

Diss. ETH 5687

**Über einige metallorganische Verbindungen
des vierwertigen Chroms**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

KURT PFEFFERKORN
dipl. Chem. ETH
geboren am 27. September 1942
von Brunnadern (Kt. St. Gallen) und Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. H. H. Zeiss, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

$C_{31}H_{42}Cr$ MG 466, 7

Hydrolyse 1 : 864 mg (1,85 mMol) Substanz liefern 38,9 cm³ Methan
(Normalbedingungen) = 1,74 mMol

Methan ber: 1,85 mMol

gef: 1,74 mMol (94 % d.Th.)

Hydrolyse 2 : 1,106 g (2,37 mMol) Substanz liefern 925 mg (6,89 mMol)
t-Butylbenzol

t-Butylbenzol ber: 7,11 mMol

gef: 6,89 mMol (97 % d.Th.)

Cr-Gehalt: 864 mg (1,85 mMol) Substanz verbrauchen 54,9 ml 0,1 n
Thiosulfatlösung

Cr ber: 11,14 %

gef: 11,0 % (99 % d.Th.)

7. REAKTIONEN

71. Austauschreaktionen von (Neoph)₃CrCl mit (Ph)₃Al und (Ph)₂Zn

711. Austauschreaktionen mit (Ph)₃Al

a) Zu einer rotorangen Lösung von 1 mMol (Neoph)₃CrCl in 12 ml Toluol gab man bei 0°C in 3 Schritten je $\frac{1}{3}$ mMol (Ph)₃Al in 12 ml Toluol. Innerhalb 5 Minuten nach Zugabe der 1. Portion (Ph)₃Al wechselte die Farbe der Lösung nach Rot und blieb dann bis zur nächsten Zugabe nach 30 Minuten unverändert. Innerhalb 5 Minuten nach Zugabe der 2. Portion wechselte die Farbe nach Rotpurpur und blieb dann wiederum unverändert bis zur Zugabe der 3. Portion nach weiteren 30 Minuten.

Bei der Zugabe der 3. Portion wechselte die Farbe innerhalb weniger Minuten nach Purpur.

b) Eine Lösung von 1,93 g (3,96 mMol) $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ in 30 ml Toluol wurden mit einer Lösung von 341 mg (1,32 mMol) $(\text{Ph})_3\text{Al}$ in 30 ml Toluol versetzt und bei -5°C bis 0°C während 2 Tagen gerührt. Langsam schlug die Farbe von Rotorange nach Purpur um. Man versetzte die Lösung mit 10 ml 0,2 n Salzsäure, trennte die organische Phase ab und engte am Vakuum bei 0°C ein. Das zurückbleibende Oel wurde in 25 ml Pentan aufgenommen, filtriert, auf -70°C gekühlt, mit einigen Kristallen $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$ geimpft und zur Kristallisation stehengelassen. Nach dem Abtrennen der Mutterlauge trocknete man das Kristallisat am Vakuum.

Ausbeute: 915 mg (1,73 mMol als $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$) = 44 % d.Th.

Hydrolyse: 915 mg Substanz liefern 668 mg (4,98 mMol) t-Butylbenzol und 128 mg (1,64 mMol) Benzol

t-Butylbenzol ber: 5,19 mMol für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 4,98 mMol (96 % d.Th.)

Benzol ber: 1,73 mMol für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 1,64 mMol (95 % d.Th.)

Cr-Gehalt: 915 mg Substanz verbrauchen 50,3 ml 0,1 n Thiosulfatlösung

Cr ber: 9,84 % für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 9,53 % (97 % d.Th.)

712. Austauschreaktion mit $(\text{Ph})_2\text{Zn}$

1,37 mMol $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ und 1,40 mMol $(\text{Ph})_2\text{Zn}$ in 20 ml Toluol rührte man während 10 Tagen bei -5°C bis 0°C . Sehr langsam schlug die Farbe der Lösung von Rotorange nach Purpur um und ein bräunlicher Nieder-

schlag fiel aus. Nach 10 Tagen hydrolysierte man die Lösung mit 10 ml 0,2 n Salzsäure und trennte die organische Phase ab. Nach dem Abddestillieren des Toluols bei 0°C am Vakuum, wurde das zurückbleibende Oel in 10 ml Pentan aufgenommen, filtriert, auf -70°C gekühlt, mit einigen Kristallen $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$ geimpft und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach dem Abtrennen der Mutterlauge trocknete man das Kristallisat am Vakuum.

Ausbeute: 299 mg (0,57 mMol als $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$) = 41 % d.Th.

Hydrolyse: 299 mg Substanz liefern 218 mg (1,62 mMol) t-Butylbenzol und 42 mg (0,54 mMol) Benzol

t-Butylbenzol ber: 1,71 mMol für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 1,62 mMol (95 % d.Th.)

