

rissen. Der Rückstand lieferte nach der Destillation 4.5 g *Diazoessigsäure-äthylester*. Ausb. 45% d. Th.

Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung wurde ein Gemisch von ungefähr $\frac{1}{3}$ Kaliumcarbonat und $\frac{2}{3}$ glykolsaurem Kalium erhalten (6.5 g).

Diazoessigsäure-äthylester mit Hilfe von Ionenaustauscher: Ein mit AMBERLITE I. R. A. 400 gefülltes Rohr von 18 cm Länge und 78 mm Durchmesser wurde bei 0° mit absol. Methanol gespült. Alsdann ließ man eine Lösung von 10 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylester* in 100 ccm Äther und 100 ccm Methanol während 4 Stdn. durchlaufen. Das aus der Kolonne austretende Produkt zeigte einen schwachen positiven LIEBERMANN-Test. Aus der gelben Lösung wurden Äther und Alkohol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 3.5 g *Diazoessigsäure-äthylester*. 0.4 g *N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylester* wurden zurückgewonnen. Berücksichtigt man die wiedergewonnene Menge an Nitroso-Verbindung, so beträgt die Ausb. 53% d. Th.

ERNST OTTO FISCHER, KLAUS ULM und HEINZ PETER FRITZ

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XL¹⁾

Über ein tetrameres Cyclopentadienyl-chromoxyd

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Mai 1960)

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 im Mol.-Verhältnis 1:0.5 in Benzol oder Cyclohexan, Sublimation des Trockenrückstandes bei 250–300° und Umkristallisation aus Benzol wurde tetrameres, blauvioletttes Cyclopentadienyl-chromoxyd, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO}]_4$, dargestellt. Der in organischen Medien vorzüglich lösliche, luftempfindliche Komplex besitzt das Dipolmoment 0 und ist antiferromagnetisch. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen einer gewellten Achtringstruktur mit alternierenden „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^+$ “- und „ O^- “-Gliedern.

Beim Arbeiten mit Di-cyclopentadienyl-chrom, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ²⁾, sind wegen dessen außerordentlich großer Oxydationsempfindlichkeit stets besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Insbesondere seine rotbraunen Lösungen in organischen Medien werden durch Luftsauerstoff praktisch augenblicklich angegriffen und verändert. Man beobachtet dann eine vorübergehende blaue bis stumpf blaugrüne Verfärbung, die den Gedanken an eine bereits vollständige Zerstörung des Komplexes recht nahelegt, da man nach Abzug des Solvens, Trocknung und anschließender Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum bis 200° kein $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mehr isolieren kann.

Zur genaueren Untersuchung dieser noch nicht völlig aufgeklärten Oxydationsvorgänge oxydierten wir $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einer sehr geringen Menge Luftsauerstoff. Nach

¹⁾ XXXIX. Mitteil.: E. O. FISCHER und N. KRIEBITZSCH, Z. Naturforsch., **15b**, 465 [1960].

²⁾ a) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **8b**, 444 [1953]; E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955]; b) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954]; F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9b**, 417 [1954].

Trocknen des Reaktionsrückstandes erhielten wir neben unverändertem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei Steigerung der Temperatur auf $250-300^\circ$ eine geringe Menge eines kristallinen, tief-blauen Sublimats. Das verhältnismäßig absorptionsarme IR-Spektrum sprach für eine hochsymmetrische Struktur. Qualitativ war in der Verbindung C, H, Cr sowie O nachzuweisen.

Eine optimale Ausbeute an der blauen Substanz (48–50% d. Th.) erhielten wir durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit O_2 im Mol.-Verhältnis 1 : 0.5 in siedendem Benzol. Bei Anwendung geringerer Sauerstoffmengen erhielt man stets einen Teil des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zurück. Wurde andererseits zusätzlich O_2 eingeleitet, so trat in gleichem Maße die Ausbeute an blauem Sublimat zurück, da die weitergehende Oxydation zu einer völligen Zerstörung des Komplexes führte.

