

SHORT COMMUNICATIONS

Über Aromatenkomplexe von Metallen

LXXXII*. Zur Ladungsverteilung in Diaromaten-chrom(0)-komplexen und über die Friedel-Crafts-Isomerisierung bei der Synthese von Dimesitylen-chrom(0)

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Dipolmomente von Übergangsmetall- π -komplexen war immer wieder die Frage nach der Grösse der Atompolarisation bei diesem Verbindungstyp aufgetaucht. Während sich diese Moleküleigenschaft im allgemeinen einer einfachen experimentellen Bestimmung entzieht, ist sie im Fall hochsymmetrisch gebauter Verbindungen, bei denen auf Grund ihrer Struktur die Orientierungspolarisation verschwinden muss, einer einfachen Messung zugänglich und liefert dann, zusammen mit anderen Messdaten, interessante Aussagen über Partialladungen und Partialmomente.

Zwischen Deformationskraftkonstante, Partialladung und Atompolarisation besteht nämlich für symmetrisch gebaute, lineare, dreiatomige Moleküle des Typs A_2B folgende Beziehung^{2,3}:

$$P_a = \frac{4\pi N_L e^2}{9 k_b r^2} \quad (1)$$

Darin bedeuten: P_a Atompolarisation in cm^3 , k_b/r^2 Biegekraftkonstante (ABA) in dyn/cm , r Abstand A-B in cm , e Ladung von A in esE . N_L Loschmidt'sche Zahl.

Diese Gleichung lässt sich auch auf Verbindungen von der Art des Dibenzolchroms(o) anwenden, wenn man sich die Doppelkegel-Komplexe vereinfachend durch ein Dreimassenmodell dargestellt denkt, wie es mit gutem Erfolg bei der Deutung der Schwingungsspektren solcher Moleküle geschehen ist^{4,5}. Als weitere Vereinfachung liegt den folgenden Betrachtungen die Annahme zu Grunde, dass die Ladungen punktförmig am Ort der Massen lokalisiert sind. Es sollte dann unter Zugrundelegung dieses Modells möglich sein, durch Messung der Atompolarisation und Bestimmung der Frequenz der Ring-Metall-Ring-Deformationsschwingung Aussagen über die Ladungsverteilung in diesen Verbindungen zu machen.

Wir führten derartige Untersuchungen an Dibenzolchrom(o) und Dimesitylenchrom(o) durch. Die Atompolarisation dieser Verbindungen konnte einfach als Differenz von Gesamt- und Orientierungspolarisation nach den üblichen Verfahren bestimmt werden. Zur Ermittlung der Lage der Ring-Metall-Ring-Deformations-schwingungsbanden wurden die IR-Spektren beider Verbindungen im Bereich von 80 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Eine Zuordnung der Banden konnte in Anlehnung an

* LXXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

die schon früher erarbeitete vollständige Analyse des Schwingungsspektrums von Dibenzolchrom(I)^{4,5} leicht durchgeführt werden. Demnach liegt⁶ die E_{1u} -Deformationsbande des Gerüsts für Dibenzolchrom(o) bei 169.0 cm^{-1} , die des Dimesitylenchrom-Komplexes bei 183.0 cm^{-1} . Die entsprechenden Kraftkonstanten wurden auf der Grundlage eines Dreimassenmodells berechnet⁷. Geht man mit diesen Daten in Gleichung (1) ein, so ergeben sich Ringladungen wie sie Tabelle 1 zeigt.

TABELLE 1

ATOMPOLARISATION, DEFORMATIONSKRAFTKONSTANTEN UND RINGLADUNG IN DIAROMATEN-CHROM(O)-KOMPLEXEN

Komplex	$P_a\text{ (cm}^2\text{)}$	$k_b/r^2\text{ (mdyn/\AA)}$	$e\text{ (esE)}$
Dibenzolchrom(o)	3.3 ± 1	0.165	$(2.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$
Dimesitylenchrom(o)	3.2 ± 0.7	0.211	$(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-10}$

Im Fall des Dibenzolchroms(o) lässt sich, da der Ring-Metall-Abstand aus Röntgenstrukturuntersuchungen zu $1.613 \pm 0.007\text{ \AA}$ bekannt ist⁸, auch das Partialmoment bestimmen, das sich als Produkt von Abstand und Ladung zu $4.0 \pm 0.6\text{ D}$ ergibt. Es besitzt damit etwa die gleiche Grösse wie das entsprechende Moment in Benzolchromtricarbonyl, das sich zu 3–4 D abschätzen lässt⁶ und bei dem mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit der Ring das positive Ende des Dipols bildet⁹. Die Ringladungen wurden nach der von uns beschriebenen Methode zu $2.5 \cdot 10^{-10}\text{ esE}$ für Dibenzolchrom(o) und zu $2.9 \cdot 10^{-10}\text{ esE}$ für Dimesitylenchrom(o) gefunden.

