IV konnte auch direkt aus Bis-(diphenyl-phosphino) methan und α,α' -Dibromhydrin in siedendem *o*-Dichlorbenzol in 76-proz. Ausbeute erhalten werden. Die Dehydratisierung von IV gelingt glatt in wasserfreier Phosphorsäure bei 180–200 °C (15–20 Min.) zum 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-diphosphonio-cyclohexen-4-bis-perchlorat V, $X = ClO_4^\ominus$, Schmp. 320–321 °C, Ausbeute 86%, $\nu_{C=C} = 1600\text{ cm}^{-1}$. Unter den gleichen Bedingungen wurden aus den entsprechenden oben beschriebenen Hydroxyverbindungen die Vinylphosphoniumsalze $[(C_6H_5)_3P-CH=CH-R]ClO_4^\ominus$ dargestellt: $R = CH_3$, Schmp. 221–223 °C, Ausbeute 78%; $R = C_2H_5$,

Schmp. 171–172 °C, Ausbeute 92 Prozent. V gibt mit wäßriger Sodalösung leicht ein Mol $HClO_4$ ab zu dem resonanzstabilisierten cyclischen Trimethin-phosphocyanin VI, $X = ClO_4^\ominus$, Schmp. 236–237 °C, $\lambda_{\max} = 340\text{ m}\mu$ in MeOH, $\nu_{C=C} = 1620\text{ cm}^{-1}$. V und VI geben mit wäßriger Natronlauge zwei bzw. ein weiteres Mol $HClO_4$ ab und man erhält das 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-bis-phospha-benzol VII als gelben, voluminösen, in kaltem Wasser beständigen Niederschlag, der sich gut in Äther, Benzol u. a. organischen Lösungsmitteln löst, $\lambda_{\max} = 281,384\text{ m}\mu$ in Äther.

Den Herren Prof. Dr. S. HÜNIG und Prof. Dr. A. ROEDIG sei für die Unterstützung dieser Untersuchungen gedankt.

Über Aromatenkomplexe von Metallen LXXVII¹

Cyclopentadienyl-chrom-cycloheptatrien und Cyclopentadienyl-chrom-cyclooctatrien-(1.3.5)

Von ERNST OTTO FISCHER und JÖRN MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **18 b**, 1137–1138 [1963]; eingeg. am 10. Oktober 1963)

Über die Darstellung von Übergangsmetall-Olefin-komplexen durch Umsetzung von Metallhalogeniden mit Alkyl-Grignard-Reagens in Gegenwart von Olefinen haben wir schon mehrfach berichtet^{2–6}. Im Austausch des Halogens durch Alkylreste und der anschließenden, durch UV-Licht beschleunigten Zersetzung der Metallalkyl-Verbindungen, die in die derart freigeordneten Koordinationsstellen Olefinmoleküle aufnehmen können, scheint uns ein Syntheseprinzip mit weitem Anwendungsbereich zu liegen. So lassen sich z. B. auch Cyclopentadienyl-metall-halogenide mit Erfolg in die Reaktion einsetzen, wie sich aus Untersuchungen am Cyclopentadienyl-chrom-dichlorid-System ergab.

Setzt man $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ ⁷ in Gegenwart von Cycloheptatrien mit Isopropyl-Grignard-Reagens in Diäthyläther unter UV-Bestrahlung um, so läßt sich nach Methanolyse in guter Ausbeute ein brauner, kristalliner Komplex der Zusammensetzung $CrC_{12}H_{13}$ isolieren. Die Verbindung ist paramagnetisch ($\mu_{\text{eff.}} = 1,63\text{ B.M.}$) und enthält ein ungepaartes Elektron⁸. Das IR-Spektrum weist die für den π -gebundenen Cyclopentadienylring charakteristischen Absorptionen bei 3035, 1422, 1104, 1008 und 784 cm^{-1} nebst den Kombinations-schwingungen bei 1815, 1767, 1678 und 1582 cm^{-1} auf. Banden bei 2817, 1468, 1282, 1142, 921, 855, 826 und 816 cm^{-1} lassen hingegen auf π -gebundenes Cycloheptatrien schließen, dessen Vorhandensein auch

durch die gaschromatographische Untersuchung der bei der Oxydation entstandenen Zersetzungsprodukte des Komplexes nachgewiesen werden konnte. Es liegt somit Cyclopentadienyl-chrom-cycloheptatrien, $C_5H_5CrC_7H_8$, vor, das gemäß folgender Reaktionsgleichung entstanden sein dürfte:

Die Verbindung schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter Zersetzung erst bei ca. 225°, ist im Hochvakuum bei 70–80° fast unzersetzt sublimierbar, gut löslich in organischen Solventien und sehr luftempfindlich. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wird unter Abspaltung des Siebenringes das blaue „ $C_5H_5CrCl_2$ “-System zurückgebildet. Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan bei 25°, beträgt $1,1 \pm 0,1$ Debye⁹.

