

3M
G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, F. SANTAMBROGIO

Su alcune reazioni degli arencromotricarbonili

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

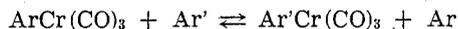
ANNO XL - DICEMBRE 1958 - Pag. 1003

SOC. AN. EDITRICE DI CHIMICA
MILANO - VIA S. TOMASO, 3

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, E. SANTAMBROGIO

Su alcune reazioni degli arencromotricarbonili

Viene descritto un nuovo metodo semplice per la preparazione indiretta con alte rese di aren-cromo-tricarbonili contenenti gruppi funzionali di diverso tipo legati al nucleo aromatico. Gli aren-cromotricarbonili, sintetizzati secondo il metodo già descritto (Chimica e Industria, aprile 1958, p. 287), per riscaldamento a 140-180°C con composti aromatici, danno luogo alla reazione di scambio del legante aromatico secondo lo schema:



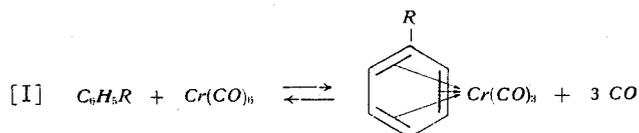
in cui Ar e Ar' sono composti aromatici, eventualmente sostituiti.

La reazione è stata applicata con successo alla preparazione di composti $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ contenenti i sostituenti OH, COOH, COOR, NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

La piridina si differenzia dai composti aromatici isociclici perchè a 120°C 3 molecole di essa sostituiscono il gruppo arene con formazione di tripiridin-cromotricarbonile.

Nei composti di questa classe, l'alta stabilità termica e la resistenza del legame arene-cromo agli agenti chimici non ossidanti, consentono di attuare certe reazioni caratteristiche dei gruppi funzionali presenti nel legante, senza alterare la struttura fondamentale del complesso. Si descrivono per la prima volta: esterificazione di ossidrilili e carbossili, saponificazione di esteri, e acetilazione di ammine con anidride acetica.

Recentemente abbiamo comunicato su questa stessa rivista (1) che per reazione a 200-230°C, fra cromo-sacarbonile e composti aromatici, secondo lo schema [I]



ci era stato possibile sintetizzare numerosi composti della classe degli arencromotricarbonili. Quasi contemporaneamente alla pubblicazione delle nostre ricerche la stessa sintesi di carattere generale veniva resa nota da B. NICHOLLS e M. C. WHITING (2) e da E. O. FISCHER (3), il quale con K. OEFEL (4) aveva già precedentemente effettuata la sintesi del primo composto di questa serie, il cromotricarbonilbenzene, per reazione tra cromodibenzene e cromo-sacarbonile.

Come avevamo previsto nella nostra precedente nota, lo studio della chimica di questa nuova classe di complessi metallorganici appariva attraente e suscettibile di ulteriori rapidi sviluppi grazie alla facilità della loro preparazione ed alla loro stabilità.

In questa nota riferiamo sulla sintesi indiretta di arencromotricarbonili contenenti sostituenti diversi, e su alcune reazioni caratteristiche di questa classe di composti.

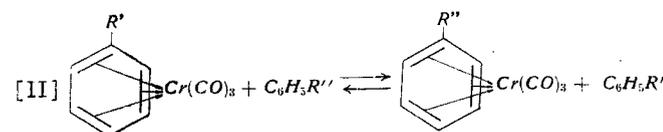
A) Sintesi di arencromotricarbonili per sostituzione del legante aromatico con altri composti della serie benzenica.

Negli arencromotricarbonili il legante aromatico è vincolato all'atomo di cromo zerovalente con legami dello stesso tipo di quelli esistenti nel ferrocene e in altri ciclopentadienilmetalli, bis-arenometalli e ciclopentadienilmetallocarbonili, composti che presentano

talvolta una stabilità eccezionale. Anche gli arencromotricarbonili presentano buone caratteristiche di stabilità: risultano particolarmente resistenti i legami Cr-CO. Infatti la maggior parte dei composti di questa classe resiste inalterata al riscaldamento sotto azoto fino a circa 180°C. Solo a temperature superiori ai 200°C circa si osserva un lento sviluppo di gas accompagnato dalla progressiva decomposizione dei composti con formazione, fra l'altro, di cromo-sacarbonile e di cromo metallico.

La notevole stabilità termica e la buona solubilità degli arencromotricarbonili nei comuni solventi organici, ci hanno permesso di indagare se anche il legante aromatico, come già l'ossido di carbonio nella reazione [I], potesse essere sostituito da un altro legante dello stesso tipo, attraverso una reazione di scambio. Effettivamente, ciò è risultato attuabile per semplice riscaldamento di alcuni arencromotricarbonili a 140-180°C, in presenza di composti aromatici diversi da quello inizialmente legato al complesso, senza richiedere l'aggiunta di particolari catalizzatori.

