

ERNST OTTO FISCHER und SIEGFRIED BREITSCHAFT

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXXII¹⁾

Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. April 1963)

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-chrom(I)-benzol, $C_5H_5CrC_6H_6$, mit Azulen in Benzol unter Zusatz von Borfluorid-dimethylätherat und nachfolgende Hydrolyse ließ sich gelbes, paramagnetisches, als Hexafluorophosphat fällbares Azulenium-chrom(I)-cyclopentadienyl-Kation, $[C_{10}H_9CrC_5H_5]^+$, erhalten. Seine Reduktion mit Dithionit in alkalischer Lösung führte zu grünem, diamagnetischem, sublimierbarem Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl, $C_{10}H_9CrC_5H_5$. In Bestätigung der Struktur erhält man daraus durch Hydrierung der freien Doppelbindung im anellierten, nicht komplexbindenden Fünfring blaugrünes Trimethylen-cycloheptatrienyl-chrom(0)-cyclopentadienyl, $C_{10}H_{11}CrC_5H_5$. Es zeigt Eigenschaften eines aliphatisch substituierten $C_5H_5CrC_7H_7$ und läßt sich wie dieses, im Gegensatz zu $C_{10}H_9CrC_5H_5$, reversibel zum gut beständigen gelben Kation $[C_{10}H_{11}CrC_5H_5]^+$ oxydieren. Für vergleichende NMR-Messungen an den neuen Elementkomplexen des Cr^0 wurde grünes 4.6.8-Trimethyl-azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl, $C_{13}H_{15}CrC_5H_5$, hergestellt.

PRÄPARATIVES VERFAHREN

Versuche, an Stelle von Benzol andere Ringliganden in Cyclopentadienyl-chrombenzol $C_5H_5CrC_6H_6$ ²⁾ einzuführen, hatten uns kürzlich zur Isolierung von Cyclopentadienyl-chrom(0)-cycloheptatrienyl $C_5H_5CrC_7H_7$ ³⁾ geführt. Da offenbar das Cycloheptatrienyl-Kation als Ligand in Kombination mit dem „ C_5H_5Cr “-Rest gegenüber Benzol bevorzugt ist, setzten wir nun Azulen ein, das ein Dipolmoment von 1.0 Debye aufweist und durch sein chemisches Verhalten zeigt, daß seinem Siebenring δ^+ -Charakter zukommt. Dieser nähert sich damit dem Ladungszustand des Cycloheptatrienyl-Kations.

Ein thermischer Austausch war wie im Falle des Cycloheptatriens⁴⁾ und zum Unterschied von der CO-Substitution in $Mo(CO)_6$, die zu $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ ⁵⁾ führt, nicht möglich. Erst bei Fixierung der negativen Ladung auf dem Fünfring durch Zugabe einer Lewis-Säure wie BF_3 und der damit verbundenen Ausprägung einer positiven Ladung am Siebenring trat Reaktion ein.

Setzte man in diesem Sinne stöchiometrische Mengen Azulen und $C_5H_5CrC_6H_6$ in Benzol mit langsam zutropfendem Borfluorid-dimethylätherat $F_3B \cdot O(CH_3)_2$ um, so bildeten sich bei Raumtemperatur rasch dunkle, schwere Tropfen unter gleich-

¹⁾ LXXI. Mitteil.: E. O. FISCHER und F. J. KOHL, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

²⁾ E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Z. Naturforsch. **13b**, 197 [1958].

³⁾ E. O. FISCHER und S. BREITSCHAFT, Angew. Chem. **75**, 94 [1963].

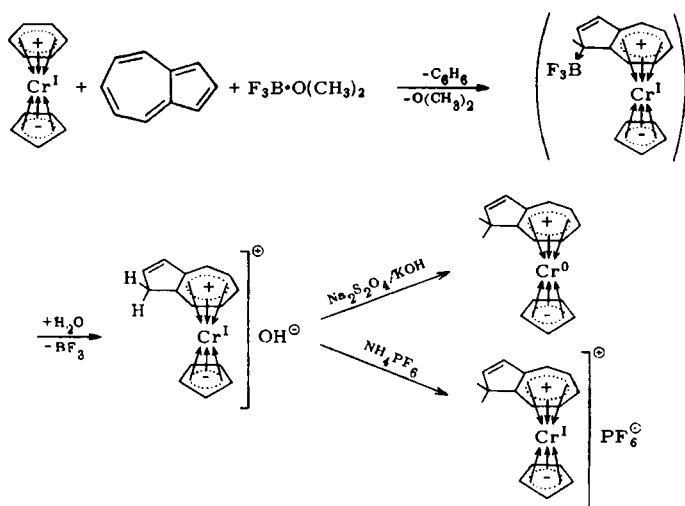
⁴⁾ Nach eigenen Untersuchungen.

