

erklärt worden. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, zeigen selbst Verbindungen, die dem Bombykol strukturell äußerst nahe stehen, eine vergleichsweise geringe biologische Aktivität. Dieser Befund läßt vermuten, daß die hohe Artspezifität der Sexuallockstoffe auf einer großen Strukturspezifität gewisser *h*nervöser Elemente, der „Rezeptoren“ auf der Antenne der männlichen Schmetterlinge beruht, deren Ansprechen auf den Sexuallockstoff beim Seidenspinner mit elektrophysiologischen Methoden erstmalig nachgewiesen wurde²⁴⁾. Es ist zu hoffen, daß weitere Untersuchungen in dieser Richtung aufschlußreiche Beiträge zur Physiologie

²⁴⁾ D. Schneider u. E. Hecker, Z. Naturforsch. 11b, 121 [1956]; D. Schneider, Z. vergl. Physiol. 40, 8 [1957] und spätere Arbeiten.

des Riechens und zum Verständnis der hohen Wirksamkeit der Sexuallockstoffe erbringen.

Die Bedeutung der Sexuallockstoffe für eine selektive Bekämpfung von Schadinsekten ohne die Gefahr der Resistenzbildung liegt auf der Hand¹⁸⁾. Es ist nunmehr denkbar, daß auf der Basis der chemischen Konstitution des Bombykols und des Gyptols Verbindungstypen dargestellt werden, die sich gegenüber verschiedenen Schadinsekten als genügend wirksame Attraktivstoffe erweisen. Hier wird die möglicherweise auch bei anderen Spezies zu erwartende Strukturspezifität der Rezeptoren, d. h. die Artspezifität der Lockstoffe, für den Aufwand an synthetischen Bemühungen von Bedeutung sein.

Eingegangen am 10. April 1961 [A 143]

π-Komplexe benzoider Systeme mit Übergangsmetallen

Von Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dr. H.-P. FRITZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die ersten π-Komplexe von Benzol-Derivaten wurden bereits 1919 dargestellt, jedoch nicht als solche erkannt. Seitdem 1951 das Ferrocen entdeckt und aufgeklärt worden war, begann sich das Gebiet der Aromaten-Metall-Komplexe rasch auszudehnen. Es wird eine Übersicht über die reinen Aromaten-Metall-Komplexe sowie die Aromaten-metall-carbonyle, die Bindungsverhältnisse in diesen Substanzen und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften gegeben.

- | | |
|--|--|
| I. Einführung | V. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Komplexe |
| II. Präparative Methoden | 1. Magnetisches Verhalten |
| 1. Aluminiumchlorid-Methode | 2. Dipolmomente |
| 2. Grignard-Reaktion | 3. Polarographische Messungen |
| 3. Darstellung durch cyclische Kondensation | 4. Dissoziationskonstanten |
| 4. Darstellung durch Kernumwandlung | 5. Elektrische Eigenschaften |
| 5. Darstellung aus Metall und Aromat | 6. Röntgenographische Untersuchungen |
| 6. Darstellung aus Halogenbenzol-Derivaten | 7. UV-Messungen |
| 7. Darstellung von Aromaten-metall-carbonylen | 8. IR- und Raman-Messungen |
| 8. Darstellung von Aromaten-metall-carbonylen durch Liganden-Austausch und sonstige Bildungsweisen | 9. Mikrowellen-Untersuchungen |
| III. [Metall(Aromat) _n] ¹⁺ⁿ -Komplexe | 10. NMR-Messungen |
| 1. 5. Nebengruppe | 11. EPR-Messungen |
| 2. 6. Nebengruppe | 12. Dampfdruck-Messungen |
| 3. 7. Nebengruppe | 13. Kalorische Messungen |
| 4. 8. Nebengruppe | 14. Szilard-Chalmers-Prozeß |
| 5. Komplexe mit nicht-benzoiden Liganden | |
| IV. Aromaten-metall-carbonyle | VI. Bindung |
| 1. 6. Nebengruppe | VII. Technische Verwendung |
| 2. 7. Nebengruppe | VIII. Pseudo-benzoide Sechsring-Systeme |
| 3. 8. Nebengruppe | |

I. Einführung

π-Komplexe von Benzol-Derivaten mit dem Übergangsmetall Chrom wurden, wie man heute weiß, erstmals 1919 von Hein¹⁾ erhalten. Er hatte mit der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf CrCl_3 bei niederen Temperaturen eine Reaktion von Bennett und Turner²⁾ wiederholt und war dabei zu Substanzen gelangt, die zunächst als Chrom-phenyl-Verbindungen angesehen wurden. Ihre Formelbilder entsprachen den Zusammensetzungen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_n$ ($n = 3$ und 4) und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}$ ($n = 3, 4$ und 5 sowie $\text{X} = \text{Jodid, Anthranilat/2 usw.}$). 1939 wurde für diese Verbindungsgruppe eine Art von „Hyperkomplex“-Struktur diskutiert³⁾ mit der Wertigkeit + 1 für das Chrom in den salzartigen Typen. Nach der Entdeckung des Ferrocens wurde 1953 eine diesem ähnliche Struktur vorgeschlagen, dabei jedoch das Zentralmetall in falscher Wertigkeit vermutet⁴⁾.

¹⁾ F. Hein, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 195 [1919].
²⁾ G. M. Bennett u. E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 105, 1057 [1914].
³⁾ J. Zernicke, Chem. Weekblad 36, 24 [1939].
⁴⁾ H. Galster, Dissert., Universität Kiel 1953.

Im gleichen Jahr begannen Zeiss und Tsutsui die Heinischen Arbeiten kritisch zu wiederholen. Sie konnten dabei dessen Befunde analytisch voll bestätigen⁵⁻⁷⁾. Auf Grund dieser Ergebnisse und der am Ferrocen-Molekül gewonnenen Erkenntnisse schlug 1954 Onsager⁸⁾ für die Heinischen Verbindungen eine grundlegend neue „Doppelkegel“-Struktur vor, die allen experimentellen Befunden Rechnung trug.

Nach seinen Vorstellungen sollte bei den Salzen Chrom(I) vorliegen, was durch die Beteiligung sämtlicher π-Elektronen beider „sandwich“-artig gebundener Ringe zu einer 35-Elektronen-Doppelkegelstruktur des Gesamtkomplexes führen sollte. Dementsprechend wurden „ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ “-Typen als $\text{C}_6\text{H}_6\text{CrC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ -Verbindungen,

⁵⁾ H. H. Zeiss, Yale Sci. Mag. 29, 14 [1955].
⁶⁾ H. H. Zeiss u. M. Tsutsui, J. Amer. chem. Soc. 79, 3062 [1957].
^{6a)} H. H. Zeiss u. W. Herwig, Liebigs Ann. Chem. 606, 209 [1957].
⁷⁾ H. H. Zeiss, in Zeiss: Organometallic Chemistry, Amer. chem. Soc. Monograph No. 147, S. 399 und ff., Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
⁸⁾ H. H. Zeiss, M. Tsutsui u. L. Onsager, Abstr. 126. Tagg. Amer. chem. Soc., New York 1954, S. 29-O, sowie Angew. Chem. 67, 24 [1955].

„ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ “ als $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und „ $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ “ als $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2] [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]$ gedeutet. (Vgl. Literaturzusammenfassung⁷).

In unserem Arbeitskreis war seit der Aufklärung der „Doppelkegel“-Struktur des Ferrocens und der Aufstellung unserer Bindungshypothese für dieses als $d^2\text{sp}^3$ -Durchdringungskomplex im Jahre 1952 die Existenz eines Dibenzol-chroms(0) für möglich gehalten und verschiedentlich diskutiert worden. Dabei bestärkten uns theoretische Vorstellungen von E. Ruch.

Für die präparative Herstellung der Verbindung schien W. Hafner eine Friedel-Crafts-ähnliche Reaktion geeignet, bei der CrCl_2 mit Aromaten bei Gegenwart von AlCl_3 und Al-Pulver umgesetzt werden sollte. Sein erster Versuch mit m-Xylol im Januar 1954 ergab eine gelbe, wasserlösliche chrom-organische Verbindung. Da eine dem Ferrocen analoge wasserunlösliche, im Vakuum sublimierbare Substanz erwartet worden war, wurde das Reaktionsprodukt nicht weiter untersucht. Statt dessen wurde die Umsetzung unter zusätzlichem CO-Druck durchgeführt, wobei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entstand. Da zu dieser Zeit an einer einfachen Darstellungsmethode für dieses Carbonyl Interesse bestand, arbeitete W. Hafner diese Reaktion zu einer brauchbaren $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Synthese aus. Er fand dabei, daß bei Anwendung von Benzol eine Temperatur von ca. 140 °C erforderlich ist und daß CrCl_2 ohne weiteres durch CrCl_3 ersetzt werden kann.

Nach einer Unterbrechung wurde schließlich Mitte 1955 von ihm das eingehendere Studium der Produkte der Reaktion der Chromchloride mit Aromaten, AlCl_3 und Al wieder aufgenommen. Dabei zeigte sich schnell, daß das Primärprodukt der Umsetzung mit Benzol eine Chrom(I)-Verbindung war, die in wässriger Lösung leicht zum gesuchten ungeladenen Komplex $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ reduziert werden konnte.

Mittels der neuartigen AlCl_3 -Methode und der röntgenographisch alsbald gesicherten Doppelkegelstruktur des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ konnten wir mit D. Seus⁸ 1956 durch Vergleich von nach Hein isoliertem „ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{J}$ “ mit von uns dargestelltem $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ die Strukturidentität beider Komplexe und damit deren Aufbau als Di-(biphenyl)-chrom(I)-jodid sichern und zugleich die Onsager-Zeissche Formulierung eindeutig bestätigen⁹). Ein entspr. Beweis ließ sich später für „ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{J}$ “ als $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5]\text{J}$ führen¹⁰.

Das Gebiet der Übergangsmetall-Aromaten-Komplexe benzoider Systeme ist seither so rasch gewachsen, daß eine Zusammenfassung gerechtfertigt ist. Abb. 1, die unsere

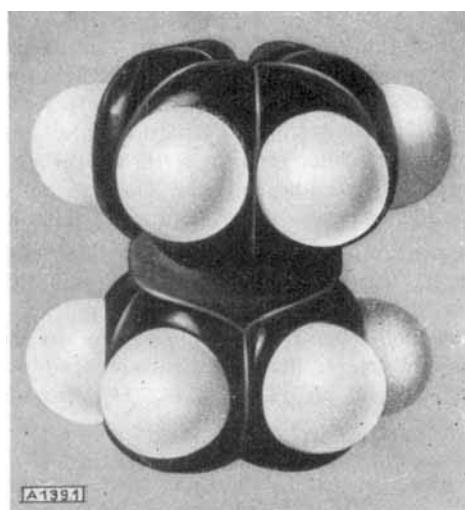


Abb. 1. Kalottenmodell von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

⁸) E. O. Fischer u. D. Seus, Chem. Ber. 89, 1816 [1956].
¹⁰) F. Hein u. K. Eisfeld, Z. anorg. allg. Chem. 292, 162 [1957].

heutige Auffassung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Moleküls als Kalottenmodell veranschaulicht, kennzeichnet in einer Art „Zwischensumme“ die bis heute erzielten Fortschritte.

Im Rahmen dieses Überblicks seien unter „benzoid“ im übrigen nur solche Aromaten verstanden, die ein π -Elektronen-Sextett in einem sechsgliedrigen Kohlenstoffring enthalten. Ferner sollen nur solche π -Komplexe behandelt werden, in denen das gesamte π -Elektronen-sextett an der Bindung zu Übergangsmetallen teilnimmt. Deswegen sind z. B. Komplexe der Art $\text{C}_6\text{H}_6\text{AgClO}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{SbCl}_3$ nicht berücksichtigt worden.

II. Präparative Methoden

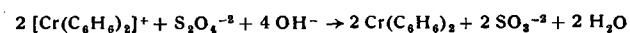
1. Aluminiumchlorid-Methode

Für die Darstellung der Di-aromaten-metall-Komplexe hat sich hinsichtlich Einfachheit der Ausgangsmaterialien, Anwendbarkeit auf die verschiedensten Metalle und Ausbeute bis heute die bei der Entdeckung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ angewandte Methode mittels Aluminiumchlorid als weitaus günstigstes Verfahren erwiesen.

Untersuchungen über das bei der Reaktion des Systems $\text{CrCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ im Einschlußrohr bei 140 °C gebildete komplexe Chrom(I)-Kation hatten bald gezeigt, daß bei Aufnahme des zur Trockne gebrachten Reaktionsgemisches in Tetrahydrofuran und Wiederausfällen mit Äther ein gelbes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2] [\text{AlCl}_4]$ auftrat, für das eine Entstehung nach



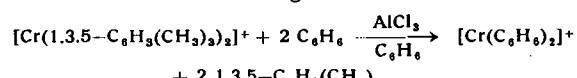
anzunehmen war. Das durch geeignete Anionen fällbare komplexe Kation ließ sich mit Dithionit nach



in das braunschwarze $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ überführen und der Beweis für dessen „Doppelkegel“-Gestalt sofort anschließen.

