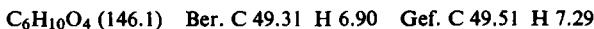


Sirup gewonnen wurden. Der voreluierte Sirup kristallisierte nach dem Anreiben mit absol. Aceton. Umkristallisieren aus absol. Äthanol lieferte 60 mg *Kondurit-A* (*VIII*) vom Schmp. 140–141°; es zeigte mit dem *natürlichen Kondurit* vom Schmp. 141° keine Schmelzpunktserniedrigung.



Andererseits schieden sich durch Anreiben des nacheluierten Sirups in absol. Aceton farblose Kristalle aus, die in absol. Äthanol gelöst wurden. Zu dieser Lösung fügte man ein wenig warmes Benzol und erhielt nach Erkalten 40 mg *IX* vom Schmp. 199–200°; es zeigte mit dem von G. E. McCASLAND hergestellten *Kondurit-B* keine Schmelzpunktserniedrigung.

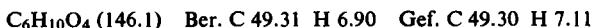


Tetraacetoxy-kondurit-C (*XIII*): 0.42 *I* in 5 ccm Wasser wurden mit 5 ccm wäbr. Lösung von 0.21 g Silberchlorat und 1.5 mg Osmiumtetroxyd versetzt, wobei sofort eine braunschwarze Färbung auftrat. Nach 4 tägig. Stehenlassen im Dunkeln bei Raumtemperatur wurde das ausgefällte Silberchlorid abgesaugt und das Filtrat mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 10 mg unverändertes *I* zurück. Aus der eingedampften wäbr. Lösung erhielt man 0.56 g zähen Sirup. Dieser wurde in 1.5 g Pyridin mit 3 g *Acetanhydrid* versetzt. Tags darauf goß man die Reaktionslösung in Eiswasser, nahm in Äther auf und wusch die äther. Lösung mit 2*n* H_2SO_4 , Wasser, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Äthers verblieben 0.65 g Rückstand. Umkristallisieren aus Methanol ergab 0.4 g (34.5% d. Th.) *XIII* vom Schmp. 92°.



Aus der Methanol-Mutterlauge erhielt man 0.1 g zähflüssiges Öl, das bei 164–165° und 1 Torr destillierte.

Kondurit-C (*XIV*): 0.31 g *XIII* wurden mit 22 ccm ammoniak-gesättigtem absol. Methanol versetzt und das Lösungsmittel nach Stehenlassen über Nacht verjagt. Nach Entfernung des Acetamids i. Vak. und Umkristallisieren aus absol. Äthanol gewann man 0.1 g (70% d. Th.) *XIV*, Schmp. 148–149°. Die Mischprobe dieses Stoffes mit dem von G. E. McCASLAND synthetisierten *Kondurit-C* ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.



ERNST OTTO FISCHER und HUBERT PAUL KÖGLER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, *IX*¹⁾

DI-BENZOL-VANADIN(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 10. Dezember 1956)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften eines rotbraunen, sublimierbaren $\text{V}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, erhältlich aus VCl_4 , AlCl_3 , Al und C_6H_6 , berichtet. Der Paramagnetismus, entsprechend einem ungepaarten Elektron, steht mit dem Durchdringungskomplexcharakter der Verbindung in Übereinstimmung. Sie weist die Doppelkegelstruktur des $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ auf.

¹⁾ VIII. Mitteil.: E. O. FISCHER und R. BÖTTCHER, Chem. Ber. **89**, 2397 [1956].

