

*Anhydro-[N-(o-nitro-benzoyl)-anthranilsäure] (II)*a) *Mit Thionylchlorid:* Aus I nach I.c.⁵⁾.b) *Mit Acetanhydrid:* 0.5 g I werden mit 5 ccm Acetanhydrid und 0.25 g wasserfreiem Natriumacetat 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gießt in Eiswasser und filtriert, nachdem sich das überschüss. Acetanhydrid zersetzt hat. Lange farblose Spieße vom Schmp. 196° (aus viel Äthanol). $C_{14}H_8N_2O_4$ (268.2) Ber. C 62.69 H 3.00 N 10.45 Gef. C 62.76 H 3.06 N 10.53*Hydrolyse von II:* Die Suspension von 0.2 g II in 10 ccm Äthanol wird mit 2 ccm 20-proz. Natronlauge einige Minuten bis zur vollständigen Lösung gekocht. Durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt I quantitativ aus.

ERNST OTTO FISCHER, FRIEDRICH SCHERER und
HANS OTMAR STAHL

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXVIII¹⁾

Di-benzol-wolfram(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 23. April 1960)

Durch Umsetzung des Systems $WCl_6/AlCl_3/Al/C_6H_6$ im Bombenrohr und alkalisch hydrolytische Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen wurde in organischen Medien lösliches, grünes, unter starken Verlusten bei 60° i. Hochvak. sublimierbares Di-benzol-wolfram(0), $W(C_6H_6)_2$, in geringer Ausbeute erhalten. Der diamagnetische, dipollose Durchdringungskomplex weist Doppelkegelstruktur auf und läßt sich mit J_2 zu orangegelbem, paramagnetischem $[W(C_6H_6)_2]^{2-}$ -Kation umsetzen. $Mo(C_6H_6)_2$, für welches eine verbesserte Darstellung angegeben wird, ergibt ganz entsprechendes $[Mo(C_6H_6)_2]^{2-}$. Beide Kationen disproportionieren in alkalischem Medium nach:



Nach der erstmaligen Darstellung von $Cr(C_6H_6)_2$ ²⁾, $Mo(C_6H_6)_2$ ³⁾ und $V(C_6H_6)_2$ ⁴⁾ trat die Frage nach der Existenz eines ungeladenen Di-benzol-wolfram(0), $W(C_6H_6)_2$, in den Vordergrund. Obwohl man auf Grund komplexchemischer Erfahrungen erwarten konnte, daß Molybdän und Wolfram als homologe Metalle mit nahezu

¹⁾ XXXVII. Mitteil.: E. O. FISCHER und K. ÖFEL, Chem. Ber. 93, 1156 [1960].

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

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

⁴⁾ E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Chem. Ber. 90, 250 [1957].

denselben Radien ähnliche Stabilitäten ihrer Di-benzol-Komplexe aufweisen sollten und auch die späterhin isolierte isoelektronische Reihe $[\text{IrAr}_2]^{18,5}/[\text{OsAr}_2]^{24,6}/[\text{ReAr}_2]^{14,7}$ auf WAr_2 als weiteres Schlußglied hinwies, waren unsere Versuche zu seiner Synthese langwierig, so daß erst jetzt eine befriedigende Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der Substanz gegeben werden kann.

Die Umsetzung von WCl_6 , AlCl_3 und Aluminiumpulver als Reduktionsmittel in Benzol bei 140° mit nachfolgender Hydrolyse ergab eine schwarzbraune wäßrige Phase. Die beim $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{10-}$ -Kation noch mögliche (wenn auch nur mit bescheidenen Ausbeuten durchführbare) Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{K})_2$ versagte hier jedoch völlig. Anzeichen, daß man zu einem ungeladenen Elementkomplex gelangen könnte, ergaben sich erst durch die Auffindung der alkalischen Disproportionierung von $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{10-}$, die nach der Gleichung



verläuft. Tatsächlich hinterließ eine Behandlung der schwarzbraunen hydrolysierten komplexen Kationlösung des Wolframs mit starken Alkalien im überschichteten Benzol eine tiefe, diesmal braunrote Farbe. Sublimationsversuche an der eingedampften Benzolschicht bei $60-80^\circ$ im Hochvakuum ergaben dann bisweilen in äußerst geringer Menge von wenigen mg gelbgrünlche Kristalle, die sich jedoch zumeist hartnäckig als noch mit ölichen Nebenprodukten verunreinigt erwiesen und zudem auch bei peinlichster Einhaltung derselben Darstellungsbedingungen oft überhaupt nicht entstanden. Der ursprüngliche Verdacht, daß etwa in Wirklichkeit hier $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ vorlag (welches vielleicht aus im Ausgangshalogenid spurenhaft mit vorhandenem Molybdänpentachlorid entstanden war), ließ sich durch das IR-Spektrum ausschließen.

