

## ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXVI\*. DI-HEXAMETHYLBENZOL-METALL- $\pi$ -KOMPLEXE DES EIN- UND ZWEIWERSTIGEN KOBALTS UND RHODIUMS

ERNST OTTO FISCHER UND HANS HASSO LINDNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. August 1963)

Im System der Doppelkegel- $\pi$ -Komplexe ungeladener Sechsring-Aromaten mit Übergangsmetallen waren lange Zeit nur Verbindungen bekannt, deren Elektronenbilanzen die "Edelgasregel" bestätigten, sowie einige wenige, welche ein Defizit von einem, höchstens zwei Elektronen gegenüber der nächsten Edelgasschale aufwiesen<sup>2</sup>.

TABELLE I  
SYSTEM DER DI-SECHSRINGAROMATEN-METALL- $\pi$ -KOMPLEXE  
Stand 1960

| NG         | 5  |    | 6  |    |    | 7  |    |    | 8  |    |    |    |    |    |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ZM         | V  | Cr | Mo | W  | Mn | Tc | Re | Fe | Ru | Os | Co | Rh | Ir |    |
| $n_{ZM}$   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|            | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |    | +2 | +2 | +2 | +3 | +3 | +3 |
|            | 0  | 0  | 0  | 0  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| $\Sigma e$ | 34 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|            | 35 | 35 | 53 | 85 | 35 | 53 | 85 |    |    |    |    |    |    |    |
|            |    | 36 | 54 | 86 | 36 | 54 | 86 | 36 | 54 | 86 | 36 | 54 | 86 |    |
| $D$        | -2 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|            | -1 | -1 | -1 | -1 | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |    |
|            |    | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |    |

NG = Nebengruppe des Periodensystems; ZM = Zentralmetall des Komplexes;  $n_{ZM}$  = Oxidationszahl des Zentralmetalls;  $\Sigma e$  = Summe der Zentralmetall-Elektronen und der Liganden- $\pi$ -Elektronen;  $D$  = Differenz zwischen  $\Sigma e$  und der Elektronenzahl der nächsten Edelgasschale.

Erst 1961 berichteten dann Tsutsui und Zeiss über den ersten Fall einer Überschreitung der Edelgasschale bei derartigen Komplexen: sie beschrieben die einwertige, diamagnetische Komplexkation  $\{\text{Co}^I[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ , das sie auf dem Wege der Trimerisierung von *z*-Butin an  $\sigma$ -Mesityl-kobalt erhalten hatten<sup>3</sup>. Wir stellten uns nun die Frage, ob mit der schon länger bekannten  $\text{AlCl}_3$ -Methode ("reduktive Friedel-Crafts-Synthese")<sup>2,4</sup> diese Verbindung ebenfalls erhalten und auch die dazu homologen Di-aromaten-Komplexe des Rhodiums und Iridiums dargestellt werden könnten. Über gleichzeitig aufgenommene Untersuchungen am Fe-System wurde bereits kurz

\* LXXV. Mitteil.: Siehe Ref. 1.

berichtet. Durch Reduktion von  $\{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$  liessen sich stabile Di-hexamethylbenzol-Komplexe des ein- und nullwertigen Eisens zugänglich machen<sup>5</sup>.

### I. WAHL DER REAKTIONSPARTNER

Überschreitungen der Edelgas-Elektronenkonfiguration waren, wie sich neben dem damals noch allein vorliegenden Co-Befund aus Tabelle I mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten liess, am ehesten bei den Metallen der 8. Nebengruppe zu erwarten. Wir selbst wandten uns daher den Metallen Co und Rh zu und setzten ihre wasserfreien Chloride  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{RhCl}_3$  im System  $\text{MX}_n/\text{AlX}_3/\text{Aromat}$ , gegebenenfalls unter Zusatz von Al zur Reduktion der Metallwertigkeit, ein.

Als Aromat wurde Hexamethylbenzol gewählt, da es die zu erwartenden Komplexkationen auch ungewöhnlicher Oxydationszahlen am ehesten zu stabilisieren versprach. Seine starken Donoreigenschaften sollten die Entstehung der Komplexe begünstigen, seine Raumerfüllung den vor allem wohl durch Hydratation des Zentralmetalls erfolgenden Zerfall hindern, seine Permethylierung Umalkylierungen und ähnliche, unter Bedingungen der Friedel-Crafts-Synthese ablaufende Veränderungen des Liganden weitgehend ausschliessen.