Nachdem ursprünglich zunächst an den Metallen der 6. Nebengruppe des Periodensystems wie Chrom²⁾ und Molybdän³⁾, die Fähigkeit zur Ausbildung von Durchdringungskomplexen mit ungeladenen aromatischen Sechsringcarbocyclen nachgewiesen worden war, hatte sich in letzter Zeit ergeben, daß auch bei der 8. Nebengruppe entsprechende stabile Komplexe noch zugänglich sind, wenn bei Einbeziehung aller π -Elektronen eben Diamagnetismus für das Metall resultiert. So konnte von uns vor kurzem über ein orangerotes, diamagnetisches, in Wasser leidlich beständiges Dimesitylen-eisen(II)-Kation berichtet werden¹⁾. Es läßt sich als schwerlösliches Jodid, Reineckat oder Tetraphenyloborat ausfällen. Ein orangerotes $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2](\text{SnCl}_3)_2$ ist auf diesem Wege gleichfalls zugänglich. Praktisch farbloses $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]^{2+}$ sowie entsprechende tief braunrote Co^{III} - und Rh^{III} -Komplexe werden zur Zeit untersucht.

Inzwischen gelang es nun, erstmals auch an einem Metall der 5. Nebengruppe eine analoge Komplexbildung zu finden. Hier war nach den Erfahrungen über die abnehmende Stabilität beim Gang zu höheren Homologen in der 6. Nebengruppe, wie sie in der Reihe $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ⁴⁾ zum Ausdruck kommt, sehr bald mit systematischen Untersuchungen am Vanadin begonnen worden. Bei diesem sprachen für die Existenzmöglichkeit etwa eines $\text{V}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sowohl die Elektronenisosterie mit dem recht stabilen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$, wie andererseits auch die vor kurzem erstmals gelungene Darstellung eines Elementkomplexes in Gestalt des tiefblauen $\text{V}^0(\alpha,\alpha'\text{-Dipyridyl})_3$ ⁵⁾.

Es wurde zunächst (entsprechend der beim Chrom erstmals angewandten Kombination $\text{CrCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al/C}_6\text{H}_6$) das System $\text{VCl}_4/\text{AlCl}_3/\text{Al/C}_6\text{H}_6$ im Einschmelzrohr unter ähnlichen Temperaturbedingungen umgesetzt. In allen Fällen entstand ein dunkelbraunes Produkt, welches bei der anschließenden Aufarbeitung mit verd. Alkohol jedoch kein komplexes Kation von charakteristischer Farbe ergab. Alle Fällungsversuche für ein solches blieben erfolglos. Bei der Variation der Versuche zeigte sich, daß auch bei Wahl milderer Reaktionsbedingungen (wie dem einfachen Erhitzen unter Stickstoff-Schutz am Rückflußkühler) eine Umsetzung der Komponenten eintrat⁶⁾. Dabei entstand eine auffällig intensiv gelbe Reaktionsmischung. Jedoch blieben auch in diesem Falle bei der Hydrolyse alle Versuche zur Isolierung eines mit dem Aromaten gebildeten komplexen Kations vergeblich. Es trat lediglich freies V^{2+} -Kation, erkenntlich an der violettblauen Farbe, auf. Andererseits konnte auch nach Abdestillieren des als Lösungsmittel im Überschuß verwendeten Benzols aus dem unter Luftabschluß zur Trockne eingeengten Reaktionsrückstand kein flüchtiges ungeladenes Metallorganyl erhalten werden. Dies führte zu der Vorstellung, daß hier ähnlich wie bei Chrom und Molybdän bei der Umsetzung ein komplexes Kation entstand.

2) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. **286**, 146 [1956]; E. O. FISCHER und D. SEUS, Chem. Ber. **89**, 1809 [1956].

3) E. O. FISCHER und H. O. STAHL, Chem. Ber. **89**, 1805 [1956].

4) Hierüber wird in Kürze mit H. O. STAHL gesondert berichtet werden.

5) S. HERZOG, Naturwissenschaften **43**, 35 [1956].

6) Vergleiche hierzu auch die früheren Beobachtungen über die Reaktion von VCl_4 mit C_6H_6 nach A. T. MERTES und H. FLECK, J. Ind. Engng. Chem. **7**, 1037 [1915] (C. **1916** I, 528), sowie J. MEYER und W. TAUBE, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 167 [1935].

