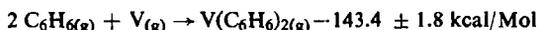


ERNST OTTO FISCHER und ARNO RECKZIEGEL

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLVII¹⁾**Bildungswärmen von Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-vanadin(0)**Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 9. Februar 1961)

Aus den experimentell ermittelten Verbrennungswärmen von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zu $\Delta E = -1787.1 \pm 2.2$ kcal/Mol und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zu $\Delta E = -1730.2 \pm 1.8$ kcal/Mol wurden die Bildungswärmen ΔH_{298}^π für den gasförmigen Zustand zu



für die beiden Di-benzol-Metall(0)- π -Komplexe bestimmt.

Bisherige thermochemische Untersuchungen²⁾ unseres Arbeitskreises galten vor allem der Ermittlung von Bildungswärmen im Gaszustand für einige Aromaten-Metall-Komplexe des Chroms. Wir zeigten dabei zuletzt den Einfluß von Methylgruppen auf die π -Bindungsverstärkung zwischen aromatischen Ringen und Metall am Vergleich von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Cr}[1.3.5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ und $\text{Cr}[1.2.4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ ^{2c)}. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nunmehr über die Bestimmung von Verbrennungs- und Bildungswärmen von Di-benzol-molybdän(0), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ³⁾, und Di-benzol-vanadin(0), $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ⁴⁾, als zwei weiteren, in ihrer Molekelgestalt völlig mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ übereinstimmenden, ungeladenen Elementkomplexen des Benzolringes mit Übergangsmetallen, die jedoch gegenüber diesem eine weit erhöhte Oxydationsempfindlichkeit aufweisen.

Die Bildungswärmen wurden in gewohnter Weise aus den Verbrennungswärmen ermittelt. Um den Einfluß der Gitterenergie zu eliminieren, wurden sie für gasförmiges $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ aus gasförmigem Aromaten und gasförmigem Metall berechnet. Diese Bildungswärme wird im folgenden als ΔH_{298}^π bezeichnet, um sie von der sog. Standard-Bildungswärme ΔH_{298}^0 zu unterscheiden, worunter man die Enthalpieänderung der Reaktion aus den Elementen bei 25°C und 1 at versteht. Für die Berechnung von ΔH_{298}^π muß die Bildungswärme (ΔH_{298}^0) und Verdampfungswärme des Aromaten, die Sublimationswärme des Metalls und des Aromaten-Metall-Komplexes bekannt sein. Mit Ausnahme des letzteren Wertes, den man durch Messung der

¹⁾ XLVI. Mittel.: F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. **94**, 2198 [1961], vorstehend.

²⁾ a) E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **91**, 2213 [1958]; b) S. SCHREINER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959; c) E. O. FISCHER, S. SCHREINER und A. RECKZIEGEL, Chem. Ber. **94**, 258 [1961]; vgl. auch A. K. FISCHER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. phys. Chem. **63**, 154 [1959].

³⁾ E. O. FISCHER und H. O. STAHL, Chem. Ber. **89**, 1805 [1956]; E. O. FISCHER, F. SCHERER und H. O. STAHL, ebenda **93**, 2065 [1960].

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

Dampfdruckkurve erhält, wurden sie alle Tabellen^{5,6)} entnommen. Da die Verbrennungswärmen in der Kalorimeterbombe, d. h. bei konstantem Volumen, gemessen wurden, war außerdem noch die Umrechnung von ΔE , der Änderung der Inneren Energie, in ΔH , die Änderung der Enthalpie, durchzuführen.

Di-benzol-molybdän(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1787.1 \pm 2.2$ kcal/Mol und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1789.8 \pm 2.2$ kcal/Mol berechnet.

		ΔH in kcal/Mol
12 CO _{2(g)} + 6 H ₂ O(l) + MoO _{3(f)}	→ Mo(C ₆ H ₆) _{2(f)} + 16.5 O _{2(g)}	+1789.8
12 C(f) + 6 H _{2(g)} + Mo(f) + 16.5 O _{2(g)}	→ 12 CO _{2(g)} + 6 H ₂ O(l) + MoO _{3(f)}	-1719.2 ^{5a)}
12 C(f) + 6 H _{2(g)} + Mo(f)	→ Mo(C ₆ H ₆) _{2(f)}	+ 70.6
2 C ₆ H _{6(l)}	→ 12 C(f) + 6 H _{2(g)}	- 23.4 ⁶⁾
2 C ₆ H _{6(l)} + Mo(f)	→ Mo(C ₆ H ₆) _{2(f)}	+ 47.2
2 C ₆ H _{6(g)}	→ 2 C ₆ H _{6(l)}	- 16.2
Mo(g)	→ Mo(f)	- 155.5 ^{5b)}
Mo(C ₆ H ₆) _{2(f)}	→ Mo(C ₆ H ₆) _{2(g)}	+ 22.6 ⁷⁾
2 C ₆ H _{6(g)} + Mo(g)	→ Mo(C ₆ H ₆) _{2(g)}	- 101.9

Ergebnis: $\Delta H_{298}^\circ = -101.9 \pm 2.2$ kcal/Mol

Di-benzol-vanadin(0)

Gemessen wurde eine Verbrennungswärme von $\Delta E = -1730.2 \pm 1.8$ kcal/Mol und daraus eine Enthalpieänderung von $\Delta H = -1732.7 \pm 1.8$ kcal/Mol berechnet.