Bei unseren Bemühungen zur Verbesserung der Synthese und Ausarbeitung eines absolut reproduzierbaren Darstellungsverfahrens leisteten uns verschiedene Beobachtungen sowie insbesondere auch Studien am Molybdän wertvolle Hilfe. So erkannten wir bald, daß ein nach der eingangs beschriebenen Methode direkt durch Sublimation erhaltenes $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ an der Luft augenblicklich unter Funkensprühen oxydiert wurde, während ein zunächst noch chromatographiertes Produkt erst im Verlauf von etwa einer halben Minute sich schwarz verfärbte. Auch die allmähliche Abscheidung dunkler Zersetzungprodukte aus der braunroten Benzollösung, selbst unter absolutem Luftausschluß, wies auf die besondere Wichtigkeit einer peinlichen Reinigung und zugleich die Gefahr einer anscheinend katalytischen Zersetzung hin.

Besonders wertvolle Erfahrungen wurden bei der Verbesserung zur Darstellung des Molybdänkomplexes gesammelt. Wir fanden, daß sich die ungeladene Verbindung schaumig und leicht durch Filtration isolierbar abscheidet, wenn man die alkalische Disproportionierung direkt auf die wäßrige Phase des Hydrolysegemisches ohne Anwesenheit von Benzol ansetzte. Das als grünes amorphes Pulver anfallende $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erwies sich als bereits nahezu rein und konnte durch Sublimation leicht weiter aufgearbeitet werden. Abziehen des Benzols aus dem umgesetzten System $\text{MoCl}_5/\text{Al}/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ und anschließendes direktes Einbringen des schwarzen festen Gemenges in mit Eis/Kochsalz gekühlte 30-proz. Kalilauge brachte weitere Verbesserungen. Überraschend war dabei die Beobachtung, daß $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Suspension

5) W. ZAPF, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958.

6) R. BÖTTCHER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.

7) E. O. FISCHER und A. WIRZMÜLLER, Chem. Ber. 90, 1725 [1957].

in einer mindestens 5-proz. Kalilauge an Luft anscheinend beständig ist. Eine Ausbeutesteigerung von 50 auf 71 % an $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ließ sich schließlich erreichen.

Diese Erfahrungen wurden nun auf die Darstellung des $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ angewandt und besonderer Wert auf eine bei tiefer Temperatur ablaufende Hydrolyse und Disproportionierung gelegt. Am besten versetzt man das Produkt der im Bombenrohr durchgeführten Reaktion nach Abziehen des Benzols mit einer auf -60° abgekühlten 30-proz. Kalilauge (Eutektikum etwa -65°) und läßt nun unter sehr langsamer Temperaturerhöhung (welche die Hydrolyse und Disproportionierung in schonender Form ermöglicht) ausreagieren. Wegen der dabei sich bildenden großen Mengen dunkelgefärberter Nebenprodukte fanden wir es jedoch zweckmäßiger, das entstandene $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zunächst in überschichtetem Benzol möglichst vollständig aufzunehmen und die gesammelten eingeengten Auszüge zur weiteren Reinigung nochmals zu chromatographieren. Die auf der Al_2O_3 -Säule nach einem gelbgrünen Vorlauf sich ausbildende grüne Zone (der eine praktisch nicht mehr wandernde braune folgte) wurde für sich abgenommen. Nach dem Konzentrieren kristallisierte dann unter langsamer Kühlung $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in dunkelgrünen Blättchen aus. Die auch bei zahlreichen Variationen der Bedingungen und Mengenverhältnisse bisher nicht wesentlich über 1.5–2 % zu steigernden Ausbeuten machen es allerdings vorerst noch immer erforderlich, mit großen Ansätzen bis zu 70 g WCl_6 zu beginnen, um etwa 1 g des Produkts zu erhalten. Auch dann ist eine geschickte und rasche Arbeitsweise erforderlich.

EIGENSCHAFTEN

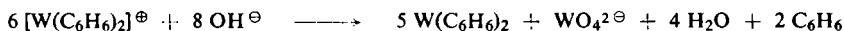
Wir erhielten $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in glitzernden, meist rautenförmigen Blättchen von grüner, gegenüber $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ etwas zum Gelblichen verschobener Farbe. Diese zersetzen sich an der Luft unter Dunkelfärbung innerhalb von $1/2$ –1 Min. Ihre Löslichkeit in organischen Medien ist mäßig, am besten noch in Benzol. Im Hochvakuum beginnt die Verflüchtigung bei 40° , die Bildung eines Metallspiegels wird bereits bei 60° deutlich, so daß die Sublimation als Reinigungsmethode gegenüber einer Umkristallisation wenig zu empfehlen ist. Demgegenüber findet man im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen unter dem Eigendampfdruck der Substanz eine weit höhere thermische Beständigkeit, etwa bis 160° . Ein Schmp. konnte nicht beobachtet werden. Die Dichte von $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde nach der Schwebemethode in Thouletscher Lösung zu $2.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt. Für das nahe verwandte $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ war sie schon früher in $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ zu $\rho_{23^\circ} = 1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gefunden worden.