Diese Synthese wurde erfolgreich auf die Übergangsmetalle V, Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh und Ir übertragen, wobei, falls eine Reduktion des Metalls im Gang der Komplexbildung erforderlich war, Al-Pulver zugesetzt wurde. Der Modellfall des Chroms wurde seither mit J. Seeholzer eingehender untersucht¹¹.

Neben AlCl_3 erwies sich auch AlBr_3 als sehr gut wirksam, während AlJ_3 , AlF_3 sowie die meisten anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren bisher versagten. Hingegen ließ sich AlCl_3/Al durch $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ersetzen¹²). Alkyl- und aryl-substituierte Benzolderivate reagieren bevorzugt, so daß z. B. durch Zusatz von Spuren von Mesitylen als „Schrittmacher“ zu Benzol, die $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese unter Rückfluß gelingt. Primär sich bildendes $[\text{Cr}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)]^+$ wird dabei offensichtlich im Gleichgewicht nach



vom an sich schwächer basischen Benzol durch dessen Überschuß wieder verdrängt. Halogenbenzole unterliegen bei der Synthese der Dehalogenierung, man findet nur den reinen Kohlenwasserstoff komplex aufgelagert. Ein größerer Überschuß an reduzierendem Al über die Stufen $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{I})$ hinaus, führt zu vermehrter Abscheidung von metallischem Chrom an Stelle der gewünschten π -Komplexbildung des Cr(I).

Für die Höhe der Ausbeute ist die AlCl_3 -Menge entscheidend. Bei 7- bis 8-fachem Überschuß an AlCl_3 gegenüber der obigen Bildungsgleichung für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlCl}_4]$ wird sie mit 95–98% praktisch quantitativ. Diese starke Ab-

¹¹) J. Seeholzer, Dissert., T. H. München 1960.

¹²) W. Zapf, Dissert., T. H. München 1958 sowie Dipl.-Arbeit T. H. München 1956.

hängigkeit der Ausbeute von der AlCl_3 -Konzentration, das Nichteintreten einer tatsächlichen Substitution an einem Ring-C-Atom und das Gelingen der Komplexbildung mit Hexamethylbenzol ist mit der üblichen Definition der Friedel-Crafts-Reaktion an sich nicht zu vereinbaren. Dennoch halten wir den Begriff „reduzierende Friedel-Crafts-Synthese“ für anschaulich und darum sinnvoll. Er wurde gewählt, weil einmal Reduktionsmittel im Fall des Dibenzolchroms anwesend sein müssen und zum anderen die Umsetzung nur in Gegenwart besonders aktiver Friedel-Crafts-Katalysatoren abläuft. Intermediäre Bildung von Metall-Kationen durch Halogenentzug und elektrophiler Angriff des positiven Metalls am aromatischen π -Elektronensexstett mit damit verbundener Stabilisierung des Metall-Ring-Systems ist unseres Erachtens wahrscheinlich. Eine Komplexbildung des $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ wäre somit zwangsläufig erklärbar.

Indes könnte auch ein Friedel-Crafts-ähnlicher Reaktionsgang über Phenyl-Reste und σ -gebundene Metall-Phenyl-Verbindungen mit nachfolgender π -Komplexbildung bei den Ringprotonen enthaltenden Aromaten diskutiert werden.

Wenn auch heute der gesamte Reaktionsablauf noch nicht eindeutig festgelegt werden kann, so nehmen wir doch an, daß eine wichtige Zwischenstufe bei der Reaktion auch in der Bildung von den Aromaten aktivierenden AlCl_3 -Additionsverbindungen und höher aggregierten Übergangsmetall-haltigen Komplexen vorliegen dürfte.

Bei geeigneter Wahl der Konzentration konnten wir die heterogenen Ausgangskomponenten zu einem homogenen flüssigen Zweiphasensystem umsetzen, aus dessen schwererer, gelber, benzolischer Schicht sich kristalline Produkte der Zusammensetzung „3 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlCl}_4]$ ·4 AlCl_3 “ bzw. „3 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlBr}_4]$ ·4 AlBr_3 “ gewinnen ließen, in denen wir den eigentlichen Primärkomplextyp und damit das Herzstück der Synthese sehen. Eine vorläufig hierfür gebildete Vorstellung, die der Benzol-Löslichkeit, der zur Bildung benötigten hohen AlCl_3 -Menge, der Stöchiometrie, der spezifischen Rolle des Aluminiums, der Empfindlichkeit des Komplextyps gegen Äther-Zusätze, — solche hatten ja die Isolierung des $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlCl}_4]$ ermöglicht —, wie auch gegen Wasser gerecht zu werden versucht, gibt Abb. 2 wieder.

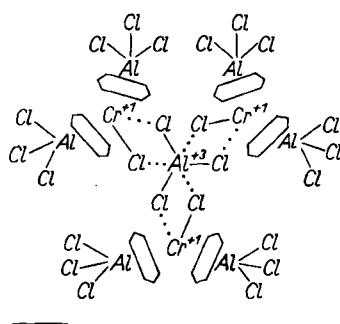
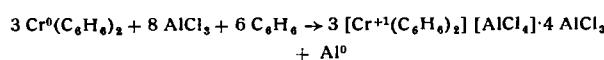


Abb. 2

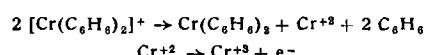
Abb. 2. Der Primärkomplex „3 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlCl}_4]$ ·4 AlCl_3 “ Strukturhypothese

Die extreme Bildungstendenz des Primärkomplexes kommt auch in der unter N_2 sofort ablaufenden Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit AlCl_3 und C_6H_6 nach



unter Abscheidung von pyrophorem Al eindrucksvoll zur Geltung. Letztere Reaktion zeigt zugleich eindeutig, daß die Annahme der direkten sofortigen Bildung von ungeladenem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ⁷⁾ im Gang der Al-halogenid-Reaktion unhaltbar ist. Das hierfür als Beweis angeführte unmittelbare Auftreten von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ bei alkalischer Hydrolyse des ausreagierten Reaktionsgemisches ist durch die am Primär-

komplex sofort eintretende teilweise Disproportionierung im Sinne von



verursacht. Bereits hydratisiertes $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation unterliegt ihr nur mehr beträchtlich langsamer, sie muß dann in der Wärme erzwungen werden und bleibt auch dann weitgehend unvollständig.

Die Aromatenaflagerung scheint erst beim Übergang $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{I})$ zu geschehen; eine Primärreduktion im Schmelzfluß von CrCl_3 und AlCl_3 mit Al und nachfolgende Extraktion mit Benzol bietet hier elegante Vorteile. Der insgesamt exergonische Charakter der π -Komplexbildung am Metall bei der Reaktion mit Aluminiumhalogeniden ließ sich im übrigen durch bis zu 50-proz. Ausbeuten an Kation im Bromid-System bei Raumtemperatur nach bereits 10 Stunden Reaktionsdauer zeigen.

2. Grignard-Reaktion

Wie die Arbeiten von Hein und Zeiss zeigten⁷⁾, entsteht aus der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf wasserfreies CrCl_3 bei tiefer Temperatur in Äther-Lösungen ein Reaktionsgemisch aus dem sich nach Hydrolyse orange-farbene, wasserlösliche, organometallische Produkte des Typs $[\text{Cr}(\text{Aromat})_2]^+$ in Form ihrer schwerlöslichen Jodide, Pikrate, Tetraphenyloborate usw. isolieren lassen. Die Methode hat bisher nur für die reinen oder gemischten Benzol- bzw. Biphenyl-Derivate Bedeutung gewonnen.

Den Mechanismus dieser Reaktion zu klären, galten die Bemühungen von Zeiss und Mitarbeitern. Sie konnten als eine Zwischenstufe rotes $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 3\text{THF}$ bei der Heinischen Reaktion in Tetrahydrofuran isolieren. Durch Verlust des Tetrahydrofurans wird daraus ein schwarzer, pyrophorer und stark paramagnetischer Festkörper erhalten, der völlig dem früher bei den Heinischen Versuchen erhaltenen entsprach. In beiden Fällen ergab die Hydrolyse unter N_2 null-wertige Dibenzol-, Benzol-biphenyl- und Di-biphenyl-chrom-Komplexe im gleichen Verhältnis und gleicher Ausbeute von ca. 30%. Der Hydrolysemechanismus ist jedoch nach Zeiss nicht eindeutig geklärt. Der Verlust einer Phenyl-Gruppe des Triphenyl-Cr erklärt die Bildung eines Phenolats. Ebenso ist die Entwicklung eines Gases, wahrscheinlich H_2 , während der Hydrolyse zusammen mit der Bildung von H_2O_2 zu erwarten. Die niederen Ausbeuten werden von Zeiss durch die Unbeständigkeit der nullwertigen und kationischen Komplexe gegen dieses Oxydationsmittel gedeutet.

3. Darstellung durch cyclische Kondensation

Wertvolle präparative Möglichkeiten eröffnete die von Zeiss entwickelte Methode, Acetylene mit labilen σ -gebundenen Übergangsmetallorganiken umzusetzen⁷⁾.

Setzt man etwa Triphenyl-chrom, Dimesityl-chrom, Dimesityl-kobalt oder Diphenyl-mangan in Tetrahydrofuran mit Acetylenen um, so bilden sich über Zwischenstufen, die als Acetylen-Komplexe formuliert werden, Di-aromatometall-Komplexe¹³⁻¹⁸⁾, wie z. B. $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^+$ oder $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^+$. Ebenso können Di-aromat-chrom-Komplexe gefaßt werden, wenn man Lösungen von Acetylenen in Benzol mit der Suspension eines Chrom-Katalysators, — erhalten durch Einwirkung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auf Chromylchlorid in abs. Benzol —, zusammenbringt¹⁷⁾.

¹³⁾ H. H. Zeiss u. W. Herwig, J. Amer. chem. Soc. 80, 2913 [1958].

¹⁴⁾ H. H. Zeiss, W. Herwig u. W. Metlesics, J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 [1959].

¹⁵⁾ M. Tsutsui u. H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 83, 825 [1961].

¹⁶⁾ M. Tsutsui u. H. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 82, 6256 [1960].

¹⁷⁾ G. Wilke u. M. Kröner, Angew. Chem. 71, 574 [1959].

4. Darstellung durch Kernumwandlung

Durch Bestrahlen von Di-aromaten-metall-Komplexen mit thermischen Neutronen besteht die Möglichkeit des Einfangs von Neutronen ins Zentralmetall, ohne daß die Komplexbindung gesprengt wird. Auf diese Weise gelang die Bildung von $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ aus $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ¹⁸.

5. Darstellung aus Metall und Aromat

LEDIGLICH aus Chrom-Metall und protoniertem Toluol haben die Bildung von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$ T. H. Coffield und Mitarbeiter 1958 beschrieben¹⁹.

6. Darstellung aus Halogenbenzol-Derivaten

Bei Versuchen aus $\text{CrCl}_3/\text{Al}/\text{AlCl}_3/\text{Chlorbenzol}$ ein Di-chlorbenzol-chrom darzustellen, wurde die Bildung von unsubstituiertem Dibenzol-chrom beobachtet. Ebenso verliefen die Reaktionen mit MoCl_5 und MoBr_5 mit Chlor- und Brombenzol unter Bildung von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Während diese beiden Benzol-Derivate Komplexbildung ergaben, blieb diese mit Fluorbenzol völlig aus²⁰). Ähnliches wurde unabhängig von anderen Arbeitsgruppen beobachtet²¹). Bei der Umsetzung von p-Chlortoluol wurde neben viel Di-(p-chlortoluol)-chrom auch Di-(toluol)-chrom isoliert²¹). Dehalogenierung verbunden mit Polymerisation der Phenyl-Liganden tritt vor allem bei den Brom- und Jod-biphenylen auf^{22, 23}.

7. Darstellung von Aromaten-metall-carbonylen

Weiteste Anwendungsmöglichkeit einer Vielzahl von aromatischen Systemen ist im Gegensatz zu den Di-aromaten-metall-Komplexen bei den Aromaten-metall-carbonylen, besonders solchen des Typs Aromat-Me(CO)₃, gegeben. Die Darstellung gelingt allgemein durch Umsetzung von Metallcarbonylen mit überschüssigem Aromat im Einschlußrohr oder unter Rückfluß bzw. durch Reaktion in hochsiedenden, inerten Lösungsmitteln²⁴⁻³¹) nach der Gleichung



8. Darstellung von Aromaten-metall-carbonylen durch Liganden-Austausch und sonstige Bildungsweisen

Setzt man $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit substituierten Aromaten im Überschuß um, so kann man auf einfache Weise den Austausch der benzoiden Liganden erreichen³²⁻³⁴.

Bei der Behandlung von Tropylium-chrom-tricarbonyl-perchlorat mit NaC_6H_5 erhielt Pauson nicht das erwartete Cyclopentadienyl-cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl, sondern Benzol-chrom-tricarbonyl³⁵), etwa im Sinn von



¹⁸) F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. U. Zahn, Chem. Ber., im Druck.

¹⁹) T. H. Coffield u. R. D. Closson, Abstr. Amer. Chem. Soc. Tagg., Chicago 1958, Org. Div., 59.

²⁰) F. Scherer, Dissert., Univers. München 1961.