Nach unbefriedigend verlaufenen Vorversuchen wurde erst durch Verwendung von Benzol zum Umkristallisieren die reine Substanz gewonnen.

Die Umsetzung läßt sich mit annähernd gleichen Ausbeuten nach zwei Methoden durchführen. Entweder man leitet den Sauerstoff in die siedende Benzol-Lösung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit geringer Blasengeschwindigkeit aus einer Gasbürette unter Rühren ein oder man schüttelt mit Sauerstoff bei Raumtemperatur in einer für Hydrierzwecke gebräuchlichen Apparatur. Hierbei läßt sich die zugegebene Sauerstoffmenge naturgemäß besser dosieren. In beiden Fällen wird anschließend das Lösungsmittel bis zur Trockne abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert.

Eine Reinigung durch Resublimation ist nicht möglich, da hierbei fast restlose Zersetzung eintritt. Versuche, auch die erste Sublimation zu vermeiden und das gleiche Produkt direkt durch Filtration der Reaktionslösung oder durch Extraktion zu isolieren, schlugen fehl. Offensichtlich bilden die thermischen Vorgänge während der bei verhältnismäßig hoher Temperatur verlaufenden Sublimation eine wesentliche Voraussetzung für die Verbindungsbildung*).

EIGENSCHAFTEN

Das glänzende, blauviolette Nadeln bildende Cyclopentadienyl-chromoxyd ist in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich, besonders gut in Benzol. Es ist kristallin sowie vor allem auch in Lösung sehr luftempfindlich. Handelt es sich doch bei seiner Darstellung nur um eine partielle Oxydation von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Bei weiterem Luftzutritt entstehen in organischen Medien unlösliche, violette bis braune Zersetzungsprodukte. Wasser zerstört den Komplex sofort unter Bildung einer kurzzeitig beständigen, tiefvioletten Lösung, aus der mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in alkalischem Medium eine leicht gelbliche Fällung erhalten werden kann. Wie die qualitative Untersuchung ergab, enthält diese neben Cr und Hg auch aromatische Bestandteile. Läßt man die wäßrige Lösung des Komplexes längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich unter Entfärbung $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als Hydrolyseprodukt ab.

Selbst die anfänglich blauviolette Lösung in N_2 -gesättigtem absol. Äthanol wird nach einigen Stunden alkoholytisch gespalten.

*) Eine nach dem IR-Spektrum ähnlich gebaute Schwefelverbindung läßt sich übrigens durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einer benzolischen Lösung von S erhalten. Sie sublimiert bei $260-320^\circ$ aus dem getrockneten Reaktionsrückstand und ist schwarzbraun, in feiner Verteilung dunkel grünbraun. Ihre Untersuchung ist im Gange.

Das Molekulargewicht (gef. 532 und 537) entspricht einem tetrameren Molekül der Zusammensetzung $[C_5H_5CrO]_4$. Das sublimierte Rohprodukt zeigt hingegen noch Molekulargewichte um 950.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich nach Beobachtungen im durchfallenden Licht eines Schmelzpunktmikroskops ab $\sim 250^\circ$ langsam unter Schwarzfärbung.

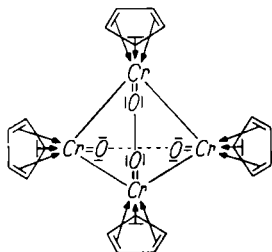
In Benzol-Lösung wurde bei 25° das Dipolmoment 0 gefunden³⁾.

Lichtabsorptionsmessungen⁴⁾ in absol. Äthanol ergaben im UV-Gebiet ein Maximum bei $261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.4 \cdot 10^4$) und im sichtbaren eines bei $551\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.58 \cdot 10^3$).