Mit unterschüssigem Jod läßt sich $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in benzolischer Lösung nach

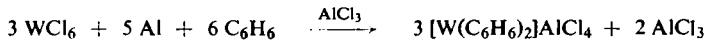


zu Di-benzol-wolfram(I)-jodid umsetzen, das als schwerlöslicher, gelber, voluminöser Niederschlag allmählich ausfällt. Das Salz ist ebenso wie $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, aber im Gegensatz zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, in Wasser leicht löslich mit gelboranger Farbe. Das orangefarbene, unter Luftabschluß in saurer, nicht oxydierender wässriger Phase völlig beständige $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$ -Kation kann mit üblichen Anionen für Aromaten-Metall-Komplex-Kationen wie Reineckeat, Hexafluorophosphat, Tetraphenyloborat gefällt werden und gleicht auch hierin aufs engste dem $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$ und $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$.

Kation. Bereits in schwach alkalischen Medium erfolgt hingegen sofort Disproportionierung, für die ein quantitativer Verlauf nach



bewiesen werden konnte. Er schließt sich völlig dem Verhalten von $[Mo(C_6H_6)_2]^\oplus$ an⁸⁾. Damit ist wohl auch zu folgern, daß die Darstellung von $W(C_6H_6)_2$ im vorstehenden Verfahren nach einer Primärbildung von $[W(C_6H_6)_2]^\oplus$ im Sinne von



bei der alkalischen Hydrolyse sekundär diesen Weg nimmt. Gleichzeitig scheinen bei der Primärumsetzung jedoch auch noch andere Komplexionen zu entstehen, deren Aufklärung zur Zeit versucht wird.

STRUKTUR- UND BINDUNGSFRAGEN

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Aromaten-Metall-Komplexbildung wurden auch verschiedene weitere, vornehmlich physikalisch-chemische Untersuchungen an $W(C_6H_6)_2$ und $[W(C_6H_6)_2]J$ sowie ergänzend an dem bisher noch nicht eingehender beschriebenen $[Mo(C_6H_6)_2]J$ durchgeführt und gelegentliche Vergleiche auch zum nahe verwandten $Cr(C_6H_6)_2$ und $[Cr(C_6H_6)_2]J$ gezogen.

Zunächst seien die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen⁹⁾ an den kristallinen Verbindungen $W(C_6H_6)_2$, $[W(C_6H_6)_2]J$, $[Mo(C_6H_6)_2]J$ zusammengefaßt (Tab. 1).

Tab. 1. Magnetische Untersuchungen an $W(C_6H_6)_2$, $W(C_6H_6)_2J$, $Mo(C_6H_6)_2J$

	Temperatur in °K	Molsuszeptibilität $\cdot 10^{+6} \text{cm}^3/\text{Mol}$	μ_{eff} B. M.	ungepaarte Elektronen
$W(C_6H_6)_2$	90	-210 ± 50	0	0
	193	-210 ± 50		
	294	-210 ± 50		
$[W(C_6H_6)_2]J$	90	$+3750 \pm 180$	1.58 ± 0.08	1
	193	$+1700 \pm 90$		
	294	$+1090 \pm 40$		
$[Mo(C_6H_6)_2]J$	88	$+3850 \pm 143$	1.74 ± 0.09	1
	200	$+1798 \pm 64$		
	295	$+1260 \pm 43$		

Sie beweisen für $W(C_6H_6)_2$ wie schon früher für $Mo(C_6H_6)_2$ und $Cr(C_6H_6)_2$ Diamagnetismus, während die Kationen $[W(C_6H_6)_2]^\oplus$ und $[Mo(C_6H_6)_2]^\oplus$ Paramagnetismus zeigen, der bei letzterem mit 1.74 Bohrschen Magnetonen recht genau dem theoretischen Wert von 1.73 für ein ungepaartes Elektron entspricht. Für $[W(C_6H_6)_2]J$ fand sich hingegen mit 1.58 B.M. eine stärkere Abweichung, die jedoch gleichwohl noch denselben Schluß zuläßt.

⁸⁾ Über die wesentlich unvollständiger verlaufende alkalische Primärdisproportionierung des $[Cr(C_6H_6)_2]^\oplus$ gemäß



wird demnächst mit J. SEEHOLZER gesondert berichtet werden.

⁹⁾ Herrn cand. phys. H. G. OLF, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, sei für die Durchführung der Messungen an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Zur Sicherung der Molekelgestalt des ungeladenen $W(C_6H_6)_2$ und $Mo(C_6H_6)_2$ wurden auch Dipolmessungen durchgeführt¹⁰⁾. Sie ergaben in beiden Fällen in Benzol bei 25° das Moment 0. Damit kann zusammen mit dem magnetischen Verhalten die bei $Cr(C_6H_6)_2$ röntgenographisch bewiesene¹¹⁾ parallele Stellung beider Sechsringe auch für $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ angenommen werden. Eine Entscheidung darüber, ob die für $Cr(C_6H_6)_2$ feststehende, hexagonal prismatische Molekelgestalt mit den Wasserstoffatomen in Deckung bei diesen ebenfalls vorliegt oder ob sich etwa ein hexagonales Antiprisma ausgebildet hat, ist hingegen vorerst nicht möglich. Röntgenographische Untersuchungen sollen hier endgültige Klärung bringen.