La reazione di scambio del legante aromatico decorre in accordo allo schema [II]:



che riteniamo di poter definire come corrispondente ad un equilibrio chimico, avendo sperimentalmente constatato che la reazione è attuabile nei due sensi (tabella 1, esp. n° 7 ed 8).

La reazione di scambio secondo lo schema [II] appare di larga applicabilità ed estensibile a composti polisostituiti.

I risultati da noi ottenuti nella sintesi di arenocromotricarbonili contenenti diversi tipi di gruppi funzionali per questa nuova via sono riassunti nella tabella 1. Le rese ivi riportate si riferiscono alle condizioni sperimentali seguite e possono in molti casi essere migliorate con ovvi accorgimenti trattandosi di equilibri chimici. Esse dimostrano che la reazione presenta un evidente interesse preparativo per la sintesi di quegli arenocromotricarbonili che eventualmente risultassero meno facilmente preparabili attraverso la sintesi diretta, secondo lo schema [I].

In molti casi la reazione decorre senza rilevanti reazioni secondarie. Finora abbiamo constatato l'esistenza di reazioni secondarie di notevole entità soltanto nelle reazioni di scambio del legante fra cromotricarboniltoluene ed acido benzoico od acetofenone: in entrambi i casi, contemporaneamente alla reazione di

La reazione da noi osservata costituisce il primo esempio di scambio del legante aromatico attuato su metallocarbonili contenenti sistemi aromatici senza alterare il tipo di struttura del complesso (*). Data la sua larga applicabilità e semplicità di esecuzione, tale reazione potrebbe essere utilizzata per uno studio sistematico del potere coordinante di molti composti aromatici.

B) Sostituzione del legante aromatico con piridina.

La reazione degli arenocromotricarbonili idrocarburi con piridina presenta un andamento sensibilmente diverso da quello dello schema [II], che è invece seguito dall'anilina e suoi omologhi.

Già a temperatura ambiente la soluzione piridica degli arenocromotricarbonili si colora in rosso rubino, probabilmente per la formazione di un composto in-

TABELLA 1

Reazione di arenocromotricarbonili con composti aromatici a 140-180 °C.
Sostituzione del legante aromatico

Esp. n	Arenocromotricarbonile	Composto aromatico	Temp. °C	Tempo di reaz. h	Composto ottenuto	Trasformazione %	Resa %
1	Cromotricarbonilbenzene g 2,00	Benzoato di metile g 20	170	2	Cromotricarbonilbenzoato di metile (*)	74	90
2	Cromotricarbonilbenzene g 1,88	Fenolo g 8	150-165	8	Cromotricarbonilfenolo	72	95
3	Cromotricarbonilbenzene g 5,76	Anilina g 10	160-170	8	Cromotricarbonilanilina	90	95
4	Cromotricarbonilbenzene g 1,53	Dimetil-anilina g 10	160-180	10	Cromotricarbonildimetilanilina	50	89
5	Cromotricarboniltoluene g 1,00	Acido benzoico g 3	160-165	2,5	Acido cromotricarbonilbenzoico	9	26
6	Cromotricarboniltoluene g 2,36	Benzoato di fenile g 6	160-165	7	Benzoato di cromotricarbonilfenile + cromotricarbonilbenzoato di fenile (**)	21	36
7	Cromotricarbonil p.xilene g 1,18	Dimetil-anilina g 10	165-170	6	Cromotricarbonildimetilanilina	8	60
8	Cromotricarbonildimetilanilina g 0,14	p.Xilene g 4	140	6	Cromotricarbonil p.xilene	6	14
9	Acido cromotricarbonilbenzoico g 0,35	simmm. Trimetilbenzene g 5	160-175	5	Cromotricarbonil simmm. trimetilbenzene	25	36

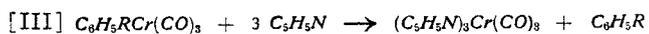
(*) Separato come acido cromotricarbonilbenzoico.

(**) Separati rispettivamente come cromotricarbonilfenolo e acido cromotricarbonilbenzoico in rapporto 1:5,3.

scambio, si osservano fenomeni di decomposizione con formazione di cromoesacarbonile e composti ionici del cromo. La reazione di scambio è risultata applicabile anche alla sintesi della cromotricarbonilnaftalina, ma con bassissime rese per cui appare tuttora preferibile preparare tale composto secondo la reazione [I], che viene perciò descritta nella parte sperimentale.

