

357
G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO

289

Sintesi di arene-cromo-tricarbonili



Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA",

ANNO XL - APRILE 1958 - Pag. 287

Soc. p. Az. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO

Sintesi di arene-cromo-tricarbonili

Si descrive un nuovo metodo di sintesi di arene-cromo-tricarbonili fondato sulla reazione fra composti aromatici e cromo-esacarbonile secondo lo schema:



La reazione, di carattere generale, consente la sintesi di una vasta classe di nuovi composti del tipo del benzolo-cromo-tricarbonile, unico esempio della serie finora descritto.

Sono stati preparati per questa via gli arene-cromo-tricarbonili contenenti benzolo, toluolo, o-, m-, p-xilolo, simm-trimetilbenzolo, tetraidronaftalina, clorobenzolo, anisolo, alcool benzilico e benzoato di metile. Tali composti, che contengono nuclei aromatici legati al cromo con legami π , sono solidi gialli, cristallini, sublimabili nel vuoto spinto e risultano monomerici per crioscopia in benzolo.

Recentemente abbiamo descritto un nuovo metodo di preparazione del cromo-esacarbonile $Cr(CO)_6$ a partire dall'acetilacetato cromico (1).

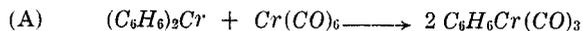
La nostra sintesi ci ha consentito di ottenere senza difficoltà, in ogni singola operazione di laboratorio, dei quantitativi di $Cr(CO)_6$ dell'ordine di grandezza di 20-50 grammi, con rese, rispetto al cromo, comprese tra l'80 ed il 90%. Pertanto, grazie alla più larga disponibilità del composto di partenza, lo studio della chimica dei complessi del cromo a bassa valenza ottenibili dal $Cr(CO)_6$ è risultato per noi facilitato.

Abbiamo così iniziato lo studio di complessi carbonilici del cromo contenenti molecole aromatiche impegnate nel complesso mediante il sistema di elettroni π .

Il primo esempio di metallo-carbonile, in cui una parte dell'ossido di carbonio è sostituita da un idrocarburo privo di carica con sistema aromatico a 6 atomi di carbonio, è il benzolo-cromo-tricarbonile sintetizzato da E. O. FISCHER e K. OEFELÉ (2).

Secondo tali AA. la sintesi del benzol-cromo-tricar-

bonile viene realizzata per mutuo scambio dei leganti fra una molecola di cromo-dibenzolo e una molecola di cromo-esacarbonile in soluzione benzenica, secondo lo schema di reazione:



In questi ultimi tempi noi abbiamo attuato la stessa sintesi per una via più semplice e di applicazione più generale, cioè attraverso la reazione diretta del cromo-esacarbonile con composti aromatici, che sostituiscono parzialmente l'ossido di carbonio legato ad esso, secondo lo schema:



dove Ar è un composto con sistema aromatico a 6 atomi di carbonio.

Un primo tentativo di attuare la sintesi secondo lo schema (B), per passaggio di benzolo e $Cr(CO)_6$ in fase gassosa attraverso un tubo di vetro riscaldato a 280-300 °C, diede risultati negativi a causa della de-

TABELLA 1

Reazione a volume costante del cromo-esacarbonile con idrocarburi aromatici (*)

Idrocarburo impiegato		$Cr(CO)_6$ impiegato g	Volume autoclave cm^3	Temperatura $^{\circ}C$	Durata complessiva ore	Arene- $Cr(CO)_3$ ottenuto g	$Cr(CO)_6$ recuperato g	Resa (**) %
specie	cm^3							
Benzolo	200	7,25	505	210-240	16	5,15	0,65	80
Toluolo	150	12,25	505	210-240	12	3,05	0,35	75
o.Xilolo	85	4,90	310	210-230	10	2,35	1,85	70
m.Xilolo	150	5,60	505	210-225	7,5	3,50	1,60	79
p.Xilolo	85	6,10	505	200-220	12	4,30	1,05	77
simm-Trimetilbenzolo	100	5,60	310	200-225	8	2,20	2,80	67
Tetraidronaftalina	90	5,10	310	200-235	11	1,75	2,20	49

(*) In tutti i casi il riscaldamento è stato interrotto dopo circa la metà del tempo indicato in tabella per lasciar raffreddare l'autoclave e scaricare a freddo il CO liberatosi.