Die enge Struktur analogie von $W(C_6H_6)_2$ und $Mo(C_6H_6)_2$ mit den in ihrer Doppelkegelstruktur feststehenden $Cr(C_6H_6)_2$ und $V(C_6H_6)_2$ ergibt sich am eindeutigsten aus einem Vergleich charakteristischer IR-Frequenzen im Bereich von 2 bis 40 μ , wie sie die nachfolgende Tab. 2 nach Untersuchungen von H. P. FRITZ zusammenfaßt¹²⁾.

Tab. 2. Charakteristische IR-Frequenzen von Di-benzol-metall(0)-Komplexen in cm^{-1}

$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$	$V(C_6H_6)_2$
459	362	331	424
490	424	387	470
			689
794	773	779	742
832	811		818
866	877	877	845
971	962	961	957
		976	
999	1003	885	988
1022	1030	1030	1022
	1107	1107	1110
1142	1131	1126	1134
			1240
1426	1421	1414	1415
2907	2916	2898	2928
3037	3030	3012	3062

Auch die Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurde vergleichend für $Cr(C_6H_6)_2$, $Mo(C_6H_6)_2$, $W(C_6H_6)_2$ und $V(C_6H_6)_2$ in n-Hexan sowie für $[Cr(C_6H_6)_2]J$, $[Mo(C_6H_6)_2]J$ und $[W(C_6H_6)_2]J$ in absol. Äthanol aufgenommen¹³⁾. Die nachfolgende Tab. 3. gibt die Lage der Maxima bzw. der sich aus Überlagerungen ergebenden Vorbanden in $\text{m}\mu$.

Tab. 3.

$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$	$V(C_6H_6)_2$	$[Cr(C_6H_6)_2]J$	$[Mo(C_6H_6)_2]J$	$[W(C_6H_6)_2]J$
517 *)	435 *)	455 *)	445	332 **)	352	433
413	389	406	348	270	302	321

*) als Vorbande.

**) sehr schwache Vorbande bei etwa 410 $\text{m}\mu$.

10) Untersuchungen von K. FICHTEL.

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

12) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, in Vorbereitung.

13) Für freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen und der Diskussion der Ergebnisse sei V. ZANKER, F. MADEK und J. THIES, Physikal.-Chem. Institut der Techn. Hochschule München, herzlichst gedankt.

Bei den ungeladenen Verbindungen zeigt sich im blauen Absorptionsbereich eine in der Reihenfolge $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ nach kürzeren Wellenlängen hin verlagerte, für die Farbe der Lösungen verantwortliche Vorbande, auf welche im kürzerwelligen Gebiet ein in derselben Folge verschobenes, jeweils wohl ausgebildetes Maximum erscheint. Die Kurvenzüge von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sind sehr ähnlich. Das Spektrum von $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ entspricht in seinem Verlauf hingegen einem anderen Typ.

Die Absorptionsspektren der in Lösung gelben Jodide der einwertigen Kationenkomplexe zeigen ein einheitliches Bild mit jeweils zwei ausgebildeten Maxima, wobei die einander entsprechenden Banden jedoch in der zur Reihe der ungeladenen Verbindungen umgekehrten Folge $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Beim gelben $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ dürfte eine ganz schwach ausgebildete Vorbande bei etwa 410 m μ möglicherweise die Eigenfarbe bedingen.

Wir fassen $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wie früher auch schon $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ als Durchdringungskomplex auf, bei dem das zentrale Metall(0) durch Miteinbeziehung der beiden Ring- π -Elektronensextette in seine Elektronenschale Radonkonfiguration erreicht. Eine wesentliche Beteiligung seiner 5d_{xy} , 5d_{yz} , 6s , 6p_x , 6p_y und 6p_z -Orbitale an den Metall-Ring-Bindungen möchten wir dabei annehmen. Für das komplexe Kation $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ sind die nämlichen kovalenten Bindungsverhältnisse gegeben, die jedoch gegenüber dem ungeladenen Komplex entsprechend den Ladungsbeziehungen $\text{Me}^{\delta+}-(\text{C}_6\text{H}_6)^{\delta-}$ etwas geschwächt sind.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

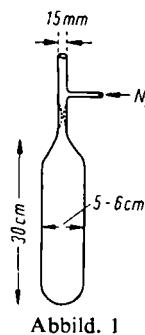
Wir danken der WACKER-CHEMIE GMBH, München, für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (F.S.), der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützten uns mit großzügigen Forschungshilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Ein starkwandiges, etwa 500 ccm fassendes 2-mm-Bombenrohr aus Jenaer Glas mit seitlichem Ansatzstutzen zur N_2 -Einleitung (vgl. Abbild. 1) wird mit leuchtender Flamme gut