Offensichtlich war dieses im Falle des Vanadins jedoch im Aquosystem nicht mehr beständig und unterlag sofort der Abspaltung der aromatischen Liganden.

Bei der Variierung der Versuche unter diesem Gesichtspunkt, der eine möglichst rasch verlaufende Hydrolyse nahelegte, wies schließlich eine Beobachtung den Weg. Als nämlich versucht wurde, die Zersetzung unmittelbar unter einem organischen Lösungsmittel durchzuführen, um etwa gebildete labile Produkte ungeladener Natur abzufangen, wurde dieses bei peinlichstem Luftausschluß und kräftigem Schütteln alsbald tief braunrot. Nach sorgfältiger Trocknung über KOH und Abdestillieren des als Lösungsmittel verwendeten Petroläthers verblieb in geringer Menge ein dunkler Rückstand, der bei der Sublimation braunrote vanadinhaltige Kristalle bildete. Das IR-Spektrum zeigte, daß es sich um eine dem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ analog gebaute Verbindung handelte. Die schließlich erzielten besseren Ausbeuten erlaubten eine Totalanalyse, nach welcher Di-benzol-vanadin(0) $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ vorlag.

ZUR FRAGE DES REAKTIONSABLAUFS

Wenn auch das Ergebnis eingehenderer, zur Zeit im Gang befindlicher Untersuchungen erst abgewartet werden muß, so kann auf Grund bisher erhaltenen Befunde doch bereits eine Deutung des Reaktionsverlaufs gegeben werden.

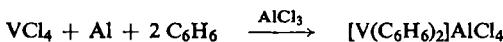
Wir nehmen ganz ähnliche Verhältnisse an wie bei der $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese. Bei dieser haben die weiter fortgeführten Arbeiten zur Klärung des Reaktionsgeschehens inzwischen zur Isolierung eines gelben $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{AlCl}_4$ als Endprodukt der Darstellungsreaktion im Bombenrohr geführt⁷⁾. Damit ist der Ablauf derselben gemäß



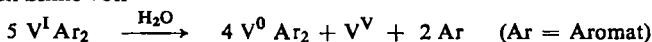
nun eindeutig sichergestellt. Die weitere Reduktion des gebildeten komplexen Kations kann z. B. mit Dithionit nach



Ganz ähnlich nehmen wir nun auch beim Vanadin als Endprodukt der Umsetzung von VCl_4 mit C_6H_6 , Al und AlCl_3 durch Erhitzen unter Rückfluß die Bildung eines V^{I} -Aromatenkomplexes an. Vergleichende Untersuchungen mit Mesitylen als besonders stabilem Liganden ermöglichen bei diesem tatsächlich die Isolierung eines tief orangefarbenen $[\text{V}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]\text{AlCl}_4$. Es weist nach magnetischen Untersuchungen zwei ungepaarte Elektronen auf. Damit ist auch beim Benzol ein Reaktionsablauf nach



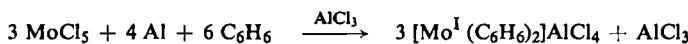
anzunehmen. Im Unterschied zu den Komplexen des Chroms mit ungeladenen Aromaten (bei welchen für die Darstellung der flüchtigen Metall(0)-Organyle aus den Cr^{I} -Verbindungen ein weiteres Reduktionsmittel erforderlich ist), scheint hier das äußerst rasch der hydrolytischen Abspaltung der Liganden unterliegende komplexe V^{I} -Kation im Aquosystem einer sofortigen Disproportionierung zu unterliegen. Versuche, welche mit $[\text{V}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2]\text{AlCl}_4$ durchgeführt wurden, sprechen dafür, daß diese etwa im Sinne von



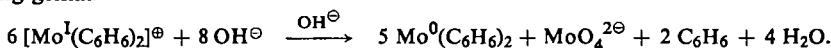
⁷⁾ Noch unveröffentlichte Untersuchungen von W. HAFNER.

verläuft. Dabei ist es entscheidend, daß ein zugesetztes organisches Lösungsmittel die entstehende ungeladene Verbindung sofort aufnimmt und der weiteren Zersetzung entzieht.

