 915 [1956]; J. M. ROBERTSON, Rev. mod. Physics 30, 155 [1958].

bildung am Seitenring vergrößert, am Mittelring dagegen weitgehend aufhebt. Da die ν -CO-Frequenz in beiden Verbindungen fast gleich ist, dürfte eine unterschiedlich starke Beteiligung der π -Elektronen der Seitenringe an der Metall-Ring-Bindung auf das elektrische Gesamtmoment auszuschließen sein.

Im *Infrarot-Spektrum* der Phenanthren-Verbindung fehlt die erwähnte „Seitenring-Bande“ des Naphthalin- bzw. Anthracen-Komplexes. Das ν -CH-Spektrum ist um eine intensive Bande ärmer, was für eine höhere Symmetrie des Komplexes sprechen könnte.

Andererseits erscheint eine Begünstigung der Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einen Seitenring plausibel, da dann in den unbesetzten Ringen noch ein benzoides System erhalten bliebe. Dessen Resonanzenergie sollte eine energetisch günstigere Verbindung ergeben, als es bei Mittelringstellung des Chroms möglich wäre, die nur zu Dien-Strukturen der unbesetzten Ringe führt (IIa, IIb).



Versuche, für Styrol oder Diene charakteristische Reaktionen zu erzielen, schlugen jedoch bisher fehl. Offenbar sind auch die nicht unmittelbar an der Chrom-Schale anteiligen π -Elektronen-Systeme nicht mit normalen Doppelbindungen zu vergleichen, wofür ja auch das UV-Spektrum (S. 3216) zu sprechen scheint.

Chrysen: Obgleich dieser vierkernige Kohlenwasserstoff auch bei Bindungen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einem der Mittelringe, wie wir es annehmen möchten, eine unsymmetrische Verbindung ergibt, schließt sich der Komplex hinsichtlich Farbe, Stabilität und ν -CO-Absorption eng an die Phenanthrenverbindung an. Wir möchten daher das Chrysen-chrom-tricarbonyl als ein Benzphenanthren-chrom-tricarbonyl auffassen, in dem die angulare Anellierung eines Kerns an den dreikernigen Aromaten prozentual weniger ins Gewicht fällt als etwa die Anellierung eines Kerns an den einen Ring des Benzol-chrom-tricarbonyls zum Naphthalin-chrom-tricarbonyl.

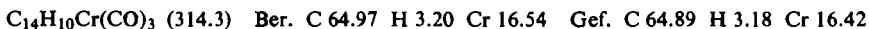
Wir halten somit für den Anthracen-Komplex Seitenring-, für die Phenanthren- und Chrysen-Verbindung Mittelring-Lage für wahrscheinlich.

Bei der Diskussion dieses Vorschlagens kann nicht vom Grundzustand der Aromaten-Molekülen oder von aromatischen Substitutionsregelmäßigkeiten ausgegangen werden, da es allein auf den noch unbekannten Einfluß des Reaktionspartners $\text{Cr}(\text{CO})_6$ auf den Anregungszustand des entspr. Kohlenwasserstoffes ankommt, aus dem heraus die Umsetzung erfolgt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Phenanthren-chrom-tricarbonyl*: 1.8 g (10 mMol) *Phenanthren* und 2.2 g (10 mMol) *Chromhexacarbonyl* werden in einem 50-ccm-Kolben, der mit aufsteigendem Liebig-Kühler und N₂-Einleitungsrohr versehen ist, unter Luftausschluß mit 25 ccm luftfreiem absolutem Di-n-butyläther versetzt und im Luftbad zu gelindem Rückfluß erhitzt. Das in den Kühler sublimierende Cr(CO)₆ wird von Zeit zu Zeit unter N₂-Schutz in den Kolben zurückgebracht. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung, die etwa 3 Stdn. dauert, läßt man die Reaktionsmischung abkühlen und filtriert durch eine G 3-Fritte. Die klare Lösung wird i. Hochvak. bei 50–60° eingedampft und der Filterrückstand, der noch Reaktionsprodukt enthält, wieder hinzugefügt. Dieses Verfahren ist zweckmäßiger als das Eindampfen der gesamten unfiltrierten Reaktionsmischung, da dann die Siedekapillare bald unwirksam wird.