²¹) R. W. Bush u. H. R. Snyder, J. org. Chemistry 25, 1241 [1960].

²²) F. Hein u. K. Kleinwächter, Mh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 2, 60 [1960].

²³) F. Hein u. K. Kleinwächter, ebenda 2, 610 [1960].

²⁴) E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 90, 2532 [1957].

²⁵) G. Natta, R. Ercoli u. F. Calderazzo, Chim. e l'Ind. 40, 287 [1958].

²⁶) B. Nicholls u. M. C. Whiting, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 152.

²⁷) B. Nicholls u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1959, 551.

²⁸) E. O. Fischer, K. Öfele et al., Z. Naturforsch. 13b, 458 [1958].

²⁹) E. O. Fischer, K. Öfele et al., Chem. Ber. 91, 2763 [1958].

³⁰) E. O. Fischer, N. Kriebitzsch u. R. D. Fischer, Chem. Ber. 92, 3214 [1959].

³¹) N. Kriebitzsch, Dissert., T. H. München 1961.

³²) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo u. E. Santambrogio, Chim. e l'Ind. 40, 1003 [1958].

³³) W. R. Jackson, B. Nicholls u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1960, 469.

³⁴) W. Strohmeier u. H. Mittnacht, Chem. Ber. 93, 2085 [1960].

³⁵) J. D. Munro u. P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 267.

Eine andere überraschende Ringverengung beobachteten wir bei der Umsetzung von Cyclooctadien-1,5 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Di-n-butyläther. IR-spektroskopisch gesichert ergab sich als Reaktionsprodukt unter Dehydrierung entstandenes o-Xylo-chromtricarbonyl³⁶). Ganz ähnlich reagierte Cyclohexadien-1,3 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in n-Heptan zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ³⁶).

III. [Metall(Aromat)₂]⁴ⁿ-Komplexe

1. 5. Nebengruppe

In dieser Gruppe gelang es, aus dem System $\text{VCl}_4/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ unter Rückfluß ein gelbes, nicht mehr hydrolysebeständiges Kation $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ zu erhalten, woraus über eine Disproportionierungsreaktion ähnlich denen bei Mo und W braun-rotes $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gebildet wird³⁷). Das als Primärprodukt entstehende $[\text{V}(\text{Aromat})_2]^+$ -Kation ließ sich als orangefarbenes $[\text{V}(1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]\text{AlCl}_4$ fassen. Später konnte auch aus den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Phenyl-Grignard-Reagenz auf VCl_4 Dibenzol-vanadin(0) isoliert werden³⁸).

Die in größeren Kristallen schwarze Substanz sublimiert im Hochvakuum bei 120–150 °C, schmilzt nach geringem Sintern bei ca. 120 °C aber scharf bei 277–278 °C und zerfällt sich dann ab 330 °C. An der Luft wird sie sofort oxydiert, in organischen Medien löst sie sich braun-rot. Dimesitylen-vanadin ist ebenfalls braun-rot und äußerst luftempfindlich. $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ließ sich in flüssigem NH_3 mit Natrium nicht zu einem $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ -Anion reduzieren³⁷).

2. 6. Nebengruppe

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, die Stammverbindung dieser Komplexklasse, wurde mittels der AlCl_3 -Methode entdeckt^{39, 40}) und ist heute auch nach den Verfahren 2) und 6), Kap. II, zugänglich. Es bildet braunschwarze Kristalle, ist bei 150 °C im Hochvakuum sublimierbar und schmilzt bei 284–285 °C. In organischen Medien löst es sich nur mäßig, wenig in Äther und nicht in Wasser. An Luft zerfällt es sich langsam, beim Erhitzen unter N_2 zerfällt es ab etwa 300 °C in Chrom und freies Benzol. Bei gleichzeitiger Belichtung ist bereits ab ca. 150 °C spektroskopisch freies Benzol nachweisbar⁴¹). Statt Benzol wurden zahlreiche Alkyl- und Phenyl-Homologe komplexe gebunden^{9, 13, 42}). Höhere Di-alkylbenzol-chrom(0)-Komplexe, wie Di-äthylbenzol-chrom(0) oder Di-cumol-chrom(0), sind bei Raumtemperatur flüssig.

Die Kationen dieser Komplexe lassen sich in reiner Form zweckmäßig aus den ungeladenen Verbindungen darstellen, die im Zweiphasen-System leicht durch Luftsauerstoff oxydiert werden. Man trennt sie ab als schwerlösliche Jodide, Rhodanide, Pikrate, Tetraphenylborate, Reineckeate oder Perchlorate. Alle Cr(I)-Komplexe sind lichtempfindlich. Die Stabilität hängt stark vom Anion ab und ergibt etwa beim $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation eine Abnahme in folgender Reihe: $\text{J}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CN}^-$ ^{11, 43}).

Di-aromaten-chrom(0)-Komplexe setzen sich bei Luftausschluß mit gasförmigem HCl zu Salzen des Typs $[\text{CrAr}_2][\text{CrCl}_3]$ ⁴⁴), mit BF_3 oder PCl_3 zu $[\text{CrAr}_2][\text{BF}_4]$ bzw. $[\text{CrAr}_2]\text{Cl}$ um⁴⁵). Mit BCl_3 tritt keine eindeutige Reaktion ein; es wird die Isolierung eines „ $[\text{CrAr}_2][\text{BCl}_4]^{1/4} \text{C}_6\text{H}_6$ “ beschrieben⁴⁵).

³⁶) W. Fröhlich, Dissert., Univers. München 1961.

³⁷) E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Chem. Ber. 90, 250 [1957].

³⁸) E. Kurras, Tagg. Ber. Chem. DDR; Ref. Angew. Chem. 72, 635 [1960].

³⁹) E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 [1955].

⁴⁰) E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. anorg. allg. Chem. 286, 146 [1956].

⁴¹) H.-P. Fritz u. W. Lüttke, unveröffentl.

⁴²) E. O. Fischer, unveröffentl.

⁴³) G. A. Rasuwajew, Ju. A. Sorokin u. G. A. Domratschew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 111, 1264 [1956].

⁴⁴) F. Hein u. K. Karte, Mh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 2, 185 [1960].

⁴⁵) F. Hein u. K. Karte, Z. anorg. allg. Chem. 307, 89 [1960].

Bei der Reaktion von Cl-, Br- und J-substituierten Diphenyl-Derivaten mit CrCl_3 nach der AlCl_3 -Methode werden nur bei chlor-haltigen Derivaten halogensubstituierte Aromaten-Metall-Komplexe erhalten. Dafür tritt bei den anderen Derivaten Polymerisierung der Phenyl-Gruppen ein. So konnte etwa ein Di-quaterphenyl-chrom-Kation isoliert werden^{22, 23}.

Di-aromaten-chrom(0)-Komplexe von Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Fluoren sollen nach der AlCl_3 -Reaktion zugänglich sein²², doch liegen die H-Analysenwerte wesentlich zu hoch. Dies stimmt mit eigenen Beobachtungen überein, wonach statt Di-naphthalin-chrom und Di-phenanthren-chrom stets nur teilhydrierte Produkte erhalten wurden, die durch ihre IR-Spektren identifiziert wurden²⁴.

Die Liganden in Di-aromaten-chrom-Komplexen lassen sich in Gegenwart von AlCl_3 austauschen. Dies gelingt etwa im Primärkomplex „3 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{AlCl}_4]$ -4 AlCl_3 “ mit Mesitylen²¹. Setzt man ferner $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ mit Biphenyl, Mesitylen, Tetralin oder p,p'-Ditolyl in Gegenwart von AlCl_3 um, so wird das Benzol durch die anderen Aromaten ersetzt²⁷.

Bei der Einwirkung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf Di-(biphenyl)-chrom(0) trat statt der erwarteten Substitution der Liganden nur Oxydation zum Kation unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Fe}_4(\text{CO})_{18}]$ ein. Zusatz von AlCl_3 oder BF_3 führt nur zu Salzen des Kations²⁸.

Di-benzoësäure-chrom soll bei der Behandlung des bei der Darstellung von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ über die Grignard-Methode erhaltenen Reaktionsgemisches mit CO_2 entstehen. Es fehlen bislang jedoch nähere Angaben über seine Eigenschaften²⁹. Substitutionsreaktionen der Ringprotonen gelangen zunächst nicht³⁰, woraus auf das Nicht-vorliegen eines aromatischen Charakters geschlossen wurde. Aus heutiger Sicht betrachtet könnten jedoch z. B. elektrophile Substitutionen durch die rascher verlaufende Oxydation des Komplexes zu seinem Kation verhindert werden.

Erst in jüngster Zeit ließ sich mit H. Brunner das Substitutionsproblem am $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erstmalig lösen. Durch Einwirkung von Amylnatrium wurde der Komplex metalliert³¹, jedoch eigenartigerweise auch bei den disubstituierten Produkten nur an einem Ring. Die Behandlung der metallierten Zwischenverbindung mit D_2O ergab teildeutierete Komplexe, bei denen die C—D-Valenzschwingung bei 2273/cm auftritt, im Gegensatz zu 2254/cm beim $\text{Cr}(\text{C}_6\text{D}_6)_2$. Über die komplexen Dicarbonsäuren gelangte man schließlich zu analysenreinen, orange-farbigen Di-benzol-chrom-di-(carbonsäureestern), bei deren abgespaltenen Liganden vorläufig noch keine einheitlich konfigurierten Substitutionsprodukte, sondern nur Gemische von o-, m- und p-Derivaten erhalten wurden, die gaschromatographisch trennbar sind. Die Dipolmomente der Komplexe lagen um 2,5 D.

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ konnte nach den Methoden 1) und 6) über das gelbe $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation, durch dessen alkalische Disproportionierung nach

6 $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ + 8 \text{OH}^- \rightarrow 5 \text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 + \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{C}_6\text{H}_6$
in Form grüner Kristalle erhalten werden⁵²⁻⁵⁴. Sie sublimieren bei 90–100 °C und zerfallen im Hochvakuum bei ca. 115 °C unter Abscheidung eines Metallspiegels. Der

²²) H. Essler, Dissert., T. H. München 1960.

²³) F. Hein u. K. Karte, Z. anorg. allg. Chem. 307, 22 [1960].

²⁴) F. Hein u. H. Reinert, Chem. Ber. 93, 2089 [1960].

²⁵) H. H. Zeiss u. W. Herwig, J. Amer. chem. Soc. 78, 5959 [1956].

²⁶) H. P. Fritz u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 12b, 67 [1957].

²⁷) E. O. Fischer u. H. Brunner, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

²⁸) E. O. Fischer u. H. O. Stahl, Chem. Ber. 89, 1805 [1956].

²⁹) H. O. Stahl, Dissert., T. H. München 1957.

³⁰) E. O. Fischer, F. Scherer u. H. O. Stahl, Chem. Ber. 93, 2065 [1960].

Komplex ist gegen Luft empfindlicher als $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und in organischen Medien mäßig gut löslich. Auch ungeladenes Di-mesitylen-molybdän sowie weitere Kation-Salze wurden charakterisiert⁵⁵.

Ähnlich, jedoch bei teilweisem Arbeiten bei tiefen Temperaturen, kann $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ über sein gelbes $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation, durch dessen wiederum alkalische Disproportionierung nach W(0) und W(VI) in Form gelbgrüner, meist rautenförmiger Kristalle erhalten werden^{53, 54}). Im Hochvakuum beginnt die Sublimation bei 40 °C; bereits ab 60 °C wird Zersetzung beobachtet (im geschlossenen Rohr unter N_2 allerdings erst ab 160 °C). Die Reinigung der gegenüber $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ etwas weniger luftempfindlichen Substanz gelingt besser über eine Umkristallisation. Ein Schmelzpunkt wird nicht beobachtet. Der ungeladene Komplex ist in organischen Medien mäßig gut löslich. Die Ausbeuten betragen für $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ca. 70% und für $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ca. 2%, bezogen auf das Metallchlorid.

Toxikologisch wurde bisher nur das flüssige Dicumol-chrom(0) untersucht; lethale Dosen:

$\text{LD}_{50} = 0,81 \text{ g/kg}$ Körpergewicht bei Ratten (oral)

$\text{LD}_{50} = 0,22 \text{ ml/kg}$ Körpergewicht bei Kaninchen

(durch die Haut resorbiert⁵⁵).

3. 7. Nebengruppe

Die Reaktion von Diphenyl-mangan in Tetrahydrofuran-Lösung mit Dimethylacetylen führt nach dem Fällen zum rosafarbenen, diamagnetischen Tetraphenyloborat des $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ als bisher einzigem Di-Aromaten-Metall-Komplex des Mangans¹⁵.

Durch Bestrahen von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit thermischen Neutronen ließ sich in einer Folge von Kernreaktionen nach $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \xrightarrow{(\text{n},\gamma)} {}^{99}\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \xrightarrow{\beta^-} {}^{99m}\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+ \rightarrow {}^{99}\text{Tc} \dots$ bisher unbekanntes Dibenzol-technetium(I)-Kation darstellen¹⁸). Es weist eine dem $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ ähnliche Stabilität auf und wurde durch Elektrophorese sowie Fällungsreaktionen, z. B. mit Tetraphenyloborat, charakterisiert.

