

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DES ÜBERGANGES VON σ -ARYLCHROM- VERBINDUNGEN IN AROMATEN-CHROM-KOMPLEXE IV*. σ -MESITYL- UND σ -NAPHTHYLVERBINDUNGEN DES ZWEIWER- TIGEN CHROMS

GÜNTER STOLZE UND JOHANNES HÄHLE

*Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
und*

Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena (DDR)
(eingegangen den 17. Mai 1966)

EINLEITUNG

σ -Arylchrom(II)-Verbindungen sind bisher nicht in reiner Form isoliert worden, weil bei der Umsetzung von CrCl_2 mit Arylgrignardreagenz sofort Aromatenkomplexe entstehen². Da sich Mesitylchrom(III)-monotetrahydrofuranat nicht in Aromatenkomplexe umklappen läßt¹, wurde vermutet, daß für den Fall Aryl = Mesityl σ -Organochrom(II)-Verbindungen isolierbar sein müßten. Gestützt wurde diese Vermutung durch die Beobachtung von Zeiss und Tsutsui², daß bei der Reaktion von CrCl_2 mit MesMgBr in THF eine violette Lösung entsteht, die eine σ -Chromorganoverbindung enthält. Für das Problem des Umklappens der σ -Arylchrom-Verbindungen in π -Komplexe mußte die genauere Kenntnis der Eigenschaften dieser Substanzklasse von Nutzen sein.

MESITYL-VERBINDUNGEN DES ZWEIWER TIGEN CHROMS

Durch Umsetzung von Mesitylgrignardreagenz mit CrCl_2 im Molverhältnis 1:2 in THF werden bei geeigneter Aufarbeitung violette Kristalle erhalten, deren Analyse die Zusammensetzung $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{THF}$ ergibt. Die Substanz ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die thermische Abspaltung des Solvat-THF erfolgt im Ölpumpenvakuum bereits bei 50° quantitativ unter Totalzersetzung. Die Verbindung löst sich äußerst leicht mit violetter Farbe in THF und mit rotvioletter Farbe in Dioxan; die Lösungen werden beim mehrtätigen Stehen bei Zimmertemperatur wie die Festsubstanz braunschwarz. Beim Versetzen mit Diäthyläther oder Benzol wandeln sich die violetten Kristalle augenblicklich in ein grünes Pulver um, das jedoch nach kurzer Zeit braun wird und teilweise in Lösung geht. Behandelt man das $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3\text{THF}$ jedoch mit Hexan, so läßt sich die dem Chromoxid ähnliche Substanz isolieren. Die analytische Untersuchung ergibt, daß entsprechend der Gleichung

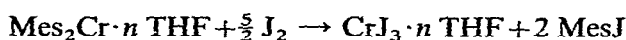
* Für Teil III der Reihe siehe Ref. 1.



unter THF-Abspaltung das Dimesitylchrom(II)-monotetrahydrofuranat gebildet wird. Ähnliches kann beim Triphenylchrom-tristetrahydrofuranat beobachtet werden³. Mit THF entsteht wieder eine violette Lösung und eine geringe Menge eines nicht zu definierenden Bodensatzes. Die Formulierung der beiden Substanzen als σ -Mesitylchromverbindungen ergibt sich aus den chemischen Eigenschaften. Sie reagieren mit HgCl_2 in THF nach der Gleichung



Das ausgeschiedene Kalomel wurde jodometrisch bestimmt, wobei sich die Oxydationsstufe +2 des Chroms ergab, ebenso wie bei der nach folgender Gleichung verlaufenden Umsetzung mit Jod:



Molekulargewichtsbestimmungen konnten nur mit dem Tristetrahydrofuranat in Dioxan ausgeführt werden, da sich das $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{THF}$ in Dioxan nicht in ausreichender Menge löst und in Benzol sich ständig die Lösungsfarbe ändert. Die für die violette Verbindung gemessenen Gefrierpunktsdepressionen ergaben das Vierfache des bei monomerer Formulierung zu erwartenden Wertes. Dies läßt auf einen Dissoziationsvorgang gemäß $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{THF} \rightarrow \text{Mes}_2\text{Cr} + 3 \text{THF}$ schließen.

