

Über eine neue Synthese für Aromaten-metall-carbonyle Über Aromatenkomplexe von Metallen XVIII*

Von E. O. FISCHER und K. ÖFELE

unter Mitwirkung von

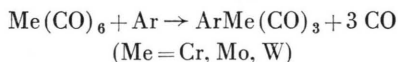
H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und
W. SEMMLINGER

Anorg.-chem. Institut der Universität München und
Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München
(Z. Naturforschg. **13 b**, 458 [1958]; eingegangen am 13. Mai 1958)

In Fortführung unserer Untersuchungen über 6-Ringaromaten-metall-carbonyle, wie wir ein solches erstmals vor einiger Zeit im gelben, sublimierbaren, diamagnetischen $C_6H_6Cr(CO)_3$ beschrieben hatten¹, fanden wir eine neue, sehr allgemein anwendbare Darstellungsmethode in der direkten, katalysatorlosen Umsetzung verschiedenster Aromaten mit Metallcarbonylen unter erhöhten Temperatur- und gegebenenfalls Druckbedingungen im Sinne des Schemas



Die in der 6. Nebengruppe bisher am weitesten vorgeschrittenen Arbeiten führten gemäß



zu einer großen Anzahl neuer diamagnetischer, sublimierbarer Komplexverbindungen des Typs $ArMe(CO)_3$ ². Neben dem bereits bekannten $C_6H_6Cr(CO)_3$ ließ sich $C_6H_6Mo(CO)_3$ (Zst. 120–125°, Mo ber. 37,18, gef. 36,90, C ber. 41,88, gef. 42,72, H ber. 2,34, gef. 2,39) und $C_6H_6W(CO)_3$ (Zst. 140–145°, W ber. 53,10, gef. 52,80, C ber. 31,25, gef. 31,66, H ber. 1,75, gef. 1,81) erhalten. Gleichfalls gelbes $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ (Cr ber. 22,79, gef. 22,83, C ber. 52,64, gef. 52,66, H ber. 3,53, gef. 3,51) ist im Gegensatz zu dem flüssigen, isoelektrischen $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ eine kristalline Verbindung vom Schmp. 80°. Die Xylolkomplexe *o*-(CH_3)₂ $C_6H_4Cr(CO)_3$ (Schmp. 88–90°, Cr ber. 21,47, gef. 21,51, C ber. 54,55, gef. 53,57, H ber. 4,16, gef. 4,25), *m*-(CH_3)₂ $C_6H_4Cr(CO)_3$ (Schmp. 104–105°, Cr gef. 21,40, C gef. 55,33, H gef. 4,33) und *p*-(CH_3)₂ $C_6H_4Cr(CO)_3$ (Schmp. 97–98°, Cr gef. 21,34, C gef. 54,77, H gef. 4,29) weisen recht ähnliche Stabilität auf. Diese steigert sich beim Mesitylenkomplex (CH_3)₃ $C_6H_3Cr(CO)_3$ (Schmp. ~165°, Cr ber. 20,31, gef. 20,16, C ber. 56,26, gef. 56,41, H ber. 4,72, gef. 4,60). Das Molybdänhomologe (CH_3)₃ $C_6H_3Mo(CO)_3$ (Zst. 130–140°, Mo ber. 31,96, gef. 31,60, C ber. 48,01, gef. 46,90, H ber. 4,03, gef. 4,27) sinkt wie bei den entsprechenden Benzolkomplexen darin wieder ab, beim Wolfram (CH_3)₃ $C_6H_3W(CO)_3$ (Schmp. 160°, W ber. 47,38, gef. 46,30, C ber. 37,13, gef. 37,70, H ber. 3,12, gef. 3,26) erfolgt zuletzt nochmals eine gewisse Zunahme. Die größte Beständigkeit wurde bei

$C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$ (Schmp. 232°, Cr ber. 17,44, gef. 17,59, C ber. 60,43, gef. 60,60, H ber. 6,08, gef. 6,10) gefunden. Bei der im allgemeinen erst etwas oberhalb des Schmp. eintretenden thermischen Zersetzung der Komplexe bildet sich zumeist das entsprechende Hexacarbonyl unter Abspaltung des Aromaten und Abscheidung von Metall.