⁵⁾ R. BURTON, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4290.

zeitiger weitgehender Entfärbung des Lösungsmittels. Nach der Hydrolyse zeigten Fällungsversuche, daß ein komplexes Kation entstanden war. Das gelbe, schwerlösliche Hexafluorophosphat entsprach der Zusammensetzung $[\text{CrC}_{15}\text{H}_{14}]\text{PF}_6$. Sein Paramagnetismus⁶⁾ ($P_{\text{eff}} = 2.04$ Bohrsche Magnetonen, entspr. einem ungepaarten Elektron) wies darauf hin, daß die ursprüngliche Oxydationszahl +1 des Chroms in $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$, ähnlich wie bei der Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^{\oplus}$, auch im neuen Komplexion erhalten geblieben war. Damit lag die Deutung als Azulenium-chrom(I)-cyclopentadienyl-Kation, $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5]^{\oplus}$, bereits sehr nahe. Es würde damit nach Oxydationszahl des Zentralmetalls und Ladungszustand der Ringe dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^{\oplus}$ gleichen und müßte sich demnach wie dieses zum Neutralkomplex reduzieren lassen.

Die Behandlung der nach der Hydrolyse erhaltenen wäßrigen Kationkomplexlösung mit Natriumdithionit/KOH in Anwesenheit von Hexan führte bei sorgfältigem Luftausschluß rasch zur Blaufärbung der organischen Phase, aus der sich ein grünes, kristallines, sehr luftempfindliches Produkt isolieren ließ. Nach Sublimation und chromatographischer Reinigung entsprachen die Analysenwerte der Summenformel $\text{CrC}_{15}\text{H}_{14}$.

Die Entstehung des darin vorliegenden, nachfolgend in seiner Struktur noch weiter gesicherten Azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyls, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$, kann man sich so vorstellen:



Dabei dürfte dem $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ neben der Polarisierung des Azulens auch eine lockernde Wirkung auf das gebundene Benzol zuzuschreiben sein, wie sie ähnlich von AlCl_3 oder AlBr_3 bei Austauschreaktionen am Primärkomplex der Di-benzol-chrom-Darstellung durch reduzierende Friedel-Crafts-Synthese ausgeübt wird⁷⁾.

STRUKTURSICHERUNG

Legt man der ungeladenen neuen Verbindung die oben formulierte Struktur eines Azulenium- oder „Cyclopentadieno-cycloheptatrienyl-chrom(0)-cyclopentadienyls“

⁶⁾ Nach Messungen von K. SCHWARZHANS.

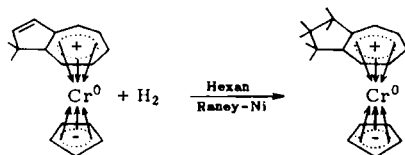
⁷⁾ E. O. FISCHER und J. SEEHOLZER, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 244 [1961].

zugrunde, so sollte, entsprechend der Metallschalenauffüllung zur Kryptonstruktur, Diamagnetismus auftreten, wie er in der Tat zu beobachten ist. Daß Cyclopentadienylring und Azulengerüst im π -Komplex noch vorliegen, zeigen für den Fünfring IR-Frequenzen der Verbindung in Nujol/Hostaflon bei 3021 (w), 1420 (m), 1110 (s), 1005 (s), 805 (s)/cm, die zugleich seine pentagonale Symmetrie und echte Durchdringungskomplexbindung an das zentrale Metall bestätigen; die Azulenenkomponente tritt z. B. schon bei der Zersetzung der Verbindung an der Luft in geringen Mengen frei auf.