Mittels der AlCl_3 -Methode gelang die Isolierung von stabilem $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ und $[\text{Re}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ in Form hellgelber Tetraphenyloborate oder rot-brauner Reineckeate⁵⁶), die weitere Reduktion zu ungeladenen Komplexen im Gegensatz zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ jedoch nicht. Ebenso sind die Kationen nicht durch Jodid oder Perchlorat fällbar.

4. 8. Nebengruppe

Setzt man FeBr_2 mit Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylo, Mesitylen, Durol, Hexamethylbenzol oder Tetralin in die AlCl_3 -Reaktion ein, so erhält man gelbe bis orange Tetraphenyloborate oder etwa ein feuerrotes, diamagnetisches $[\text{Fe}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]^+$ ²² [57, 58]). Das entsprechende Dichlorid bildet mit SnCl_2 ein schwerlösliches orange-rotetes Tetrachlorostannat(II). Des weiteren erhält man $[\text{Fe}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]^{2+}$ aus der Umsetzung von Mesitylen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ in Gegenwart von AlCl_3 ⁵⁹.

Bei den Eisen-Homologen Ruthenium und Osmium wurden aus RuCl_3 und OsCl_4 mit Al/AlCl_3 erhaltene hellgelbe Kationen $[\text{Ru}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]^{2+}$ bzw. $[\text{Os}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]^{2+}$ als Tetraphenyloborate und Reineckeate gefällt^{58, 60, 61}). Die Komplexstabilität, vor allem gegen Hydrolyse, nimmt in dieser Gruppe mit steigendem

⁵⁵) Union Carbide Chemicals Comp., Firmenbericht.

⁵⁶) E. O. Fischer u. A. Wirzmüller, Chem. Ber. 90, 1725 [1957].

⁵⁷) E. O. Fischer u. R. Böttcher, Chem. Ber. 89, 2397 [1956].

⁵⁸) R. Böttcher, Dissert., T. H. München 1957.

⁵⁹) T. H. Coffield, V. Sandel u. R. D. Closson, J. Amer. chem. Soc. 79, 5826 [1957].

⁶⁰) E. O. Fischer u. R. Böttcher, Z. anorg. allg. Chem. 291, 305 [1957].

⁶¹) E. O. Fischer u. R. Böttcher, ebenda, im Druck.

Atomgewicht des Zentralmetalls zu und in der Reihe der Liganden Mesitylen-Xylool-Toluol-Benzol rasch ab^{60, 62}). Eine vergleichbare Zunahme der Stabilität wird auch in der Reihe Co, Rh und Ir beobachtet. Das dunkel braun-rote $[\text{Co}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{+3}$ ist erheblich labiler als das heller braun-rote $[\text{Rh}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{+3}$. Das Maximum der Stabilität liegt beim $[\text{Ir}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{+3}$ -Kation, das orangefarbenen ist. Alle drei Kationen lassen sich als Reineckeate oder Tetraphenylborate isolieren, das des Rhodiums auch als Jodid¹²). Die drei entsprechenden Hexamethylbenzol-Komplexe sind als Hexabromoplatinate kristallisiert isolierbar. Setzt man eine Tetrahydrofuran-Lösung von Dimesityl-kobalt mit Dimethylacetylen um, so gelangt man schließlich zum burgunderroten, diamagnetischen $[\text{Co}(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2]^{+}$ ¹⁵.

Für Pt(IV) lassen orientierende Versuche die Isolierung entsprechender Komplexe erwarten⁶³.

V. Nebengruppe	VI. Nebengruppe	VII. Nebengruppe	VIII. Nebengruppe
$\text{V}(\text{Ar})_2$ $[\text{V}(\text{Ar})_2]^+$	$\text{Cr}(\text{Ar})_2$ $[\text{Cr}(\text{Ar})_2]^+$	$[\text{Mn}(\text{Ar})_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{Ar})_2]^{+2} [\text{Co}(\text{Ar})_2]^{+1}$ $[\text{Co}(\text{Ar})_2]^{+3}$
$\text{Mo}(\text{Ar})_2$ $[\text{Mo}(\text{Ar})_2]^+$	$[\text{Tc}(\text{Ar})_2]^+$		$[\text{Ru}(\text{Ar})_2]^{+2} [\text{Rh}(\text{Ar})_2]^{+3}$
$\text{W}(\text{Ar})_2$ $[\text{W}(\text{Ar})_2]^+$	$[\text{Re}(\text{Ar})_2]^+$		$[\text{Os}(\text{Ar})_2]^{+2} [\text{Ir}(\text{Ar})_2]^{+3}$

Tabelle 1. Di-aromaten-metall-Komplexe

5. Komplexe mit nicht-benzoiden Liganden

Als erster Vertreter dieser Gruppe wurde das grüne, sublimierbare $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ bekannt⁶⁴), in dem jedoch die beiden aromatischen Systeme an verschiedene Metallatome gebunden sind.

Durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ mit $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnCl}$ in Tetrahydrofuran-Lösung wurde $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnC}_6\text{H}_6$ in Form rubinroter, sublimierbarer, relativ luftbeständiger Kristalle vom Fp 116–118 °C erhalten⁵⁹), während aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_6\text{H}_6$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt werden konnten¹⁹).

Ebenfalls über die Grignard-Methode ließ sich aus der Reaktion von CrCl_3 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ oranges, sublimierbares $\text{C}_6\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_5$ vom Fp 227–229 °C (Zers.) gewinnen⁶⁵).

Durch Behandeln von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit siedendem Mesitylen oder auch Benzol in Gegenwart von AlCl_3 gelingt die Darstellung der Jodide oder Tribromide der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_6]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)]^{+}$ ^{59, 66}). Durch Reduktion dieser Komplexe mit Lithiumalanat erhält man die Cyclopentadien-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_6$ und $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(1.3.5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)$ ⁶⁶.

IV. Aromaten-metall-carbonyle

Diese Substanzklasse umfaßt z. Zt. nur Zentralmetalle der sechsten, siebten und achtten Nebengruppe, wobei Derivate des Chroms und seiner Homologen den weitaus größten Teil darstellen.

1. 6. Nebengruppe

Die Darstellung der Grundverbindung, des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, gelang erstmals mit K. Öfle durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Benzol im Einschlußrohr²⁴). $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$

⁶²) H. H. Zeiss u. M. Tsutsui, Naturwiss. 44, 420 [1957].

⁶³) E. O. Fischer u. J. P. Mortensen, unveröffentl.

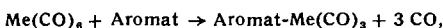
⁶⁴) E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Angew. Chem. 68, 462 [1956].

⁶⁵) E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Z. Naturforsch. 13b, 197 [1958].

⁶⁶) M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1960, 989.

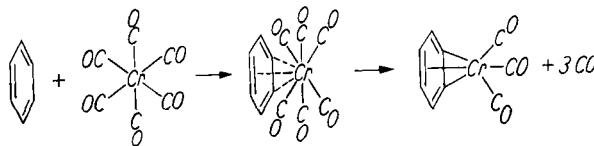
ist eine gelbe, kristalline, sublimierbare Substanz, gut luftbeständig, in organischen Medien löslich, darin aber auch wesentlich oxydationsempfindlicher; Fp 162–163 °C.

Bald darauf wurde unabhängig und gleichzeitig von Natta²⁶), Whiting^{26, 27}) und unserer Arbeitsgruppe^{28, 29}) eine sehr allgemein anwendbare Synthese für den Komplex sowie zahlreiche substituierte Derivate gefunden:



Das Carbonyl wird im Überschuß des Aromaten erhitzt. Daneben wurde die Bildung von substituierten Derivaten des $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ oder der Grundverbindung selbst bei Umsetzungen cyclischer Polyene mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beobachtet.

Wir halten beim Angriff des Aromaten während der Komplexbildung eine Art Waldenscher Umkehr am $\text{Cr}(\text{CO})_6$ für wahrscheinlich. Das Hexacarbonyl tritt zunächst in einen Übergangszustand ein, bei dem die drei dem substituierenden Aromaten nächstgelegenen CO-Liganden am

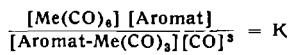


Chrom zurückgedrängt werden. Mit dem Stärkerwerden von π -Bindungen vom Aromat zum Metall werden die drei zunächst entfernten CO-Gruppen abgedrängt, die endgültige Molekülkonfiguration wird durch ein weiteres Umlappen der drei verbleibenden CO-Liganden erreicht^{27, 29}).

Der gleiche Mechanismus ist zweifellos für die nachfolgend beschriebene Austauschreaktion der aromatischen Liganden anzunehmen. So verläuft die Darstellung von substituierten oder etwa ^{14}C -markierten Aromaten-metall-tricarbonylen glatt nach der Gleichung



Bei der Bildungsreaktion der Aromaten-metall-tricarbonyle stellt sich ein Gleichgewicht gemäß



ein, so daß stets das abgespaltene Kohlenmonoxid entfernt werden muß, um maximale Ausbeuten zu erzielen.

Wegen der Vielfalt der Reaktionen sei auf bereits erschienene Arbeiten verwiesen^{7, 24-29, 67, 68}).

Im folgenden sollen nur solche Liganden näher behandelt werden, von denen bislang meist keine Di-aromaten-metall-Komplexe zu erhalten waren. So ließ sich Komplexbildung mit Phenol, Anilinen, Phenyläthern, Benzoe- und Phthalsäureestern, Trimethylsilylbenzolen oder Halogenbenzolen erzielen. Alle diese Verbindungen sind gelbe bis rote, gut kristallisierende, zumeist durch Sublimation zu reinigende Substanzen, an Luft leidlich beständig und in organischen Medien gut löslich, wobei jedoch die Oxydationsempfindlichkeit wiederum ansteigt. Phenyl-Derivate mit elektronenabziehenden Gruppen, wie $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$ oder $-\text{COOH}$, lassen sich in der Regel nicht direkt zu Tricarbonylen umsetzen.

Als erster kondensierter Kohlenwasserstoff konnte Tetralin komplex gebunden werden²⁹), dem bald Naphthalin, Inden, Anthracen, Phenanthren, Fluoren, Fluoranthen, Pyren, Chrysen u. a. folgten^{30, 31, 69, 70}). Beim Inden können offenbar sowohl der Sechs- als auch der Fünfring die Bindung eingehen. Neben $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁶⁹) wurde auch $[\text{C}_9\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ isoliert⁷⁰).

⁶⁷) E. O. Fischer u. H. P. Fritz, in *Emeléus-Sharpe*, Rec. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 7, 55 [1959].

⁶⁸) G. Wilkinson u. F. A. Cotton, in *Cotton: Progr. Inorgan. Chem. 1*, 63 [1959].

⁶⁹) E. O. Fischer u. N. Kriebitzsch, Z. Naturforsch. 15b, 465 [1960].

⁷⁰) R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 [1960].

Verbindungen mit zwei nicht-kondensierten aromatischen Systemen wie Biphenyl, Benzidin, Diphenylmethan, Diphenylamin oder Stilben ließen sich in beiden Ringen komplex binden⁷¹⁾. Die trans-Konfiguration des Biphenyl-dichromhexa-carbonyls wurde röntgenographisch ermittelt. Es sei erwähnt, daß auch von Paracyclophanen und verwandten Verbindungen Chromtricarbonyl-Komplexe dargestellt wurden^{71a)}.

Eine Friedel-Crafts-Reaktion am $C_6H_6Cr(CO)_3$ gelang erstmals Ercoli und Mitarbeitern bei der Darstellung von Acetophenon-chrom-tricarbonyl aus der Umsetzung des $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ ⁷²⁾. Die Möglichkeit der Ausdehnung dieser Reaktion auf Toluol- und Äthylbenzol-chrom-tricarbonyl wurde fast gleichzeitig gezeigt⁷³⁾. Andererseits gelingen an vorhandenen funktionellen Gruppen oft die üblichen Reaktionen. So kann etwa $ClC_6H_5Cr(CO)_3$ mit hoher Ausbeute in den Anisol-Komplex überführt werden²⁷⁾. Die Synthese nicht direkt erhältlicher Komplexe gelingt häufig durch solche Umsetzungen. Die saure Verseifung von Benzaldehyd-diäthylacetal-chrom-tricarbonyl führte kürzlich zum Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl, dessen Aldehyd-Gruppe eine Cannizzaro-Reaktion eingeht⁷⁴⁾. Eine Abspaltung der aromatischen Ligan- den geschieht zweckmäßig mittels Pyridin²⁷⁾.

Interessehalber sei vermerkt, daß auch von Heterocyclen wie Thiophen oder C-Methylpyridin Chromtricarbonyl-Komplexe bekannt geworden sind^{75, 76)}.

Die beiden homologen Hexacarbonyle des Chroms, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$, gehen prinzipiell die gleichen Reaktionen ein wie dieses. Die Eigenschaften der resultierenden Verbindungen sind denen des Chroms sehr verwandt, ihre Stabilität ist jedoch meist geringer. So zersetzt sich z. B. ebenfalls gelbes $C_6H_6Mo(CO)_3$ bzw. $C_6H_6W(CO)_3$ bei 120 bis 125 °C und 140–145 °C^{28, 29)}. In einigen Fällen, z. B. bei den Inden-Komplexen⁷⁰⁾, sind die Wolfram-Verbindungen überraschenderweise stabiler als die des Chroms.