Bei der Umsetzung des $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{THF}$ mit CrCl_3 in THF im Molverhältnis 1:1 entsteht eine dunkelblaue Lösung, aus der beim Einengen hellblaue Kristalle der Zusammensetzung $\text{MesCrCl} \cdot 2 \text{THF}$ auskristallisieren. Diese ebenfalls luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz löst sich gut in THF, doch werden die Lösungen bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit grün. In Dioxan löst sich das Produkt anfangs blau wie in THF, die Lösung wird jedoch nach wenigen Minuten grün und schließlich braun, so daß keine sicheren Teilchengrößenbestimmungen ausgeführt werden konnten. In Hexan ist die Verbindung vollkommen unlöslich, wandelt sich aber darin langsam in ein pyrophores grünes Pulver um, dessen Solvensgehalt von Präparation zu Präparation schwankt und das etwa die Zusammensetzung $\text{MesCrCl} \cdot (0.3-0.5)\text{THF}$ besitzt.

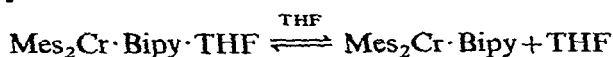
Die analytische Zusammensetzung wurde außer durch Elementaranalyse wieder durch die Umsetzungen mit HgCl_2 und J_2 gesichert. Das Solvens wurde von allen genannten Chrom(II)-Verbindungen thermisch abgespalten und quantitativ erfaßt. Als Nebenprodukt trat stets Mesitylen auf. Aromatenkomplexbildung wurde nicht beobachtet.

Umsetzung von Mesitylchromverbindungen mit Bipyridin

Während $\text{Mes}_3\text{Cr} \cdot \text{THF}$ in undefinierbarer Weise mit Bipyridin reagiert, wird bei der Reaktion von $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{THF}$ mit Bipyridin in THF unabhängig vom Molverhältnis (mindestens aber 1:1) die Lösung sofort tiefviolett und es scheiden sich alsbald tiefviolette, fast schwarze Kriställchen aus. Diese lösen sich nur schwer in THF und besitzen die analytische Zusammensetzung $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$. Die Substanz ist ebenfalls luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Umsetzungen mit Jod und HgCl_2 verlaufen wie oben beschrieben, nur daß bei der Umsetzung mit HgCl_2

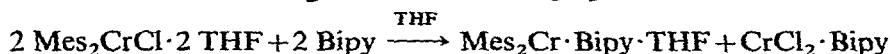
neben Kalomel noch ein grüner, wahrscheinlich $\text{CrCl}_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}^4$ darstellender Niederschlag ausfällt.

Die Einführung von 1 Mol Bipyridin pro Mol Dimesitylchrom bewirkt eine erhebliche Steigerung der thermischen Stabilität desselben. Im Ölpumpenvakuum erfolgt THF-Abspaltung erst oberhalb 60° und zur quantitativen Abspaltung muß man einige Stunden auf $100\text{--}110^\circ$ erhitzen. Der Abbau verläuft nicht unter Totalzersetzung, und der Rückstand behält die ursprüngliche Farbe bei und weist die chemische Zusammensetzung $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy}$ auf. Mit THF entsteht wieder das Tetrahydrofuranat.



$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ löst sich in sehr geringem Umfang mit türkisblauer Farbe in Benzol und mit dunkelgrüner Farbe in Dioxan. Die Lösungen sind über längere Zeit bei Zimmertemperatur haltbar, jedoch ist die Löslichkeit für eine Teilchengrößenbestimmung viel zu gering ($< 10^{-2}$ molar). Setzt man das $\text{MesCrCl} \cdot 2\text{THF}$ mit Bipyridin in THF um, so erhält man eine tiefviolette Lösung, deren Farbe von gelöstem $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ herrührt, und einen heterogenen Niederschlag, der neben den fast schwarzen Kristallen des $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ noch ein feines braunes Pulver der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{CrCl}_2 \cdot \text{Bipy}$ enthält.

Vermutlich hat sich folgende Reaktion abgespielt:



Magnetische Eigenschaften der Mesitylchrom(II)-verbindungen

Die Grammsuszeptibilitäten und effektiven magnetischen Momente sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die ersten vier Verbindungen besitzen also das magnetische Moment eines high-spin-Cr(II)-Komplexes. Für die Deutung der magnetischen Momente der letzten 6 Komplexe stehen zwei Annahmen zur Diskussion. Es könnte sich erstens um low-spin-Komplexe mit ungewöhnlich hohem Bahnbeitrag handeln und zweitens könnte durch Dimerisierung eine partielle Spinabsättigung in ursprünglichen high-spin-Komplexen erfolgt sein.