In der vorgeschlagenen Struktur muß ferner eine freie, hydrierbare C=C-Doppelbindung im Fünfring des Azulenium-Kations vorhanden sein. Sie gibt sich indirekt durch eine γ_{CH} -Schwingung bei 721/cm (ss) zu erkennen, deren Lage nur H-Atomen an olefinischen C-Atomen zukommen kann⁸⁾. Weitere IR-Banden des $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ liegen bei 2887 (w), 1339 (m), 1294 (m), 1250 (m), 1220 (w), 1195 (w), 1156 (w), 1122 (w), 1088 (w), 1021 (m), 956 (s), 922 (m), 898 (w), 882 (w), 858 (w), 837 (s), 826 (m), 760 (w), 742 (w), 670 (m)/cm. Zum Vergleich seien ihnen die Banden des Azulenium-chrom(I)-cyclopentadienyl-hexafluorophosphates gegenübergestellt: 3105 (s), 2924 (w), 1869 (w), 1799 (w), 1707 (w), 1623 (w), 1585 (m), 1548 (w), 1522 (w), 1497 (w), 1479 (w), 1460 (w), 1422 (s), 1397 (s), 1340 (s), 1300 (m), 1267 (w), 1230 (m), 1205 (w), 1165 (w), 1131 (w), 1112 (w), 1083 (w), 1064 (w), 1025 (w), 1012 (m), 965 (m), 930 (m), 778 (w), 746 (w), 740 (w), 730 (s), 668 (s)/cm.

Zum experimentellen Nachweis der freien Doppelbindung wurde der Neutralkomplex in Hexan gelöst und mit H_2 bei Anwesenheit von Raney-Nickel behandelt. Die Hydrierung erfolgte rasch und vollständig unter Aufnahme der H_2 -Menge, die einer Doppelbindung entspricht. Nach Einengen der nunmehr etwas tiefer blau gefärbten Hexanlösung ließ sich das entstandene, in der Farbe auffällig an ungeladenes $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_6\text{CH}_3$ erinnernde Dihydroprodukt als kristalliner Komplex der Zusammensetzung $\text{CrC}_{15}\text{H}_{16}$ isolieren. Die γ_{CH} -Schwingung bei 721/cm war darin praktisch verschwunden, die restlichen Banden lagen bei: 3003 (w), 2915 (w), 2833 (w), 1770 (w), 1686 (w), 1603 (w), 1464 (w), 1431 (w, sh), 1416 (w), 1299 (w), 1284 (m), 1271 (w), 1215 (w), 1202 (w), 1167 (w), 1147 (w), 1110 (s), 1026 (m), 1007 (s), 938 (m), 922 (m), 895 (m), 855 (m), 838 (m, sh), 922 (m), 894 (m), 855 (m), 838 (sh), 832 (m), 814 (m), 801 (m), 762 (w), 734 (m), 720 (w), 688 (m)/cm.

Damit erscheint es insgesamt gerechtfertigt, das Dihydroprodukt als Trimethylen-cycloheptatrienyl-chrom(0)-cyclopentadienyl, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$, aufzufassen und seine Entstehung und Struktur gemäß



zu formulieren. Die hydrierte Verbindung läßt sich im übrigen reversibel durch Oxydation ihrer Lösung an der Luft in das komplexe Kation $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5]^{\oplus}$

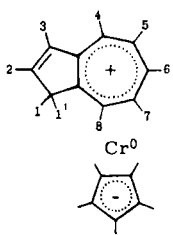
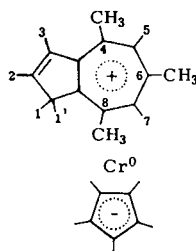
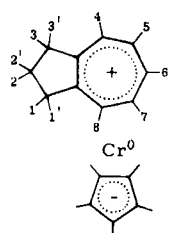
⁸⁾ Untersuchungen von H. P. FRITZ.

überführen. Sie unterscheidet sich darin charakteristisch vom unhydrierten Komplex, der hierbei tiefgreifendere Änderungen erfährt.

Im Zusammenhang mit den nachfolgend wiedergegebenen NMR-Untersuchungen und ihrer Deutung wurde schließlich zur sicheren Zuordnung der Siebenringprotonen nach demselben Verfahren grünes, kristallines 4.6.8-Trimethyl-azulenium-chrom(0)-cyclopentadienyl, $C_{13}H_{15}CrC_5H_5$, dargestellt.

Die Strukturvorstellungen der neu erhaltenen Verbindungen werden durch die in CS_2 aufgenommenen 1H -NMR-Spektren ebenfalls gestützt. Die ermittelten Lagen und Intensitäten der einzelnen Signale, sowie die aus ihrem Vergleich gefolgerte qualitative Zuordnung der Protonen, seien zunächst vorangestellt⁹⁾.

