

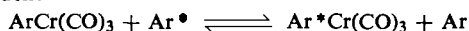
WALTER STROHMEIER und HANS MITTNACHT

## Darstellung von $^{14}\text{C}$ -markierten Aromaten-Metall-Komplexen durch Austauschreaktionen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. Mai 1960)

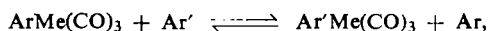
Die  $^{14}\text{C}$ -markierten Aromaten-Metall-Komplexe des Chroms vom Typ  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  können in einfacher Weise durch die folgende Austauschreaktion dargestellt werden:



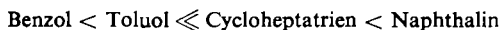
(Ar = aromatische Komponente,  $\text{Ar}^*$  = die entsprechende,  $^{14}\text{C}$ -markierte aromatische Komponente). — Bei vergleichbaren Versuchsbedingungen hängt die Austauschgeschwindigkeit von der Komponente Ar ab und nimmt in der Reihe Benzol < Toluol  $\ll$  Cycloheptatrien < Naphthalin zu.

Bei der Untersuchung einiger kinetischer Probleme schien uns die Verwendung von Aromaten-Metall-Komplexen des Typs  $\text{ArMe}(\text{CO})_3$ , bei welchen die aromatische Komponente (Ar) mit  $^{14}\text{C}$  markiert ist, wünschenswert. Im Prinzip kann natürlich jede radioaktiv markierte Verbindung durch geeignete Totalsynthese hergestellt werden. Es ist jedoch experimentell wesentlich einfacher, von der inaktiven Substanz auszugehen und die markierte Verbindung durch geeignete Austauschreaktionen zu erhalten.

Im Falle der Verbindungen  $\text{ArMe}(\text{CO})_3$  ist bekannt, daß die Reaktion:



bei welcher Ar und  $\text{Ar}'$  verschiedene aromatische Komponenten sind, eine Gleichgewichtsreaktion ist<sup>1)</sup>. Nach dieser Reaktion müßte auch der Austausch von Ar mit  $\text{Ar}^*$  ( $\text{Ar}^*$  =  $^{14}\text{C}$ -markierte Ar-Komponente) möglich sein. Tatsächlich konnten auf diese einfache Weise Benzol- $^{14}\text{C}$ -, Toluol- $^{14}\text{C}$ -, Naphthalin- $^{14}\text{C}$ - und Cycloheptatrien- $^{14}\text{C}$ -chromtricarbonyl dargestellt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Bei der Reaktionstemperatur von  $t = 120^\circ$  nimmt die Austauschgeschwindigkeit in der Reihe



zu, wobei die Austauschgeschwindigkeit für Cycloheptatrien wesentlich größer als für Toluol bzw. Benzol ist. Weiterhin zeigt die Tabelle am Beispiel des Benzolchromtricarbonyls eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Über die Kinetik und die Aktivierungswärmen dieser Austauschreaktionen wird in einer zusammenfassenden Arbeit berichtet werden.

<sup>1)</sup> G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und F. SANTAMBROGIO, Chim. e Ind. [Milano] **40**, 1003 [1958].

Ergebnisse der Austauschreaktion  $\text{ArCr}(\text{CO})_3 + \text{Ar}^* \rightleftharpoons \text{Ar}^*\text{Cr}(\text{CO})_3 + \text{Ar}$

$\text{ArCr}(\text{CO})_3$	$\text{Ar}^*$	spezif. Aktiv. von $\text{Ar}^*$ in $\mu\text{C}/\text{Mol}$	Reakt.- Zeit in Std.	Reakt.- Temp.	spezif. Aktiv. von $\text{Ar}^*\text{Cr}(\text{CO})_3$ in $\mu\text{C}/\text{Mol}$	prozen- tualer Austausch
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-}[^{14}\text{C}]$	965	12	80°	8	0.9
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-}[^{14}\text{C}]$	965	12	120°	22.5	2.4
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-}[^{14}\text{C}]$	965	12	160°	208	22.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{-}[^{14}\text{C}]$	50.6	12	120°	2.3	4.8
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{-}[^{14}\text{C}]$	129	3	120°	89.8	72.5
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-}[^{14}\text{C}]$	1468	3	120°	1280	90.5

Wir danken der RESEARCH CORPORATION, New York, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

0.2 mMole der Substanz  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  und 5 mMole der aktiven Verbindung  $\text{Ar}^*$  wurden in ein einseitig zugeschmolzenes Jenaer Glasrohr gegeben. Nach Kühlung mit flüss. Stickstoff wurde das Glasrohr an einer Hochvakuumapparatur evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend gab man das Proberohr mit der Substanz in einen auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizten Thermostaten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Verbindung isoliert und bis zur Konstanz der spezif. Aktivität resublimiert (2 mal). Die Bestimmung der spezif. Aktivität erfolgte durch quantitative trockene Verbrennung der Verbindung zu  $\text{CO}_2$ <sup>2)</sup> und Messung der Aktivität des  $\text{CO}_2$  in der Ionisationskammer nach der „rate of charge“-Methode<sup>3)</sup>. Verwendet wurde der Schwingkondensatormeßverstärker FH 56 der Firma Frieseke & Hoepfner (Erlangen-Bruck) in offener Stellung und eine 250-ccm-Ionisationskammer. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen war besser als  $\pm 0.5\%$ . Der prozentuale Austausch ist auf die im Gleichgewichtszustand zu erwartende spezif. Aktivität  $x_\infty$  bezogen, wobei  $x_\infty$  nach  $b \cdot x_0 = x_\infty \cdot (a + b)$  berechnet wurde ( $x_0$  = spezif. Aktivität von  $\text{Ar}^*$  zur Zeit Null,  $a$  und  $b$  sind die Molzahlen an eingesetztem  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  und  $\text{Ar}^*$ ). Die Substanzen  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  wurden nach der Lit. hergestellt<sup>4)</sup> und durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Die Darstellung von aktivem Cycloheptatrien ist bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>5)</sup>. Aktives Benzol, Toluol und Naphthalin wurde über den Handel bezogen.

2) K. E. WILZBACH und W. Y. SYKES, Science [Washington] **120**, 494 [1954].

3) D. L. BROWNELL und H. S. LOCKHART, Nucleonics **10**, Nr. 2, 26 [1952].

4) E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. **91**, 2763 [1958]; E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, Proc. chem. Soc. **1958**, 152.

5) R. M. LEMMON und W. STROHMEIER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 100 [1959]. Die Reaktionsprodukte der Photolyse von  $^{14}\text{CH}_2\text{N}_2$  und Benzol wurden in der vorliegenden Arbeit auf die Isolierung von aktivem Cycloheptatrien hin aufgearbeitet.