

Di-benzol-chrom

Über Aromatenkomplexe von Metallen I

Von E. O. FISCHER und W. HAFNER

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 10 b, 665—668 [1955]; eingegangen am 11. Oktober 1955)

In Weiterentwicklung der zuerst an $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gebildeten Vorstellung, daß aromatische Systeme mit Übergangselementen Durchdringungskomplexe zu bilden vermögen, gelang die Darstellung eines gelben, wasserlöslichen Di-benzol-chrom(I)-Kations $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$. Es läßt sich zu ungeladenem, schwarzbraunem Di-benzol-chrom(0) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ reduzieren. Letzteres ist in organischen Medien löslich, sublimierbar und bei Luftausschluß bis 300° beständig. Sein Diamagnetismus entspricht der Auffüllung des zentralen Metalls zur Kryptonkonfiguration durch die je drei π -Elektronenpaare beider Ringe. Es liegt nach allem ein raum- und bindungs-isosteres Molekül zu $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vor.

Vor nunmehr drei Jahren berichteten wir in dieser Zeitschrift kurz nach der Entdeckung des Di-cyclopentadienyl-eisens $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹ über eine erste röntgenographische Strukturuntersuchung desselben². Wir konnten auf dieser experimentellen Grundlage seinerzeit unabhängig von einem Vorschlag von anderer Seite³ seine überraschende, inzwischen allgemein bekannte antiprismatische Molekülgestalt folgern. Zugleich legten wir damals bereits unsere Auffassung dar, daß es sich hier um einen neuartigen Typ eines Durchdringungskomplexes handelt: Zentrales Fe^{II} erreicht in der Verbindung durch koordinativ kovalente Einbeziehung der je drei π -Elektronenpaare der beiden aromatisierten und damit primär -1-wertigen Cyclopentadienyl-anionen Kryptonkonfiguration. Bei dem seither erfolgten raschen weiteren Ausbau des Systems dieser neuartigen Metallorganyle⁴ vornehmlich durch Wilkinson (Harvard-Universität USA) und seine Schule einerseits, durch unseren Münchener Arbeitskreis andererseits wurde diese Bindungsvorstellung eines gleichzeitigen Eingreifens aller Ring- π -Elektronen von uns auf die anderen Übergangsmetall-Komplexe des Cyclopentadiens ausgedehnt und konsequent vertreten. Ruch zeigte in

theoretischen Arbeiten die Berechtigung der Durchdringungskomplex-Vorstellung⁵.

Neben ihr wurde frühzeitig von angelsächsischen Autoren⁶ jedoch auch eine andere, inzwischen sehr eingehend bearbeitete Theorie entwickelt, wonach zwischen Ring und Übergangsmetall im wesentlichen jeweils nur *eine* normale, homöopolare resonante Einfachbindung von d_{π} - d_{π} -Charakter vorliegen sollte, so daß etwa im $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine eben abgeschlossene 3d-Schale des Metalls zu folgern war.

Angesichts der sich rasch ausweitenden Diskussion und teilweise sehr kritisch ablehnenden Stellungnahme⁷ zu unserer Bindungsauffassung schien am ehesten eine weitere Klärung von der experimentellen Seite her möglich, wenn es uns gelang, die Fähigkeit auch ungeladener aromatischer Systeme zu einer analogen Durchdringungskomplex-Bindung mit Übergangselementen zu beweisen.

Einfach besetzte *II*-Zustände, wie sie im Sinne der Einfachbindungstheorie bei den dort den Übergangsmetall-Verbindungen primär zugrunde gelegten Cyclopentadienyl-Radikalen anzunehmen sind und hier für die jeweilige eine d_{π} - p_{π} -Bindung pro Ring zum Metall verantwortlich gemacht werden, liegen z. B. im Benzol nicht mehr vor. Demnach war eine Ver-

¹ a) S. A. Miller, J. A. Tebboth u. J. F. Tremaine, J. chem. Soc. [London] 1952, 632. b) T. J. Kealy u. P. L. Pauson, Nature [London] 168, 1039 [1951].

² E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. 7 b, 377 [1952].

³ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 74, 2125 [1952].

⁴ Vgl. hierzu den Überblick von E. O. Fischer, Angew. Chem. 67, 475 [1955] und die dort zitierte Literatur.