2. 7. Nebengruppe

Durch Umsetzung von $Mn(CO)_5Br$ mit siedendem Mesitylen in Gegenwart von $AlCl_3$ wurde ein $[1.3.5-C_6H_5(CH_3)_3-Mn(CO)_3]^+$ zugänglich und als cremefarbenes Jodid isoliert¹⁹⁾. Die Pyrolyse des ionischen Cyanids dieses Kations ergibt Mesitylen- $Mn(CO)_3CN$, während beim Jodid überbrücktes Dijod-dimangan-pektacarbonyl erhalten wird.

3. 8. Nebengruppe

Unabhängig voneinander wurde von zwei Arbeitsgruppen ein Tribenzol-tricobalt-dicarbonyl-Kation, $[(C_6H_5)_3Co_3(CO)_2]^+$, dargestellt. Durch Reaktion von $Co_2(CO)_8 \cdot AlBr_3$ mit Aromaten ließen sich Kationen des Typs $[(Aromat)_3Co_3(CO)_2]^+$ zugänglich machen⁷⁷⁾. Die Umsetzung von $Hg[Co(CO)_4]_2$ mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ mit nachfolgender Zersetzung mit CH_3OH und H_2O ergab eine braun-rote Lösung, aus der schließlich mit Perchlorat, Reinekeat oder Pikrat Niederschläge gefällt wurden⁷⁸⁾. Das Pikrat bildet dunkel-braune, fast schwarze Kristalle. Als Struktur wird von uns ein gleichseitiges Dreieck

⁷¹⁾ R. Ercoli, F. Calderazzo u. A. Alberola, Chim. e l'Ind. 41, 975 [1959].

^{71a)} D. J. Cram u. D. J. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 82, 5721 [1960].

⁷²⁾ R. Ercoli, F. Calderazzo u. F. Mantica, Chim. e l'Ind. 41, 404 [1959].

⁷³⁾ R. Riemschneider, O. Becker u. K. Franz, Mh. Chemie 90, 571 [1959].

⁷⁴⁾ E. Mostardini, F. Calderazzo u. R. Ercoli, Chim. e l'Ind. 42, 1231 [1960].

⁷⁵⁾ E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

⁷⁶⁾ E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 [1960].

⁷⁷⁾ P. Chini u. R. Ercoli, Gazz. chim. ital. 88, 1170 [1958].

⁷⁸⁾ E. O. Fischer u. O. Beckert, Angew. Chem. 70, 744 [1958].

von C_6H_6Co -Gruppen mit ober- und unterhalb der Dreiecksfläche stehenden CO - Gruppen, analog dem $(C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ ⁷⁹⁾, angenommen.

In dieser Nebengruppe wurde ferner die Isolierung eines $C_4H_4SFe(CO)_2$ beschrieben⁸⁰⁾, doch konnte die Zusammensetzung analytisch nicht bestätigt werden. Vielmehr wurde bei der Einwirkung von $Fe(CO)_5$ auf Thiophen eine Desulfurierung unter Bildung eines früher auf andere Weise dargestellten Komplexes $C_4H_4(Fe(CO)_3)_2$ ^{81, 82)} beobachtet⁸³⁾.

V. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Komplexe

1. Magnetisches Verhalten

Es liegen darüber nur zwei zusammenfassende Arbeiten vor^{84, 85)}; zumeist wurde bei der Darstellung einer Verbindung sofort auch ihr magnetisches Verhalten beschrieben.

Sämtliche Aromaten-metall-tricarbonyle der sechsten Nebengruppe sowie $[1.3.5-C_6H_5(CH_3)_3Mn(CO)_3]^+$ und $[(C_6H_5)_3Co_3(CO)_2]^+$, aber auch die ungeladenen Di-aromaten-metall-Komplexe der sechsten Nebengruppe, die 1-, 2- und 3-wertigen Kationen der entsprechenden Komplexe der Übergangsmetalle der siebten und achten Gruppe, $CH_3C_6H_4MnC_6H_6$, $[C_6H_5Fe(1.3.5-C_6H_3(CH_3)_3)]J$ und $C_6H_6FeC_6H_6$ sind diamagnetisch. Dagegen wurde bei den einwertigen Kationen der Komplexe der sechsten Nebengruppe, dem $V(C_6H_5)_2$ und dem $C_6H_5CrC_6H_6$ ein ungepaartes Elektron festgestellt und bei $[V(1.3.5-C_6H_3(CH_3)_3)_2]^+$ zwei. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen nach der „Edelgas-Regel“ überein, die ja besagt, daß diejenigen Komplexe besonders stabil sind, die eine abgeschlossene Edelgaskonfiguration für die Zentralmetalle aufweisen. Eine überraschende Ausnahme stellt das diamagnetische $[Co(C_6H_3)_2]^+$ -Kation dar¹⁵⁾.

2. Dipolmomente

Für das Dibenzol-chrom, die Komplexe des Toluols⁸⁶⁾ und der drei Xylole⁸⁷⁾ wurde in Lösung ein Dipolmoment 0 gefunden. Dagegen fand sich für den Dibenzol-chrom-di(carbonsäure-methylester) ein elektrisches Moment von $2,49 \pm 0,05$ D in Benzol⁸¹⁾. Die ungleichmäßige Substitu-

Aromat in Aromat-Cr(CO) ₃	Dipolmoment
Benzol	$4,92 \pm 0,05$
Ringnegativierung (Substituenten 1. Ordnung)	
Toluol	$5,20 \pm 0,04$
o-Xylool	$5,41 \pm 0,05$
m-Xylool	$5,37 \pm 0,02$
p-Xylool	$5,39 \pm 0,05$
Mesitylen	$5,56 \pm 0,06$
Hexamethylbenzol	$6,22 \pm 0,03$
Naphthalin	$5,13 \pm 0,02$
Phenanthren	$4,97 \pm 0,02$
Phenol	$5,13 \pm 0,07$
Anisol	$5,26 \pm 0,03$
Anilin	$5,40 \pm 0,05$
Ringpositivierung (Substituenten 2. Ordnung)	
Fluorbenzol	$4,75 \pm 0,03$
Benzoësäuremethylester	$4,47 \pm 0,03$

Tabelle 2. Dipolmomente in Benzol-Lösung [Debye]

⁷⁹⁾ E. O. Fischer u. C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 [1958].

⁸⁰⁾ G. Wilkinson, R. Burton, M. L. H. Green u. E. W. Abel, Chem. and Ind. 1958, 1592.

⁸¹⁾ W. Hübel u. E. H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 [1959].

⁸²⁾ W. Hübel u. E. Weiss, Chem. and Ind. 1959, 703.

⁸³⁾ F. G. A. Stone et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 4749 [1960].

⁸⁴⁾ E. O. Fischer u. U. Piesberg, Z. Naturforsch. 11b, 758 [1956].

⁸⁵⁾ E. O. Fischer, G. Joos u. W. Meer, Z. Naturforsch. 13b, 456 [1958].

⁸⁶⁾ E. Weiss, Dissert., T. H. München 1956.

⁸⁷⁾ E. O. Fischer u. S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 [1959].

tion, möglicherweise auch die nicht mehr freie Drehbarkeit, dürfte dafür die Ursache sein.

Aromaten-metall-tricarbonyle des Chroms wurden fast gleichzeitig von zwei Gruppen untersucht^{87, 88}). Dabei zeigte sich, daß $C_6H_5Cr(CO)_3$ ein hohes Dipolmoment von $4,92 \pm 0,05$ D in Benzol aufweist, das durch den Ring negativierende Substituenten (1. Ordnung) vergrößert, durch positivierende (2. Ordnung) verkleinert wird, wie es Tabelle 2 deutlich macht.

Die Elektronenabgabe von den Ringen zum Metall und weiter zu den CO-Liganden und die sich dadurch ergebenden sterischen Veränderungen sollten für diesen Effekt verantwortlich sein. Eine gewisse Polarisierung der π -Bindungen im Sinne $Ring^{(8+)} \rightarrow Metall^{(8-)}$ dürfte anzunehmen sein.

Wegen des gegenüber Naphthalin-Cr(CO)₃ — wohl durch eine teilweise Auskompensierung in der Ringebene bedingten — kleineren Dipolmomentes, nehmen wir im Phenanthren-Cr(CO)₃ eine Bindung der Cr(CO)₃-Gruppe an den mittleren Ring an.

Wie neueste Arbeiten⁸⁹) zeigen konnten, ist das Dipolmoment stark vom Lösungsmittel abhängig. Während für $C_6H_5Cr(CO)_3$ in Cyclohexan und Benzol Momente von 4,31 bzw. 4,92 D gemessen wurden⁸⁷), fanden sich in Dioxan 5,33 D⁸⁸). Dieser Effekt wird durch die Elektronenacceptor-Eigenschaft des aromatischen Ringes erklärt. Eine eingehende Überprüfung dieses Befundes an einer homologen Reihe steht noch aus.

3. Polarographische Messungen

Das Redoxsystem $Cr(C_6H_6)_2/[Cr(C_6H_6)_2]^+$ wurde in Methanol-Benzol-Lösung untersucht; die Halbstufenpotentiale der anodischen und kathodischen Welle fanden sich praktisch an der gleichen Stelle bei $-0,81$ V gegen n/2 Kalomelektrode⁹⁰). Später wurden diese Messungen auf weitere Komplexe ausgedehnt. Insgesamt liegen Messungen an Di-aromaten-metall-Komplexen von Benzol, Toluol, Mesitylen, pseudo-Cumol und Biphenyl vor⁹¹⁻⁹³). Es wird dabei mit zunehmender Methyl-Substitution eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale nach negativen Werten, bei Phenyl-Substitution nach positiven beobachtet. Ferner wird aus den Ergebnissen der Schluß gezogen⁹³), daß das höchste besetzte orbital ein Molekülorbital ist, dessen überwiegender Teil am Chrom-Atom lokalisiert ist. Des weiteren sollte⁹³), wie bereits früher berichtet wurde, das ungepaarte Elektron auch auf die aromatischen Ringe „verteilt“ vorliegen^{94, 95}) und etwa ein Zehntel des Elektronen-sextetts eines jeden Ringes an das Chrom übertragen sein⁹⁶).

Für $Mo(C_6H_6)_2$ wurde in einer vorläufigen Messung gefunden, daß es beim elektrochemischen Prozeß offenbar höhere Oxydationsstufen erreichen kann⁹¹). Das steht in guter Übereinstimmung mit dem unterschiedlichen Verhalten bei der Disproportionierungsreaktion von $[Mo(C_6H_6)_2]^+$, $[W(C_6H_6)_2]^+$ und $[V(C_6H_6)_2]^+$ gegenüber $[Cr(C_6H_6)_2]^+$.

4. Dissoziationskonstanten

Von einigen substituierten Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivaten konnten die in Tabelle 3 angegebenen relativen Dissoziationskonstanten bestimmt werden.

Komplexe	P_S	Lit.	Freie Aromaten	P_S	Lit.
$HOC_6H_5Cr(CO)_3$	6,51	²⁹⁾	Phenol	9,89	²⁹⁾
$HOOCC_6H_5Cr(CO)_3$	4,52	²⁹⁾	Benzoesäure	5,16	²⁹⁾
$HOOCC_6H_5Cr(CO)_3$	4,77	²⁷⁾	Benzoesäure	5,68	²⁷⁾
$HOOC-CH_2-C_6H_5Cr(CO)_3$	5,02	²⁷⁾	Phenylsäure	5,64	²⁷⁾
	P_B			P_B	
$H_2NC_6H_5Cr(CO)_3$	13,31	²⁸⁾	Anilin	11,70	²⁸⁾

Tabelle 3. Relative Dissoziationskonstanten

Allgemein wird also die Säurestärke durch die π -Bindung erhöht, die Basenstärke verringert, was sich durch einen Entzug von π -Elektronen aus dem Ring zum Metall und den Carbonyl-Gruppen deutet lässt. Übereinstimmend damit sind die Beobachtungen der Dipolmomente und CO-Valenz-Frequenzen in den IR-Spektren.

5. Elektrische Eigenschaften

An einem unter N_2 hergestellten $Cr(C_6H_6)_2$ -Preßling wurden elektrische Messungen vorgenommen. Der spezifische Widerstand betrug 10^{10} Ohm·cm, der bei Erwärmung auf $80^\circ C$ um zwei Zehnerpotenzen sank. Die Kurve des Leitfähigkeitsverlaufes nach $\log \sigma = f(\frac{1}{T})$ ergab eine genaue Gerade, ϵ etwa gleich 4 und einen sehr großen Verlustfaktor von 2×10^{-2} ⁹⁷⁾.