ausgeheizt und anschließend in noch warmem Zustand dreimal evakuiert und mit gereinigtem N_2 gefüllt. Dann setzt man 70.0 g (0.18 Mol) chlorfreies WCl_6 ¹⁴⁾ und 120 g (0.88 Mol) wasserfreies AlCl_3 subl. (Riedel de Haën) im N_2 -Gegenstrom zu und unter kurzem Abschalten desselben über einen Trichter schließlich schnell noch 9.0 g (0.33 Mol) Al-Pulver (Merck). Unter vorsichtigem Kühlen des Rohres mit flüss. N_2 werden zuletzt 200 ccm über Na getrocknetes Benzol p. a. beigegeben. Alle absolut wasserfreien Substanzen sind zuvor unter N_2 aufzubewahren. Im Bereich der punktierten Linie (Abbild. 1) verengt man dann den mit einem Wattebausch sorgfältig gereinigten Rohrhals durch Erhitzen im Sauerstoffgebläse stark und beläßt die Schmelzstelle noch 5 Min. in der Wärme. Unter Aufrechterhaltung der Kühlung mit flüss. N_2 wird der Rohrhals zuletzt am Ölumpenvakuum angeschlossen und nach vorsichtigem langsamem Aufheizen an der verengten Stelle abgeschmolzen.



Abbild. 1

Man entfernt die Kühlung und schüttelt das Rohr im Verlauf der nachfolgenden Erwärmung und dem Auftreten der ersten flüssigen Benzolanteile sofort intensiv in der Längs-

¹⁴⁾ H. E. ROSCOE, Liebigs Ann. Chem. 162, 351 [1882].

richtung. Andernfalls bilden sich rasch steinharte Massen, die sich nicht mehr umsetzen. Unter möglichst intensivem Weiterschütteln und Zuhilfenahme von warmem Wasser verflüssigt man schnell die gesamte Mischung, in der dabei nach einigen Min. unter Erwärmung und vorübergehend rötlicher Tönung der ursprünglich vioetten Benzollösung eine Reaktion einsetzt, die zuletzt zu einer dunkelgrauen Verfärbung führt. Kühlt man gelegentlich mit kaltem Wasser, so daß die Umsetzung noch eben gut in Gang bleibt, so ist diese nach etwa 15 Min. beendet.

Nunmehr wird das Bombenrohr 20 Stdn. lang waagrecht in einem eisernen Schutzmantel auf 140° erhitzt. In der ersten Stde. wird der Inhalt alle 15 Min. gut in der Längsrichtung durchgeschüttelt, später alle 3–4 Stdn. Das Rohr ist hierbei mit einem Tuch umhüllt zu halten. Das nach erfolgter Umsetzung mit einer schwarzen, dicken Suspension angefüllte Gefäß muß vorsichtig geöffnet werden. Zunächst läßt man dieses in senkrechter Lage von selbst auf Raumtemperatur abkühlen und verbringt es dann in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem N₂. Der Rohrhals wird an der in Abbild. 2 angegebenen Stelle angeritzt, anschließend bringt man ein Dreieckstück zum N₂-Schutz auf diesen auf und führt über A die sehr heiße Spitze eines Glasstabes an die Ritzstelle, bis ein Sprung an dieser auftritt. Durch leichtes Klopfen läßt sich dann das Rohr, das bei richtiger Verfahrensweise praktisch keinen Überdruck aufweist, völlig öffnen. Nach Umlegen der N₂-Zuführung auf den seitlichen Ansatz und Verschließen der oberen Öffnung mit einem Gummistopfen wird das Dewar-Gefäß entfernt. Die in 2 Stdn. gebildete klare, dunkelbraune Benzolschicht wird dekantiert und verworfen. Ebenso verfährt man nach zweimaligem Durchschütteln mit jeweils 200 ccm N₂-gesättigtem Benzol. Die schwarze Reaktionsmasse wird dann unter Vorschalten einer geräumigen Kühlfaße 5 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Sie läßt sich später ohne weitere Zerkleinerung über den Rohrhals gut ausfüllen. Etwa an der Glaswand haftende Substanz oder größere Partikel werden erforderlichenfalls mit einem Spatel gelockert. Inzwischen wird ein 4-l-Dreihalskolben mit Kernaufsatzz, Glasstopfen und einem KPG-Rührer, welcher kräftige Flügel von 5–6 cm Länge trägt, versehen. Im N₂-Gegenstrom werden nach dreimaligem Evakuieren und Füllen mit N₂ 2 l einer 30-proz. N₂-gesättigten Kalilauge eingefüllt, die man ebenso wie das später zu verwendende Benzol durch dreimaliges 1/2 stdg. Kochen am Rückflußkühler und Abkühlenlassen unter schwachem N₂-Überdruck bereitet hat. Nach Zugabe von 150.0 g Natrium-dithionit wird der Kolben unter gutem Rühren und Druckausgleich mit N₂ in einem weiten Dewar-Gefäß mit Methanol/Trockeneis auf –60° abgekühlt. Unter lebhaftem weiterem Durchmischen gibt man den trockenen schwarzen Bombenrohrinhalt in kleinen Portionen (~5 g) in die Flüssigkeit. Dann läßt man die Temperatur im Laufe von 5 Stdn. langsam auf –20° ansteigen, wobei man gelegentlich den Hahn des Kernaufztes öffnet. Unter N₂-Druckausgleich kühlt man nach dieser Zeit erneut auf –60° ab und läßt im Laufe von weiteren 12 Stdn. nochmals langsam auf Raumtemperatur kommen; bei dieser wird zuletzt noch 5 Stdn. weitergerührt.