TABELLE 1

GRAMMSUSZEPTIBILITÄTEN UND EFFEKTIVE MAGNETISCHE MOMENTE DER ISOLIERTEN CHROM(II)-VERBINDUNGEN

Verbindung	$\chi_g \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$	μ_{eff}
$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{THF}$	18.4	4.82
$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$	19.2	4.93
$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy}$	19.94	4.65
$\text{CrCl}_2 \cdot 2 \text{THF}$	36.92	4.82
$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{THF}$	12.8–13.6	3.35–3.45
$\text{MesCrCl} \cdot 2 \text{THF}$	17.2–18.3	3.85–3.94
$\text{MesCrCl} \cdot (0.3\text{--}0.5) \text{THF}$	15.34–15.55	2.96–3.0
$\text{CrCl}_2 \cdot \text{Bipy}$	23.05	3.91
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrBr} \cdot \text{THF}$	20.6	4.04
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cr}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot \text{THF}$	23.8	4.24

Da das $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{THF}$ kein Elektronenresonanzsignal gab, konnte über den g -Faktor keine diesbezügliche Auskunft erhalten werden. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde aus experimentellen Gründen bisher nur am $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{THF}$ mit einer modifizierten Pendelwaage nach Foex durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Fig. 1. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß der Magnetismus dieser Verbindung von einem Bahnbeitrag herrührt, da der Kurvenverlauf große Ähnlichkeit mit dem einer von Kotani⁵, allerdings für oktaedrische Cr(II) -Komplexe theoretisch berechneten Kurve aufweist. Von den bisher bekannten wenigen Beispielen

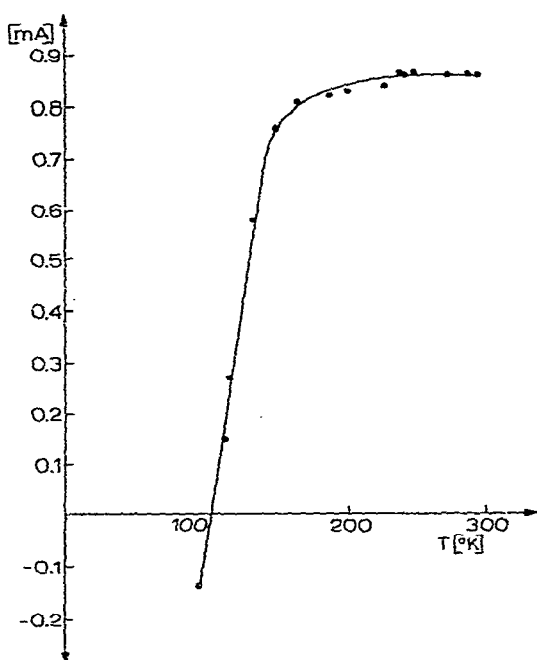
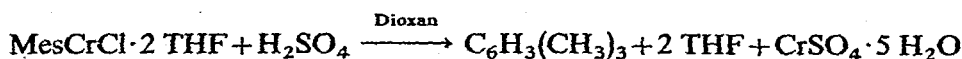
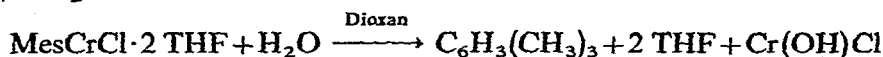


Fig. 1. Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{THF}$ von der absoluten Temperatur ($I \sim \chi_g$)

für low-spin-Komplexe des zweiwertigen Chroms, nämlich: $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, μ_{eff} 3.4 B.M.⁶; $\text{Cr}(\text{Bipy})_3\text{Br}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, μ_{eff} 3.27 B.M.⁷; $\text{Cr}(\pi\text{-Cp})_2$, μ_{eff} 3.2 B.M.⁸, liegen noch keine Messungen der Temperaturabhängigkeit vor. Um zu einer endgültigen Aussage zu kommen, sind noch weitere Strukturuntersuchungen vorgesehen.

Hydrolyseversuche mit Mesitylchrom(II)-verbindungen

Die Hydrolyse des $\text{MesCrCl} \cdot 2 \text{THF}$ in Dioxan verläuft ohne Wasserstoffentwicklung und liefert Mesitylen und einen gallertartigen hellblauen, wahrscheinlich aus $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}$ bestehenden Niederschlag. Mit einem Gemisch von H_2SO_4 /Dioxan entsteht dagegen wiederum ohne Wasserstoffentwicklung in Dioxan schwerlösliches $\text{CrSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.