Während die vorgenannten Benzolderivate bereits der Komplexbildung vom $MeAr_2$ -Typ mittels der $AlCl_3$ -Methode zugänglich gewesen waren, zeigte sich nun, daß mittels der neuen Synthese auch die früher einer solchen widerstehenden und daher in ihrer Komplexbildungs-Fähigkeit zumeist noch ungeklärten Benzolabkömmlinge mit einsamen Elektronenpaaren im Substituenten eine solche erlauben.

So ließ sich $ClC_6H_5Cr(CO)_3$ (Schmp. 98°, Cr ber. 20,92, gef. 20,71, C ber. 43,50, gef. 44,16, H ber. 2,03, gef. 2,15, als Base ein Hydrochlorid bildendes $H_2NC_6H_5Cr(CO)_3$ (Schmp. 161°, Cr ber. 22,69, gef. 22,76, C ber. 47,16, gef. 47,09, H ber. 3,08, gef. 3,09, N ber. 6,11, gef. 6,26) wasserlösliches $HOC_6H_5Cr(CO)_3$ (Schmp. 114°, Cr ber. 22,60, gef. 22,70, C ber. 46,97, gef. 47,04, H ber. 2,63, gef. 2,72) sowie $CH_3OCC_6H_5Cr(CO)_3$ (Schmp. ~84°, C ber. 49,19, gef. 49,45, H ber. 3,30, gef. 3,40) erhalten. Im Gegensatz zu allen bisher aufgeführten, ausnahmslos gelben Komplexverbindungen erstmals oranges $CH_3COOC_6H_5Cr(CO)_3$ (Schmp. 95°, C ber. 48,54, gef. 48,69, H ber. 2,96, gef. 3,01) wurde durch alkalische Verseifung zu ebenfalls orange-farbenem $HOOC_6H_5Cr(CO)_3$ (C ber. 46,52, gef. 47,08, H ber. 2,34, gef. 2,97) umgesetzt. Eingehendere Untersuchungen über das reaktive Verhalten der funktionellen Gruppen unter dem Einfluß der Komplexbildung sind im Gange.

Im orangen $C_{10}H_8Cr(CO)_3$ (Zst. ~150°, Cr ber. 19,68, gef. 19,60, C ber. 59,09, gef. 58,96, H ber. 3,05, gef. 3,19) konnte als erster *kondensierter Aromat* Naphthalin in seiner Eignung für eine *II*-Komplexbildung mittels eines Ringes gegenüber Übergangsmetallen festgestellt werden.

Die neue Methode ermöglichte schließlich erstmals den grundsätzlich bedeutsamen Nachweis, daß auch *aromatische Heterocyklen* zu einer solchen in der Lage sind. So ließ sich mit Thiophen oranges, sublimierbares, diamagnetisches $C_4H_4SCr(CO)_3$ (Zst. ~120°, Cr ber. 23,62, gef. 23,60, S ber. 14,56, gef. 14,39, C ber. 38,18, gef. 38,49, H ber. 1,83, gef. 1,83) mit Durchdringungskomplex-Struktur der Mol. isolieren.

Die bisherigen Ergebnisse über die im Fortschreiten befindlichen Untersuchungen werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

An m. b. d. Korr.: Inzwischen wurde über die unabhängige Auffindung der neuen Synthese auch von G. NATTA u. Mitarb. (Chim. e Ind. [Milano] **40**, 287 [1958] sowie von M. C. WHITING u. B. NICHOLLS, Proc. Chem. Soc. Mai 1958, 152 berichtet.

* XVII. Mitt.: E. O. FISCHER u. C. PALM, Chem. Ber., im Erscheinen.

¹ E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Chem. Ber. **90**, 2532 [1957].

² Erstmals vorgetragen vor dem Verein Österreichischer Chemiker an der Universität Wien am 7. 3. 1958 sowie auf der Frühjahrstagung der American Chemical Society in San Francisco am 14. 4. 1958.