Nel caso che un arenocromotricarbonile venga fatto reagire con un eccesso di composto aromatico contenente più di un anello aromatico per molecola (difenile, benzoato di fenile), si ottiene generalmente un derivato contenente un solo residuo cromotricarbonilico per molecola. Così nello scambio fra cromotricarboniltoluene e benzoato di fenile, si ottiene una miscela di due composti nei quali il residuo cromotricarbonilico è rispettivamente legato al radicale benzoico o a quello fenilico. La ripartizione del gruppo $[Cr(CO)_3]$ nei due complessi risulta ineguale, con prevalenza del cromotricarbonilbenzoato di fenile.

termidio molto solubile. Per successivo riscaldamento della soluzione a 125 °C per circa 7 ore, si ottiene una soluzione rosso-bruna dalla quale si è isolato con resa dell'80% il tripiridin-cromotricarbonile. La reazione può essere perciò rappresentata complessivamente secondo lo schema [III].



sebbene, come già si è accennato, la reazione avvenga presumibilmente in più stadi.

(*) Precedenti tentativi di sostituzione del legante idrocarburi in complessi analoghi sono stati attuati da HALLAM e PAUSON (5). Trattando il dicitropentadienildiferrotetracarbonile con 1,3-difenilciclopentadiene e, rispettivamente il butadienferrottricarbonile con ciclopentadiene, questi autori hanno ottenuto 1,3-difenilferrocene nel primo caso e dicitropentadienildiferrotetracarbonile nel secondo. La sostituzione del legante era cioè accompagnata dalla perdita totale o parziale di ossido di carbonio con modificazione della struttura originaria del complesso.

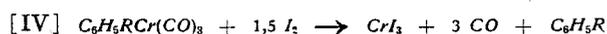
E' da osservare che mentre la piridina reagisce già a temperatura ambiente con gli arenocromotricarbonili, le basi azotate sature quali la piperidina e l'ammoniacca in soluzione metanolica non reagiscono almeno fino a 60 °C.

C) Reazioni sui gruppi funzionali dei leganti aromatici.

Gli arenocromotricarbonili presentano anche una notevole stabilità chimica nei confronti di alcuni comuni reagenti. Così il cromotricarbonilbenzene in atmosfera di azoto e a temperatura ambiente resiste per mesi sia all'azione dell'acido cloridrico anidro in soluzione benzenica, sia all'azione della soluzione 2 N di idrato potassico in metanolo.

Nel caso di arenocromotricarbonili contenenti gruppi funzionali è risultato possibile attuare con successo alcune delle più semplici reazioni caratteristiche di tali gruppi. Il cromotricarbonilbenzoato di metile può essere saponificato per breve riscaldamento a 60 °C con NaOH idroalcolica con resa praticamente quantitativa. L'acido cromotricarbonilbenzoico viene quantitativa-

mente procedendo quantitativamente secondo lo schema [IV]:



Si osserva cioè la formazione di ioduro cromico che precipita come polvere nera, e sviluppo quantitativo dell'ossido di carbonio.

In base a tale reazione abbiamo eseguita l'analisi volumetrica di un numeroso gruppo di arenocromotricarbonili impiegando la soluzione residua per l'analisi del cromo. I risultati ottenuti nelle analisi, raccolti nella tabella 2, dimostrano con evidenza la costanza del rapporto 1:3 fra atomi di cromo e moli di ossido di carbonio. Nel caso dell'acido cromotricarbonilbenzoico abbiamo anche determinato il contenuto in acido benzoico del complesso per demolizione con HNO₃ diluito ed estrazione con etere dei prodotti di reazione. Il contenuto in acido benzoico così determinato è risultato corrispondente al 98,5% del teorico calcolato per la formula (CO)₃CrC₆H₅COOH. La costituzione di tale composto resta così completamente dimostrata.

TABELLA 2

Proprietà fisiche ed analisi di arenocromotricarbonili.

Composto	Colore	P.f. °C	Cr%		CO%		N%	
			calc.	trov.	calc.	trov.	calc.	trov.
Cromotricarbonilettilbenzene	giallo	43-44	21,47	21,89	34,78	n. d.		—
Cromotricarbonilnaftalina (*)	rosso	dec. 120	19,69	20,09	31,81	31,02		—
Cromotricarbonilfenolo (*)	giallo	105-106	22,60	22,80	36,52	36,10		—
Acido cromotricarbonilbenzoico (*)	rosso-arancio	200-204	20,12	19,78	32,55	32,05		—
Cromotricarbonilanilina (*)	giallo	160-161	22,68	22,70	36,67	36,55	6,11	5,95
Cromotricarbonildimetilanilina (*)	giallo	142-143	20,22	20,22	32,67	32,05	5,44	5,38
Cromotricarbonilbenzilacetato	giallo	92-93	18,17	18,16	29,36	29,03		—
Cromotricarbonilacetanilide	giallo	dec. 170	19,18	19,06	30,99	30,25	5,16	n. d.

n. d. = non determinato. (*) Le proprietà fisiche di questo composto sono descritte anche dagli AA. citati (2, 3).

mente recuperato per acidificazione con HCl del sale sodico e può essere riesterificato con metanolo e poco H₂SO₄ per riscaldamento a 65 °C per alcune ore.