$\text{AlCl}_3$  konnte, wie sich zeigte, nur im Fall des Kobalts mit Erfolg verwendet werden; für die Komplexbildung von Rh erwies sich  $\text{AlBr}_3$  als nötig.

### II. WAHL DER REAKTIONSBEDINGUNGEN

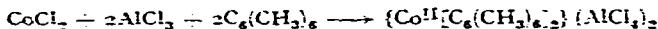
Die Reaktionen wurden als Schmelzreaktionen ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt; bei Verwendung des für die optimale Di-benzol-chrom(o)-Synthese<sup>6</sup> gefundenen Mischungsverhältnisses  $\text{AlX}_3:\text{MX}_n = 7:1$  lagen die Schmelztemperaturen bei 60–90°, die Reaktionstemperaturen bei 90–160°.

Die Solvolyse der primär entstehenden Halogenoaluminat musste schonend, die Fällung der freien Komplexkationen meist rasch erfolgen. Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders vermerkt, unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Untersuchung der Reaktionsbedingungen und ihrer Ergebnisse zeigte charakteristische Unterschiede der beiden homologen Elemente auf.

### III. ERGEBNISSE

#### 1. Komplexkationen des Kobalts

a)  $(\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2)^{++}$ . Im System  $\text{AlCl}_3/\text{CoCl}_2/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  bildet sich innerhalb weniger Stunden im Verlauf einer Schmelzreaktion bei ca. 90–120° nach der formalen Gleichung



ein Primärkomplex, dessen bei –50° vorgenommene schonende Solvolyse mit Methanol und Wasser das gelbbraune, wenig beständige  $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkation freisetzt:



Fällt man dieses mit  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , so erhält man mit 85–90% Ausbeute einen luftstabilen, in Aceton und Äther unlöslichen, nadlig-feinkristallinen gelbbraunen Niederschlag der

Zusammensetzung  $\{\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$ . Seine auf der magnetischen Waage vorgenommene Untersuchung bewies das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons:

$$\chi_{\text{mol}}^{290^\circ\text{K}} = + (1306 \pm 119) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

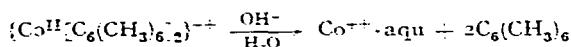
$$\chi_{\text{mol}}^{193^\circ\text{K}} = + (2295 \pm 237) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{mol}}^{90^\circ\text{K}} = + (4274 \pm 396) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 1.73 \pm 0.05 \text{ B.M.}$$

Demnach ist das Co(II)-Komplexkation isoelektronisch mit dem vor einiger Zeit von uns beschriebenen<sup>5</sup> violetten  $\{\text{Fe}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ . In beiden Komplexionen wird die Krypton-Konfiguration um 1 Elektron, das vermutlich weitgehend delokalisiert ist, überschritten. Wir sehen in den beiden Kationen Analogverbindungen zum ungeladenen  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  auf dem Gebiet der Di-cyclopentadienyli-metallkomplexe.

Die saure Lösung, welche das freigesetzte Co(II)-Komplexkation enthält, zersetzt sich, auch unter  $\text{N}_2$ , innerhalb kurzer Zeit, in der Hitze und in alkalischer Lösung sogar momentan. Die wohl durch nucleophilen Angriff der  $\text{OH}^-$ -Ionen erfolgende, daher durch  $\text{H}^+$ -Ionen etwas zurückdrängbare Zerstörung des Komplexes führt zum Verschwinden der Komplexfarbe und zum Auftreten von  $\text{Co}^{++}\text{-aqu}$ -Ionen und freiem Hexamethylbenzol. Doch läuft, wie im folgenden gezeigt wird, neben der Reaktion



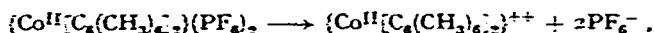
offensichtlich auch noch eine Valenzdisproportionierung des Co(II)-Komplexkations ab, deren Nachweis uns durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der Hexafluorophosphate des ein- und zweiwertigen Co-Komplexes gelang.

b) Die Valenzdisproportionierung des  $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ -Kations. Fällt man das nach a) freigesetzte Komplexkation sofort mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , so resultiert bei raschen Abfiltrieren und Trocknen mit ca. 75% Ausbeute ein hydrophiler, gelbbrauner, an trockener Luft stabiler Niederschlag der Zusammensetzung  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$ . Arbeitet man nicht rasch genug, so bemerkt man eine Aufhellung des Niederschlags, und damit verbunden verschieben sich die Analysenwerte des Komplexsalzes in Richtung auf eine Zusammensetzung  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ . Man erhält ein solches Produkt analysenrein als wasserunlösliches, intensiv gelbes, luftstabiles Pulver, wenn man die Fällungen hinreichend lange, d.h. bis zum völligen Verschwinden der gelbbraunen Lösungsfarbe, ausrührt.