Die dunkelgefärbte Suspension wird nun mit 1 l N₂-gesätt. Benzol versetzt und 30 Min. unter Rühren intensiv durchmischt. Die gebildete Emulsion läßt sich durch 2–3 maliges Anlegen eines Vakuums bis zum beginnenden Sieden unter kreisender Schüttelbewegung trennen. Zuvor muß jedoch peinlichst auf Dichtigkeit der Apparatur geprüft werden sein. Nunmehr wird der Glasstopfen unter N₂-Schutz mit einem durchbohrten Gummistopfen vertauscht, in dem sich ein dünnes, am unteren Ende zu einer Spitze verlaufendes, an seiner

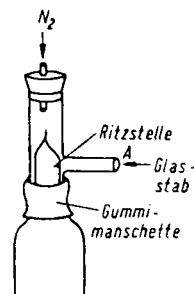


Abbildung. 2

Außenwand mit Glycerin behandeltes Glasrohr befindet. Über diese verschiebbare Sonde kann dann die Benzolschicht durch einen englumigen Gummischlauch abgehebert werden (Abbild. 3). Das 500 ccm fassende Glasfrittengefäß (Abbild. 3) ist mit einer 5 cm hohen, an der Fritte fest anliegenden Schicht Filterschleim angefüllt, wie sie durch Anrühren von Filtertrockenmasse mit Wasser, Absaugen desselben durch die Fritte unter gleichzeitigem

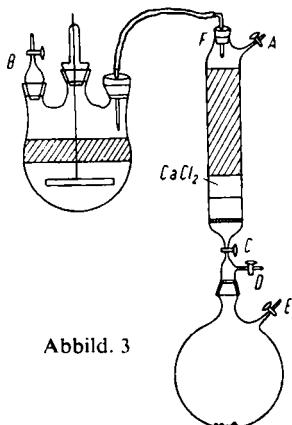
Feststampfen sowie Trocknen mit Aceton und Luftdurchsaugen erhalten wird. Die Fritte ist mittels NS-24-Schliff an einen 4-l-Kolben mit seitlichem Hahnansatz und einigen Siedesteinchen als Inhalt angeschlossen. Nach Einfüllen einer 5 cm hohen Schicht von gekörntem wasserfreiem CaCl_2 wird bei offenem Hahn C und mit einem Gummistopfen verschlossener Öffnung F 20 Min. lang Wasserstrahlvakuum an Hahn D angelegt und darauf über A mit N_2 gefüllt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation wird im gleichzeitigen N_2 -Strom über A und B die Verbindung zwischen dem Reaktionskolben und der Glasfritte hergestellt. Bei geschlossenem Hahn C kann durch Abheben mit dem verschiebbaren Glasröhrchen unter leichtem Saugen bei A und gleichzeitigem N_2 -Ausgleich über B hierauf das Frittengefäß mit der benzolischen Lösung angefüllt werden. Nach 5 Min. ergibt das Öffnen von C und geringes Evakuieren über D ein

langes Durchfiltrieren derselben unter gleichzeitigem Nachfließen der restlichen Menge aus dem Reaktionskolben. Das Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit 1 l N_2 -gesätt. Benzol wird noch zweimal in der gleichen Weise wiederholt, die resultierenden, am Schluß nur noch leicht gefärbten Lösungen werden quantitativ über die Fritte in den 4-l-Kolben gesaugt.

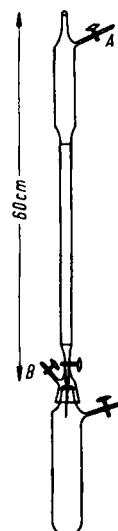
Über dessen Kern wird unter N_2 -Schutz durch den Hahn E nun anschließend ein weiter Gummischlauch gezogen, welcher über eine Woulfssche Flasche mit einer gut wirkenden, noch nicht arbeitenden Wasserstrahlpumpe verbunden ist (Abzug), dichtes Aufsetzen des Kolbens auf ein siedendes Wasserbad bis eben zur Höhe der Innenfüllung, Schließen von E und darauffolgendes Abpumpen ergibt unter lebhaftem Aufsieden in etwa 20 Min. eine Einengung des Volumens von ~3 l auf etwa 150 ccm klarer, rotbrauner Lösung. Durch mehrmaliges Nachkorrigieren mit Zwischenringen auf die abnehmende Kolbenfüllung läßt sich Zersetzung dabei weitestgehend vermeiden.

Das Konzentrat wird sofort anschließend über Al_2O_3 „Woelm“ (Aktivitätsstufe III) chromatographiert, welches zuvor als Suspension in Benzol in das N_2 -gesättigte Rohr eingebracht wurde. Nach dem Absitzen des Füllkörpers läßt man 300 ccm N_2 -gesätt. Benzol unter Nachdrücken mit N_2 bei A und Druckausgleich über ein Hg-Ventil bei B (Abbild. 4) durchlaufen.