6. Röntgenographische Untersuchungen

Nachdem aus den IR-Spektren des kristallinen $Cr(C_6H_6)_2$ eine drei-zählige D_{3d} -Symmetrie des Moleküls zu folgern war⁹⁸), kam den röntgenographischen Untersuchungen erhöhte Bedeutung zu. Schon frühzeitig hatte eine orientierende Untersuchung von E. Weiss die kubische und zentrosymmetrische Doppelkegelstruktur des Dibenzol-chroms nach Pa3 mit einer Würfelkante von 9,67 Å ergeben, wobei die Möglichkeit einer fixierten „Kekulé-Struktur“ ausdrücklich offengelassen worden war⁹⁹). Durch eine vorläufige Auswertung einer dreidimensionalen Fourier-Analyse von F. Jellinek bietet sich heute folgendes Bild¹⁰⁰) des kristallinen $Cr(C_6H_6)_2$:

Die Raumgruppe ist Pa3, die Würfelkante 9,667 Å lang. Die Molekülsymmetrie ist D_{3d} und die Ringe sind innerhalb der Fehlergenauigkeit planar. Es liegen alternierend CC-Abstände (korrig.) von 1,45 und 1,36 Å sowie CCC-Winkel von $118,9^\circ$ und $121,0^\circ \pm 1^\circ$ vor. Der Abstand vom Cr zur Ringmitte beträgt 1,613 Å, die Cr-C-Abstände abwechselnd 2,132 und 2,135 Å. Durch Kristallfeld-Einflüsse allein scheint diese Verformung der Liganden nicht erklärblich.

Ditoluol-chrom-jodid kristallisiert monoklin nach J 2/m mit $a = 7,94$, $b = 6,77$, $c = 12,55$ und $\beta = 104^\circ 22'$ sowie experimentell und röntgenographisch ermittelten Dichten von 1,7 und 1,83 g/cm³; es liegen zwei Moleküle in der Elementarzelle¹⁰¹). Die Methyl-Gruppen sind um etwa 4° aus den Ringebenen herausgedreht, der Abstand Cr zu Ringmitte beträgt 1,53 Å.

Aus Pulver-Aufnahmen fand sich, daß $V(C_6H_6)_2$ nicht mehr kubisch wie $Cr(C_6H_6)_2$, sondern vielmehr wie auch $V(C_6H_5)_2$ monoklin nach C_{2h}^5 kristallisiert mit $a = 6,27$, $b = 7,74$, $c = 11,06$ und $\beta = 119,3^\circ$ ¹⁰²). Des weiteren ergab sich für $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ eine rhombische Kristallform mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle¹⁰³). Die wahrscheinliche Raumgruppe, bestimmt aus den systema-

⁸⁸⁾ E. W. Randall u. L. E. Sutton, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 93.

⁸⁹⁾ W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Z. Elektrochem. 64, 945 [1960].

⁹⁰⁾ C. Furlani u. E. O. Fischer, Z. Elektrochem. 61, 481 [1957].

⁹¹⁾ C. Furlani u. G. Sartori, Ric. Sci. Reconstruzione 28, 973 [1958].

⁹²⁾ G. A. Rasuwaew et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 122, 769 [1958].

⁹³⁾ A. Vlček, Z. anorg. allg. Chem. 304, 109 [1960].

⁹⁴⁾ B. Elschner u. S. Herzog, Z. Naturforsch. 12a, 860 [1957].

⁹⁵⁾ R. D. Feltham, P. Sogo u. M. Calvin, J. chem. Physics 26, 1354 [1957].

⁹⁶⁾ E. O. Fischer, V. Intern. Konf. Koord. Chem., London 1959,

Chem. Soc. Special Publ. No. 13, S. 73.

⁹⁷⁾ E. Sirtl, persönl. Mitteilung.

⁹⁸⁾ H. P. Fritz u. W. Lüttke, V. Intern. Konf. Koordination Chem. London 1959, Chem. Soc. Sp. Publ. No. 13, 123.

⁹⁹⁾ E. Weiss u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 286, 142 [1956].

¹⁰⁰⁾ F. Jellinek, Nature [London] 187, 871 [1960].

¹⁰¹⁾ O. W. Starowskii u. Ju. T. Strutschkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 135, 620 [1960].

¹⁰²⁾ E. Weiss, unveröffentl.

¹⁰³⁾ R. Schneider u. E. O. Fischer, Naturwissenschaften, im Druck.

tischen Auslösungen und in Analogie zu Ruthenocen, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹⁰⁴, und Osmocen, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹⁰⁵, ist Pnma . Die Elementarzellen haben folgende Dimensionen:

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$: $a = 7,56$, $b = 9,71$, $c = 12,67 \pm 0,03 \text{ \AA}$;
 $\nu_{\text{Mol}} = 232 \pm 2 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{exp}} = 1,80$, $\rho_{\text{rö}} = 1,80 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$

$\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$: $a = 7,41$, $b = 9,31$, $c = 12,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$;
 $\nu_{\text{Mol}} = 212 \pm 2 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{exp}} = 2,66$, $\rho_{\text{rö}} = 2,66 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$

Völlig unerwartet zeigt also $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ein kleineres Molvolumen als $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Die Analogie zu Ruthenocen und Osmocen legt ferner für die beiden Di-benzol-Komplexe des Molybdäns und Wolframs nahe, daß die Liganden „auf Deckung“ stehen.

Eine sechs-zählige Molekülsymmetrie kann vor allem auf Grund vorläufiger Ergebnisse von IR-Untersuchungen für die Komplexe des Mo, W und V durchaus vorliegen¹⁰⁶).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde ebenfalls untersucht und eine monokline Raumgruppe, wahrscheinlich $\text{P} 2_1/\text{m}$ ermittelt. Für die Elementarzelle ergab sich^{107, 108}:

$$a = 6,58, b = 10,99, c = 6,09 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 101,5^\circ$$

sowie $\rho_{\text{exp}} = 1,64$, $\rho_{\text{rö}} = 1,65 \text{ g/cm}^3$.

Im Gegensatz zu eigenen IR-Messungen¹⁰⁸), die eine dreizählige Symmetrie des Benzolliganden im $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ergeben, wurde bei den röntgenographischen Messungen eine solche Verzerrung nicht festgestellt, was jedoch auf deren große Fehlertoleranzen zurückzuführen sein dürfte.

An zwei Kristallformen des Dichrom-tricarbonyl-biphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, wurde eine koplanare Lage der beiden Phenylringe und eine trans-Stellung der beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen ermittelt. Die Ebenen der jeweils drei O-Atome liegen parallel zu den Phenylgruppen¹¹⁰.

Vorläufige Ergebnisse einer Untersuchung an Phenanthren-Cr(CO)₃ ergaben eine monokline Raumgruppe, $\text{C}_{2h}^5-\text{P} 2_1/\text{a}$ mit $a = 14,05$, $b = 11,65$, $c = 8,60$ und $\beta = 102^\circ$, sowie Bindung des Cr an den mittleren Ring¹¹¹.

Als weitere Methode der Röntgen-Untersuchungen wurden die Röntgenabsorptionskanten verschiedener Komplexe ausgemessen¹¹²⁻¹¹⁴). Für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ und für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{H}_5]^+$ wurde eine 4p-Absorption festgestellt, wie sie dem Fehlen eines Elektrons der angenommenen d^2sp^3 -Hybridisierung am Cr-Atom entspricht¹¹⁵.

7. UV-Messungen

Die UV-Spektren von Aromaten-metall-tricarbonylen wurden schon bald nach der ersten Darstellung untersucht¹¹⁶⁻¹¹⁸) und in der Reihe der Alkylbenzol-chrom-tricarbonyle drei Banden bei ca. 2200 Å ($\epsilon = 20000$), 2500 bis 2600 Å ($\epsilon = 7000$) und 3200 Å ($\epsilon = 10000$) gefunden. Auch kondensierte aromatische Systeme, die an Cr(CO)₃-Gruppen gebunden sind, wurden neuerdings vermessen^{30, 31}). Allgemein werden die drei typischen Absorptionen der Alkyl-benzol-Derivate nur geringfügig durch verschiedene Substituenten beeinflußt.

- ¹⁰⁴ G. L. Hardgrove u. D. H. Templeton, *Acta crystallogr.* 12, 28 [1959].
¹⁰⁵ F. Jellinek, *Z. Naturforsch.* 14b, 737 [1959].
¹⁰⁶ H. P. Fritz, unveröffentl.
¹⁰⁷ P. Corradini u. G. Allegra, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2271 [1959].
¹⁰⁸ P. Corradini, G. Allegra u. G. Natta, *Rend. Acad. Naz. Lincei Ser.* 8, 26, 511 [1959].
¹⁰⁹ H. P. Fritz, *Vortrag V. Intern. Konf. Koordination-Chemie*, London 1959.
¹¹⁰ P. Corradini u. G. Allegra, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2075 [1960].
¹¹¹ W. Hoppe, *Zit. bei*³¹.
¹¹² K. Böke, *Z. physik. Chem. NF* 10, 45 [1957].
¹¹³ K. Böke, *ebenda* 10, 59 [1957].
¹¹⁴ A. Schneider, *Dissert.*, T. H. München 1960.
¹¹⁵ E. O. Fischer, G. Joos u. E. Vogg, *Z. physik. Chem. NF* 18, 80 [1958].
¹¹⁶ R. Ercoli u. A. Mangini, *Ric. Sci. Ricostruzione* 10, 2135 [1958].
¹¹⁷ F. Calderazzo, G. Allegra u. A. Mangini, *Ric. Sci. Ricostruzione* 29, 2615 [1959].
¹¹⁸ J. L. Miller, unveröffentl.

Eingehendere Studien der UV-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{CrCH}_3\text{C}_6\text{H}_6]\text{J}$ in gelöstem und festem Zustand wurden erstmals 1960 veröffentlicht¹¹⁹). Kürzlich erschienen dann zum gleichen Thema praktisch gleichzeitig zwei weitere Arbeiten^{120, 121}). Die theoretische Behandlung der Spektren, besonders die Berücksichtigung der Ringverzerrung, dürfte unseres Erachtens nach jedoch noch nicht abgeschlossen sein.

Für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ werden sechs Banden gefunden, von denen die Absorptionen 2, 3 und 4 (nach Yamada et al.¹¹⁹) den bei den Tricarbonylen beobachteten entsprechen. Die stärksten Banden im sichtbaren und ultravioletten Bereich erscheinen bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Wellenlängen²⁰.

	Cr	Mo	W	V
$\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	517	435	455	445
	413	389	406	348
$[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$	410			
	332	352	433	
	270	302	321	

Tabelle 4. UV-Banden in μm

8. IR- und Raman-Messungen

Erstmals wurde 1959 zusammenfassend über die IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{D}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ berichtet¹⁰⁹). Als wesentlichste Schlüssefolgerung konnte für das kristalline $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ eine D_{3d} -Molekülsymmetrie gefunden werden. Um das vollständige Schwingungsspektrum des Dibenzol-chroms zu erhalten, wurde vom $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ auch das Raman-Spektrum aufgenommen, was für den ungeladenen Komplex nur im langwelligen Spektralbereich möglich war. Für dieses Kation fand sich eine sechs-zählige Symmetrie¹²²). Der daraus gezogene Analogieschlüß zum ungeladenen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ war jedoch, wie sich durch die Röntgenanalyse nochmals erwies, nicht zulässig. Somit dürften ungeladener und der nur mehr schwächer π -gebundene kationische Komplex verschiedene Symmetrie aufweisen. Für kristallines $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde aus dem IR-Spektrum von anderer Seite eine sechs-zählige Symmetrie gefolgt¹²³).

Für die ungeladenen Dibenzol-Komplexe von Mo, W und V²⁰) läßt sich vorläufig eher die Möglichkeit von sechs-zähligen Molekülsymmetrien erwarten¹⁰⁸). Eine endgültige Betrachtung des Schwingungsspektrums des $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kations sowie der beobachteten IR-aktiven Metall-Ring-Schwingungen der ungeladenen wie auch kationischen Komplexe von Mo, W und V wurde kürzlich abgeschlossen¹²⁴).

Als typische, starke Banden treten in den Ligandspektren all der Dibenzol-metall-Komplexe folgende auf:

1. eine CH-Valenzschwingung bei 3010-3060/cm
2. eine CC-Valenzschwingung bei 1410-1430/cm
3. eine CC-Valenzschwingung bei 1120-1140/cm
4. zwei - drei CH-Deformationsschwingungen bei 995-1000/cm
5. ein - zwei CH-Deformationsschwingungen bei 740-790/cm außerdem noch zwischen 330 und 490/cm zwei starke Banden, die von der asymmetrischen Metall-Ring-Valenz- und Ring-Kipp-Schwingung herrühren.

Für das Benzol-Cr(CO)₃ gelten diese Bereiche praktisch ebenso. Schwache Abweichungen sind durch die geänderten

- ¹¹⁹ S. Yamada, H. Yamasaki, H. Nishikawa u. R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 481 [1960].
¹²⁰ R. S. Berry, *Contr. No. 1649*, *Sterling Chem. Lab.*, Yale University.
¹²¹ R. D. Feltham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 197 [1961].
¹²² H. P. Fritz, W. Lüttke, H. Stammreich u. R. Forneris, *Chem. Ber.* 92, 3246 [1959].
¹²³ R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* 15, 807 [1959].
¹²⁴ H. P. Fritz, W. Lüttke, H. Stammreich u. R. Forneris, *Spectrochim. Acta*, im Druck.

Bindungsstärken erklärbar. Eine eingehende Untersuchung von $C_6H_6Cr(CO)_3$, $C_6D_6Cr(CO)_3$ sowie substituierten $Cr(C_6H_6)_2$ -Derivaten ist zur Zeit im Gang¹²⁶.