Inoltre è stato possibile acetilare con anidride acetica sia l'alcool cromotricarbonilbenzilico che la cromotricarbonilanilina. Operando per breve tempo a 110-125 °C si sono ottenuti rispettivamente l'estere e l'ammide corrispondenti con rese del 70% circa in ambedue i casi. La reazione deve però essere condotta nel più breve tempo possibile per evitare la successiva demolizione dei complessi che, probabilmente per la presenza dell'acido acetico, possono venir decomposti con formazione di cromoesacarbonile e composti ionici del cromo.

D) Demolizione completa degli arenocromotricarbonili.

Come avevamo accennato nella nota precedente gli arenocromotricarbonili in soluzione presentano scarsa resistenza all'ossidazione e, in particolare, sono attaccati a temperatura ambiente dallo iodio elementare. Abbiamo ora accertato che la reazione in presenza di un

PARTE SPERIMENTALE

Generalità.

I reattivi ed i solventi impiegati sono stati tutti purificati molto accuratamente essendosi constatato che in alcuni casi la presenza di impurezze provoca la demolizione degli arenocromotricarbonili. Risultano particolarmente nocive tutte le sostanze ossidanti e l'acqua ad alta temperatura.

Poichè gli arenocromotricarbonili in soluzione sono attaccati dall'ossigeno atmosferico, tutte le reazioni e la maggior parte delle operazioni di isolamento dei composti sono state eseguite in atmosfera di azoto secco. Le operazioni sui solidi (pesata, sublimazione) sono state eseguite all'aria salvo che per il cromotricarbonilfenolo e per la cromotricarboniltripiridina.

Il punto di fusione, non corretto, è stato determinato in capillari saldati sotto azoto.

a) Alcool cromotricarbonilbenzilico da Cr(CO)₃.

In un provettone della capacità di 50 cm³ munito di tappo a smeriglio normalizzato e di rubinetto laterale si introducono 6 g di Cr(CO)₃ e 8 g di alcool benzilico purissimo. Con ripetute operazioni di evacuazione con pompa ed introduzione di azoto a pressione atmosferica l'aria viene allontanata totalmente dal recipiente. Nell'interno di esso, per tutta la durata dell'esperienza, la pressione

viene mantenuta ad un valore appena superiore all'atmosfera per mezzo di una valvola a battente di mercurio posta in derivazione sul tubo collegante il rubinetto con un serbatoio di azoto.

In queste condizioni la miscela viene riscaldata per circa 5 ore a 100-165 °C in bagno ad olio. La soluzione si colora progressivamente in giallo, mentre il cromoesacarbonile non reagito sublima depositandosi nelle regioni fredde del recipiente. Si rende perciò necessario aprire ad intervalli di 1 ora il provettone in corrente di azoto per riportare meccanicamente il carbonile a contatto con il liquido.

Dopo raffreddamento, per mezzo di tubi a lume largo e a giunti conici, il provettone viene collegato con una trappola mantenuta a circa -70 °C. In essa si fanno condensare per evaporazione in alto vuoto il cromoesacarbonile e l'alcool benzilico. Il residuo trasportato in un sublimatore a dito freddo è sublimato a circa 10⁻² torr (*) con bagno a temperatura di 90-100 °C.

Si ottengono così 0,52 g di alcool cromotricarbonilbenzilico che viene risublimato e cristallizzato da n-eptano.

Cristalli aghiformi di colore giallo pallido - p.f. 94-95 °C

Analisi:

g 0,2527 di sostanza

Cr teorico g 0,0538	CO teorico Ncm ³ 69,5
Cr trovato g 0,0534	CO trovato Ncm ³ 68,7

b) Acetilazione dell'alcool cromotricarbonilbenzilico.

Grammi 0,42 di alcool cromotricarbonilbenzilico vengono riscaldati per 40 minuti a 110-125 °C con 2 cm³ di anidride acetica rettificata. Al termine del riscaldamento la soluzione, inizialmente gialla, è di colore bruno; sulle pareti del recipiente si osservano tracce di Cr(CO)₆ formatosi per l'inizio di fenomeni di decomposizione.

Operando come in a) si allontana l'anidride acetica e si sublima il residuo a circa 10⁻² torr con bagno a 80-90 °C.

Si ottengono così 0,33 g di solido giallo cristallino che si cristallizza da n-eptano.

Cristalli prismatici di colore giallo - p.f. 92-93 °C.