Nach Einfüllen des braunen Konzentrats und anschließendem Eluieren mit Benzol bildet sich bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von etwa 1 Tropfen/5 Sek. nach einem gelbgrünen, zu verwesenden Vorlauf eine grüne Zone aus, die von einer praktisch kaum mehr wandernden braunen gefolgt wird. Die grüne Fraktion wird für sich abgenommen und in einem 250-ccm-Schlenk-Rohr unter Erwärmen auf 60° im N_2 -Strom bis zur eben beginnenden Kristallabscheidung eingeengt. Man erhält beim langsamen Abkühlen auf etwa 5° dunkelgrüne Blätt-



Abbild. 3



Abbild. 4

chen, welche zuletzt 3 Stdn. i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 1.0 g, entspr. 1.8 % d. Th., bez. auf WCl_6 .

$W(C_6H_6)_2$ (340.1) Ber. W 54.08 C 42.37 H 3.56 Gef. W 54.20 C 41.35 H 3.77
Mol.-Gew. 345 (kryoskop. in Benzol)

2. $[W(C_6H_6)_2]J$

0.5 g (0.0015 Mol) $W(C_6H_6)_2$ werden in einem N_2 -gespülten Schlenk-Rohr in 250 ccm N_2 -gesättigt. Benzol gelöst. Zu der klaren grünen Flüssigkeit läßt man unter magnetischer Rührung über einen aufgesetzten Tropftrichter die Lösung von 177.6 mg (0.0007 Mol) Jod in 150 ccm N_2 -gesätt. Benzol innerhalb von 1 Stde. langsam zutropfen. Zunächst erhält man eine Trübung, nach einiger Zeit scheidet sich unter Aufhellung der Lösung ein voluminöser Niederschlag ab. Man läßt nach beendeter Jodzugabe noch 15 Min. stehen und dekantiert dann die überstehende, noch schwach grüne Flüssigkeit im N_2 -Strom vorsichtig ab. Das gelbe Produkt sammelt man unter N_2 -Schutz auf einer G3-Fritte, wäscht es mehrmals mit N_2 -gesätt. Benzol und trocknet es zuletzt i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Zur Umkristallisation löst man die Substanz nochmals bei etwa 60° in möglichst wenig N_2 -gesätt. absol. Äthanol direkt auf der Fritte, saugt ab und läßt das Filtrat 2 Stdn. unter Eiskühlung stehen. Die ausgeschiedenen, langen orangefarbenen Nadeln werden i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 520 mg, entspr. 75 % d. Th., bez. auf J.

$[W(C_6H_6)_2]J$ (467.1) Ber. W 39.38 C 30.86 H 2.59 J 27.17
Gef. W 40.10 C 30.62 H 2.86 J 27.25

3. Alkalische Disproportionierung von $[W(C_6H_6)_2]J$

In einem N_2 -gespülten 100-ccm-Schlenk-Rohr werden 66 mg (0.000141 Mol) $[W(C_6H_6)_2]J$ ($1.413 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W) in 20 ccm N_2 -gesätt. Wasser gelöst. Die orangebraune Flüssigkeit wird mit 30 ccm O_2 -freiem Benzol überschichtet. Im N_2 -Gegenstrom fügt man 5 ccm einer 30-proz. N_2 -gesätt. Kalilauge zu und schüttelt kräftig durch. Nach einigen Minuten hat sich der ausgefällte grüne Niederschlag in der benzolischen Phase vollständig gelöst, die wäßrige Schicht ist farblos geworden.

Nach sorgfältiger Trennung der beiden Phasen wird das in der wäßrigen Lösung vorliegende WO_4^{2-} mit Quecksilber(I)-nitrat gefällt und nach Glühen bei 800° als WO_3 ausgewogen (5.2 mg $WO_3 \approx 0.224 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W).

Die grüne, das ungeladene $W(C_6H_6)_2$ enthaltende Benzol-Lösung wird zur Trockne eingedampft und der schwarze Rückstand mit konz. Ammoniak und H_2O_2 in WO_4^{2-} übergeführt. Durch Fällung mit Quecksilber(I)-nitrat und Glühen bei 800° werden 27.7 mg WO_3 ($1.194 \cdot 10^{-4}$ g-Atom W) erhalten. Daraus ergibt sich, daß bei der Disproportionierung von $[W(C_6H_6)_2]J$ 5 Tle. $W(C_6H_6)_2$ und 1 Tl. WO_4^{2-} entstanden sind.