Wesentlich anders verläuft die Hydrolyse von $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$. Es entsteht unter Wasserstoffentwicklung ein braunes, dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sehr ähnlich sehendes Hydroxid und Mesitylen. Hierbei wird Wasserstoff im Molverhältnis $\text{Cr} : \text{H}_2 = 1 : 0.24$ (im Mittel) entwickelt:



Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffentwicklung ist von Fall zu Fall etwas verschieden und für zwei Fälle in Fig. 2 dargestellt. Fügt man zu dem braunen Hydroxid nachträglich 1 N H_2SO_4 oder azeotrope HCl mit etwas PdCl_2 als Katalysator⁹ hinzu, so wird das Hydroxid ohne sich zu lösen grün und es entwickelt sich erneut Wasserstoff, insgesamt im Molverhältnis $\text{Cr} : \text{H}_2 = 1 : 0.46$ (im Mittel).

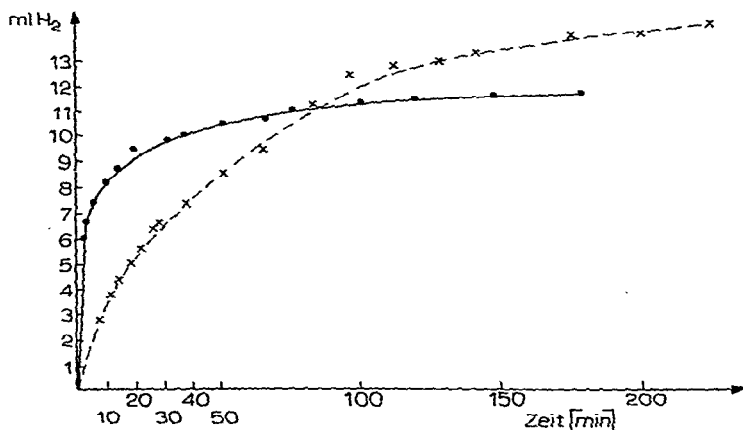
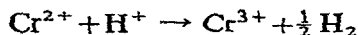


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung bei der Hydrolyse von $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ zweier verschiedener Proben.

Benutzt man als Hydrolysemittel gleich ein mit PdCl_2 versetztes Gemisch $n \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{Dioxan}$, so entsteht Wasserstoff im Verhältnis $\text{Cr} : \text{H}_2 \approx 1 : 0.48$ und der nach der Gleichung



zu erwartende Säureverbrauch kann quantitativ ermittelt werden. Bei Verwendung von Eisessig/Dioxan als Hydrolysemittel entsteht ohne H_2 -Entwicklung rotes Chrom(II)-acetat.

Umsetzung von Dimesitylchrom(II)-tristetrahydrofuranat mit Grignardreagenzien

Da es bisher in keinem Falle gelungen war, Mesitylverbindungen des zwei- oder dreiwertigen Chroms umzuklappen, wurden noch eine Reihe von Versuchen unternommen, durch Einwirkung verschiedener Grignardreagenzien sowohl in Äther als auch in THF das $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ zur π -Aromatenkomplexbildung anzuregen. Die Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

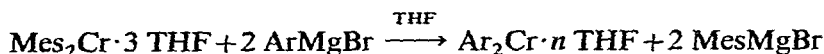
Es sind also nur π -Komplexe bei der Umsetzung mit Arylgrignardreagenzien

TABELLE 2

ERGEBNISSE DER UMSETZUNG VON $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ MIT VERSCHIEDENEN GRIGNARDREAGENZIEN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Lösungs- mittel	Grignard- reagenz	Molverh. $\text{Mes}_2\text{Cr}/\text{Grignard}$	Ergebnis
THF	PhMgBr	1:2 }	Bisbenzolchrom
Äther	PhMgBr	1:2 }	Benzolbiphenylchrom
Äther	MesMgBr	1:4 }	Bis(biphenyl)chrom
THF	MesMgBr	1:4 }	keine π -Komplexe
THF	<i>m</i> -TolMgBr	1:2 }	Bistoluolchrom
Äther	<i>m</i> -TolMgBr	1:2 }	Toluolbitolylchrom
			Bis(bitolyl)chrom
THF	<i>p</i> -TolMgBr	1:2 }	Bistoluolchrom
Äther	<i>p</i> -TolMgBr	1:2 }	Toluolbitolylchrom
			Bis(bitolyl)chrom
Äther	tert-BuMgBr	1:4 }	keine π -Komplexe
THF	tert-BuMgBr	1:2 }	
THF	iso-PrMgBr	1:2 }	
Äther	iso-PrMgBr	1:4 }	

(außer Aryl = Mes!) zu erhalten. Diese entstehen jedoch *nicht* aus dem Dimesitylchrom direkt, sondern durch Umklappen des wahrscheinlich durch die Reaktion



gebildeten Diarylchroms.