Analisi:

g 0,2137 di sostanza

Cr teorico g 0,0388	CO teorico Ncm ³ 50,2
Cr trovato g 0,0388	CO trovato Ncm ³ 49,6

Un piccolo campione viene cautamente decomposto con HNO₃ diluito. Si constata la presenza di acetato di benzile riconoscibile all'odore.

c) Cromotricarbonil-naftalina.

Si opera come descritto in a), impiegando un provettone da 250 cm³ nel quale si riscaldano per 13 ore a 160-170 °C 21 g di cromoesacarbonile e 17 g di naftalina bisublimata. La soluzione si colora intensamente in rosso mentre nelle regioni fredde del recipiente si condensa una massa bianca che non viene rimossa. Dopo raffreddamento si allontana la massa sublimata spontaneamente, e si tritura rapidamente il residuo dal quale si allontanano cromoesacarbonile e naftalina per sublimazione a 0,1 torr e a 50 °C. Verso la fine dell'operazione il sublimato si presenta di colore giallo-rosso, mentre il residuo appare di color rosso vivo. La sublimazione del residuo viene eseguita a 70 °C a circa 10⁻³ torr e fornisce 0,164 g di cromotricarbonilnaftalina.

Polvere rossa - si decompone senza fondere a ~ 120 °C.

Analisi:

g 0,1956 di sostanza

Cr teorico g 0,0385	CO teorico Ncm ³ 49,7
Cr trovato g 0,0393	CO trovato Ncm ³ 48,5

d) Reazione di scambio fra cromotricarbonilbenzene e benzoato di metile/ Acido cromotricarbonilbenzoico.

Operando nel modo descritto in a) 2 g di cromotricarbonilbenzene vengono sciolti in 20 g di benzoato di metile e riscaldati per 2 ore in bagno a 170 °C. Dopo raf-

(*) I valori di pressione residua sono stati misurati a valle di una trappola a -70 °C e del rubinetto che collegava l'apparechiatura sotto vuoto alla pompa meccanica e sono riportati nel testo unicamente a titolo indicativo.

freddamento si evapora il benzoato di metile a temperatura ambiente in alto vuoto. Per sublimazione del residuo a circa 10⁻³ torr in bagno a 80-90 °C si ottengono 2,29 g di un solido cristallino di colore arancio costituito da una miscela di cromotricarbonilbenzoato di metile e cromotricarbonilbenzene.

Grammi 1,29 della miscela vengono riscaldati a 60 °C per 1 ora con una soluzione di 20 cm³ di NaOH 0,5 N in 20 cm³ di metanolo. La soluzione fredda si diluisce con 50 cm³ di acqua e si estrae con benzene fino ad estratto incolore. L'estratto benzenico, evaporato e sublimato come al solito, fornisce 0,20 g di cromotricarbonilbenzene inalterato. In base a tale dato risulta scomparso l'81% del cromotricarbonilbenzene impiegato.

La fase acquosa alcalina, colorata in giallo, viene acidificata con 2,5 cm³ di HCl conc.: si ottiene un precipitato voluminoso, di colore arancio, che dopo filtrazione, ripetuti lavaggi con acqua ed essiccamento nel vuoto di circa 1 torr, pesa 1,0 g. La resa complessiva rispetto al cromotricarbonilbenzene non recuperato è del 90%.

La purificazione dell'acido cromotricarbonilbenzoico viene eseguita per sublimazione a 110 °C a circa 10⁻³ torr.

Polvere cristallina rosso-arancio - p.f. 200-204.

Analisi:

g 0,2335 di sostanza

Cr teorico g 0,0470	CO teorico Ncm ³ 60,8
Cr trovato g 0,0463	CO trovato Ncm ³ 59,8

g 0,2083 di sostanza

C ₆ H ₅ COOH teorico g 0,0985
C ₆ H ₅ COOH trovato g 0,0970

e) Esterificazione dell'acido cromotricarbonilbenzoico.

Si bolle a ricadere per 2,5 ore una soluzione costituita da 5 cm³ di metanolo, 0,3 g di acido cromotricarbonilbenzoico e 0,3 cm³ di H₂SO₄ conc. La soluzione di color rosso arancio, che non presenta alcun segno visibile di decomposizione, viene poi raffreddata, trattata con 15 cm³ di acqua e estratta rapidamente per tre volte con benzolo. La soluzione benzenica si lava con acqua e si evapora a secchezza nel vuoto. Per sublimazione del residuo a 1 torr a 90 °C si ottengono 0,15 g di cromotricarbonilbenzoato di metile avente p.f. 93-95 °C. Il residuo della sublimazione (0,15 g) è essenzialmente acido cromotricarbonilbenzoico contenente ancora tracce di estere metilico.

f) Altre reazioni di scambio elencate nella tabella 1.