		ΔH in kcal/Mol
12 CO _{2(g)} + 6 H ₂ O(l) + 0.5 V ₂ O _{5(f)}	→ V(C ₆ H ₆) _{2(f)} + 16.25 O _{2(g)}	+1732.7
12 C(f) + 6 H _{2(g)} + V(f) + 16.25 O _{2(g)}	→ 12 CO _{2(g)} + 6 H ₂ O(l) + 0.5 V ₂ O _{5(f)}	-1725.4 ^{5a)}
12 C(f) + 6 H _{2(g)} + V(f)	→ V(C ₆ H ₆) _{2(f)}	+ 7.3
2 C ₆ H _{6(l)}	→ 12 C(f) + 6 H _{2(g)}	- 23.4 ⁶⁾
2 C ₆ H _{6(l)} + V(f)	→ V(C ₆ H ₆) _{2(f)}	- 16.1
2 C ₆ H _{6(g)}	→ 2 C ₆ H _{6(l)}	- 16.2
V(g)	→ V(f)	- 120 ^{5b)}
V(C ₆ H ₆) _{2(f)}	→ V(C ₆ H ₆) _{2(g)}	+ 8.9 ⁷⁾
2 C ₆ H _{6(g)} + V(g)	→ V(C ₆ H ₆) _{2(g)}	- 143.4

Ergebnis: $\Delta H_{298}^\circ = -143.4 \pm 1.8$ kcal/Mol

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es könnte vielleicht zunächst nahe liegen, aus den Bildungswärmen im Gaszustand von $\Delta H_{298}^\circ = -143.4$, -101.9 und -56.6 ²⁾ kcal/Mol für V(C₆H₆)₂, Mo(C₆H₆)₂ und

⁵⁾ a) Die Bildungswärmen von MoO_{3(f)} und V₂O_{5(f)} mit den Werten von $\Delta H_{298}^\circ = -180.3$ und -373 kcal/Mol, sowie b) die Sublimationswärmen Mo(f) → Mo(g) und V(f) → V(g) mit Werten von $+155.5$ und $+120$ kcal/Mol wurden dem Circular of the National Bureau of Standards 500, „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“ (1952) entnommen; vgl. „Handbook of Chemistry and Physics“, 42. Aufl., S. 1882 f., Verlag Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1960.

⁶⁾ „Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds“, Comprising the Tables of the American Petroleum Institute Research Project 44 Extant as of December 31, 1952, Carnegie Press, Pittsburgh, Pennsylvania 1953.

⁷⁾ Herrn Dipl.-Chem. F. SCHERER sei an dieser Stelle für die Durchführung der Dampfdruckmessungen herzlich gedankt.

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zu schließen, daß die Stärke der π -Bindungen der Ringe zum Metall in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Dies ist jedoch nicht berechtigt, da die aus den Verbrennungswärmen ermittelten Werte der Bildungswärmen allein betrachtet noch kein Maß für die Festigkeit der π -Bindung darstellen. Man benötigt außerdem noch die für Cr, Mo und V sehr unterschiedliche Promotionsenergie der Metalle vom Grundzustand in ihren bindungsbereiten Übergangszustand — (Übergänge in den Valenzzustand werden z. B. für Cr in $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit 184 kcal/g-Atom⁸⁾, für Mo in $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit 133 kcal/g-Atom⁸⁾ angegeben) — sowie die für die Anregung der Benzolringe erforderliche Energie, die bei den drei Verbindungen keineswegs gleich groß zu sein braucht und bei völliger Aufhebung der Delokalisierung der π -Bindungen im Ring maximal 70–80 kcal/Mol⁹⁾ betragen könnte. Aus der Zusammenfassung dieser drei Größen (Bildungswärmen, Promotionsenergien der Metalle und Anregungsenergie des Aromaten) erhält man die wahre π -Bindungsenergie zwischen präformierten Ringen und angeregtem Metall, die für $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ bei etwa 300 kcal/Mol liegen dürfte¹⁰⁾. Molekülspektroskopische Daten und röntgenographische Untersuchungen über die Atomabstände in den drei Komplexen sollten weitere Aufschlüsse über die vorstehenden Fragen ermöglichen. Die IR-spektroskopisch gefundene Dreizähligkeit der Benzolliganden¹¹⁾, wie auch die seither röntgenographisch festgestellte „Cyclohexatrien“-Verzerrung derselben im kristallinen $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ¹²⁾ zeigt bereits die Problematik des Gebiets.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (A. R.) sowie Dr. H. P. FRITZ für zahlreiche Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Verbrennungswärmen wurden mit Hilfe eines IKA-Kalorimeters der Fa. Janke & Kunkel (Staufen/Breisgau) gemessen. Zur Ermittlung der Temperaturerhöhung diente ein geeichtes Beckmann-Thermometer mit einer Ablesegenauigkeit von 0.0005°. Die Manteltemperatur des Kalorimeters wurde auf 25°, die Anfangstemperatur der Messung so eingestellt, daß die Korrektur der Temperaturerhöhung möglichst gering war¹³⁾.