⁵ E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforschg. 7 b, 676 [1952]; E. Ruch, S.-B. Bayer. Akad. Wiss. [1954], Sonderdruck Nr. 20; E. Ruch, Habilitationsschrift, T. H. München 1955.

⁶ J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Nature [London] 171, 121 [1953]; J. chem. Physics 23, 954 [1955]; W. Moffit, J. Amer. chem. Soc. 76, 3386 [1954].

⁷ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforschg. 9 b, 453 [1954]; G. M. Schwab u. J. Voithländer, Z. physik. Chem. 3, 341 [1955].

bindungsbildung des letzteren im Sinne dieser Auffassung nicht mehr zu erwarten, während für den Fall der von uns vertretenen 3-fachen, koordinativ kovalenten Aromaten-Übergangsmetall-Bindung eine solche immerhin als denkbar erschien. Wir haben verschiedentlich auf die Möglichkeit eines auf diese Weise vielleicht zu erhaltenden hypothetischen Dibenzol-chroms hingewiesen⁸. Unsere Suche galt ihm bereits seit langer Zeit. Eine Beobachtung wies uns schließlich den Weg.

Wir fanden im Verlauf von Untersuchungen über eine einfache präparative Darstellungsmöglichkeit für anderweitig benötigtes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ schon vor geraumer Zeit, daß man mit geeigneten Friedel-Crafts-Systemen wasserfreies Chrom(III)-chlorid in Benzol unter CO-Druck mit über 80-proz. Ausbeute zu dem sonst nur schwer zugänglichen Hexacarbonyl umsetzen kann. Die eingehendere Untersuchung der Reaktion führte uns nun zur *Entdeckung des Di-benzol-chroms*.

Es zeigte sich, daß bei einem Ablauf derselben unter CO-Ausschluß zuletzt eine Reaktionsmasse verblieb, welche beim Zusatz von Wasser eine charakteristische gelbe Lösung ergab. Das darin vorliegende chrom-haltige Komplexion erwies sich als fällbar mit Anionen, wie Reineckat $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, Tetraphenylborat $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ oder Pikrat $[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]^-$. Auch Perchlorat und Jodid waren hierfür noch geeignet. Die Analyse wurde mittels des Pikrats durchgeführt. Sie bewies, daß ein Dibenzol-chrom(I)-Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ vorlag.

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$					
Ber.	Cr 11,92	C 49,55	H 3,23	N 9,63.	
Gef.	Cr 11,85	C 48,58	H 3,35	N 9,06.	

Die gelben, wässrigen Lösungen des komplexen Ions sind an Luft leidlich beständig, erst im Lauf mehrerer Stdn. zeigt sich langsam Zersetzung. Die freie Base ist verhältnismäßig stark und läßt sich erst mit Alkalibasen in hoher Konzentration ausfällen. Pikrat und Perchlorat sind wegen der Gefahr explosiven Zerfalls mit Vorsicht zu handhaben.

Das Kation ließ sich nach einigen Versuchen schließlich weiter bis zur ungeladenen Verbindung reduzieren. Sie ist im Hochvakuum bei 150° ohne Zersetzung sublimierbar und fällt dabei in tiefbraunen, glänzenden Kristallen an. Den Beweis, daß hier ein ungeladenes Di-benzol-chrom $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und nicht etwa ein Di-phenyl-chrom vorlag, ergab die Analyse.

⁸ Sitzung der Münchener Chemischen Gesellschaft am 16. 11. 1954. Vortrag am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg am 23. 5. 1955.

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	Ber.	Cr 24,98	C 69,21	H 5,81.
	Gef.	Cr 25,20	C 69,27	H 5,77.

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ löst sich nur mäßig mit gelber, in höherer Konzentration mit schwarzbrauner Farbe in organischen Medien wie Benzol, noch weniger in Äther oder Petroläther und unterliegt an Luft verhältnismäßig rasch der Oxydation. In Wasser bleibt es unangegriffen und ungelöst. Erstaunlich ist die an $\text{Fe}^{II}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erinnernde Stabilität. Erst bei etwa 300° zeigt sich langsam Zersetzung und Bildung eines Metallspiegels. Auch der Schmp. liegt mit 284—285° sehr hoch. Die Verbindung löst sich monomolekular in Benzol. Es wurde mittels der kryoskopischen Methode ein Mol.-Gew. von 206 (ber. 208) gefunden.