Ein recht ähnliches Verhalten wurde hier vor kurzem überraschend am braunen $[\text{Mo}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ -Kation festgestellt. Bei diesem, welches nach



entsteht, erfolgt in stark alkalischer Lösung eine rasch ablaufende Disproportionierung gemäß



Sie ermöglichte inzwischen eine wesentlich verbesserte präparative Darstellungsme-
thode für $\text{Mo}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ⁴⁾. Auch im Falle des braunen $[\text{W}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ -Kations liegt im
übrigen eine ganz ähnliche Reaktionsbereitschaft vor. Sie eröffnete hier den bisher
einzigsten überhaupt gangbaren Weg zur Isolierung der ungeladenen Verbindung. Da-
mit scheinen Disproportionierungsvorgänge für solche Komplexe mit ungeladenen
Aromaten, welche die Metalle in anomal niedriger Oxydationszahl enthalten, recht
charakteristisch zu sein. Die Cr^{I} -Komplexe sind ihr allerdings nicht zugänglich.

EIGENSCHAFTEN, MOLEKÜLGESTALT UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Der neue Elementkomplex des Vanadins ist eine braunrote, in größeren Kristallen
schwarze, dem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ähnelnde Substanz. Er wird an der Luft augenblicklich
unter Zersetzung oxydiert. Mit organischen Mitteln wie Benzol, Äther, Pyridin, Pe-
troläther oder Aceton lassen sich bei sorgfältigem Luftausschluß tief braunrote,
stabile Lösungen erhalten. Tetrachlorkohlenstoff löst nicht, Methanol nur in sehr ge-
ringem Maße. Mit Wasser tritt unter Stickstoff keinerlei Lösung oder Hydrolyse ein,
bei gleichzeitigem Luftzutritt wird der Komplex ohne Bildung eines stabilen kom-
plexen Kations sofort zerstört.

$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ läßt sich im Hochvakuum bei $120-150^{\circ}$ ohne Zersetzung sublimieren
und kann hierdurch in einfacher Weise gereinigt werden. Beim Erhitzen unter Stick-
stoff schmilzt es nach vorübergehenden, vom Austritt von etwas Flüssigkeit begleite-
ten sinterartigen Erscheinungen bei $\sim 120^{\circ}$ scharf bei $277-278^{\circ}$. Der Schmp. liegt da-
mit nur wenig unter dem des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ($284-285^{\circ}$). Im Vakuum kann man bei wei-
terer Temperatursteigerung beginnende Zersetzung und Abscheidung eines Metall-
spiegels bei $\sim 330^{\circ}$ beobachten. Damit ist $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ etwas stabiler als $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, bei
welchem die Abspaltung des Aromaten bereits bei 300° lebhaft erfolgt.

Die magnetische Untersuchung von $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ergab *Paramagnetismus*. Entspre-
chend molaren Suszeptibilitäten von

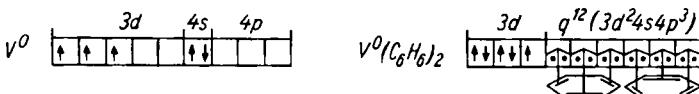
$$\chi_{\text{Mol}}^{294^{\circ}\text{K}} = + 1300 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{200^{\circ}\text{K}} = + 1805 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\text{bzw. } \chi_{\text{Mol}}^{88^{\circ}\text{K}} = + 4280 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

liegt ein effektives magnetisches Moment von 1.73 Bohrschen Magnetonen vor. Dies
entspricht dem Vorhandensein *eines* ungepaarten Elektrons (theoret. 1.73 B.M.). Die
Substanz löst sich monomolekular; in Benzol wurde nach der kryoskopischen Me-
thode ein Molekulargewicht von 208 (ber. 207.2) gefunden.