1H -NMR-Spektren von $C_{10}H_9CrC_5H_5$, $C_{13}H_{15}CrC_5H_5$ und $C_{10}H_{11}CrC_5H_5$

		τ -Wert	Intensität	Stellung
A $C_{10}H_9CrC_5H_5$		6.29	5	C_5H_5
		6.05	2	1.1'
		4.36	3	5.6.7
		3.83	2	4.8
		3.43	1	} 2.3
		2.86	1	
B $C_{13}H_{15}CrC_5H_5$		7.0; 7.26; 7.11	9	4.6.8
		6.37	5	C_5H_5
		6.2	2	1.1'
		4.37	2	5.7
		3.4	1	} 2.3
		2.65	~1	
C $C_{10}H_{11}CrC_5H_5$		7.55	2	2.2'
		6.58	4	1.1'; 3.3'
		6.16	5	C_5H_5
		4.37	5	4.5.6.7.8

Im einzelnen zeigt die Tabelle, daß bei den Komplexen A und B in der zunächst besonders interessierenden Frage der freien Doppelbindung bei τ -Werten von 3.43 und 2.86 bzw. 3.4 und 2.65 jeweils zwei Signale in der Intensität 1 auftreten, die wir

⁹⁾ Wegen der eingehenden Analyse der NMR-Spektren siehe H. P. FRITZ und C. G. KREITER, J. Organometallic Chemistry, im Erscheinen.

den Protonen an den olefinischen C-Atomen in 2- und 3-Stellung am Fünfring zuzuordnen. Im hydrierten Komplex C, in dem die 1.1'- und 3.3'-Stellung äquivalent werden, findet man für deren Protonen unter starker Verschiebung, entsprechend der Absättigung des anellierten Fünfringes, ein Signal der Intensität 4 bei einem τ -Wert von 6.58, während die 2.2'-Protonen nun dem Signal bei $\tau = 7.55$ mit der Intensität 2 zuzuschreiben sein dürften. Die 1.1'-Protonen bei A und B ordnen wir den mit Intensitäten 2 jeweils auftretenden Signalen bei $\tau = 6.05$ bzw. 6.2 zu.

Die Protonen des Siebenringes verursachen bei A 2 Bandengruppen bei $\tau = 3.83$ (Stellung 4.8, Intensität 2) und $\tau = 4.36$ (Stellung 5.6.7, Intensität 3). In B tritt ein Signal bei $\tau = 4.37$ (Stellung 5.7, Intensität 2) auf. Drei weitere bei den τ -Werten 7.26, 7.11 und 7.00 in der Gesamtintensität 9 schreiben wir den Methylprotonen in der 4.6, und 8-Position zu. In der hydrierten Verbindung C findet man schließlich für die Protonen in 4.5.6.7.8-Stellung bei $\tau = 4.37$ nur mehr ein Signal der Intensität 5.

Der in allen drei Verbindungen dem Siebenring des Azuleniumsystems am Metall gegenüberstehende Cyclopentadienylring verursacht mit seinen Protonen bei A, B und C jeweils nur ein scharfes Signal bei $\tau = 6.29$, 6.37 und 6.16 (alle Intensität 5). Dies spricht für seine bereits aus den IR-Spektren gefolgerte pentagonale Symmetrie in A, B und C.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung unserer Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $[C_{10}H_9CrC_5H_5]PF_6$: In einem 100-ccm-Kölbchen mit seitlichem Hahnansatz werden unter N_2 40 ccm absol. N_2 -gesätt. Benzol, 644 mg (3.30 mMol) $C_5H_5CrC_6H_6$ ²⁾ und 420 mg (3.28 mMol) Azulen¹⁰⁾ vereinigt. In diese Lösung läßt man unter raschem magnetischem Rühren 1.5 ccm (16.5 mMol) $F_3B \cdot O(CH_3)_2$ eintropfen, wobei sich sofort dunkle Tropfen abscheiden und gleichzeitig die Färbung der Reaktionslösung verblaßt. Nun wird mit 50 ccm N_2 -gesätt. Wasser hydrolysiert. Das Benzol entfärbt sich dabei weitgehend, die wäßr. Phase wird gelbgrün. Diese wird abgetrennt, mit Äther gewaschen und bis zur vollständigen Fällung mit NH_4PF_6 versetzt. Das ziemlich luftbeständige gelbe Salz wird durch Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt. Ausb. 560 mg (43 % d. Th., bez. auf $C_5H_5CrC_6H_6$).