Für die im Folgenden dargelegte Strukturauffassung der Verbindung sind von besonderer Bedeutung magnetische Eigenschaften und Dipolmoment. $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zeigt *Diamagnetismus*. Es wurde ein $\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = -150,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -154,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ an der festen Substanz ermittelt. Ganz erwartungsgemäß zeigt das komplexe Kation $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ entsprechend der Änderung der Oxydationszahl des Metalls einen Paramagnetismus von 1,71 Bohrschen Magnetonen, so daß hier ein ungepaartes Elektron vorliegt. Es wurden an dem Pikrat $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ molare Suszeptibilitäten von $\chi_{\text{Mol}}^{288^\circ\text{K}} = +1293 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$, $\chi_{\text{Mol}}^{198^\circ\text{K}} = +1840 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +4125 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ gefunden.

Eine Dipolmessung der ungeladenen Verbindung in Benzol ergab das *Dipolmoment* 0, so daß ein streng symmetrisches Molekül vorliegen muß.

Auch das IR-Spektrum derselben in gepreßtem KBr wurde bereits vorläufig untersucht. Hier zeigt sich im Bereich der aromatischen (C—H)-Schwingung zunächst eine starke Absorption bei 3,0 μ , ein etwas schwächeres Doublett bei 3,30—3,35 μ . Es folgt eine breitere Absorption bei 6,10—6,20 μ sowie ein scharf ausgeprägtes Maximum im Gebiet der aromatischen (C—C)-Schwingung bei 7,0 μ . Weitere Absorptionsbanden treten dann auf bei 7,8 μ , 8,9 μ , 10,0 μ , 10,3 μ , 11,2 μ , 12,0 μ und 12,5 μ . Eine eingehendere Untersuchung der Verhältnisse nebst ihrer Deutung ist im Gange.

Aus den hier kurz zusammengefaßten, bisher vorliegenden Ergebnissen möchten wir mit großer Sicherheit bereits den Schluß ziehen, daß $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ein raum- und bindungsisosteres Molekül zu $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ darstellt. An die Stelle der C_5H_5 -Ringe sind lediglich C_6H_6 -Ringe getreten.

Wir erwarten demgemäß eine Molekülgestalt mit zwei parallel einander gegenüberstehenden Benzolringen, in denen zentrisch das Metall eingelagert ist. Es liegt wiederum eine „Doppelkegel“- bzw. „sandwich“-Struktur vor. Bezüglich der Lage der Ringe zueinander liegt es nahe, solange noch nicht freie Rotation derselben eintritt, wiederum ein zentrosymmetrisches Molekül, diesmal also mit den Ringecken und Seiten in Deckung, zu vermuten. In raschem Fortschreiten befindliche röntgenographische Untersuchungen gelten dem exakten Beweis dieser unserer in Abb. 1 im Stuartmodell wiedergegebenen Vorstellung.

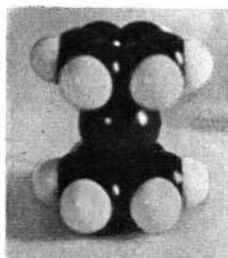


Abb. 1. Stuart-Modell.

Bezüglich der Bindungsverhältnisse nehmen wir ganz in Übereinstimmung mit der schon früher von uns postulierten Durchdringungskomplex-Struktur des $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nun hier zentrales $\text{Cr}(0)$ an. Es erreicht durch Einbeziehung der je drei π -Elektronenpaare der beiden, diesmal ungeladenen aromatischen Systeme in den Benzolringen in angenähert oktaedrisch gerichteten, koordinativ kovalenten Bindungen wiederum Kryptonkonfiguration. Ihr entspricht der Diamagnetismus, während sonst Cr in der Oxydationsstufe 0 6 ungepaarte Elektronen aufweist. Die Existenz des komplexen Kations, welches wir völlig dem dichroitisch blauroten, gleichfalls ein ungepaartes Elektron enthaltenden $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ an die Seite stellen, zeigt, daß aus den an der Bindung Ring-Metall unbeteiligt bleibenden, drei doppelt besetzten 3d-orbitals ein Elektron abgespalten werden kann wie dies etwa auch beim Übergang $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ erfolgt.