Le condizioni di reazione e la tecnica adottate nel trattamento dei prodotti di reazione sono già state descritte rispettivamente nella tabella 1 e al paragrafo d). Per la separazione dei prodotti si sono seguite le modalità qui sotto elencate in forma riassuntiva.

CROMOTRICARBONILFENOLO.

Si allontana il fenolo in eccesso per evaporazione in alto vuoto a temperatura ambiente come descritto in a). Si sublima il residuo costituito dai due arencromotricarbonili che vengono poi separati uno dall'altro per dissoluzione del composto fenolico in alcali ed estrazione benzenica del cromotricarbonilbenzene. Il cromotricarbonilfenolo viene separato dalla fase acquosa per acidificazione con CO₂, ripetuta estrazione con benzolo, allontanamento del solvente e sublimazione a 90-95 °C a 10⁻² torr. Si cristallizza da n-eptano. Polvere cristallina di colore giallo, p.f. 105-106 °C. Si decompone rapidamente all'aria.

Analisi:

g 0,2461 di sostanza

Cr teorico g 0,0556	CO teorico Ncm ³ 71,9
Cr trovato g 0,0561	CO trovato Ncm ³ 71,1

CROMOTRICARBONILDIMETILANILINA.

Allontanata la dimetilanilina in eccesso si sublimano i due arencromotricarbonili che vengono separati per dissoluzione a freddo della cromotricarbonildimetilanilina in HCl conc., filtrazione, precipitazione della base per diluizione della soluzione cloridrica con 10 volumi di acqua. L'ammina viene poi sublimata a 90-95 °C a 10⁻² torr.

Polvere cristallina di colore giallo pallido, p. f. 142-143 °C.

Analisi:

g 0,3065 di sostanza	<i>Cr</i> teorico g 0,0320	<i>CO</i> teorico Ncm ³ 80,1
	<i>Cr</i> trovato g 0,0619	<i>CO</i> trovato Ncm ³ 79,2
g 0,03675 di sostanza	<i>N</i> ₂ teorico Ncm ³ 1,60	
	<i>N</i> ₂ trovato Ncm ³ 1,58	

CROMOTRICARBONILANILINA.

Allontanata l'anilina in eccesso si sublima il residuo. La cromotricarbonililina, poco solubile a freddo in *HCl* conc., viene purificata per ripetute cristallizzazioni da miscele tetraidrofurano-eptano 1:1.

Cristalli di colore giallo chiaro, p. f. 160-161 °C.

Analisi:

g 0,2333 di sostanza	<i>Cr</i> teorico g 0,0529	<i>CO</i> teorico Ncm ³ 68,4
	<i>Cr</i> trovato g 0,0530	<i>CO</i> trovato Ncm ³ 68,2
g 0,03515 di sostanza	<i>N</i> ₂ teorico Ncm ³ 1,72	
	<i>N</i> ₂ trovato Ncm ³ 1,67	

REAZIONE FRA BENZOATO DI FENILE E CROMOTRICARBONILTOLUENE.

La miscela proveniente dalla reazione viene sublimata a 1 torr e a 80 °C. In tali condizioni sublimano benzoato di fenile e cromotricarboniltoluene che viene isolato dal benzoato di fenile per saponificazione dell'estere in soluzione idroalcolica di *NaOH* 2N ed estrazione benzenica della soluzione alcalina. Il residuo non sublimato, liquido molto viscoso di colore rosso arancio, viene trattato con *KOH* idroalcolica 2N fino a completa dissoluzione. Si diluisce con acqua, si filtra, si allontana l'alcool per evaporazione a pressione ridotta e si estrae la soluzione alcalina con benzene che appare praticamente incolore. La soluzione viene acidificata con *CO*₂ e estratta 2 volte con benzene; si separano così fenolo (0,3 g) e cromotricarbonilfenolo (0,08 g). Per successiva acidificazione con *HCl* filtrazione ed essiccamento si ottengono 0,47 g di acido cromotricarbonilbenzoico.

g) Acetilazione della cromotricarbonililina.

Si riscaldano per 15 minuti a 100-110 °C, 0,55 g di cromotricarbonililina con 2 cm³ di anidride acetica rettificata. La soluzione inizialmente gialla, imbrunisce rapidamente e presenta segni evidenti di decomposizione. Allontanata l'anidride acetica in alto vuoto, si procede a un tentativo di sublimazione del residuo a 100 °C e 10⁻³ torr. Sublimano solo piccole quantità (50 mg) di prodotto giallo, a p. f. 100-120 °C. Il residuo viene allora disciolto per riscaldamento a 70 °C in 25 cm³ di una miscela di metanolo-acqua 3:1. Per raffreddamento e concentrazione della soluzione gialla si separano 0,44 g di solido giallo che si ricristallizza 2 volte da etanolo-acqua (3:1), ottenendo alla fine 0,22 g di cromotricarbonilacetanilide.