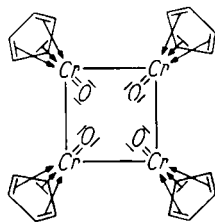
Die magnetische Untersuchung bewies Antiferromagnetismus⁵⁾. Da die Néel-Temperatur, oberhalb der sich erst normales paramagnetisches Verhalten einstellt und die Zahl der ungepaarten Elektronen exakt bestimmen läßt, verhältnismäßig hoch liegt — vermutlich bei ungefähr 150° — sind genaue Aussagen über die Zahl der ungepaarten Elektronen noch nicht möglich. Vermutlich liegt 1 unpaares Elektron vor.

MOLEKELGESTALT UND BINDUNG

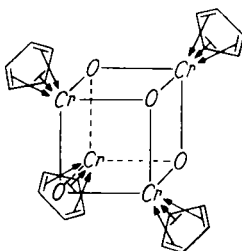
Anhand dieser Befunde bieten sich verschiedene Strukturvorstellungen an, die sich durch die Form ihres geometrischen Grundkörpers, die Ringgröße und durch die Art der Bindungen zwischen Metall und Sauerstoff zum Teil beträchtlich voneinander unterscheiden.



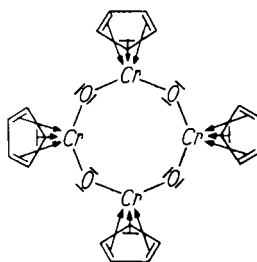
I



II



III



IV

³⁾ Nach Messungen von K. FICHEL.

⁴⁾ Herrn Dr. E. BIEKERT, MPI für Biochemie, München, sei für die Aufnahmen freundlich gedankt.

⁵⁾ Nach Messungen von cand. phys. H. G. OLF, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule München.

Das erste Modell (I) besteht aus einem Grundgerüst von vier tetraedisch, das zweite (II) aus vier eben angeordneten Chromatomen. An diese ist jeweils ein Cyclopentadienyl-Ring über 6 π -Elektronen sowie ein Sauerstoff doppelt gebunden.

Als drittes Modell (III) wäre ein Würfel denkbar, in dem sich zum Beispiel die vier Chromatome an den Enden der senkrecht aufeinanderstehenden Diagonalen zweier gegenüberliegender Würfelflächen befinden können und die vier Sauerstoff-Atome auf die übrigen Würfecken verteilt sind. Der Sauerstoff läge hier wohl dreibindig vor. Jedes Chromatom würde drei benachbarte Sauerstoffatome besitzen und mit ihnen in Wechselwirkung stehen. Alternativ-Besetzungen am Würfel hätten O—O- und Cr—Cr-Bindungen zur Folge.

Als Variation dieses Strukturvorschlages ist auch ein tetragonales Prisma möglich. Dieses Modell unterscheidet sich von III nur durch das Vorliegen von zwei verschiedenen Cr—O- und Cr—Cr-Abständen.

Der Strukturvorschlag IV bietet einen Achtring, in dem vier Chromatome durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Auch hier greifen die symmetrisierten Fünfringe mit je 6 π -Elektronen in die Orbitale eines jeden Chromatoms ein. Es müssen dann reine Metall—Sauerstoff-Einfachbindungen vorliegen. Ähnliche Achtring-Strukturen sind kürzlich für $[(CH_3)_2SiO]_4$ ⁶⁾ und $[(CH_3)_2GaOH]_4$ ⁷⁾ röntgenographisch bewiesen worden.

INFRAROT-UNTERSUCHUNGEN

Um zwischen diesen vier Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde das IR-Spektrum der Verbindung im Bereich von 5000—250/cm aufgenommen. Da eine Cr—O-Bindung vorliegen mußte, wurde als Vergleichssubstanz $K_2[Cr_2O_7]$ ⁸⁾ herangezogen.

Wie die Tabelle zeigt, finden sich im IR-Spektrum des $[C_5H_5CrO]_4$ neben C_5H_5 -Banden im Bereich der Cr—O-Doppelbindung keine entsprechenden Banden, so daß die Strukturen I und II sofort ausscheiden.