Bei vielen Aromaten-metall-tricarbonylen, meist des Chroms, wurden die CO-Valenzfrequenzen untersucht¹²⁵. Aus dem Maß der Aufspaltung sowie dem verschiedentlichen Auftreten von mehr als zwei solcher Banden ließen sich Schlüsse auf den Molekülbau und die elektronische Struktur ziehen.

9. Mikrowellen-Untersuchungen

Hier liegt nur eine Messung am $C_6H_6Cr(CO)_3$ vor. Sie wurde zwischen 20 und 40 GHz vorgenommen. Das Spektrum entspricht einem symmetrischen Kreisel mit $B = 729,8 \pm 0,5$ MHz. Die Hauptachse hat C_{3v} -Symmetrie, doch könnte auch C_{3v} -Symmetrie vorliegen¹²⁶.

10. NMR-Messungen

Vom $Cr(C_6H_6)_2$ waren zunächst wegen seiner geringen Löslichkeit nur Aufnahmen im festen Zustand und bei verschiedenen, tiefen Temperaturen möglich. Sie ergaben, daß die Bindung starrer als im $Fe(C_6H_5)_2$ sein muß, da die Rotation eher „einfriert“¹²⁷. Später wurde ein *chemical shift* von + 2,94 ppm gegen Benzol für die Ringprotonen angegeben¹²⁸. Wir fanden für $C_6H_6Cr(CO)_3$ in Benzol einen *chemical shift* von + 1,67 ppm gegen Benzol, von anderer Seite wurde ein τ -Wert von 4,763 berichtet¹²⁹. Im $C_6H_6FeC_6H_5$ haben die Benzol-Protonen *chemical shifts* von -4,07 ppm gegen Tetramethylsilan⁶⁶ und + 3,09 ppm gegen Benzol¹²⁸.

11. EPR-Messungen

Von allen drei Jodiden der Di-benzol-metall-Kationen der 6. Nebengruppe liegen Meßergebnisse vor^{94, 95, 130, 131}. Es finden sich gemittelte *g*-Faktoren von $1,9863 \pm 0,0002$, $1,9845 \pm 0,0002$ und $1,9707 \pm 0,0002$ sowie HFS-Aufspaltungen [Gauss] von $3,25 \pm 0,05$, $4,45 \pm 0,05$ und $5,7 \pm 0,1$ für das Cr, Mo- und W-Derivat¹³¹. Auch Komplexe mit Biphenyl als Liganden wurden untersucht.

12. Dampfdruck-Messungen

Voraussetzung für die Bestimmung der Bildungswärmen war die Messung der Dampfdrucke und die Berechnung der Sublimationswärmen der Komplexe. Tabelle 5 bringt die Konstanten der Augustschen Gleichung $\log p = A - \frac{B}{T}$, wie sie sich nach graphischer Korrektur der erhaltenen Meßergebnisse für Sublimation und Verdampfung errechnen lassen; Sublimationswärmen L_{subl} [kcal/Mol], Verdampfungs- wärmen L_{verd} [kcal/Mol], Schmelzwärmen $L_s = L_{\text{subl}} - L_{\text{verd}}$ [kcal/Mol] sowie Tripelpunkte T_t [$^{\circ}$ C] und P_t [Torr]²⁰.

Dampfdrucke von $Cr(C_6H_6)_2$ und $C_6H_6Cr(CO)_3$ wurden früher nach der Knudsen'schen Methode gemessen¹³².

13. Kalorische Messungen

Die Bildungswärmen von Aromaten-Metall-Komplexen wurden verschiedentlich aus den Verbrennungswärmen bestimmt. So ergaben sich, – bezogen auf die Metalle und Liganden im Dampfzustand –, für $Cr(C_6H_6)_2$, $C_6H_6Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)_2$, $V(C_6H_6)_2$, $Cr(1.3.5-C_6H_3(CH_3)_3)_2$ und $Cr(1.2.4-C_6H_3(CH_3)_3)_2$ Bildungswärmen $\Delta H_{298\text{ g}}$ zu -57, -115, -102, -143, -74 bzw. -76 kcal/Mol¹³³⁻¹³⁵. Von anderer Seite wurde für $Cr(C_6H_6)_2$ eine Bestimmung der Verbrennungswärme durchgeführt, die jedoch zu einem um ca. 25 kcal/Mol niedrigeren Wert führte und somit zu einer niedrigeren Bildungswärme¹³⁶.

Insgesamt läßt sich bei den methyl-substituierten Benzol-chrom-Komplexen eine π -Bindungsverfestigung zwischen Ringen und Metall unter dem Einfluß der Methyl-Gruppen feststellen. Dies stimmt mit den Befunden von IR-Messungen der Metall-Kohlenstoff-Valenz-Schwingungen im langwelligen Infrarot überein¹³⁷.

14. Szilard-Chalmers-Prozeß

Der Einfluß der Ligandenanzahl, Ligandenmasse und Bildungswärme auf die Retention bei $Cr(C_6H_6)_2$, $C_6H_6Cr(CO)_3$, $Cr(CO)_6$, $Cr(1.3.5-C_6H_3(CH_3)_3)_2$ und $Cr(1.2.4-C_6H_3(CH_3)_3)_2$ beim (n,γ)-Prozeß wurde untersucht^{137a}, dabei jedoch kein einheitliches Verhalten der Komplexe beobachtet. So liegen die Retentionen der ersten drei Verbindungen bei 12, 9 und 60-70 %, laufen also nicht parallel zur Veränderung von Ligandenanzahl, Bildungswärme oder Aggregatzustand.

VI. Bindung

Hier seien nur die Bindungsverhältnisse der Stammverbindung, des $Cr(C_6H_6)_2$, diskutiert, da von ihnen ausgehend sinngemäß die anderen Benzol-metall-Komplexe verstanden werden können.

Während im Gegensatz zur Entwicklung des Bindungsbegriffs bei den Cyclopentadienylen für das Dibenzol-chrom die Mitwirkung „aller“ Elektronen kaum bestritten wurde, bestanden über die Art der räumlichen Anordnung der „Valenzen“ gewisse Unterschiede. Es wurden einmal weitgehend oktaedrisch oder exakter trigonal, antiprismatisch gerichtete, koordinativ-kovalente Bindungen zwischen Ringen und Metall, zum anderen Mal von jedem C-Atom der Ringe zum Zentralmetall bestehende, zur Moleküllachse symmetrische Bindungsbeziehungen angenommen.

Die von Fischer³⁹ vertretene erste Bindungsauffassung mit d^2sp^3 -Konfiguration am zentralen $Cr(0)$ läßt sich

Substanz	A_{subl}	B_{subl}	A_{verd}	B_{verd}	L_{subl}	L_{verd}	L_s	T_t	P_t
$Cr(C_6H_6)_2$	9,5224	3867,9			17,69				
$Mo(C_6H_6)_2$	11,6840	4946,2			22,62				
$W(C_6H_6)_2$	12,7830	5603,3			25,63				
$V(C_6H_6)_2$	5,6124	1938,5			8,86				
$Cr(1.3.5-C_6H_3(CH_3)_3)_2$			8,3986	3199,4 (15,4)	14,63				
$Cr(1.2.4-C_6H_3(CH_3)_3)_2$			4,2505	1417,0 (8,0)	6,48				
$C_6H_6FeC_6H_5$	9,776	3787,5			17,32				
$C_6H_6Cr(CO)_3$	8,0514	3049,9	6,4167	2334,8	13,94	10,68	3,26	164	13

Tabelle 5. Ergebnisse der Dampfdruck-Messungen

¹²⁵) R. D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 [1960].

¹²⁶) J. K. Tyler, A. P. Cox u. J. Sheridan, Nature [London] 183, 1182 [1959].

¹²⁷) L. N. Mulay, E. G. Rochow u. E. O. Fischer, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 231 [1957].

¹²⁸) E. W. Abel, A. Singh u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1959, 1067.

¹²⁹) G. V. D. Tiers, 137. Tagg. Amer. Chem. Soc., Org. Div., Cleveland, Ohio April 1960, Abstr. S. 4-0.

¹³⁰) K. H. Hauser, Z. Naturforsch. 14a, 425 [1959].

¹³¹) K. H. Hauser, Naturwissenschaften, im Druck.

¹²⁸) J. F. Cordes u. S. Schreiner, Z. anorg. allg. Chem. 299, 87 [1959].

¹²⁹) S. Schreiner, Dissert., T. H. München 1959.

¹³⁰) E. O. Fischer u. S. Schreiner, Chem. Ber. 91, 2213 [1958].

¹³¹) E. O. Fischer, S. Schreiner u. A. Reckziegel, Chem. Ber., im Druck.

¹³²) A. K. Fischer, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, J. physic. Chem. 63, 154 [1959].

¹³³) J. P. Mortensen, Dissert., T. H. München 1960.

¹³⁴) F. Baumgärtner u. U. Zahn, Z. Elektrochem. 64, 1046 [1960].

wegen ihrer Analogie zu früheren Komplextheorien als Durchdringungskomplex-Theorie bezeichnen. Sie wurde von *Ruch*¹³⁸⁻¹⁴²) theoretisch behandelt.

Jede Metall-Ring-bindende Bahnfunktion wird ohne willkürliche Annahmen entsprechend dem Wesen der koordinativ-kovalenten Bindung in Form äquivalenter Bahnfunktionen aus π -Zuständen der Ringe und unbesetzten Zentralmetall-*orbitals* gleicher „Rasse“ gewonnen. Es entsteht insgesamt eine Verlagerung der π -Elektronendichte in dem Bereich zwischen den Ringen und dem Metall, wobei einem zu weitgehenden Übergang der Bindungselektronen in das Zentralmetall dessen damit verbundene negative Aufladung entgegensteht.

Eine dative Rückbindung vom Zentralmetall in unbesetzte π - und δ -Zustände der Ringliganden ist zweifellos wegen der erheblichen Stabilität der Komplexe anzunehmen. Des weiteren spielt nach unserer Auffassung noch das evtl. Vorliegen von extremen Oxydationsstufen eine beträchtliche Rolle insofern, als die Metalle einerseits bestrebt sind, in normalerweise stabile Valenzstufen überzugehen, während andererseits mit steigender Oxydationszahl des Zentralmetalls ein Absinken der Komplexbildungstendenz beobachtet wird, das sich durch eine „Abstoßung“ von positiviertem Ligand und positivem Metall deuten lässt. Dieser Effekt kann noch eine weitere Konsequenz zeitigen. Beim $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation wurde neben einer schwächeren Metall-Ring-Bindung eine offensichtliche Aufhebung der beim ungeladenen Komplex beobachteten Ringverzerrung festgestellt, was allerdings auch durch die Delokalisierung des einen ungepaarten Elektrons oder dadurch verursacht werden kann, daß am Zentralmetall, z. B. dem d^5 -konfigurierten Chrom(I), die trigonal antiprismatische Hybridisierung nicht mehr auftritt. Somit könnte für schwächer gebundene oder kationische Di-benzol-metall-Komplexe eine Aufhebung der deutlichen Ringverzerrung durchaus möglich sein.

Es konnte nämlich gezeigt werden, daß ein besonders günstiger Grad der Überlappung von Ring- und Metall-Bahnfunktionen, d. h. eine bevorzugt starke Bindung, dann zu erwarten ist, wenn bei Verwendung von äquivalenten Bahnfunktionen mit trigonal antiprismatischer Symmetrie, der Ligand ebenfalls eine dreizählig Struktur aufweist^{141,142}). Die Auffindung der D_{sd} -Symmetrie des kristallinen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ scheint somit eine gewichtige Bestätigung dieser Theorie zu geben.

Unabhängig von *Ruch* zeigte auch *Linnett*¹⁴³), daß man selbst von der D_{sd} -Symmetrie von Cyclopentadienyl-Komplexen ausgehend durch Linearkombinationen der entsprechenden Atom-Bahnfunktionen zu drei äquivalenten, bindenden *orbitals* gelangt, die sich zwar beliebig zueinander einstellen können, bevorzugt jedoch D_{sd} -Symmetrie annehmen sollten. Somit kann unseres Erachtens die Frage nach der räumlichen Anordnung der Ring-Metall-bindenden *orbitals* als befriedigend beantwortet betrachtet werden, da selbstverständlich eine angenommene Wechselwirkung äquivalenter Bahnfunktionen oder Linearkombinationen von Atom-Bahnfunktionen mit Liganden-*orbitals* die Verhältnisse besser beschreiben wird als die einzelner atomarer *orbitals* der Zentralmetalle, die jedoch ihrerseits einfacher und bequemer anzuwenden ist.

¹³⁸) *E. Ruch*, Chem. Ges. DDR, Hauptjahrestag, 1955; Akademie-Verlag Berlin 1956, 125.
¹³⁹) *E. Ruch*, Habil.-Schrift, T. H. München 1955.
¹⁴⁰) *E. Ruch*, Z. physik. Chem. NF, 6, 366 [1956].
¹⁴¹) *E. Ruch*, Z. Elektrochem., 61, 913 [1957].
¹⁴²) *E. Ruch*, Vortrag V. Intern. Conf. Koordination. Chem., London 1959.
¹⁴³) *J. W. Linnett*, Trans. Faraday Soc. 52, 904 [1956].