Ein Vergleich des IR-Spektrums von $V(C_6H_6)_2$ mit demjenigen von $Cr(C_6H_6)_2$ wie übrigens auch mit $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ ergab charakteristische weitgehendste Übereinstimmung. Damit muß die kürzlich in einer röntgenographischen Untersuchung am $Cr(C_6H_6)_2$ ⁸⁾ nachgewiesene „Doppelkegel“- oder „sandwich“-Struktur auch für das Molekül der Vanadinverbindung gefolgt werden. Eine Veröffentlichung der Spektren soll demnächst erfolgen.

Zur Frage der Bindungsverhältnisse nehmen wir auch hier wieder gemeinsam mit E. RUCH den gleichzeitigen paarweisen Eintritt aller aromatischen π -Elektronen in das zentrale Metall an. Es resultiert dann mit je drei koordinativen Kovalenzen pro Ring die normale Koordinationszahl 6 für das Übergangsmetall, das seine Bindungen trigonal antiprismatisch betätigt ⁹⁾. Das experimentell gefundene unpaare Elektron ist im 3d-Niveau anzunehmen. Das untenstehende Besetzungsschema gibt die Verhältnisse für das freie wie das komplex gebundene Vanadin(0) wieder.



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken der HENKEL & CIE. GMBH. für großzügige Unterstützung des einen von uns (H. P. K.), Herrn Prof. Dr. W. HIEBER für wertvolle Hilfe mit Mitteln des Instituts sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für Gewährung einer Sachbeihilfe. Dipl. Chem. O. VOHLER führte freundlicherweise die Aufnahme der IR-Spektren, cand. phys. W. MEER, Physik. Inst. der T. H. München, die magnetischen Messungen durch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Di-benzol-vanadin(0): In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer und Rückflußkühler mit Hg-Ventil ausgestattet ist, bringt man 10 g (0.37 Mol) getrocknetes Al-Pulver und 4 g (0.03 Mol) fein zerkleinertes $AlCl_3$ sowie im Überschuß 150 ccm absol. Benzol. Dann spült man durch den Rückflußkühler gut mit Stickstoff und versieht den Kolben mit einem Tropftrichter, der ein Druckausgleichsrohr besitzt. In diesen gibt man nun 9 g (5ccm, 0.047 Mol) frisch destilliertes VCl_4 , gelöst in 50 ccm Benzol.

Um die Apparatur völlig luftfrei zu machen, leitet man noch kurze Zeit Stickstoff durch. Unter Röhren wird darnach der Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt. Zu dem heißen Reaktionsgemisch läßt man die Benzol-Lösung von VCl_4 im Lauf einer Stunde langsam zutropfen. Unter kräftigem Röhren wird 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Kolbeninhalt färbt sich dabei allmählich goldgelb. Nach Beendigung der Reaktion läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und ersetzt im N_2 -Gegenstrom den Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler gegen Schliffstopfen und gegen einen Kernaufsaetz. Über diesen zieht man anschließend das Benzol i. Vak. ab. Zum Schluß kann etwas erwärmt werden.

Der trockene Rückstand wird unter N_2 -Schutz im Kolben vorsichtig zerkleinert. Einen kleinen Teil desselben überführt man dann unter sorgfältigem Luftausschluß in einen 500-ccm-Scheidetrichter, der über einen seitlichen Ansatz unter N_2 gehalten wird, und überschichtet mit 200 ccm N_2 -gesättigtem Petroläther. Dazu gibt man nach und nach 100 ccm N_2 -gesättigte

8) E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 142 [1956].

9) E. RUCH, Bericht über die Jahrestagung der Chem. Ges. in der DDR 1955, Akademie-verlag Berlin 1956, S. 125 – 131.