Die mit der Hydrolyse beginnende, durch Bildung wasserunlöslicher Salze verzögerte Sekundärreaktion besteht offensichtlich in einer Reduktion des Zentralmetalls des Komplexkations, die trotz Abwesenheit von Reduktionsmitteln, sowohl unter  $\text{N}_2$  wie aber auch in Gegenwart von Luft, abzulaufen vermag. Dies veranlasste uns zu weiteren Untersuchungen.

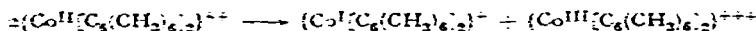
Wie wir fanden, läuft die Reaktion  $\{\text{Co}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2 \rightarrow \{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$  sowohl in neutraler wie auch in stark saurer Lösung unter gleichzeitiger Bildung von freien  $\text{Co}^{++}\text{-aqu}$ -Ionen und  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  ab; in alkalischem Medium unterbleibt sie hin-

gegen. Die quantitative Aufarbeitung von Disproportionierungs-Ansätzen, auch unter  $N_2$ , zeigte, dass unabhängig von der eingesetzten Menge des Kobalt(II)-Komplexes rund zwei Drittel zum Co(I)-Komplex reduziert werden, während sich das restliche Drittel in Form freier  $Co^{2+}$ -aqu-Ionen wiederfindet. Diese verursachen die dann vorliegende schwache Rosafärbung der ursprünglich orangebraunen Lösung. Wir möchten aus diesen Befunden vorerst mit aller Vorsicht auf folgende Reaktionsabläufe schliessen: einleitend erfolgt eine relativ langsame, für die Bildung der Folgeprodukte geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation, etwa gemäss



Ihr schliesst sich dann offenbar die Disproportionierung an. Auf Grund der gefundenen Mengen an Co(I)-Komplex müssen wir die kurzzeitige Entstehung eines Co(IV)-Komplexes vermuten, der sekundär sehr schnell durch Hydratation des Zentralmetalls zerfällt. Der auf den Verlust der  $C_6(CH_3)_6$ -Liganden folgende Übergang von freiem  $Co^{4+}$  in  $Co^{2+}$ -aqu erscheint als plausibler Schlussschritt. Auch früher waren schon des öfteren solche Disproportionierungsreaktionen an Aromaten-metall-komplexen beobachtet worden; es sei nur an das  $[Mo(C_6H_6)_2]^{2+}$ - und  $[W(C_6H_6)_2]^{2+}$ -Kation erinnert, die in alkalischer Lösung zu  $Mo(C_6H_6)_2$  und  $MoO_4^{--}$  bzw.  $W(C_6H_6)_2$  und  $WO_4^{--}$  disproportionieren<sup>7</sup>.

Treibende Kraft der Valenzdisproportionierung dürfte wohl die Änderungstendenz des im Co(II)-Komplekkation vorliegenden  $37e^-$ -Systems sein. Die oben dargestellten, experimentell erhaltenen Befunde schliessen unseres Erachtens jedenfalls eindeutig aus, dass ein zunächst eher vermuteter 1:1-Mechanismus im Sinne von



vorliegt. Zwar indirekt, aber doch recht zwingend wird daraus zugleich deutlich, dass das der Edelgasregel entsprechende, hier möglicherweise doch als intermediär auftretend zu diskutierende Co(III)-Komplekkation zumindest sehr instabil sein dürfte. Alle erneuten Versuche, es in Substanz zu fassen, schlugen fehl. Frühere Angaben hierzu<sup>8</sup> liessen sich von uns trotz verschiedenster Bemühungen bisher nicht mehr reproduzieren.

c)  $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}^+$ . Den direkten Weg zum Di-hexamethylbenzol-Co(I)-Komplekkation erschloss die Anwendung der reduktiven Friedel-Crafts-Synthese. Wie wir fanden<sup>9</sup>, bildet sich im System  $CoCl_2/AlCl_3/C_6(CH_3)_6$  bei Verwendung mindestens stöchiometrischer Mengen Al nach der formalen Gleichung



innerhalb von etwa 4 Stunden bei  $90-100^\circ$  eine gelbgrüne Schmelze, deren schonende Hydrolyse mit  $CH_3OH/H_2O$  mit sehr guter Ausbeute direkt zum freien, gelben Co(I)-Komplekkation führt. Setzt man mehr als die nach obiger Gleichung notwendige Menge an Al zur Schmelze zu, so bleibt dieses hinsichtlich einer Weiterreduktion, etwa zu einem Co(0)-Komplex, wirkungslos.