Zur Eichung wurde Benzoesäure des Bureau of Standards mit einer Verbrennungswärme von 6323 cal/g bei Wägung in Luft verwendet. Es wurde in der Bombe sowohl bei der Eichung als auch bei der nachfolgenden Verbrennung der Aromaten-Metall-Komplexe kein Wasser vorgelegt, da Berechnungen zeigten, daß in diesem Falle die sog. Washburn-Korrektur unter die Meßgenauigkeit fiel. Die Benzoesäure wurde in üblicher Weise zu einer Pastille gepreßt.

Die untersuchten Aromaten-Metall-Komplexe sind extrem sauerstoffempfindlich, so daß sie in der Bombe bis zum Augenblick der Zündung vor Oxydation sorgfältigst geschützt

⁸⁾ E. M. SHUSTOROVICH und F. DYATKINA, Zhur. Neorg. Khim. 4, 402 [1959]; C. A. 53, 1766c [1959].

⁹⁾ C. A. COULSON, Valence, Oxford Clarendon Press 1952, S. 237.

¹⁰⁾ Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß nach F. A. COTTON, A. K. FISCHER, G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 81, 800 [1959], die Bindungsenergie des gasförmigen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus angeregtem Metall und präformiertem CO ungefähr 520 kcal/Mol beträgt. Die Promotionsenergie von Cr in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde in diesem Falle nach H. A. SKINNER und F. SUMNER, J. inorg. nucl. Chem. 4, 245 [1957], zu 169 kcal/Mol berechnet.

¹¹⁾ H. P. FRITZ, Internat. Conf. on Coord. Compounds, London 1958.

¹²⁾ K. A. JELLINEK, Nature [London] 187, 871 [1960].

¹³⁾ Vgl. W. A. ROTH, Thermochemie, Samml. Göschen, Bd. 1057, 2. Aufl., S. 22 (Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin).

werden mußten. Sie wurden daher unter Argon in kleinen Glaskugeln eingeschmolzen. Diese wurden im Falle des $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ durch Zündung einer kleinen Benzoesäurepastille zerstört und ihr Inhalt so der Verbrennung zugänglich gemacht. Bei der Vermessung des $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, für das auch eine verbesserte präparative Vorschrift ausgearbeitet wurde, verwendeten wir an Stelle der Benzoesäure ein flüssiges Paraffin mit bekannter Verbrennungswärme (11010 cal/g)¹⁴⁾. Die bei der Bildung von Fe_2O_4 (aus dem Zünddraht) und HNO_3 (aus restlichem Luftstickstoff) entwickelte Energie wurde in Rechnung gesetzt.

1. Eichung des Kalorimeters mit Benzoesäure

Einwaage (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Wasserwert (in cal/°C)
0.6272	1.5707	19.0	2537.0
0.6244	1.5616	20.1	2541.1
0.6343	1.5860	20.1	2541.5
0.6253	1.5641	18.3	2539.5
0.6340	1.5834	17.7	2542.9
0.6057	1.5181	19.9	2535.9

Der daraus berechnete mittlere Wasserwert von $2539.7 \pm 1.1 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ erhöht sich durch den Wasserwert der Glaskölbchen, die bei der nachfolgenden Verbrennung der Aromaten-Metall-Komplexe verwendet werden, auf $2540.0 \pm 1.1 \text{ cal/}^\circ\text{C}$.