(**) La resa è calcolata come moli $ArCr(CO)_3$ ottenuto/moli $Cr(CO)_6$ non recuperato.

composizione completa dei composti del cromo, per cui il metallo veniva depositato sulla parete del tubo. Operando invece a 200-230 $^{\circ}C$ in fase liquida, in presenza di un forte eccesso di idrocarburo aromatico e con lunghi tempi di reazione, si ottennero risultati soddisfacenti. Infatti, come risulta dalla seguente tabella 1, abbiamo potuto applicare la reazione (B) alla preparazione di diversi complessi arene-cromo-tricarbonilici con rese variabili, nei diversi casi, dal 50 all'80%.

Per ciascuna prova il volume di ossido di carbonio sviluppato è stato misurato per prelevamento del gas a temperatura ambiente in pipetta a spostamento di liquido. In tutti i casi il volume di ossido di carbonio misurato corrispondeva approssimativamente al teorico calcolato in base all'equazione (B) sul $Cr(CO)_6$ scomparso.

Il cromo-esacarbonile residuo e l'arene-cromo-tricarbonile formatosi venivano isolati per evaporazione del solvente e successiva sublimazione del residuo a due valori diversi di pressione ridotta (15 torr e risp. 0,02 torr). Al termine della sublimazione restavano solo quantità molto piccole di un residuo contenente cromo e praticamente non sublimabile.

Tentativi per ottenere composti analoghi per trattamento di ferropentacarbonile e di dicobaltoottacarbo-

nile con idrocarburi aromatici ad alta temperatura (180-200 $^{\circ}C$) sono rimasti sinora senza successo. In entrambi i casi è stata constatata la decomposizione parziale del carbonile impiegato, con formazione, rispettivamente di Fe metallico e di Co metallico + cobalto-tricarbonile (3).

I composti da noi ottenuti che, all'infuori del benzol-cromo-tricarbonile, non erano stati descritti prima d'ora, si presentano tutti come solidi cristallini gialli, sublimabili a 60-100 $^{\circ}C$ nel vuoto di circa 10^{-3} torr. Le proprietà fisiche ed i dati analitici relativi ad essi sono raccolti nella tabella 2.

La possibilità di sostituire direttamente 3 molecole di CO del cromo-esacarbonile secondo lo schema di reazione (B), ci ha inoltre consentito di sintetizzare per la prima volta composti cromo-tricarbonilici contenenti molecole aromatiche con sostituenti o gruppi funzionali: abbiamo così preparato gli arene-cromo-tricarbonili con clorobenzolo, anisolo, alcool benzilico e benzoato di metile. Le proprietà fisiche ed i dati analitici relativi a tali composti sono riportati nella tabella 3.

Allo stato solido tutti i composti descritti sono stabili, anche a contatto prolungato con l'aria. In soluzione benzenica essi sono moderatamente stabili, ma vengono ossidati prontamente da soluzioni diluite di iodio, con sviluppo di ossido di carbonio.

TABELLA 2

Proprietà fisiche ed analisi di π -arene-cromo-tricarbonili

Composto	Punto di fusione $^{\circ}C$	Peso molecolare (*)		Contenuto in cromo %	
		calcolato	trovato	calcolato	trovato
Benzolo-cromo-tricarbonile	162-163	214,14	214	24,29	24,21
Toluolo-cromo-tricarbonile	81,5-82	228,17	228	22,79	22,52
o.Xilolo-cromo-tricarbonile	89-90	242,2	245	21,47	21,53
m.Xilolo-cromo-tricarbonile	103-104	242,2	248	21,47	21,41
p.Xilolo-cromo-tricarbonile	98-99	242,2	245	21,47	21,27
simm-Trimetilbenzolo-cromo-tricarbonile	168-169	256,22	262	20,30	20,09
Tetraidronaftalina-cromo-tricarbonile	114-115	268,23	270	19,39	19,52

(*) Determinazioni per crioscopia in benzolo su soluzioni al 2%.