Die Analyse des mit  $NH_4PF_6$  aus der mässig stabilen sauren Lösung fällbaren, schwerlöslichen, tiefgelben Niederschlags ergab die Zusammensetzung

$\{\text{Co}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+ \text{PF}_6^-$  und bewies neben dem IR-Spektrum (siehe Tabelle 2) die Identität mit der nach b) durch Disproportionierung erhaltenen Verbindung.

Auch mit anderen grossen einwertigen Anionen, z.B.  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  und  $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  lassen sich die entsprechenden Salze ausfällen. Sie sind wie das Hexafluorophosphat im Gegensatz zu der das freie Komplexkation enthaltenden wässrigen Lösung stabil. Die durch Konzentrationsfällungen mit NaCl und NaBr erhaltenen Di-hexamethylbenzol-Co(I)-halogenide beginnen sich bald nach ihrer Isolierung aus der wässrigen Lösung zu zersetzen.

Eine Überraschung erbrachte die magnetische Untersuchung von  $\{\text{Co}^I[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+ \text{PF}_6^-$ . Es fand sich Paramagnetismus:

$$\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = +(3751 \pm 264) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = +(5602 \pm 370) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +(11996 \pm 793) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = 2.95 \pm 0.08 \text{ B.M.}$$

Damit weist das von uns dargestellte Di-hexamethylbenzol-kobalt(I)-Kation zwei ungepaarte Elektronen auf. Dieser Befund entspricht völlig dem Ergebnis am isoelektronischen  $\text{Fe}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2^5$  und lässt sich in der Fünfring-Aromaten-Metall-Komplex-Chemie in formale Analogie zum ebenfalls paramagnetischen  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  setzen. Er steht jedoch im Widerspruch zu den Angaben von Tsutsui und Zeiss, die das von ihnen erstmals auf anderem Wege dargestellte  $\{\text{Co}^I[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$  als diamagnetisch beschrieben<sup>3</sup>. Es gelang uns nicht, auf dem von den Autoren angegebenen Weg Präparate zu erhalten, die mit den von uns dargestellten übereinstimmen. Paramagnetismus an 6-fach koordinierten Co(I)-Komplex-Kationen wurde auch im Falle des  $[\text{Co}^I(\text{dipy})_3]^+$  gefunden<sup>10</sup>.

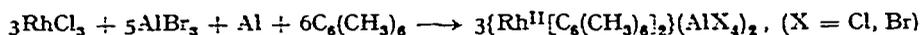
Auch im System  $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{Mesitylen}$  entsteht im übrigen, wahrscheinlich ebenfalls auf dem Weg einer Sekundärreaktion analog b), ein paramagnetisches, mit  $\text{PF}_6^-$  fällbares Co(I)-Komplexkation. Die Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  auf Mesitylen führt jedoch offenbar zu Veränderungen des Aromaten.

Erste Versuche  $\{\text{Co}^I[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$  mit Natrium in fl.  $\text{NH}_3$  noch weiterhin zu  $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$  zu reduzieren, scheinen Erfolg zu versprechen. Wir erhielten auf diesem Wege einen extrem luftempfindlichen, in organischen Lösungsmitteln mit orangebrauner Farbe gut löslichen Co-Komplex, der nach vorläufigen Untersuchungen einen Paramagnetismus von  $\sim 1.7$  B.M. aufweist.

## 2. Komplexkationen des Rhodiums

Die homologen Komplexkationen des Rhodiums(I) und -(II) fanden wir erst, als wir die im Kobalt-System bewährten Reaktionsbedingungen beträchtlich abänderten: Verwendung von  $\text{AlBr}_3$ , höhere Temperatur und längere Reaktionszeiten erwiesen sich als erforderlich.

a)  $\{\text{Rh}^{II}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ . Im System  $\text{RhCl}_3/\text{AlBr}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6/\text{Al}$  (1 Red.-Äquivalent) bildet sich, wohl etwa im Sinne einer Komplexbildung nach



eine tiefrote Schmelze. Schnell und für den Aromaten am schonendsten tritt die Komplexbildung ein, wenn das Gemisch aus  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{Al}$  bei  $160^\circ$  längere Zeit vorreagiert, und erst dann, bei ca.  $135^\circ$ , Hexamethylbenzol zugesetzt wird.