Die zunächst überraschende große Oxydationsneigung des an sich trotz Fehlens jeglicher Coulombscher Anziehungskräfte zwischen Ringen und Metall sehr stabilen ungeladenen Moleküls schreiben wir der gegenüber $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ um zwei Oxydationsstufen bereits primär tiefer liegenden Oxydationszahl

des $\text{Cr}(0)$ zu. Die Unmöglichkeit zur Ausbildung eines nennenswerten Doppelbindungs-Anteils und die damit verursachte formale negative Aufladung des Metalls läßt dieses trotz der Erreichung der Kryptonkonfiguration bevorzugt zur höheren Oxydationszahl ausweichen.

Das zugleich mit der Bindungsfrage Ring-Metall besonders interessierende Problem, wie sich solch ein komplex gebundenes Benzol hinsichtlich seines aromatischen Reaktionsvermögens verhält, steht zur Zeit noch in Untersuchung. Obwohl hier endgültige Ergebnisse noch nicht vorliegen, möchten wir doch schon jetzt erwarten, daß trotz der gleichzeitigen Bindung der π -Elektronen an das Metall ihr aromatisches Verhalten in typischen Reaktionen erhalten bleibt. Dies entspräche den Verhältnissen, wie sie bei $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ festgestellt wurden.

Besondere Beachtung verdient schließlich im Zusammenhang mit unseren Ergebnissen am System des Benzols auch eine vor einiger Zeit von Zeiss⁹ vorgeschlagene Deutung der von Hein in seinen klassischen Untersuchungen erhaltenen Chrom-phenylverbindungen¹⁰. Ihr zufolge sollen diese Übergangsmetall-organyle „Doppelkegel“- bzw. „sandwich“-Komplexe des Chroms darstellen, so daß etwa das ungeladene Tetraphenylchrom einem Bis-diphenylchrom entspräche. Uns erscheint diese Hypothese angesichts der eigenen Befunde als sehr aussichtsreich, so daß mit Interesse hier weiteren Untersuchungsergebnissen entgegengesehen werden darf.

Wir selbst glauben im Di-benzolchrom erstmals einen klaren Beweis in Händen zu haben, daß in einer bisher noch unerkannt gebliebenen Weise Übergangsmetalle auch mit ungeladenen aromatischen Systemen zu unter Umständen sehr stabilen Durchdringungs-Komplexen zusammentreten können. Möglicherweise wird hier auch das Gebiet der gleichzeitig aromatische Systeme und komplex gebundene Übergangsmetalle enthaltenden Naturstoffe in einigen Fällen kritisch zu überprüfen sein.

Zur weiteren Klärung der neuen Bindungsform, welche uns das zuerst entdeckte System der Übergangsmetall-cyclopentadienyle nur mehr als Sonderfall eines geladenen aromatischen Systems erscheinen läßt, wurden inzwischen in unserem Arbeitskreis breit angelegte, systematische Untersuchungen begonnen. Sie umfassen die Homologen des Chroms wie die benachbarten Übergangselemente unter gleichzeitiger

⁹ Siehe F. A. Cotton, Chem. Reviews 55, 567 [1955].

¹⁰ Vgl. F. Hein, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 195 [1919]; ibid. 54, 1905 [1921] und seine späteren zahlreichen Abhandlungen.

weitester Variation der aromatischen Komponenten einschließlich deren Substitutionsprodukten. Über hier sich bereits abzeichnende weitere Ergebnisse wie auch präparative Einzelheiten zur Darstellung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wird im Rahmen der mit dieser Abhandlung beginnenden Arbeitsreihe „Über Aromatenkomplexe von Metallen“, welche sinngemäß nun auch kommende Ergebnisse unserer Arbeiten über Cyclopentadienyl-metall-komplexe¹¹ mit einschließen wird, jeweils berichtet werden.