Benzol ber: 0,57 mMol für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 0,54 mMol (95 % d.Th.)

Cr-Gehalt: 299 mg Substanz verbrauchen 16,3 ml 0,1 n Thiosulfatlösung

Cr ber: 9,84 % für $\text{Ph}(\text{Neoph})_3\text{Cr}$
gef: 9,44 % (96 % d.Th.)

72. Verhalten von $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ in THF

Zu 1,2 g $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ gab man bei -50°C ca. 30 ml THF. Es entstand eine klare, rote Lösung. Man erwärmte diese Lösung auf -30°C und belies sie während 30 Minuten bei dieser Temperatur. In dieser Zeit war keine sichtbare Veränderung festzustellen. Anschliessend erwärmte man die Lösung auf -20°C. Schon nach wenigen Minuten konnte eine deutliche Verfärbung nach Braunrot beobachtet werden. Nach 1 Stunde bei -20°C wies die Lösung eine grünbraune Farbe auf.

73. Versuche zur Aethylenpolymerisation

731. Versuche mit (Neoph)₄Cr

a) Durch eine Lösung von 610 mg (Neoph)₄Cr in 85 ml Benzol liess man bei RT während 8 Stunden feinverteilt (Fritte) Aethylen durchperlen. Mit der Zeit bildete sich an der Gefässwand ein schmutzigfarbener Ring. Im Uebrigen blieb aber die Lösung ohne sichtbare Veränderung. Nach 8 h gab man an der Luft conc. Salzsäure zum Reaktionsgemisch und rührte bis zur völligen Entfärbung der Benzolschicht. Es entstanden zwei klare Phasen. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingedampft. Die sehr kleine Menge Rückstand löste sich vollständig in wenig Methanol.

b) Durch eine purpurfarbene Lösung von 0,85 mMol (Neoph)₄Cr und 2,55 mMol (Et)₃Al in 60 ml Heptan liess man bei RT während 2 Stunden feinverteilt (Fritte) Aethylen perlen. Mit der Zeit fiel etwas Polyäthylen aus; im Uebrigen blieb die Lösung ohne sichtbare Veränderung. Nach 2 Stunden gab man an der Luft conc. Salzsäure zum Reaktionsgemisch und rührte bis zur völligen Entfärbung der Heptanphase. Man trennte das Polyäthylen durch Filtration ab, wusch es mit conc. Salzsäure/Methanol 1/1 und Wasser und trocknete es bei 80°C.

Ausbeute: 230 g

c) In einem 500 ml Glasautoklaven mit Rührer legte man bei RT eine Lösung von 829 mg (1,4 mMol) (Neoph)₄Cr in 100 ml Heptan vor. Anschliessend presste man mit einem Druck von 5 atm Aethylen auf und rührte 20 Stunden bei RT. Nach 20 Stunden stellte man wieder Normaldruck her. Die unverändert klare, purpurfarbene Lösung wurde an der Luft mit conc. Salzsäure versetzt und bis zur völligen Entfärbung der Heptanschicht gerührt. Es entstanden zwei klare Phasen. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingedampft. Eine geringe Menge Rückstand löste sich vollständig in einigen ml Methanol.

732. Versuche mit $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$

a) Durch eine klare, rote Lösung von ca. 500 mg $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ in 100 ml Pentan liess man bei 0°C feiverteilt (Fritte) Aethylen perlen. Schon nach kurzer Zeit verfärbte sich die Lösung bräunlich und wurde etwas trüb. Nach 5 Stunden zeigte die Lösung nur noch eine schwach gelbliche Farbe. Daneben befand sich noch ein schmutzigfarbener Niederschlag im Reaktionsgefäss. Man versetzte an der Luft mit 10 ml conc. Salzsäure. Dabei bildeten sich zwei klare Phasen. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingedampft. Eine geringe Menge Rückstand löste sich in wenig Methanol.

b) In einem 500 ml Glasautoklaven mit Rührer legte man bei 0°C eine rotorange Lösung von 139 mg (0,29 mMol) $(\text{Neoph})_3\text{CrCl}$ in 100 ml Heptan vor. Anschliessend presste man mit einem Druck von 5 atm Aethylen auf und rührte bei 0°C . Nach 1 Stunde zeigte sich eine leichte Trübung der Lösung; die Farbe war aber immer noch Rotorange. Nach 16 Stunden bei 0°C war die Reaktionslösung grün und leicht trüb. Bei Normaldruck versetzte man an der Luft mit conc. Salzsäure. Dabei bildeten sich zwei klare Phasen. Beim Eindampfen der organischen Phase blieb ein sehr kleiner Rückstand übrig, der sich in wenig Methanol löste.