$C_5H_5CrC_7H_8$ läßt sich auf verschiedene Weise in das schon länger bekannte und ursprünglich auf ganz anderem Wege¹⁰ dargestellte $C_5H_5CrC_7H_7$ bzw. dessen Kation überführen. Dies kann einmal geschehen durch Oxydation der Lösung mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Wasser. Hierzu schüttelt man den Komplex in einem Wasser-Aceton-Gemisch unter allmählichem Luftzutritt, wobei neben etwas Chrom(III)-hydroxyd das gelbe, fällbare $[C_5H_5CrC_7H_7]^\oplus$ -Kation entsteht, dessen Identität durch Analyse und IR-Spektrum des Hexafluorophosphates sowie durch Reduktion zum ungeladenen, blauen $C_5H_5CrC_7H_7$ mit alkalischer Dithionitlösung bewiesen wurde. Der ungeladene Kom-

¹ LXXVI. Mitt.: E. O. FISCHER u. H. H. LINDNER, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

² E. O. FISCHER, J. MÜLLER u. P. KUZEL, Rev. Chim. [Bucaresti], im Erscheinen.

³ E. O. FISCHER u. J. MÜLLER, Z. Naturforschg. **17 b**, 776 [1962].

⁴ E. O. FISCHER u. J. MÜLLER, Z. Naturforschg. **18 b**, 413 [1963].

⁵ E. O. FISCHER u. J. MÜLLER, Chem. Ber., im Erscheinen.

⁶ E. O. FISCHER u. J. MÜLLER, J. Organometal. Chim. **1**, 89 [1963].

⁷ E. O. FISCHER, K. ULM u. P. KUZEL, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 253 [1963].

⁸ Nach Untersuchungen von Dipl.-Chem. K. SCHWARZHANS.

⁹ Nach Messungen von cand.chem. G. HUTTNER.

¹⁰ E. O. FISCHER u. S. BREITSCHAFT, Angew. Chem. **75**, 94 [1963].

plex kann ferner quantitativ durch katalytische Dehydrierung des $C_5H_5CrC_7H_8$ mit Platinmohr in Hexan erhalten werden; es entwickelt sich sofort nach

Wasserstoff. Der Ablauf der Reaktion ist am schnell erfolgenden Farbumschlag der Lösung von Braun nach Blau zu verfolgen.

Setzt man in die Grignard-Reaktion Cyclooctatrien-(1.3.5) ein, so entsteht in gleichfalls guter Ausbeute braunes, paramagnetisches ($\mu_{eff.} = 1,69$ B.M.)⁸ Cyclopentadienyl-chrom-cyclooctatrien-(1.3.5), $C_5H_5CrC_8H_{10}$. Die IR-Absorptionen des Fünfringes liegen bei 1425, 1111, 1006 und 786 cm^{-1} mit Kombinations-Schwingungen bei 1852, 1767, 1686 und 1592 cm^{-1} . Dem Achtring lassen sich die Banden bei 2950, 1439, 1323, 1199, 1164, 1139, 1063, 917, 893, 863 und 833 cm^{-1} zuordnen. Das Cyclooctatrien-(1.3.5) konnte auch hier gaschromatographisch nach Zersetzung der Verbindung nachgewiesen werden. Der Komplex ist ebenfalls sehr luftempfindlich, gut löslich, sublimiert im Hochvakuum bei $40-50^\circ$ und schmilzt bei 90 bis 92° . Das Dipolmoment, gemessen in Cyclohexan bei 25° , beträgt $1,40 \pm 0,1$ Debye⁸.

Mit Cyclododekatrien findet im Rahmen der Grignard-Reaktion keine Komplexbildung statt. Mit Cyclohexadien-(1.3) dagegen entsteht ein Gemisch von $C_5H_5CrC_6H_6$ und $Cr(C_6H_6)_2$. Es wird also nicht nur der Sechsering dehydriert, sondern teilweise erfolgt auch Verdrängung des Fünfringes unter Bildung des sehr stabilen Di-benzol-chrom(0), das nach der Grignard-Methode schon früher direkt aus $CrCl_3$ und C_6H_6 -(1.3) dargestellt werden konnte².