Die an sich unwahrscheinliche Struktur III sollte Cr—O-Bindungen aufweisen, die schwächer als normale Cr—O-Einfachbindungen sein müßten. Daraus würde sich aber eine Frequenzlage von 500—450/cm errechnen, wenn man eine Kraftkonstante von ca. 2/3 derjenigen einer einfachen Cr—O-Bindung annimmt. Es findet sich dafür jedoch keine entsprechend intensive Bande bei $[C_5H_5CrO]_4$. Die Struktur III scheidet damit ebenfalls aus, besonders da die Cr—O—Cr-Valenzschwingung bei 551/cm ganz ähnlich der im $[Cr_2O_7]^{2-}$ liegt. Die unterschiedlichen Intensitäten dürften durch die geänderten geometrischen Verhältnisse verursacht werden. Für die 551/cm-Bande erscheint keine andere Erklärung als möglich.

Die Banden bei 467, 365 und 353/cm weisen wir Cr-Ring-Schwingungen zu, wobei die zweite einer Valenz-Schwingung zuzuordnen sein dürfte. Bei $Cr(C_5H_5)_2$ tritt die entsprechende Frequenz bei 408/cm⁹⁾ auf. Die Cyclopentadienyl-Reste lassen sich durch die Frequenzen 3049, 2916, 1433, 1114, 1006 und 793/cm eindeutig als symme-

6) H. STEINFINK, B. POST und J. FANKUCHEN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 420 [1955].

7) G. S. SMITH und J. L. HOARD, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3907 [1959].

8) H. STAMMREICH, D. BASSI, O. SALA und H. SIEBERT, Spectrochim. Acta **13**, 192 [1958].

Infrarot-Banden des $[C_5H_5CrO]_4$ und des $[Cr_2O_7]^{2-}$ -Ions in festem Zustand

$[C_5H_5CrO]_4$	Schwingungsart	$K_2[Cr_2O_7]$
340 w		331 w
353 sh		
365 m	Cr-Ring-Valenz asymm. (I) CrO ₃ -Deformation	367 sh 372 s 377 sh
467 sh		
526 sh		
551 s br	Cr—O—Cr-Valenz (symm.)	554 } s 563 }
750 sh	Cr—O—Cr-Valenz (asymm.)	765 s
793 s	CH-Deformation (I)	798 m—w
840 m		
898 w	Cr=O (symm.)	885 m 891 w 903 } w 908 }
925 w	Cr=O (symm.) Cr=O (asymm.)	935 m 949 ss 955
1006 s	CH-Deformation (II)	
1056 w		
1114 m	CC-Valenz (asymm. Ringdehnung)	
1252 sw		
1351 m		
1433 s	CC-Valenz	
1595 m		
1686 w		
1784 sw		
2916 w }	CH-Valenz	
3049 m }		

Es bedeuten: ss sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach und sw sehr schwach, sh Schulter und br breite Kontur.

Bei den CrO-Frequenzen sind die im $[Cr_2O_7]^{2-}$ -Ion⁹⁾ zugeordneten Schwingungsarten angeführt.

trische Fünfringe ansprechen¹⁰⁾. Somit verbleibt Struktur IV als einzig sinnvolle Deutung des Spektrums.

Für IV kann man einen ebenen oder einen gewellten Cr—O-Achtring annehmen. Eine grobe Näherungsrechnung unter Verwendung der früher für eine Cr—O-Einfachbindung gefundenen Kraftkonstante $K = 3.41 \text{ m dyn}/\text{\AA}^{11)}$ ergibt einen Cr—O—Cr-Winkel am Sauerstoff von etwa 70–80°. Dieser Wert weicht jedoch so eindeutig von den für den ebenen Ring zu fordernden 135° ab, daß die Annahme eines gewellten Achtringes als gesichert angesehen werden kann. Auch eine lineare Cr—O—Cr-Anordnung mit $2\alpha = 180^\circ$ ist im übrigen sofort damit auszuschließen. Auf Grund des fehlenden Dipolmomentes sollte eine Struktur mit abwechselnd aus der von den vier Cr-Atomen gebildeten Ebene herausragenden O-Atomen vorliegen.