TABELLA 3

Proprietà fisiche ed analisi di derivati arene-cromo-tricarbonilici contenenti molecole aromatiche sostituite

Composto	Colore	Punto di fusione °C	Contenuto in cromo	
			calcolato	trovato
Clorobenzolo-cromo-tricarbonile	Giallo	94-95	20,92	20,82
Anisolo-cromo-tricarbonile	Giallo	82-83	21,3	20,91
Alcool benzilico-cromo-tricarbonile	Giallo chiaro	94-95	21,3	20,99
Benzoato di metile-cromo-tricarbonile	Arancio	94-95	19,11	18,88

Conclusioni.

Sulla base delle esperienze descritte nel presente lavoro resta dimostrato che gli idrocarburi con nucleo aromatico a sei atomi di carbonio possono reagire con il $Cr(CO)_6$ secondo una semplice reazione di sostituzione non catalizzata, analogamente a quanto accade per l'anione aromatizzato ciclopentadienilico $C_5H_5^-$ (4).

Il metodo di preparazione da noi descritto presenta il vantaggio di una grande semplicità e non richiede la preparazione preliminare di composti del cromo zero-valente diversi dal cromo-esacarbonile. Esso inoltre ha consentito per la prima volta la sintesi di complessi cromo-tricarbonilici contenenti molecole aromatiche con sostituenti o gruppi funzionali. Ciò lascia prevedere che la chimica degli arene-cromo-tricarbonili possa svilupparsi ulteriormente in analogia con quanto è noto della chimica del ferrocene.

PARTE SPERIMENTALE

Come esempio del procedimento seguito nella sintesi degli arene-cromo-tricarbonili elencati nella tabella 1, descriviamo in tutti i particolari operativi la sintesi del m.xilolo-cromo-tricarbonile.

SINTESI DEL M.XILOLO-CROMO-TRICARBONILE.

In un'autoclave oscillante di acciaio inossidabile della capacità di 505 cm³, equipaggiata con manometro a grande quadrante con scala da 1 a 30 atmosfere, si introducono g 5,60 di $Cr(CO)_6$ bisublimato e cm³ 150 di m.xilolo distillato su Na. Dopo chiusura si allontana l'aria per mezzo della pompa ad acqua, si introduce azoto, e si ripete l'operazione di allontanamento dei gas. Si pone l'autoclave in oscillazione e si riscalda fino alla temperatura di 210 °C. La temperatura viene mantenuta fra 210 e 223 °C, mentre la pressione sale in 4 ore da 5 a 9 atmosfere. Si raffredda l'autoclave rapidamente fino a temperatura ambiente, si allontana il CO sviluppatosi fino alla pressione residua di 15 torr, e si riscalda nuovamente l'autoclave mantenendola fra 210 e 225 °C per 3,5 ore. La pressione passa da 5 fino a 8 atmosfere.

Dopo raffreddamento e allontanamento del gas, la soluzione gialla, contenente sospeso del $Cr(CO)_6$ non reagito,

viene trasferita in un pallone della capacità di 500 cm³ nel quale si raccolgono anche il n-eptano impiegato per 3 lavaggi dell'autoclave ed il $Cr(CO)_6$ recuperato meccanicamente dalle cavità che collegano alla testata dell'autoclave il manometro e la valvola a spillo.

La sospensione viene filtrata sotto azoto su un setto poroso G 3. Il residuo fornisce per sublimazione g 0,94 di $Cr(CO)_6$. Il filtrato viene evaporato a secchezza operando sotto vuoto (da 15 fino a 1 torr) in un sistema chiuso costituito dal pallone collegato per mezzo di un tubo a largo raggio a un provettone raffreddato a -70 °C. Per filtrazione del liquido evaporato, raffreddato a -70 °C, si ottengono ancora g 0,67 di $Cr(CO)_6$. Il residuo nel pallone viene trasportato quantitativamente in un sublimatore a dito freddo. Si allontanano le ultime tracce di $Cr(CO)_6$ per evaporazione a 10⁻² torr a temperatura ambiente per 2 ore, poi si sublima il m.xilolo-cromo-tricarbonile a 60-75 °C. Il sublimato giallo cristallino, del peso di 3,50 g, dopo una seconda sublimazione, fonde a 103-104 °C.

ANALISI DEGLI ARENE-CROMO-TRICARBONILI.