Cristalli gialli aghiformi che rammoliscono intorno a 150 °C e fondono con decomposizione a 165-169 °C.

Analisi:

g 0,1994 di sostanza	<i>Cr</i> teorico g 0,0382	<i>CO</i> teorico Ncm ³ 49,4
	<i>Cr</i> trovato g 0,0380	<i>CO</i> trovato Ncm ³ 48,2

Per demolizione dei un piccolo campione del composto con *HNO*₃ diluito si ottiene acetanilide identificata dal punto di fusione.

h) Reazione fra piridina e cromotricarboniltoluene.

Si opera come descritto in a) con un provettone della capacità di 250 cm³ munito di rubinetto e di un refrigerante alla cui sommità è collegato il circuito di azoto. Si in-

troducono nell'apparecchio 4 g di cromotricarboniltoluene e 35 g di piridina anidra rettificata: la soluzione assume molto rapidamente un colore rosso rubino. Dopo 7 ore di riscaldamento in un bagno a 115-120 °C la soluzione, che è di colore rosso molto scuro, viene filtrata a caldo su setto G₃ in assoluta esclusione di aria. Alla soluzione ancora calda si aggiungono lentamente, sotto agitazione, 100 cm³ di n-eptano, con che precipita la cromo-tricarbonilpiridina cristallina. Dopo raffreddamento si filtra e si lava più volte con n-eptano e si secca per breve tempo alla pompa. Il composto in bei cristalli di colore rosso vivo (6) viene trasferito in fiale sotto azoto. Resa 5,1 g (78%).

Analisi:

g 0,3065 di sostanza	<i>Cr</i> teorico g 0,0427	<i>CO</i> teorico Ncm ³ 55,1
	<i>Cr</i> trovato g 0,0426	<i>CO</i> trovato Ncm ³ 56,2

Il composto perde piridina molto facilmente e deve essere manipolato il meno possibile. Nelle fiale si conserva inalterato.

i) Decomposizione analitica degli arenocromotricarbonili.

Le reazioni di demolizione quantitativa dei composti secondo lo schema [IV] sono state eseguite in un apparecchio per analisi gas volumetriche secondo le modalità qui riassunte.

La sostanza pesata veniva introdotta nel recipiente di reazione allo stato solido e, dopo allontanamento dell'aria per spostamento in ossido di carbonio o in azoto, veniva disciolta in situ per aggiunta di toluene. Dopo termostattizzazione dell'apparecchiatura a 15 °C (± 0,3) si introduceva per aspirazione un volume noto di soluzione toluenica di iodio. La reazione, all'inizio molto vivace, veniva poi accelerata e portata a completamento per breve riscaldamento a 40-50 °C. La lettura definitiva del volume di gas sviluppato veniva eseguita dopo circa un'ora di termostattizzazione a 15 °C, tenendo conto per i calcoli della tensione di vapore del toluene presente come emettente anche nella buretta a battente di mercurio.

La stechiometria della reazione [IV] è stata stabilita in base al rapporto *CO* sviluppato/*Cr* nel residuo e in base all'analisi del solido polverulento nero, molto reattivo, che si forma per effetto della reazione.

Da 0,5181 g di cromotricarboniltoluene attaccati come detto con eccesso di iodio, si sono ottenuti dopo filtrazione sotto azoto, ripetuti lavaggi con toluene, essiccamento alla pompa ed infialamento sotto azoto, 0,9 g di polvere nera che all'analisi rivelava un contenuto in cromo del 11,87% (teorico per *CrI*₃: 12,03%).

Istituto di Chimica industriale del Politecnico; Centro studi di Chimica industriale del C.N.R., Milano, 10 ottobre 1958.

G. NATTA, R. ERCOLI,
F. CALDERAZZO, E. SANTAMBROGIO

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, *Chimica e Industria*, 40, 287 (1958).
- (2) B. NICHOLLS, M. C. WHITING, *Proceed. Chem. Soc.* 152 (1958).
- (3) E. O. FISCHER, Comunicazione presentata al 133° Congresso della Società Chimica Americana, S. Francisco, 14 aprile 1958. E. O. FISCHER, K. OEFELE, *Zeit. Naturf.* 13 b, 458 (1958).
- (4) E. O. FISCHER, K. OEFELE, *Chem. Ber.* 90, 2543 (1957).
- (5) B. F. HALLAM, P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.* 3030 (1956). B. F. HALLAM, P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.* 642 (1958).
- (6) W. HIEBER, F. MÜHLBAUER, *Zeit. anorg. allg. chem.* 221, 337 (1935).