Der MÜNCHENER UNIVERSITÄTSGESELLSCHAFT, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die Überlassung des CsBr-Prismas nebst

⁹⁾ H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

¹⁰⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

¹¹⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 [1954].

Reststrahlenfilter-Einrichtung, des Spektrographen bzw. des Hostaflon-Öls verbindlichst. Frl. H. HUMMEL sind wir für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren sehr verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Messungen wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer, Modell 21, mit NaCl- und CsBr-Prisma durchgeführt. Die Proben wurden unter Luftausschluß in Nujol bzw. Hostaflon aufgeschlämmt und in abgedichteten Küvetten mit entsprechenden Fenstern vermessen.

Tetrameres Cyclopentadienyl-chromoxyd: Bei den nachfolgenden Operationen werden Hähne und Schiffe mit einem äther- und benzolfesten „Schliff-Fett“¹²⁾ gedichtet, um Verunreinigungen des Produktes zu vermeiden. Zur exakten Sauerstoffdosierung ist es erforderlich, die Apparatur zuerst durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit N₂ luftfrei zu machen.

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler nebst angeschlossenen Quecksilberventil, Gaseinleitungsrohr und Stickstoffansatz werden 10 g (0.055 Mol) Cr(C₅H₅)₂, die man zuvor unter N₂ in 100 ccm Benzol oder ein anderes indifferentes organisches Lösungsmittel gegeben hat, unter Rückfluß und Rühren bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Dann wird die Verbindung zu einer O₂-gefüllten Gasbürette durch das Öffnen des Hahns am Gaseinleitungsrohr hergestellt. In die siedende Lösung leitet man nun einen langsamen, mit konz. Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffstrom, der so reguliert wird, daß 1–2 Blasen/Sek. durch einen Blasenähler perlen. Den Austritt des O₂ verhindert das Hg-Ventil auf dem Kühler, da der Sauerstoff unter diesen Bedingungen sofort vollständig aufgenommen wird und nur geringer Überdruck in der Apparatur entsteht. Insgesamt werden 616.4 ccm (0°, 760 Torr; 0.0275 Mol) Sauerstoff eingeleitet. Anschließend wird die Lösung, die sich unter Bildung eines Niederschlags dunkel stumpfblau bis blaugrün verfärbt hat, bei Raumtemperatur 12–15 Stdn. weitergerührt.

Es ist ebenso möglich, die Oxydation bei Raumtemperatur vorzunehmen. In einer Apparatur ähnlich einer Hydrieranordnung mit Sauerstoff- und Stickstoffansatz wird die benzolische Cr(C₅H₅)₂-Lösung kräftig geschüttelt und dabei die Verbindung zu der Sauerstoffbürette hergestellt. Die Aufnahme erfolgt zuerst langsam und wird dann unter leichter Erwärmung der Reaktionsmischung lebhafter. Sie ist nach ungefähr 2–3 Stdn. beendet. Auch hier wird über Nacht weitergeschüttelt.

In beiden Fällen wird nun das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur von ungefähr 40–50° vollständig abgezogen und schließlich der trockene Rückstand in ein Sublimationsgefäß übergeführt und i. Hochvak. mit einer Außenheizung bei 240–300° sublimiert. Dunkel blauviolette, schwerflüchtige, schimmernde Kristalle scheiden sich ab. Die Rohausbeute beträgt 3.5–3.7 g, entspr. ~50% d. Th. Wegen überwiegender Zersetzung ist eine Weiterreinigung durch Resublimation nicht möglich.