Poichè l'attacco di un campione di circa 0,2 g di benzol-cromo-tricarbonile con 2,5 cm³ di acido nitrico fumante aveva provocato una pericolosa esplosione, tutti i composti sono stati attaccati per riscaldamento con HNO_3 diluito (1:4) in una beuta munita di refrigerante a ricadere a lume largo. A caldo la reazione è talvolta molto vivace.

I dati analitici ottenuti, riportati nella tabella 2, sono stati tutti confermati, entro i limiti dell'errore sperimentale, con analisi in doppio.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Centro Studi di Chimica Industriale del C.N.R., Milano, 22 marzo 1958.

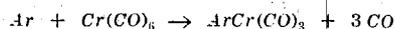
G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, A. RABIZZONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 3611 (1957).
 - (2) E. O. FISCHER, K. OEFELE, *Chem. Ber.* 90, 2532 (1957).
 - (3) P. CHINI, comunicazione privata.
 - (4) E. O. FISCHER, W. HAFNER, H. O. STAHL, *Zeit. anorg. allg. Chemie* 282, 47 (1955).
- G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 209 (1954).

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO: **Synthèse de π -arène-chrome-tricarbonyles.**

Ayant découvert que les composés aromatiques peuvent entrer en réaction avec chrome-hexacarbonyle selon le schéma suivant:



les auteurs ont pu synthétiser de nombreux π -arène-chrome-tricarbonyles.

La réaction étant d'un caractère général, elle permet la préparation d'une vaste classe de nouveaux composés dans la série du benzène-chrome-tricarbonyle, le seul de ces complexes qui était connu jusqu'à présent. En suivant cette réaction, les auteurs ont préparé les arènes-chrome-tricarbonyles contenant benzène; toluène; o,m,p, xylène; symm.triméthylbenzène, tétrahydronaphtalène, chlorobenzène, alcool benzylique, benzoate de méthyle. Ces complexes, qui sont caractérisés par l'existence de liaisons π entre le noyau aromatique et l'atome de chrome, sont des solides jaunes, bien cristallisés, sublimes à l'aide du vide poussé. Les mesures cryoscopiques en benzène indiquent qu'ils sont monomériques.

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO: **Synthesis of π -arene-chromium-tricarbonyls.**

The discovery that chromium-hexacarbonyl may react directly with aromatic compounds according to the scheme



has enabled the Authors to synthesize several π -arene-chromium-tricarbonyls.

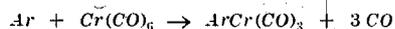
This reaction offers a convenient and general route to the synthesis of a large class of new compounds in the series of the benzene-chromium-tricarbonyl, which was till now the only known example of these complexes.

By this way, the arene-chromium-tricarbonyls containing benzene, toluene, o-, m-, p-xylene, symm.-trimethylbenzene, tetrahydronaphthalene, chloro-benzene, anisol, benzyl alcohol, and methyl benzoate, have been prepared. These compounds, in which the aromatic nucleus is bound to the chromium by π -bonds, are yellow, well crystallized solids, which sublime under high vacuum.

Molecular weight cryoscopic measurements in benzene show that they are monomeric compounds.

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO: **Synthese von Aromaten-Chrom-tricarbonylen.**

Die Autoren beschreiben eine neue Methode zur Synthese von Aromaten-Chrom-tricarbonylen, die auf der Reaktion zwischen aromatischen Verbindungen und Chrom-hexacarbonyl, gemäss dem Schema:



beruht. Diese Reaktion, die allgemeingültigen Charakter besitzt, erlaubt die Synthese einer weiten Klasse von neuen Verbindungen des Typs des Benzol-Chrom-tricarbonyls, des einzigen bisher beschriebenen Vertreters der Serie.

Auf diesem Wege wurden die Aromaten-Chrom-tricarbonyle, die Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, symm-Trimethylbenzol, Tetrahydronaphtalin, Chlorbenzol, Anisol, Benzylalkohol und Methylbenzoat gebunden enthalten, dargestellt. Diese Verbindungen, die aromatische Kerne die durch π -Elektronen-Bindungen an das Chrom gebunden sind, enthalten, sind gelb gefärbte feste, kristalline im Hochvakuum sublimierbare Körper, die, auf Grund von kryoskopischen Messungen in Benzol, im monomeren Zustand vorliegen.