Zur Darstellung des für die Messungen benötigten Dimesitylenchroms(o) wandten wir zunächst ein von uns früher beschriebenes Verfahren an, bei dem man den Aromaten zusammen mit wasserfreiem Chrom(III)chlorid, Aluminiumchlorid und Aluminiumpulver unter Stickstoff als Schutzgas 30 bis 35 Stunden auf 80° erhitzt¹⁰. Durch Reduktion mit alkalischer Dithionitlösung, die mit Benzol überschichtet wird, kann der Diaromaten-Chrom(o)-Komplex in benzolischer Lösung erhalten werden. Zur Reinigung zieht man das Benzol ab und sublimiert das erhaltene Rohprodukt im Hochvakuum. Mit Mesitylen als Aromaten führte jedoch das angegebene Verfahren nicht zur Gewinnung eines reinen Dimesitylenchrom(o)-Komplexes. Durch gaschromatographische Analyse wurde vielmehr nachgewiesen, dass, selbst bei bis auf 12 Stunden verkürzten Reaktionszeiten, stets eine beträchtliche Friedel-Crafts-Isomerisierung des Aromaten stattgefunden hatte. Ein durch 14-stündige Reaktion auf dem oben angegebenen Wege erhaltenes Produkt zeigte etwa folgende Aromatenverteilung:

Mesitylen	90 %
Nylol	9 %
Tetramethylbenzol	1 %.

Mit einem ebenfalls von uns früher entwickelten Syntheseverfahren liess sich jedoch, wie wir fanden, diese Schwierigkeit umgehen. Man erhält aus Chrom(III)bromid, Aluminiumbromid, Aluminium und Mesitylen schon nach 10-stündiger Reaktion bei

Raumtemperatur reines, isomerenfreies Dimesitylenchrom(o). Der gleiche Weg führte bei der Reindarstellung von Diaromaten-Chrom(o)-Komplexen mit anderen alkylierten Benzolen zum Erfolg¹¹.

Versuchsbeschreibung

a) *Bestimmung der Atompolarisation.* Die von uns verwendete Versuchsanordnung zur Messung der Gesamt- und der Elektronenpolarisation ist in früheren Veröffentlichungen beschrieben^{12,13}. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach Hedestrand.

Im Folgenden werden die Messergebnisse tabellarisch wiedergegeben, die Bedeutung der verwendeten Abkürzungen ist dabei ebenfalls einer früheren Veröffentlichung¹² zu entnehmen.

1) DIBENZOLCHROM(O)

(Messung in Cyclohexan als Lösungsmittel)

$\chi_2 \cdot 10^3$	$\Delta\rho_{12} \cdot 10^3$	$\Delta\varepsilon_{12} \cdot 10^3$	$\Delta Dn^2_{12} \cdot 10^3$	
1.34	0.98	2.00	2.04	$a = 1.51 \pm 0.02$
1.85	1.38	2.85	2.51	$b = 0.746 \pm 0.05$
2.35	1.80	3.55	2.86	$c = 1.29 \pm 0.1$
3.54	2.87	5.35	3.75	

Daraus errechnet sich P_a zu $3.7 \pm 1.1 \text{ cm}^3$. Mit dem aus der Literatur¹² zu entnehmenden Wert von $2.8 \pm 1.4 \text{ cm}^3$ errechnet sich als gewichteter Mittelwert $P_a = 3.3 \pm 1.0 \text{ cm}^3$.