Naphthylchrom-Verbindungen

Bei Versuchen zur Darstellung von σ -Trinaphthylchrom-tetrahydrofuranaten aus 1-Naphthylmagnesiumbromid und Chrom(III)-chlorid in THF im Verhältnis 3:1 wurden die Beobachtungen von Herwig, Metlesics und Zeiss¹⁰ bestätigt.*

Durch Ätherzusatz gelang es, dunkle, wenig beständige Kristalle aus der Reaktionsmischung abzuscheiden, deren Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt werden konnte. Umsetzungen mit Quecksilber(II)-chlorid in THF ergaben Naphthylquecksilberchlorid neben sehr wenig Kalomel. Dieses Kalomel wird wahrscheinlich auf einen Gehalt an Chrom(II) zurückzuführen sein, dessen Auftreten auf einen geringfügigen Übergang $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ hindeutet. Eine längere Behandlung des Produktes mit warmem Benzol führte zu einer grünen Lösung, aus der sich durch Versetzen mit Hexan große, grüne Kristalle abscheiden ließen. Die Kristallisationsneigung war jedoch sehr gering.

Diese Substanz lieferte mit Quecksilber(II)-chlorid die einer Chrom(II)-Verbindung entsprechende Menge Kalomel neben Naphthylquecksilberchlorid. Um die Isolierung aus dem Reaktionsansatz zu erleichtern, wurde Naphthylmagnesiumbromid mit Chrom(II)-chlorid in THF umgesetzt. Dabei führten sowohl Umsetzungen im Verhältnis Grignardreagenz:Chrom(II) wie 2:1 und auch 1:1 zu der

* Anlässlich eines Vortrages in Jena im Mai 1965 wurde von H. Zeiss über die Isolierung des $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{Cr} \cdot \text{THF}$ in Substanz ohne Angabe präparativer Einzelheiten berichtet.

obigen grünen Verbindung $C_{10}H_7BrCr \cdot THF$. Die Kristallisationsneigung war auch hier wenig ausgeprägt und meist wurden nur Öle erhalten.

Die Formulierung als $C_{10}H_7BrCr \cdot THF$ resultiert aus den Analysenwerten und der Umsetzung mit Quecksilber(II)-bromid, wobei die entsprechende Menge Hg_2Br_2 neben Naphthylquecksilberbromid (Schmp. 201–3°) gefunden wurde. Analoge Ergebnisse wurden bei der Umsetzung von 2-Methylnaphthylmagnesiumbromid mit $CrCl_3$ bzw. $CrCl_2$ erhalten, doch war hier das Brom zur Hälfte durch Chlor ersetzt.

Die erhaltenen grünen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in THF, Äther und Dioxan mit grüner Farbe löslich. Die anomalen magnetischen Momente sind in Tabelle 1 angeführt.

EXPERIMENTELLES

Soweit nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Arbeiten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit gereinigtem Argon als Schutzgas ausgeführt¹¹.

Darstellung von Dimesitylchrom-tristetrahydrofuranat

Aus 12 g Magnesium (0.5 Mol) und 100 g Brommesitylen (0.5 Mol) bereitet man sich in 500 ml THF eine Grignardlösung. Diese wird 1–2 Stunden am Rückfluß gekocht, über eine mit Kieselgur belegte G2-Fritte klar filtriert und mit 200 ml THF verdünnt. Unter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung werden 30 g $CrCl_2$ (0.25 Mol) langsam eingeklopft. Die entstandene dunkelviolette Lösung wird noch 1–2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend das Magnesiumhalogenid mit 150 ml Dioxan ausgefällt. Den Niederschlag trennt man ab und engt das Filtrat durch Kälte destillation auf ca. 150 ml ein. Das Konzentrat wird zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt oder mit CO_2 /Methanol auf -78° gekühlt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF erhält man schöne violette Kristalle, die vorsichtig im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 25–30 g entsprechend 20–25% der Theorie. (Gef.: C, 71.2; H, 9.45; Cr, 10.1; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 1.93; THF/Cr, 2.97; $\frac{1}{2} Hg_2Cl_2/Cr$, 0.995; $\frac{1}{2} J_2/Cr$, 4.96; Mol.-Gew. in Dioxan, 139. $C_{30}H_{46}CrO_3$ ber.: C, 71.1; H, 9.15; Cr, 10.25; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 2; THF/Cr, 3; $\frac{1}{2} Hg_2Cl_2/Cr$, 1; $\frac{1}{2} J_2/Cr$, 5; Mol.-Gew., 506,7.) Magnetische Suszeptibilität: χ_g $18.40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 289.6°K entsprechend 4.82 B.M. Schmp. des $C_6H_2(CH_3)_3HgCl$ 203–204° (nach Lit.¹² 198°; ¹³ 200°).