Sur quelques réactions des arène-chrome-tricarbonyles

On décrit une nouvelle méthode pour la préparation indirecte des composés arène-chrome-tricarbonyles contenant des groupements fonctionnels dans le noyau aromatique. A' 140-180 °C, avec des composés aromatiques convenables, les arène-chrome-tricarbonyles obtenus du $Cr(CO)_3$ (*Chimica e Industria*, Avril 1958, p. 287), on réalise la réaction d'échange du coordonnant aromatique selon le schéma: $ArCr(CO)_3 + Ar' \rightleftharpoons Ar'Cr(CO)_3 + Ar$ où Ar et Ar' sont des aromatiques éventuellement substitués. Cette réaction a été appliquée à la préparation des $ArCr(CO)_3$ contenant OH , $COOH$, $COOR$, NH_2 , $N(CH_3)_2$. La pyridine réagit d'une façon différente, le noyau aromatique étant remplacé par trois molécules de base. A 120 °C la réaction porte au tripyridin-chrome-tricarbonyle.

La stabilité thermique et la résistance de ces composés aux agents chimiques non oxydants ont permis de réaliser quelques-unes des réactions des groupements fonctionnels: la estérification des groupements OH et $COOH$, saponification des esters et acétylation du groupement NH_2 au moyen d'anhydride acétique.

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, E. SANTAMBROGIO

Chimica Industria 40, 1003 (1958)

On Some Reactions of Arene-Chromium-Tricarbonyls

A new indirect synthesis of arene-chromium-tricarbonyls bearing functional groups in the aromatic ligand is described. When the $ArCr(CO)_3$, synthesized by the method previously described (*Chimica e Industria*, Apr. 1958 p. 287) are heated at 140-180 °C with the appropriate aromatic compound, an exchange reaction of the aromatic ligand takes place according to the scheme: $ArCr(CO)_3 + Ar' \rightleftharpoons Ar'Cr(CO)_3 + Ar$ (where Ar and Ar' are eventually substituted arenes).

The reaction has been successfully applied to the preparation with high yields of $ArCr(CO)_3$ containing OH , $COOH$, $COOR$, NH_2 , $N(CH_3)_2$. Pyridine acts on $ArCr(CO)_3$ in a quite different way, the Ar nucleus being replaced by 3 molecules of the base in a reaction at 120 °C which gives tripyridin- $Cr(CO)_3$ in 80% yield.

Compounds of this class are thermally stable and resist to non-oxidizing reagents; thus some familiar reactions of the functional groups contained in the complex can be achieved without modifying their characteristic structure. For the first time esterification of OH and $COOH$ groups, saponification of esters, and acetylation of amino group with acetic anhydride, are described.

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, E. SANTAMBROGIO

Chimica Industria 40, 1003 (1958)

Ueber einige Reaktionen der Aren-Chrom-Tricarbonyle

Es wird eine neue Methode zur indirekten Darstellung, mit hohen Ausbeuten, von Aren-Chrom-Tricarbonylen beschrieben, die an den aromatischen Kern gebundene funktionelle Gruppen verschiedenen Typs enthalten.

Die Aren-Chrom-Tricarbonyle, die nach der beschriebenen Methode synthetisiert wurden (*Chimica Industria*, Apr. 1958, s. 282) gehen durch Erhitzen auf 140-180 °C in Gegenwart von aromatischen Verbindungen eine Austauschreaktion des aromatischen Liganden ein, die nach dem Schema:

$ArCr(CO)_3 + Ar' \rightleftharpoons Ar'Cr(CO)_3 + Ar$
erfolgt, worin Ar und Ar' aromatische, gegebenenfalls substituierte Verbindungen bedeuten. Die Reaktion ist bei der Darstellung von Verbindungen der Formel $ArCr(CO)_3$ angewandt worden, die die Substituenten OH , $COOH$, $COOR$, NH_2 , $N(CH_3)_2$ enthalten.

Pyridin unterscheidet sich von den isocyclischen aromatischen Verbindungen dadurch, dass bei 120 °C 3 seiner Molekeln die Ar -Gruppe substituieren, unter Bildung von Tripyridin-Chrom-Tricarbonyl.

Die hohe thermische Stabilität und die Beständigkeit der $Ar-Cr$ -Bindung gegenüber nicht oxydierenden chemischen Agentien erlauben in dieser Verbindungsklasse gewisse Reaktionen der im Liganden vorliegenden funktionellen Gruppen durchzuführen, ohne dabei die Grundstruktur des Komplexes zu verändern. Es werden zum ersten Mal beschrieben: die Veresterung der OH und der $COOH$, die Verseifung der Ester und die Acetylierung der Amingruppen mit Essigsäureanhydrid.

G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, E. SANTAMBROGIO