2) DIMESITYLENCHROM(O)

(Gemessen in Cyclohexan)

$\chi_2 \cdot 10^3$	$\Delta\rho_{12} \cdot 10^3$	$\Delta\varepsilon_{12} \cdot 10^3$	$\Delta Dn^2_{12} \cdot 10^3$	
0.498	0.31	0.732	0.66	$a = 1.54 \pm 0.1$
1.219	0.86	2.436	2.09	$b = 0.71 \pm 0.03$
1.443	1.08	2.041	2.03	$c = 1.40 \pm 0.07$
2.552	1.83	3.570	3.20	$P_{200} = 100.9 \pm 0.9 \text{ cm}^3$
0.530	—	0.728	0.75	$nP_e = 97.7 \pm 0.8 \text{ cm}^3$
0.657	—	1.038	0.84	$P_a = 3.2 \pm 0.7 \text{ cm}^3$

b) *Aufnahme der IR-Spektren.* Die IR-Spektren wurden von den in Nujol eingebetteten Substanzen an einem Perkin-Elmer Gitterspektrographen, Mod. 301, aufgenommen.

c) *Darstellung von Dimesitylenchrom(o).* Die Vorschrift folgt im Wesentlichen der von uns früher gegebenen¹⁰. In ein mit trockenem, hochgereinigtem Stickstoff gefülltes 50-ml-Kölbchen mit seitlichem Hahnansatz werden unter Stickstoff 4.5 g (0.015 Mol) gepulvertes CrBr_3 , 0.35 g (0.013 g-Atom) Al-Pulver, 11.5 g (0.043 Mol) sublimiertes, schnell zerriebenes AlBr_3 und 15 ml absolutes Mesitylen eingefüllt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird der Inhalt 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt,

anschliessend zur Hydrolyse unter Stickstoff in einen 500 ml Dreihalskolben übergeführt, der 20 g KOH, 125 ml H₂O, 50 ml CH₃OH, 15 g Na₂S₂O₄ und 200 ml Benzol enthält. Nach zweistündigem Rühren des Kolbeninhalts wird die benzolische Phase abgetrennt und eingedampft. Das verbleibende rohe Dimesitylenchrom wird zunächst bei 130° im Hochvakuum sublimiert, sodann einmal aus *n*-Hexan durch Kühlen auf -78° umkristallisiert und anschliessend nochmals sublimiert. (Gef.: C, 74.04; H, 8.16. C₁₈H₂₄Cr ber.: C, 73.94; H, 8.27 %.)

d) *Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen.* Zur Abspaltung der Aromaten aus dem Komplex bringt man 50 bis 100 mg der Verbindung in ein mit wenig stark verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Hexan gefülltes Reagensglas und schüttelt den Inhalt solange an Luft, bis die zunächst braune organische Phase farblos und die wässrige Phase grün geworden ist. Die Hexan-Phase enthält nunmehr die gesamten vom Komplex abgespaltenen Aromaten und wird gaschromatographisch untersucht. Die Analyse des Aromatengemisches wurde in einem Perkin Elmer Gaschromatographen an der Säule 32S 3724 015 bei 180° mit Helium als Trägergas durchgeführt.

Dank

Herrn Professor SACCONI, Universität Florenz, sind wir für die Erlaubnis, an seinem IR-Gerät die erforderlichen Messungen durchzuführen, zu tiefem Dank verpflichtet. Der eine von uns (G.H.) schuldet der Volkswagenstiftung Dank für die Überlassung eines wertvollen Stipendiums.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium,
Technische Hochschule München (Deutschland)*

GOTTFRIED HUTTNER
ERNST OTTO FISCHER

*Institut für Anorganische Chemie,
Universität München (Deutschland)*

CHRISTOPH ELSCHENBROICH

- 1 E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 16.
- 2 J. W. SMITH, *Electric Dipole-Moments*, Butterworth, London 1955.
- 3 N. R. DAVIDSON UND L. E. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, (1939) 347.
- 4 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift, Universität München, 1962.
- 5 H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH UND R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 1068.
- 6 G. HUTTNER, Diplomarbeit, Universität München, 1964.
- 7 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1956.
- 8 F. JELLINEK, *Nature*, 187 (1960) 871; *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 43.
- 9 R. D. FISCHER, *Z. Naturforsch.*, 18a (1963) 1373.
- 10 E. O. FISCHER UND J. SEEHOLZER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 312 (1961) 244.
- 11 CH. ELSCHENBROICH, Diplomarbeit, Universität München, 1964.
- 12 E. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 13 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.

Eingegangen den 22. November 1964