Dimesitylchrom-monotetrahydrofuranat

Dimethylchrom-tristetrahydrofuranat wird reichlich mit Hexan versetzt und ca. 15–20 Minuten geschüttelt. Anschließend wird das grüne Pulver abfiltriert und im Vakuum getrocknet. (Gef.: C, 71.8; H, 8.7; Cr, 14.65; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 2.02; THF/Cr, 0.9; $\frac{1}{2} Hg_2Cl_2/Cr$, 1.02; $\frac{1}{2} J_2/Cr$, 4.85. $C_{22}H_{30}CrO$ ber.: C, 72.9; H, 8.7; Cr, 14.65; $C_6H_2(CH_3)_3/Cr$, 2; THF/Cr, 1; $\frac{1}{2} Hg_2Cl_2/Cr$, 1; $\frac{1}{2} J_2/Cr$ 5.) Magnetische Suszeptibilität: χ_g $12.80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 292.9°K entsprechend 3.35 B.M.; χ_g $13.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 291.3°K entsprechend 3.45 B.M. Schmp. des $C_6H_2(CH_3)_3HgCl$ 201–202°.

Mesitylchromchlorid-bistetrahydrofuranat

Wasserfreies $CrCl_2$ und $Mes_2Cr \cdot 3 THF$ werden in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Beim Einengen der blauen Lösung scheiden sich himmel-

blaue Kristalle aus der dann dunkelgrünen Lösung ab. Die Substanz wird zweimal aus THF umkristallisiert und vorsichtig im Vakuum getrocknet. (Gef.: C, 58,7; H, 7,76; Cl, 10,25; Cr, 15,06; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 1,03; THF/Cr, 1,93; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1,0; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 3,0. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ClCr}$ ber.: C, 58,1; H, 7,76; Cl, 10,1; Cr, 14,8; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 1; THF/Cr, 2; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 3.) Magnetische Suszeptibilität: χ_g $17,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $292,2^\circ\text{K}$, entsprechend 3,85 B.M.; χ_g $18,30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $293,7^\circ\text{K}$ entsprechend 3,94 B.M. Schmp. des $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{HgCl}$ $198,5\text{--}200,5^\circ$.

Mesitylchromchlorid-semitetrahydrofuranat

Mesitylchromchlorid-bistetrahydrofuranat wird reichlich mit Hexan versetzt und so lange geschüttelt, bis keine blauen Kristalle mehr zu erkennen sind. Dann wird das grüne Pulver abfiltriert, mit dem Spatel fein zerrieben und nochmals mit Hexan geschüttelt. Nach Filtration wird das pyrophore grüne Pulver im Vakuum getrocknet. (Gef.: 1. Präparation: Cl, 15,4; Cr, 22,6; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 1,06; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1,04; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 2,97; χ_g $21,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $293,0^\circ\text{K}$ entsprechend 2,96 B.M. 2. Präparation: Cr, 21,42; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 1,04; χ_g $15,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $291,7^\circ\text{K}$ entsprechend 3,0 B.M. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClCrO}_{0,5}$ ber.: Cl, 14,62; Cr, 21,4; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$ 1; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$ 3.)

Bipyridin-dimesitylchrom-monotetrahydrofuranat

$\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ wird in wenig THF gelöst und eine Lösung von Bipyridin in demselben Lösungsmittel unter gutem Rühren im Molverhältnis Cr/Bipy 0,95 zugegeben. Es scheiden sich aus der blauvioletten Lösung alsbald feine tiefblaue, fast schwarze Kristalle aus. Nach Einengen der Lösung kann eine reichliche Menge der Kristalle abgesaugt werden, die durch Extraktion mit frischem THF umkristallisiert werden. Durch Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man die analysenreine Substanz. (Gef.: Cr, 9,96; N, 5,5; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 2,12; THF/Cr, 0,9; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 5,0. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{CrO}$ ber.: Cr, 10,02; N, 5,4; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 2; THF/Cr, 1; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 5.) Magnetische Suszeptibilität χ_g $19,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $292,0^\circ\text{K}$ entsprechend 4,93 B.M.