¹¹ Bisherige Veröffentlichungen: E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. **7 b**, 377 [1952]; E. Ruch u. E. O. Fischer, *ibid.* **7 b**, 676 [1952]; E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **8 b**, 1 [1953]; dieselben, *ibid.* **8 b**, 217 [1953]; dieselben, *ibid.* **8 b**, 327 [1953]; W. Pfab u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 316 [1953]; E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **8 b**, 444 [1953]; E. O. Fischer, D. Seus u. R. Jira, *ibid.* **8 b**, 692 [1953]; E. O. Fischer u. D. Seus, *ibid.* **8 b**, 694 [1953]; dieselben, *ibid.* **9 b**, 386 [1954]; G. M. Schwab, E. O. Fischer u. J. Voitländer, Naturwissenschaften **41**, 228 [1954]; E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **9 b**, 503 [1954]; E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **9 b**, 618

Wir sind Herrn Dr. H. Walz, Universität München, für die Aufnahme des IR-Spektrums von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, Herrn Dipl.-Chem. E. Weiss für die Dipolmessung desselben sowie Herrn cand. phys. H. Piesbergen, Physik. Institut der T. H. München, für die Durchführung der magnetischen Messungen aufrichtig verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W. Hieber danken wir für die großzügige Unterstützung mit den Mitteln des Instituts und sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Der „Fonds der Chemie“ gab uns eine wertvolle, dankbar empfundene Sachbeihilfe.

[1954]; E. O. Fischer, *ibid.* **9 b**, 619 [1954]; E. Weiss u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 219 [1955]; dieselben, Z. Naturforschg. **10 b**, 58 [1955]; E. O. Fischer u. W. Hafner, *ibid.* **10 b**, 140 [1955]; E. O. Fischer u. H. Leipfinger, *ibid.* **10 b**, 353 [1955]; E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **10 b**, 355 [1955]; E. O. Fischer, Angew. Chem. **67**, 475 [1955]; E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Naturforschg. **10 b**, 598 [1955]; E. O. Fischer u. R. Böttcher, *ibid.* **10 b**, 600 [1955]; E. Weiss u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen; E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, *ibid.*, im Erscheinen; E. O. Fischer, Proc. Internat. Conf. on Coord. Comp. [1955], im Erscheinen.

Über Ultraviolettpektren einiger Benzochinone

VON W. FLAIG, TH. PLOETZ UND A. KÜLLMER

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

(Z. Naturforschg. **10 b**, 668—676 [1955]; eingegangen am 21. Juli 1955)

Systematische Untersuchungen an UV-Spektren aliphatischer substituierter *p*-Benzochinone ergaben eine Abhängigkeit der Absorption von der Anzahl und der Art der Substituenten.

Auf Grund der Spektren läßt sich die Tautomerie zwischen Oxy-*o*- und Oxy-*p*-benzochinonen bestimmen. Ferner werden Spektren von substituiertem 3-Oxy-*o*-benzochinon angegeben.

Die Untersuchung der UV-Spektren der Benzochinone ergab gewisse Gesetzmäßigkeiten. Insbesondere interessierte uns dabei die Tautomerie¹ der Oxybenzochinone.

Sämtliche Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff gemessen; es mußte ein Kompromiß geschlossen werden zwischen der Löslichkeit der Chinone und der Polarität des Lösungsmittels (vgl. l. c.²). Zusätzlich sollten die UV-Spektren später in Beziehung zu IR-Spektren gebracht werden können.

In der Reihe *p*-Benzochinon (I), Toluchinon (II), *m*- (IV) und *p*-Xylochinon (V), Pseudocumochinon (VI) und Durochinon (VII) wird das erste Maximum, das

zwischen 250 und 270 $m\mu$ liegt und mit Ausnahme von *p*-Benzochinon aufgespalten ist, gleichmäßig nach dem Sichtbaren verschoben. Die Lage des 2. Maximums ergibt Tab. I.

Dabei ist zu bemerken, daß einerseits mit aliphatischen Resten mono- und disubstituierte und andererseits tri- und tetrasubstituierte *p*-Benzochinone jeweils dieses Maximum bei nahezu der gleichen Wellenlänge haben.

Das dritte Maximum befindet sich je nach Substitution zwischen 420 und 460 $m\mu$. Die Aufspaltung dieses 3. Maximums läuft komplementär der Aufspaltung des 1. Maximums, d. h. das *p*-Benzochinon spaltet am stärksten auf.

¹ W. Flaig, XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 1953, Vortrag und Abstracts S. 202.

² R. Mecke u. W. Lüttke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 241 [1949].