4. $Mo(C_6H_6)_2$

Zur Einfüllung der Reaktanten gelten die unter 1. angegebenen Vorschriften. In ein ca. 100 ccm fassendes Einschlußrohr mit seitlichem Ansatz werden 5.0 g (0.018 Mol) chlorkaliumfreies $MoCl_5$, 12.0 g (0.088 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ (Riedel de Haen) und 0.7 g (0.026 Mol) Aluminiumpulver (Merck) eingebracht. Nach gutem Vermischen der Bestandteile werden zuletzt 20 ccm absol. Benzol hinzugefügt. Der Hals des Rohres wird sorgfältig mit einem Wattebausch gesäubert. Man evakuiert anschließend vorsichtig an der Wasserstrahlpumpe und schmilzt das Rohr unter Vakuum ab. Nach gutem Durchschütteln erwärmt man es in waagrechter Lage im eisernen Schutzmantel 15 Stdn. lang auf 125°. Das Öffnen des Bombenrohres unter N_2 -Schutz, das Auswaschen und Trocknen des Inhalts erfolgt wie bei 1. Die Disproportionierungsreaktion zu $Mo(C_6H_6)_2$ wird in einem mit KPG-Rührer, Kernaufsatz und Glas-

stopfen ausgerüsteten 500-ccm-Dreihalskolben so durchgeführt, daß man unter N₂-Schutz, gutem Rühren und Eis-Kochsalzkühlung die feste Masse langsam zu 250 ccm einer 30-proz., O₂-freien Kalilauge zugibt. Das Rühren wird 3 Stdn. im Kältebad, anschließend noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das gebildete Mo(C₆H₆)₂ hat sich während dieser Zeit schaumig an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden. Man saugt die untenstehende Flüssigkeit davon ab und digeriert noch dreimal mit je 100 ccm N₂-gesätt. Wasser. Dann wird der Niederschlag durch kräftiges Schütteln mit Wasser in Suspension gebracht und unter N₂-Schutz in ein G3-Frittengefäß übergeführt und dort abgesaugt. Die grüne Masse wird in einer Trockenpistole über P₂O₅ i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.3 g, entspr. 71% d. Th., bez. auf MoCl₅.

Das Produkt kann durch Auflösen in heißem Benzol, Filtrieren und Abkühlen auf 5° nochmals weiter gereinigt werden.

Mo(C₆H₆)₂ (252.2) Ber. Mo 38.05 C 57.15 H 4.80 Gef. Mo 37.97 C 57.41 H 4.85

5. [Mo(C₆H₆)₂]J

1 g (0.0042 Mol) Mo(C₆H₆)₂ werden in einem N₂-gespülten Schlenk-Rohr in 250 ccm O₂-freiem Benzol gelöst. Zu der über eine G3-Fritte filtrierten, klaren grünen Lösung läßt man, unter N₂-Schutz eine Lösung von 0.480 g (0.0019 Mol) Jod in 250 ccm Benzol zutropfen. Von dem nach anfänglicher Trübung sich ausscheidenden, gelben voluminösen Niederschlag wird zunächst die eben noch grüne Lösung vorsichtig dekantiert und dieser anschließend auf einer G4-Fritte gesammelt. Nach mehrmaligem Waschen mit N₂-gesätt. Äther trocknet man i. Hochvak. Zur Umkristallisation wird das Produkt in 20 ccm reinem absol. Äthanol nochmals von der Fritte gelöst und mit Petroläther langsam wieder ausgefällt. Die orangegelben Blättchen werden i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.2 g, entspr. 82% d. Th., bez. auf J.

[Mo(C₆H₆)₂]J (379.1) Ber. Mo 25.31 J 33.48 Gef. Mo 25.50 J 33.10

6. Alkalische Disproportionierung von [Mo(C₆H₆)₂]J

In einem N₂-gefüllten 250-ccm-Scheidetrichter mit seitlichem N₂-Einleitrohr werden 159.2 mg (0.00042 Mol) [Mo(C₆H₆)₂]J ($4.199 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Mo) in 25 ccm N₂-gesätt. Wasser gelöst. Die klare orangebraune Flüssigkeit wird mit 150 ccm O₂-freiem Benzol überschichtet. Im N₂-Gegenstrom fügt man 10 ccm 30-proz. Kalilauge zu und schüttelt kräftig durch. Nach etwa 15 Min. hat sich der zunächst abgeschiedene grüne Niederschlag in der Benzol-Phase wieder vollständig gelöst, die wäßrige Schicht ist völlig farblos. Beide Phasen werden sorgfältig voneinander getrennt. In der wäßrigen Lösung wird das vorliegende MoO₄²⁻ in essigsaurer Medium mit Bleiacetat gefällt. Es werden 25.1 mg PbMoO₄ ($0.684 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Mo) erhalten. Die grüne, das ungeladene Mo(C₆H₆)₂ enthaltende Benzol-Lösung wird an der Luft zum Kation oxydiert, und nach Abzug des Lösungsmittels der braune Rückstand mit konz. Ammoniak und H₂O₂ gleichfalls zu MoO₄²⁻ umgesetzt. Mit Bleiacetat werden 127.9 mg PbMoO₄ ($3.484 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Mo) gefällt. Daraus ergibt sich, daß bei der Disproportionierung von [Mo(C₆H₆)₂][±] 5 Tle. Mo(C₆H₆)₂ und 1 Tl. MoO₄²⁻ entstanden sind.