Bei der anschließenden Hochvakuumsublimation verflüchtigt sich zuerst Cr(CO)₆, ab 80° *Phenanthren*. Die Sublimationstemperatur darf zunächst nicht über 90° gesteigert werden, da oberhalb dieser Temperatur das feste Gemisch sich verflüssigt und die Schmelze dann kein Sublimat mehr abgibt. Nachdem die Hauptmenge des *Phenanthrens* absublimiert ist, kann auf 110° erhitzt werden, um die letzten Reste desselben zu entfernen. Der rote Rückstand wird mit möglichst wenig warmem absolutem Benzol aufgenommen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Nach längerem Aufbewahren bei 0° kristallisiert analysenreines *Phenanthren-chrom-tricarbonyl* aus. Durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Kühlen kann eine zweite Fraktion erhalten werden. Eine Sublimation ist nicht möglich, da sich die Verbindung i. Hochvak. schon bei ~145° zersetzt. Sie bildet scharlachrote, glasglänzende Kristalle, die unter N₂ im abgeschmolzenen Röhrchen bei 157–160° unscharf und unter beginnender Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in Äther, Chloroform, Benzol gut, in Alkohol und Petroläther wenig löslich. Von Wasser wird sie wie die anderen hier beschriebenen Komplexe nicht gelöst oder angegriffen. Ausb. 133 mg (4.5% d. Th.).



2. *Anthracen-chrom-tricarbonyl*: 1.8 g (10 mMol) *Anthracen* und 2.2 g (10 mMol) Cr(CO)₆ werden in einer Anordnung wie unter 1. in 20 ccm Dibutyläther bis zum Nachlassen der CO-Entwicklung (ca. 3 Stdn.) zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abschrecken des Reaktionsgemisches durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser und Kühlen auf –20° wird die Lösung durch eine G 3-Fritte filtriert, der Rückstand mit Dibutyläther gewaschen und das Filtrat i. Hochvak. eingedampft; dabei läßt man N₂ durch die Siedekapillare perlen. Bei der anschließenden Sublimation werden die unverändert gebliebenen Ausgangsstoffe bei ~100° entfernt; man hält die Temperatur noch so lange, bis unter dem Mikroskop zwischen den dunklen, an der Glaswand haftenden Kristallen des Komplexes keine gelben Tröpfchen eines Zersetzungspproduktes mehr zu sehen sind. Der schwarze Rückstand wird bei 135° über möglichst kurze Entfernung auf einen Kühlfinger sublimiert oder auch mit ganz wenig Petroläther aufgenommen, abgesaugt und nach Eindampfen im Wasserstrahlvakuum bis fast zur Trockne auf –20° gekühlt, wobei der Komplex in äußerst geringer Menge auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 0.1% d. Th., bei größeren Ansätzen sinkt sie weiter ab.

Die geringe Menge der zur Verfügung stehenden Substanz ließ keine Analyse zu, Infrarotspektren bewiesen jedoch das Vorliegen von *Anthracen-Cr(CO)₃*.

Die Löslichkeit des Komplexes ist geringer als die des *Phenanthren-chrom-tricarbonyls*; in Methanol und Äthanol zersetzt er sich auch bei peinlichstem Luftausschluß augenblicklich, auch Aceton-Lösungen sind nur sehr begrenzt haltbar. Die trockenen Kristalle sind dagegen leidlich beständig.