Präparative Vorschriften

Sämtliche Arbeiten müssen unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

1. Cyclopentadienyl-chrom-cycloheptatrien. In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Quecksilber-Rückschlagventil, N_2 -Ansatz und Rührmagnet gibt man 5 g (18,8 mMole) $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$ ⁷ und ein Gemisch von 20 ml Cycloheptatrien-(1.3.5) und

80 ml Äther. Im Laufe von 15 Min. läßt man unter Rühren eine Grignard-Lösung, bereitet aus 5 g (206 mMole) Magnesium und 21 ml *i*-Propylbromid in 80 ml Äther, zutropfen; das blaue Cyclopentadienyl-halogenid geht unter Erwärmung mit brauner Farbe in Lösung. Unter Rühren wird nun 15 Stdn. mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe, die in etwa 2 cm Entfernung von der Kolbenwand angebracht ist, bestrahlt; Gasentwicklung und schwacher Rückfluß treten auf.

Die Methanolyse wird in einem 1-l-Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz, Tropftrichter, KPG-Rührer und Hg-Rückschlagventil mit einem Gemisch von 100 ml Methanol und 100 ml Äther, in das man die braune Reaktionslösung bei -50° unter Rühren langsam einlaufen läßt, durchgeführt. Das so erhaltene Gemisch wird nach Filtration über eine mit Glaswolle überschichtete G 3-Fritte zuerst im Wasserstrahlvakuum und anschließend im Hochvakuum unter schwachem Erwärmen mit einem Fön bis fast zur Trockne eingengt. Den Rückstand wäscht man mehrmals mit Hexan aus und engt die Hexanlösung nach Filtration über eine 10 cm hohe Schicht von Al_2O_3 auf ca. 30 ml ein. Durch langsames Abkühlen auf -78° läßt sich der gesuchte Komplex zur Abscheidung bringen; aus der Mutterlauge kann man durch Einengen noch weitere Kristalle gewinnen. Gesamtausbeute: 2,7 g (12,9 mMole) entspr. 68,6% d. Theorie, bezogen auf $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$. Zur weiteren Reinigung eignet sich am besten die Umkristallisation aus Hexan unter Tieftkühlung.

$C_5H_5CrC_7H_8$ (209,23)

Ber. C 68,88 H 6,26 Cr 24,86,

Gef. C 68,52 H 6,26 Cr 24,63,

Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 213.

2. Cyclopentadienyl-chrom-cyclooctatrien-(1.3.5). Die Vorschrift ist analog der unter 1. angegebenen. Als Olefin werden 20 ml Cyclooctatrien-(1.3.5) eingesetzt.

Gesamtausbeute: 2,8 g (12,55 mMole) entspr. 66,7% d. Theorie, bezogen auf $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF$.

$C_5H_5CrC_8H_{10}$ (223,26)

Ber. C 69,93 H 6,77 Cr 23,29,

Gef. C 69,45 H 6,71 Cr 23,26,

Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 214.

Cyclische Hydrazino- und Hydroxylamino-borane

Von H. NÖTH und W. REGNET

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 18 b, 1138—1139 [1963]; eingeg. am 19. Oktober 1963)

Die präparative Bedeutung der Umaminierung von Amino-boranen zu einfachen oder cyclischen Bor-Stickstoff-Verbindungen lehrt die große Zahl von Veröffentlichungen in der jüngsten Zeit. Das Ringsystem des nur aus Bor- und Stickstoffatomen bestehenden Cyclo-1.2.4.5-tetraza-3.6-diborins (I) ist in Form seines permethylierten Derivates (II) leicht durch Einwirkung

von *N,N'*-Dimethylhydrazin auf Bis(dimethylamino)-methyl-boran zugänglich. Analog entsteht das Derivat III bei Verwendung von Bis(dimethylamino)-phenyl-

I: $R_1 = R_2 = H$,

II: $R_1 = R_2 = CH_3$,
Sdp.₈ 60° ,

III: $R_1 = C_6H_5$,
 $R_2 = CH_3$,
Schmp. $108-110^\circ$.

boran. PMR-Messungen an III zeigen nur eine Sorte von Protonen für die Methylgruppe ($-2,81$ ppm bezogen auf $Si(CH_3)_4$). Auf Grund der in den IR-Spek-