In NaOH und schüttelt jeweils kräftig durch. Sobald die Hydrolyse beendet ist, läßt man kurz absitzen und trennt die wäßr.-alkalische Schicht ab. Schließlich wäscht man die braunrote Petrolätherlösung noch dreimal unter peinlichstem Luftausschluß mit jeweils 20 ccm ausgekochtem und N₂-gesättigtem Wasser.

Auf diese Weise hydrolysiert man in 2—3 Portionen den Rest des festen Reaktionsproduktes und sammelt die Petrolätherauszüge, welche dann mit wenig festem KOH ca. 15 Min. getrocknet werden. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen.

Der kristalline dunkle Rückstand wird i. Hochvak. bei 120—150° sublimiert. Zur Entfernung organischer Verunreinigungen wäscht man die Substanz in einem Zweischenkelgefäß dreimal mit 5—10 ccm luftfreiem absol. Petroläther und sublimiert anschließend noch einmal. Ausb. 1.3—2.5 g, entspr. 13—25 % bez. auf VCl₄.

V(C₆H₆)₂ (207.2) Ber. C 69.57 H 5.83 V 24.59 Gef. C 70.10 H 6.24 V 24.26

ROMANO DEGHENGHI

ÜBER FUMARURSÄURE

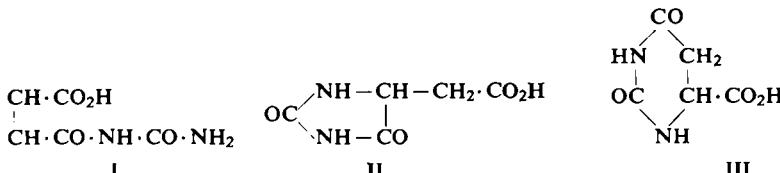
Aus dem Laboratorio Farmacologico „Dr. Recordati“ S. p. A., Milano, Forschungsabteilung
(Eingegangen am 3. November 1956)

Die Darstellung von Fumarursäure und ihre Identität mit der vermeintlichen Hydro-orotsäure werden beschrieben.

Infolge der mannigfaltigen Reaktionsfähigkeit der Fumar- und Maleinsäure und des Maleinsäure-anhydrids und der dabei auftretenden Isomeriemöglichkeiten finden sich in der Literatur häufig Unstimmigkeiten bei den Daten der Umsetzungsprodukte. So werden als Produkte der Reaktion zwischen Maleinsäure oder ihrem Anhydrid und Harnstoff vier Isomere C₅H₆O₄N₂ beschrieben:

a) Schmp. 167—168°, b) Schmp. 177°, c) Schmp. 228—229°, d) Schmp. 247—249°

Verbindung a) Maleinursäure (I) wurde 1897 von F. L. DUNLAP und J. K. PHELPS und in neuerer Zeit von anderen amerikanischen Autoren dargestellt¹⁾. Verbindung b) wurde, nicht sehr überzeugend, als Hydouracil-carbonsäure-(4) (III) beschrieben²⁾. Verbindung c) ist Hydantoin-essigsäure-(5) (II)³⁾. Verbindung d) wurde von M. BACHSTEZ und G. CAVALLINI⁴⁾ in 2—4-proz. Ausbeute erhalten und ebenfalls als Hydouracil-carbonsäure-(4) oder Hydro-orotsäure (III) angesehen. Diesen Autoren mißlang



¹⁾ Amer. chem. J. **19**, 492 [1897]; Ch. J. CAVALLITO und C. S. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **63**, 995 [1941].

²⁾ A. M. PAQUIN, Kunststoffe **37**, 165 [1947]; C. A. **43**, 5995i [1947].

³⁾ Beilstein, IV. Aufl., Bd. **25**, S. 247. — UV-Spektrum siehe H. K. MITCHELL und J. F. NYC, J. Amer. chem. Soc. **69**, 676 [1948].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 681 [1933].