Bipyridin-dimesitylchrom

Die Darstellung erfolgt durch thermische Abspaltung des Tetrahydrofurans aus dem $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ im Ölpumpenvakuum bei $\sim 130^\circ$ Außentemperatur. Beheizt wird mittels eines elektrischen Ofens. Die Dauer des Abbaus beträgt ca. 6 Stunden; während dieser Zeit wird die Substanz des öfteren gut durchgeschüttelt. (Gef.: Cr, 11,64; N, 6,28; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 1,98; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 4,77. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CrN}_2$ ber.: Cr, 11,85; N, 6,08; $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3/\text{Cr}$, 2; $\frac{1}{2} \text{J}_2/\text{Cr}$, 5.) Magnetische Suszeptibilität χ_g $19,94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei $293,1^\circ\text{K}$ entsprechend 4,65 B.M.

Umsetzung von Mesitylchromchlorid-bistetrahydrofuranat mit Bipyridin

$\text{MesCrCl} \cdot 2 \text{ THF}$ wird in wenig THF gelöst und unter starkem Rühren in eine Tetrahydrofuranlösung von Bipyridin (Molverhältnis 1 : 1) eingetropft. Im Kühlschrank scheiden sich 2 Stoffe ab, ein kristalliner schwarzer und ein gelbbraunes Pulver. Das in THF suspendierte Gemisch wird mehrfach über eine G1-Fritte filtriert, wobei das gelbbraune Pulver glatt durchläuft, aber die schwarzen Kristalle zurückbleiben. Nach Extraktion mit frischem THF erhält man diese als $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ identifizierten Kristalle analysenrein. Die das gelbbraune Pulver ent-

haltenden Lösungen werden über eine G4-Fritte filtriert, wobei dieses größtenteils zurückbleibt. Durch Waschen mit frischem THF wird vom anhaftendem $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot \text{Bipy} \cdot \text{THF}$ befreit. Bei Wiederholung dieses Vorganges läuft das THF hellbraun ab und das dunkelbraune Produkt liegt dann rein vor. (Gef.: Cr, 18.0; N, 9.0; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CrN}_2$ ber.: Cr, 18.62; N, 10.01.) Magnetische Suszeptibilität χ_g $23.05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 290.3°K entsprechend 3.91 B.M.

Bestimmung des bei der Hydrolyse von Dimesitylchrom entstehenden Wasserstoffs

Die Wasserstoffbestimmung erfolgte volumetrisch (Hg als Sperrflüssigkeit). Alle Gefäße, in denen sich die Flüssigkeiten befanden, wurden mittels eines Thermostaten temperaturkonstant gehalten. Nach Einstellung des Dampfdruckes wurde das Proberöhrchen zerschlagen und das Hydrolysemittel zugetropft.

Umsetzung von $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ mit Grignardreagenz

Zum Grignardreagenz wurde in den angegebenen Molverhältnissen eine Lösung des $\text{Mes}_2\text{Cr} \cdot 3 \text{ THF}$ unter gutem Rühren zugetropft. Die Mischung färbte sich in jedem Falle langsam schwarz. Nach 3–4 stündigem Rühren wurde hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte an der Luft. Nach gutem Durchschütteln wurde die wässrige Phase mit NaJ versetzt und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde papierchromatographisch untersucht.

Darstellung von $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrCr} \cdot \text{THF}$ bzw. $\text{C}_{11}\text{H}_9(\text{Br}, \text{Cl})\text{Cr} \cdot \text{THF}$

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler bereitet man aus 3 g Magnesiumspänen und 26.3 g 1-Bromnaphthalin bzw. 28.8 g 2-Methyl-1-Bromnaphthalin in 250 ml THF eine Grignardlösung. In diese klopft man nach Kühlung mit Eis/NaCl unter kräftiger Rührung langsam 7.4 g CrCl_2 ein. Es entsteht eine braunrote Lösung. Nach 3 Stunden entfernt man das Kältebad und tropft etwa 70 ml Dioxan langsam zu. Dann filtriert man dekantierend die ausgefallenen Magnesiumhalogenide ab. Das jetzt grün gefärbte Filtrat engt man durch Kältedestillation bis auf einen kleinen Teil ein und gibt Benzol hinzu. Diese Lösung versetzt man mit soviel Hexan, bis sie sich trübt. Man läßt bei 0° stehen, wobei sich nach einiger Zeit entweder ein Öl oder grüne Kristalle abscheiden, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrCr} \cdot \text{THF}$ gef.: C, 50.88; H, 4.91; Cr, 15.34; Br, 24.15; THF, 18.5; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 0.935. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BrCrO}$ ber.: C, 50.7; H, 4.53; Cr, 15.71; Br, 24.15; THF, 21.8; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1. Magnetische Suszeptibilität χ_g $20.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 291.9°K. Schmp. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HgBr}$ 201–203°.