Man gewinnt ein analysenreines Produkt durch 4–5 maliges Umkristallisieren der Rohsubstanz aus Benzol unter N₂. Dazu löst man die Kristalle mit möglichst wenig 40–50° warmem, absol., N₂-gesättigtem Benzol von einer G 3-Fritte in ein untergesetztes Schlenk-Rohr von etwa 200 ccm Fassungsvermögen, das unter leichtem Unterdruck steht. Verunreinigungen und unlösliche Oxydationsprodukte werden dabei abgetrennt. Das Filtrat wird mit der Wasserstrahlpumpe eingengt und anschließend im offenen Schlenk-Rohr im N₂-Strom erneut im Wasserbad erwärmt, bis sämtliche abgeschiedenen Kristalle wieder in Lösung gegangen sind. Anschließend wird auf 8–10° abgekühlt. Die auskristallisierten Nadeln werden auf einer G 2-Fritte gesammelt.

¹²⁾ G. KAPSENBERG, Kolloid.-Z. **86**, 23 [1939].

Diese Operationen werden 3–4 mal wiederholt. Aus den Mutterlaugen kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa ein Drittel des Rohprodukts. Sie wird mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet und unter strengstem Luftausschluß aufbewahrt.

$[C_5H_5CrO]_4$ (532.4) Ber. C 45.12 H 3.79 Cr 39.07 O 12.02

Gef. C 44.97 H 3.81 Cr 38.81 O 12.18

Mol.-Gew. 532, 537 (kryoskop. in Benzol)

HANS BEYER und GERD BADICKE¹⁾

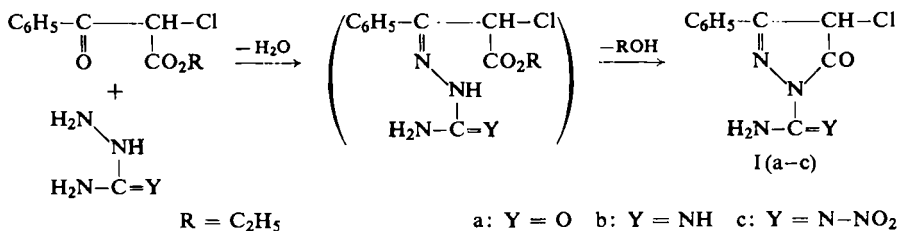
Über 1-substituierte 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolone-(5) und ihr Verhalten gegenüber Thioharnstoff, Thiosemicarbaziden und Hydrazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 20. Mai 1960)

Die Kondensation von α -Chlor-benzoylessigester mit Semicarbazid, Aminoguanidin und Nitroaminoguanidin führt zu in 1-Stellung substituierten 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolonen-(5). Aus diesen entstehen bei der Umsetzung mit Thioharnstoff bzw. Thiosemicarbaziden, mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin die *S*-[Pyrazolonyl-(4)]-isothioharnstoffe bzw. -isothiosemicarbazide, das 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolon-(5) und die 4-Benzolazo-3-phenyl-pyrazolone-(5).

In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir über die Darstellung und das Verhalten des α -Chlor-acetessigester-semicarbazons, -guanylhyacons und -nitroguanylhyacons gegenüber Basen berichtet. Die Untersuchungen wurden nun auf die Kondensationsprodukte des α -Chlor-benzoylessigesters mit Semicarbazid-hydrochlorid, Aminoguanidin-hydrochlorid und Nitroaminoguanidin ausgedehnt. Im Gegensatz zum α -Chlor-acetessigester reagiert der α -Chlor-benzoylessigester mit den genannten Derivaten des Kohlensäurehydrazids bei Raumtemperatur unter cyclisierender Kondensation zu den 1-substituierten 4-Chlor-3-phenyl-pyrazolonen-(5) (Ia–Ic).



¹⁾ Vgl. G. BADICKE. Dissertat. (Teil A), Univ. Greifswald 1959.

²⁾ H. BEYER und G. BADICKE, Chem. Ber. 93, 826 [1960].