3. *Chrysen-chrom-tricarbonyl*: 2.3 g (10 mMol) *Chrysen* und 2.2 g (10 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in einer Anordnung wie unter 1. in 30 ccm Dibutyläther gekocht, bis das Auftreten eines leichten Chromspiegels den Beginn der Zersetzung anzeigt. Nach dem Abschrecken mit kaltem Wasser wird der Rückstand abgesaugt, dreimal mit je 5 ccm Dibutyläther gewaschen und das Filtrat ungeachtet einiger noch im Rückstand verbliebener roter Kristalle eingedampft. Während der Filterrückstand zweckmäßig zu erneuter Umsetzung in Dibutyläther verwendet wird, sublimiert man aus dem durch Eindampfen erhaltenen Rohprodukt das überschüss. Chrysen bei 130° erschöpfend ab, nimmt den rotbraunen verbliebenen Rückstand mit wenig fast kochendem Benzol auf, verdünnt nach dem Abkühlen mit Petroläther und filtriert die durch längeres Kühlen auf 0° erhaltenen Kristalle ab. Nach Waschen mit Petroläther und kurzem Trocknen i. Hochvak. bleiben 110 mg reine Substanz (entspr. 3% d. Th.). Sie „verkohlt“ ohne zu schmelzen, bei 129 – 130°. Die Löslichkeit des relativ luftbeständigen Komplexes ist in den üblichen organischen Solvenzien nur gering, das beste Lösungsmittel ist warmes Benzol.

$C_{18}H_{12}Cr(CO)_3$ (364.3) Ber. C 69.23 H 3.32 Cr 14.28 Gef. C 68.67 H 3.32 Cr 14.21

4. *9,10-Dihydroanthracen-chrom-tricarbonyl*: 1.8 g (10 mMol) *9,10-Dihydro-anthracen* und 3 g (13.6 mMol) $Cr(CO)_6$ werden mit 20 ccm Dibutyläther auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei die Lösung langsam olivgrün wird. Nach Entwicklung von 100 ccm Gas schrekt man mit kaltem Wasser ab, läßt den Überschuß an Ausgangsmaterial durch Lagern im Eisschrank (0°) auskristallisieren und saugt die ausgeschiedenen Produkte auf einer G4-Fritte ab. Die so erhaltene klare Lösung wird eingedampft und der Rückstand sublimiert. Durch mehrstündiges Erwärmen auf 100 – 110° kann aus ihm zunächst $Cr(CO)_6$, Dihydroanthracen und eine gelbliche Flüssigkeit abgetrennt werden. Den gelben Rest sublimiert man bei 120° und wäscht die dabei erhaltenen Kristalle mit wenig eiskaltem Petroläther. Schmp. 143 – 144°; Zers. unter N_2 bei 215 – 218°. Die Löslichkeit der Verbindung in organischen Medien entspricht etwa der des Phenanthren-Komplexes. Selbst luftgesättigte Lösungen sind längere Zeit bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar. Ausb. 170 mg entspr. 5.4% d. Th.

$C_{14}H_{12}Cr(CO)_3$ (316.3) Ber. C 64.54 H 3.81 Cr 16.42 Gef. C 64.87 H 3.88 Cr 16.39

5. *Biphenyl-chrom-tricarbonyl* kann in Dibutyläther analog den vorstehend beschriebenen Präparaten erhalten oder auch im Bombenrohr dargestellt werden: 3 g (20 mMol) *Biphenyl* und 3 g (13.6 mMol) $Cr(CO)_6$ werden in einem Bombenrohr von 100 ccm Fassungsvermögen in einem eisernen Schutzmantel in schräger Stellung 24 Stdn. auf 190° erhitzt, wobei man die Bombe bis zum Schmelzen des Biphenyls öfters umschüttelt. Der erkaltete Bombeninhalt wird gepulvert und i. Hochvak. sublimiert. Nach Entfernung der Ausgangsprodukte durch längeres Erhitzen auf 70° erhält man bei 95° das gesuchte Produkt in gelben, seiden glänzenden Nadeln. Schmp. 87°. Zers.-P. 240 – 245° unter Chromabscheidung. Gut löslich in organischen Solvenzien.

$C_{12}H_{20}Cr(CO)_3$ (290.2) Ber. C 62.06 H 3.45 Cr 17.92 Gef. C 61.62 H 3.01 Cr 17.88