Von den von der eben beschriebenen Auffassung abweichenden Theorien stimmen alle darin überein, der e_{1g} - e_{1g} -Wechselwirkung, — bei Verwendung von einzelnen Atom-Bahnfunktionen des Zentralmetalls —, die größte Bedeutung bei der Bindung zuzumessen. *Liehr* und *Ballhausen*¹⁴⁴) vernachlässigen nun jede weitere Überlappungsmöglichkeit, während alle neueren Arbeiten^{120, 121, 145-151} und Darstellungen^{88, 152, 153} zu diesem Problem die von Anfang an von *Fischer* und *Ruch* vertretene Auffassung der Beteiligung einer größeren Zahl (18-er Schale) von Elektronen an der Bindung, z. B. durch zusätzliche a_{1g} - a_{1g} -, e_{1u} - e_{1u} - oder e_{2g} - e_{2g} -Wechselwirkungen, acceptieren. Die letzten Arbeiten von *Djatkina* und *Schustorowitsch*¹⁴⁵⁻¹⁵⁰), in denen noch an der Sechszähligkeit der Liganden festgehalten wird, und von *Berry*¹²⁰), der die dreizählig Ligandensymmetrie berücksichtigt, stützen die *Fischer-Ruchsche* Auffassung der Komplexbindungen in diesen Komplexen.

Somit führen unseres Erachtens sämtliche hauptsächlichen Betrachtungsweisen für die Di-aromaten-metall-Komplexe zu den zwei „Hauptfolgerungen“ der *Fischer-Ruchschen* Theorie, deren Konsequenzen heute ganz offensichtlich allgemein bei der Erklärung der Elektronenkonfiguration von π -Komplexen angewendet werden^{88, 144, 153, 154}).

1. Ein Ring wird in den Dibenzol-metall-Komplexen an das Zentralmetall über drei weitgehend lokalisierte Elektronenpaare des aromatischen Systems, unter Ausprägung einer antiprismatischen Konfiguration am Zentralmetall gebunden.

2. Das stabilisierende Moment der „gefüllten Edelgas-Konfiguration“ ist bei den bekannten Aromaten-metall-Komplexen wesentlich; sehr wohl noch mögliche Abweichungen davon schwächen die Komplexstabilität.

Die theoretische Behandlung der Bindung in diesen Komplexen scheint sich damit nach Klärung dieses grundsätzlichen Aufbaues der mehr quantitativen Beschreibung der Elektronenverteilung in den bindenden Bahnfunktionen sowie der Festlegung der Valenzzustände und Bindungsenergien auf der Grundlage physikalisch-chemischer Meßergebnisse zuzuwenden.

VII. Technische Verwendung

Von Di-aromaten-chrom-Verbindungen, die u. a. zur Chromplattierung vorgeschlagen wurden, ist bisher nur flüssiges Dicumol-Chrom(0) für diesen Zweck im Handel¹⁵⁵). Die Herstellung ist patentrechtlich geschützt^{155, 156}.

VIII. Pseudo-benzoide Sechsring-Systeme

Zu dieser Klasse sei hier nur das Cyclohexadienyl-Anion, (C_6H_5)⁻, gezählt, da es sowohl ein π -Elektronensextett, als auch den Kohlenstoff-Sechsring des Benzols und kein Hetero-Atom aufweist.

¹⁴⁴) *A. D. Liehr* u. *C. J. Ballhausen*, Acta chem. scand. 11, 207 [1957].
¹⁴⁵) *M. E. Djatkina*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1959, 1025.
¹⁴⁶) *E. M. Schustorowitsch* u. *M. E. Djatkina*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 128, 1234 [1959].
¹⁴⁷) *E. M. Schustorowitsch* u. *M. E. Djatkina*, J. anorg. Chem. (russ.) 4, 402 [1959].
¹⁴⁸) *E. M. Schustorowitsch* u. *M. E. Djatkina*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 113 [1960].
¹⁴⁹) *E. M. Schustorowitsch* u. *M. E. Djatkina*, J. Strukt. Chem. (russ.) 7, 109 [1960].
¹⁵⁰) *E. M. Schustorowitsch* u. *M. E. Djatkina*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 133, 141 [1960].
¹⁵¹) *R. E. Robertson* u. *H. M. McConnell*, J. physic. Chem. 64, 70 [1960].
¹⁵²) *L. E. Orgel*: Transition Metal Chemistry, Methuen-Verl. London 1960.
¹⁵³) *J. W. Richardson*, vgl. ?.
¹⁵⁴) *H. C. Longuet-Higgins* u. *L. E. Orgel*, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.
¹⁵⁵) DBP. 1054456.
¹⁵⁶) USP. 2963586.

Aus $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+$ gelang G. Wilkinson erstmals durch Einwirkung von Lithiummalanat die Darstellung von diamagnetischem, gelbem, sublimierbarem $C_6H_6Mn(CO)_3$ ¹⁵⁷). Durch Umsetzung von $C_6H_8Fe(CO)_3$ mit Tritylfluoroborat¹⁵⁸) glückte die Abspaltung eines Hydrid-Ions unter Bildung von $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ ^{159, 160}), das als Tetrafluoroborat isoliert werden konnte. Schließlich wurde die früher als $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ aufgefaßte Verbindung^{161, 162}) inzwischen aus IR- und NMR-Spektren¹⁶³) als $C_8H_9MoC_6H_7(CO)_2$ erkannt, d. h. als π -Cyclohexenyl- π -cyclohexadienyl-molybdän-dicarbonyl.

- ¹⁵⁷) G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.
¹⁵⁸) H. J. Dauben jr. u. L. R. Honnen, J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 [1958].
¹⁵⁹) E. O. Fischer u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 [1960].
¹⁶⁰) H. J. Dauben jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 497 [1961].
¹⁶¹) E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Z. Naturforsch. 15b, 266 [1960].
¹⁶²) E. O. Fischer u. M. Herberhold, unveröffentl.
¹⁶³) H. P. Fritz, H. Keller u. E. O. Fischer, Naturwissenschaften, im Druck.

An dieser Stelle gilt unser besonderer Dank Dr. W. Hafner und Priv.-Doz. Dr. E. Ruch für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen. Ebenso sei den Dr. O. Beckert, R. Böttcher, H. Essler, W. Fröhlich, H. P. Kögl, N. Kriebitzsch, J. R. Müller, J. P. Mortensen, K. Öfle, K. Pleske, F. Scherer, S. Schreiner, H. O. Stahl, E. Weiss, A. Witzmüller, W. Zapf, Frau Dr. D. Seus und Frau Dr. U. Zahn, jerner dem Dipl.-Chem. K. Fichtel, R. D. Fischer, H. Fürstenberg, H. Keller, R. Schneider, W. Semmler, Frl. H. Speiser, cand. chem. H. Brunner und M. Herberhold im eigenen Arbeitskreis für ihre ideenreiche, aufopfernde und begeisternde Mitarbeit herzlichst gedankt. Sie alle trugen zum Ausbau des Gebietes in den Jahren 1965–1961 entscheidend bei. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, die Firmen Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G., European Research Associates und Hercules Powder Company unterstützten uns mit wertvollen Beihilfen. Die Dr.-Karl-Merck-Stiftung und die Hermann-Schlosser-Stiftung, die Henkel & Cie. GmbH, die Wacker Chemie GmbH, die Süddeutschen Kalkstickstoffwerke A.G. und die Chemische Fabrik Kalk GmbH gewährten großzügige Mitarbeiterstipendien. Vor allem aber sind wir auch Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hieber und für die Zeit seit 1957 Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg für ihre Förderung unserer Arbeiten an ihren Instituten zu tiefem, bleibendem Dank verpflichtet.

Ein eingegangen am 4. April 1961 [A 139]

Neuere Anschauungen über Reaktionsweisen der Metallcarbonyle, insbesondere des Mangancarbonyls

Von Prof. Dr. W. HIEBER*), Dr. W. BECK und Dr. G. ZEITLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Mit der Existenz von Dimangan-enneacarbonylhydrid $Mn_2H_2(CO)_9$ wird erstmals ein zweikerniges Hydrogencarbonyl eines Elements ungerader Ordnungszahl festgestellt. Die Reaktionsweisen des Mangancarbonyls mit verschiedenartigen Aminen werden untersucht. Darüber hinaus wird das Verhalten der Carbonyle der 3d-Metalle gegenüber charakteristischen Lewis-Basen mit unterschiedlicher Tendenz zur Ausbildung von Metall-Ligand-Doppelbindungsstrukturen diskutiert.

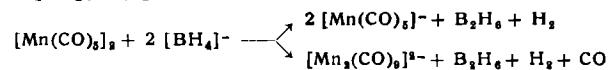
A. Dimangan-enneacarbonylhydrid, $Mn_2H_2(CO)_9$

Vor kurzem wurde in einer zusammenfassenden Abhandlung über „Anionische Kohlenoxydkomplexe“¹⁾ abschließend über das reaktive Verhalten der Carbonylmetallate, speziell die Entstehung nichtionogener Derivate, berichtet. Besonders charakteristisch sind in dieser Hinsicht die Bildungsweisen der Carbonylwasserstoffe²⁾. Nach den bisherigen Untersuchungen dieser Verbindungsklasse³⁾ sind mehrkernige Hydride nur von den carbonylbildenden Metallen gerader Ordnungszahl (Cr, Fe, Ni) bekannt; von ihnen leiten sich dementsprechend auch eine ganze Reihe ein- und mehrkerniger Carbonylmetallat-Anionen ab. Sie entstehen besonders leicht durch Reduktion von Metallcarbonylen durch Metall oder Metallamalgam. Mit Natrium als Reduktionsmittel wird häufig primär das einkernige, farblose Carbonylmetallat erhalten, während speziell die Reaktion mit Natriumtetrahydridoborat $Na[BH_4]$ leicht zu den im allgemeinen tiefer farbigen, mehrkernigen Carbonylmetallaten führt⁴⁾.

Neuerdings wurde beobachtet, daß bei der Reaktion des Mangancarbonyls mit Magnesiumamalgam ein rotes Salz entsteht (wogegen die Kobaltverbindung $Mg[Co(CO)_4]_2$ farblos ist). Wenn auch dem Magnesiumsalz auf Grund der Analyse die Formel $Mg[Mn(CO)_6]$ zukommt, so ist doch die Farbe der Verbindung wohl durch Spuren gleichzeitig gebildeter, wenigstens zweikerniger Carbonylmanganat-Anionen zu erklären. Am Rheniumcarbonyl

wurden schon früher⁵⁾ ähnliche Beobachtungen gemacht und ebenso interpretiert. Auch weisen die IR-Spektren verschiedener Carbonylmanganat-Salze im Bereich der C–O-Valenzschwingungen einen komplexen Satz von Absorptionsbanden auf; beim Vorliegen von reinem Pentacarbonylmanganat(–I) sollten indessen nur zwei (D_{3h} -Symmetrie) oder drei (C_{4v}) C–O-Valenzfrequenzen auftreten.

Wie bei der Reduktion von Chromcarbonyl mit $NaBH_4$ ⁶⁾ reagiert nun auch Mangancarbonyl unter Bildung eines zweikernigen Carbonylmanganats. Es entsteht ein rotes Produkt, das als ein Gemisch aus ein- und zweikernigem Carbonylmanganat identifiziert werden kann, wobei das $[Mn(CO)_5]^-$ stets im Überschluß, etwa 3 $[Mn(CO)_5]^-$: 2 $[Mn_2(CO)_9]^{2-}$, vorliegt:



Die Besonderheit der Reduktionswirkung unter teilweiser CO-Entbindung kann auf die schwächere Reduktionskraft des $[BH_4]^-$ im Vergleich mit Alkaliamalgam wie auch auf die Anwesenheit des primär entstehenden $\{BH_3\}$ als stark elektrophiles Agens, zurückgeführt werden.

Da eine Trennung der beiden Salze nicht gelang, lag es nahe, sie durch Ansäuern in die Wasserstoff-Verbindungen überzuführen. Für die beiden Hydride $MnH(CO)_5$ und $Mn_2H_2(CO)_9$ konnte nämlich ein deutlicher Unterschied in ihrer Flüchtigkeit erwartet werden. Tatsächlich läßt sich eine dunkelrote, kristalline, sublimierbare Substanz isolieren, der auf Grund der Analyse, speziell auch der Wasserstoff-Bestimmung durch thermische Zersetzung, die Bruttformel $Mn_2H_2(CO)_9$ zukommt.

¹⁾ W. Hieber, W. Beck u. G. Braun, Angew. Chem. 72, 795 [1960].
²⁾ W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957]; 13b, 339 [1958]; W. Hieber, H. Vetter u. H. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 272, 145 [1933]; 232, 17, 29 [1937]; Z. Elektrochem. 40, 158 [1934]; W. Hieber u. G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959].
³⁾ Zusammenfassende Darstellung: M. L. H. Green, Angew. Chem. 72, 719 [1960].
⁴⁾ H. Behrens u. W. Haag, Chem. Ber. 94, 312, 320 [1961].

⁵⁾ W. Hieber, G. Braun u. W. Beck, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959]; Z. anorg. allg. Chem. 308, 23 [1961].