$CrC_{15}H_{14}]PF_6$ (391.3) Ber. C 46.05 H 3.61 Cr 13.29 P 7.91

Gef. C 46.36 H 3.61 Cr 12.90 P 7.80

2. $C_{10}H_9CrC_5H_5$: Analog 1. werden 1.737 g (8.92 mMol) $C_5H_5CrC_6H_6$ ²⁾, 1.140 g (8.90 mMol) Azulen und 1.7 ccm (19 mMol) $F_3B \cdot O(CH_3)_2$ in 30 ccm Benzol umgesetzt. Nach der Hydrolyse mit 40 ccm Wasser wird gründlich mit Äther gewaschen und darauf in eine wäßr. Lösung von ca. 5 g $Na_2S_2O_4$ und 6 g KOH , die mit Petroläther überschichtet ist, eingerührt. Nach kurzer Zeit färbt sich der Petroläther blau, die wäßr. Schicht grün. Die Phasen werden getrennt und der Petroläther abgezogen. Man sublimiert den Rückstand in einem Gefäß mit Kühlfinger bei ca. 70° i. Hochvak. und erhält dabei dunkelgrüne Nadeln. Ausb. 985 mg (45 % d. Th., bez. auf $C_5H_5CrC_6H_6$).

Auf strengen Luftausschluß ist zu achten, da $C_{10}H_9CrC_5H_5$ durch Sauerstoff augenblicklich zerstört wird. Die weitere Reinigung, die für Kernresonanzmessungen unumgänglich ist, er-

¹⁰⁾ Prof. K. HAFNER sei für die freundliche Überlassung herzlich gedankt.

folgt durch Chromatographie an ausgeheiztem Al_2O_3 „neutral“¹¹⁾, Aktivitätsstufe III, mit Hexan. Schmp. 98.5–100° nach Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur.

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{14}$ (246.3) Ber. C 73.15 H 5.73 Cr 21.12

Gef. C 73.00 H 5.64 Cr 21.12 Mol.-Gew. 236 (kryoskop. in Benzol)

3. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CrC}_5\text{H}_5$: In einem 50-ccm-Kölbchen mit seitlichem Hahn wurden 402 mg (1.63 mMol) $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ in 30 ccm absol. N_2 -gesätt. Hexan gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Raney-Nickel wurde die Wasserstoffbürette angeschlossen und das Reaktionsgefäß auf der Maschine geschüttelt. Die glatt verlaufende Hydrierung ergab einen Wasserstoffverbrauch von 37 ccm (reduziert auf Normalbedingungen), bei einem theoret. Bedarf von 36.5 ccm. Die Farbe der Hexanlösung vertiefte sich während der Reaktion. Nach Filtrieren und Einengen wurde an Al_2O_3 „neutral“¹¹⁾, Aktivitätsstufe III, chromatographiert, das als Laufmittel dienende Hexan abgezogen und der gegenüber dem grünen $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$ mehr blaugrüne Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 67°. Ausb. 365 mg (90% d. Th., bez. auf $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrC}_5\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{16}$ (248.3) Ber. C 72.56 H 6.49 Cr 20.95 Gef. C 72.52 H 6.31 Cr 20.83

4. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CrC}_5\text{H}_5$: In 130 ccm absol. N_2 -gesätt. Hexan wurden 741 mg (3.80 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ und 645 mg (3.79 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁰⁾ gelöst und tropfenweise mit 0.6 ccm (6.65 mMol) $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{CH}_3)_2$ umgesetzt, wobei sich alsbald eine braune Flüssigkeit abschied. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wurde mit ca. 50 ccm Wasser hydrolysiert, die gelbe wäßr. Phase, ohne auf Luftausschluß zu achten, filtriert, vom Hexan abgetrennt und gründlich mit Äther gewaschen. Nun wurde in einen N_2 -Kolben übergeführt, mit 50 ccm Hexan überschichtet und in N_2 -Atmosphäre durch Zugabe von 6 g KOH und 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reduziert. Die organische Phase färbte sich dabei olivgrün, während die wäßr. grün wurde, was darauf hindeutet, daß die Reduktion von teilweiser Zersetzung begleitet war. Das Hexan wurde abgetrennt, mit N_2 -gesätt. Wasser gewaschen, auf 1 ccm eingengt und an ausgeheiztem Al_2O_3 „neutral“¹¹⁾, Aktivitätsstufe III, mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde 1 Stde. bei 50° i. Hochvak. getrocknet. Dabei wandelte sich die Flüssigkeit in olivgrüne, luftempfindliche Kristalle vom Schmp. 69–73° um. An der Luft zersetzte sich eine Hexanlösung rasch unter teilweiser Bildung von Trimethylazulen. Wird dabei mit Wasser unterschichtet und geschüttelt, so unterbleibt die Freisetzung des Azulens und der Komplex geht quantitativ in sein gelbes Kation über. Ausb. 68.2 mg (6%, bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{20}$ (288.4) Ber. C 74.97 H 6.99 Cr 18.04 Gef. C 75.14 H 6.88 Cr 18.11

¹¹⁾ Produkt der Fa. Woelm, Eschwege.