(2) $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cr}(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot \text{THF}$ gef.: C, 54.4; H, 6.11; Cr, 16.38; Br, 12.3; Cl, 4.4; THF, 21.25; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 0.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}\text{CrO}$ ber.: C, 55.2; H, 5.28; Cr, 16.1; Br 12.38; Cl, 5.5; THF, 22.3; $\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}$, 1. Magnetische Suszeptibilität χ_g $23.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 191.6°K.

DANK

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Direktors der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena, Prof. Dr. Dr. h. c. Fr. HEIN durchgeführt. Für die Überlassung des Themas, die

Bereitstellung von Mitteln sowie sein ständig förderndes Interesse sei ihm gedankt.

Danken möchten wir auch Herrn Dr. KURRAS (Forschungsstelle für Komplexchemie) für seine anregenden Diskussionen, Herrn Dr. SEIDEL (Institut für Anorganische Chemie Jena) für die Ausführung der magnetischen Messungen bei Zimmertemperatur und Herrn Dr. PERTHEL (Institut für Magnetische Werkstoffe Jena) für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

ZUSAMMENFASSUNG

σ -Arylchrom(II)-tetrahydrofuranate lassen sich nur darstellen, wenn kein Übergang in π -Aromatenkomplexe erfolgt. Es ist gelungen, σ -Mesityl-, σ -1-Naphthyl- und σ -2-Methyl-1-Naphthylchrom(II)-verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren. Die Eigenschaften wurden chemisch und physikalisch untersucht. Das komplex gebundene THF kann in anderen Lösungsmitteln abgespalten werden. Der Ersatz von THF durch Bipyridin bewirkt eine Steigerung der thermischen Stabilität. Die Hydrolyseprodukte variieren etwas mit den Reaktionsbedingungen. Die Verbindungen besitzen teilweise ungewohnte magnetische Eigenschaften. Eine Umwandlung in π -Aromatenkomplexe findet nicht statt. Die früher geäußerten Vorstellungen über die möglichen Ursachen für das Ausbleiben dieser Reaktion sind somit bekräftigt worden.

SUMMARY

Preparation of σ -arylchromium(II) compounds is only possible if no rearrangement into π -arene complexes takes place. We prepared σ -mesityl-, σ -1-naphthyl- and σ -2-methyl-1-naphthylchromium(II) compounds, whose properties have been examined by chemical and physical methods. Some of these compounds loose the coordinated tetrahydrofuran in other solvents than THF. The displacement of the coordinated tetrahydrofuran by bipyridine is raising the thermal stability. The hydrolysis of the obtained σ -compounds gives different products varying with the reaction conditions. Some of these substances exhibit an unusual extent of magnetic susceptibility. Their rearrangement into π -arene complexes was impossible. These results support the earlier supposed reasons for this fact.

LITERATUR

- 1 G. STOLZE, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 383.
- 2 M. TSUTSUI UND H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 1367.
- 3 J. HÄHLE UND G. STOLZE, *Z. Naturforsch.*, **19b** (1964) 1081.
- 4 K. SCHMIEDEKNECHT, Dissertation, Univ. Jena, 1964.
- 5 M. KOTANI, *J. Phys. Soc. Japan*, **4** (1949) 293.
- 6 O. M. BHAR UND P. RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, **5** (1928) 497.
- 7 S. HERZOG UND W. SCHÖN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **297** (1958) 323.
- 8 F. ENGELMANN, *Z. Naturforsch.*, **8b** (1953) 775.
- 9 W. TRAUBE, E. BURMEISTER UND R. STAHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **147** (1925) 57.
- 10 W. HERWIG, W. METLESICS UND H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 6203.
- 11 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, **4** (1964) 1.
- 12 A. E. BORISOV UND M. A. OSIFOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1961) 1039.
- 13 A. MICHAELIS, *Ber.*, **65** (1932) 1382.