2. Verbrennungswärme des Di-benzol-molybdäns(0)³⁾

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (in g)	Benzoesäure (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.2832	0.2096	1.3179	19.9	7070.3
0.1352	0.3405	1.2322	19.0	7084.3
0.2402	0.2691	1.3499	19.1	7111.2
0.1878	0.2735	1.2122	19.8	7081.5

Ergebnis: $\Delta E = -7086.8 \pm 8.7 \text{ cal/g} = -1787.1 \pm 2.2 \text{ kcal/Mol}$

3. Verbrennungswärme des Di-benzol-vanadins(0)

$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (in g)	Paraffin (in g)	korr. Temp. (in °C)	Fe + HNO_3 (in cal)	Verbrennungswärme (cal/g)
0.3862	0.1751	2.0350	19.6	8341.2
0.2691	0.2571	2.0045	19.9	8327.0
0.2389	0.2851	2.0315	19.9	8376.3
0.2930	0.2568	2.0866	21.5	8365.5
0.2575	0.2952	2.1344	21.5	8348.3

Ergebnis: $\Delta E = -8351.7 \pm 8.8 \text{ cal/g} = -1730.2 \pm 1.8 \text{ kcal/Mol}$

4. Darstellung von $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Die frühere Vorschrift⁴⁾ wurde durch Anwendung tieferer Temperaturen bei der Hydrolyse sowie Einsatz eines großen Überschusses an AlCl_3 in ihrer Ausbeute erheblich verbessert.

In einen 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer und einem Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Überdruckventil ausgestattet ist, gibt man 11 g (0.4 Mol) getrocknetes Al-Pulver, 120 g (0.9 Mol) pulverisiertes AlCl_3 sowie 500 ccm absol., N_2 -gesätt. Benzol. Dann setzt man einen Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr auf und macht die Apparatur durch abwechselndes

¹⁴⁾ Produkt der Firma Riedel de Haën, Seelze bei Hannover.

Evakuieren und Einleiten von N_2 luftfrei. In den Tropftrichter füllt man im schwachen N_2 -Gegenstrom eine Lösung von 20 ccm (36 g; 0.19 Mol) VCl_4 ¹⁵⁾ in 200 ccm absol., N_2 -gesättigtem Benzol.

In den zuvor unter Rühren zum Sieden erhitzten Kolbeninhalt läßt man dann die rotbraune C_6H_6/VCl_4 -Lösung im Laufe von etwa 3 Stdn. langsam zutropfen und hält weitere 15 Stdn. unter mäßigem Rückfluß und kräftigem Rühren. Es fällt bald ein goldgelber Niederschlag aus, der mit dem Fortschreiten der Reaktion stetig an Menge zunimmt. Gegen Ende der Umsetzung zeigt auch die benzolische Lösung diese Farbe.

Nach Abkühlenlassen unter N_2 auf Raumtemperatur ersetzt man Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer durch Schlißstopfen und einen Kernaufsatz und engt den Inhalt des Kolbens im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Trockne ein. Der feste Rückstand wird in ein N_2 -gefülltes Schlenk-Rohr übergeführt.

Währenddessen hat man in einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und N_2 -Ansatz 1 l einer 30-proz. wäßrigen Kalilauge nach Zugabe von 70 g $Na_2S_2O_4$ unter starkem Rühren und N_2 -Schutz auf -10° vorgekühlt. Der Inhalt des Schlenk-Rohrs wird zu dieser nun portionsweise innerhalb von 3 Stdn. unter N_2 zugegeben. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über -5° ansteigt und lebhaft gerührt wird. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich das hydrolytisch gebildete $V(C_6H_6)_2$ allmählich als dunkelbraune schaumige Masse.

Nachdem die Suspension Raumtemperatur angenommen hat, gibt man unter kräftigem Rühren 800 ccm Benzol zu, stellt nach 10 Min. den Rührer ab und läßt Phasentrennung eintreten. Die tief braun gefärbte benzolische Schicht wird über einen PVC-Schlauch und eine G3-Fritte in ein luftfreies 2-l-Schlenk-Rohr abgesaugt. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis schließlich neu zugesetztes Benzol auch bei längerem Rühren ungefärbt bleibt und alles $V(C_6H_6)_2$ extrahiert ist. Die gesammelten Auszüge werden im Schlenk-Rohr bei Raumtemperatur im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Trockne eingengt.

Der Rückstand wird in ein geräumiges Sublimationsgefäß übergeführt und i. Hochvak. auf 130° erhitzt. Man erhält als Sublimat $V(C_6H_6)_2$ in schwarzen, durch geringe Mengen eines Öls noch verunreinigten Kristallen. Zur weiteren Reinigung sublimiert man diese noch zweimal bei 130° und wäscht auf einer G3-Fritte mit N_2 -gesättigtem n-Pentan oder kristallisiert aus N_2 -gesätt. Toluol (~ 1 g/200 ccm) um.

Ausbeute nach der ersten Sublimation 14–18 g (36–46% d. Th., bez. auf VCl_4). Bei der weiteren Reinigung durch Sublimation oder Umkristallisieren wird die Verbindung zu über 90% wiedergewonnen. Schmp. 277–278°.

¹⁵⁾ Dargestellt durch Überleiten von Cl_2 über reines pulverisiertes Metall in der Wärme und aufbewahrt unter trockenem N_2 .