Schonende Hydrolyse setzt das blutrote  $\text{Rh(II)}$ -Komplekxkation frei, das mit  $\text{PF}_6^-$  als leuchtend rotes, in  $\text{H}_2\text{O}$  mässig lösliches, zersetzliches  $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$  und mit  $\text{PtCl}_6^-$  als dunkelrotes, in organischen Lösungsmitteln weitgehend unlösliches, luftstabiles  $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtCl}_6$  gefällt werden kann. Die das freie Komplekxkation enthaltende wässrige Lösung zersetzt sich wie im Fall des Kobalts alkalisch sofort, sauer langsam. Unter gleichen Bedingungen sind die  $\text{Rh}$ -Komplekxkationen jedoch generell stabiler als die des Kobalts.

Wie erwartet, zeigte die magnetische Untersuchung des komplexen  $\text{Rh(II)}$ -hexafluorophosphats, dass auch das  $\text{Rh(II)}$ -Komplekxkation mit  $\mu_{\text{eff.}} = 1.32 \pm 0.08$  B.M. wieder paramagnetisch ist, einem über die Xenonschale hinausgehenden Elektron entsprechend:

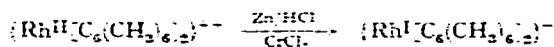
$$\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = +(739 \pm 72) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = +(1162 \pm 108) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{30^\circ\text{K}} = +(2461 \pm 215) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

b)  $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^-$ . Beide Methoden, die zur Auffindung des  $\text{Co(I)}$ -Komplekxkations geführt hatten, versagten: in wässrigen Lösungen, die  $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{PF}_6)_2$  enthielten, konnten wir keine Disproportionierung wie im homologen  $\text{Co}$ -System beobachten; sie waren noch nach Tagen rot. Eine Vergrösserung der der Schmelze zugesetzten  $\text{Al}$ -Menge über ein Reduktionsäquivalent hinaus hatte nur die Abscheidung von metallischem Rhodium zur Folge.

Dagegen war es schliesslich möglich, das nach a) erhaltene  $\text{Rh(II)}$ -Komplexion gemäss



mit  $\text{Zn}$  oder  $\text{CrCl}_2$  in saurer Lösung zum hellgelben, auch an Luft recht stabilen  $\text{Rh(I)}$ -Komplexion zu reduzieren.

Die Vollanalyse des mit  $\text{PF}_6^-$  fällbaren hellgelben Niederschlags bestätigte die Zusammensetzung  $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ . Die in Aceton leicht lösliche, in Äther unlösliche Substanz verhielt sich auf der magnetischen Waage völlig anders als die homologe  $\text{Co}$ -Verbindung. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab die folgenden molaren Suszeptibilitäten:

$$\chi_{\text{Mol}}^{221^\circ\text{K}} = -(378 \pm 86) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{30^\circ\text{K}} = -(344 \pm 86) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Wir schliessen aus dem damit bewiesenen *Diamismagnetus*, dass die beiden über die  $\text{Xe}$ -Schale hinaus überzähligen Elektronen spingekoppelt vorliegen. Es erscheint uns denkbar, dass das Eintreten bzw. Ausbleiben der Valenzdisproportionierung der 2-wertigen Komplekxkationen mit dem auffallenden Unterschied der Elektronenkonfigurationen der 1-wertigen Komplekxkationen zusammenhängt.

Auf analogem Wege entsteht bei Verwendung von Mesitylen ein fahlgelbes, an Luft stabiles Hexafluorophosphat, dessen Zusammensetzung der Verbindung

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$  entspricht. Doch ist es wahrscheinlich, dass unter den Reaktionsbedingungen das Mesitylen verändert wird.

*Rh(III)-Komplekkationen* konnten entgegen früheren Angaben<sup>8</sup> in Substanz nicht mehr gefasst werden. Sie sind wie die homologen Co-Verbindungen offenbar sehr labil.

Von den Hexafluorophosphaten der einwertigen sowie den Hexachloroplatinaten der zweiwertigen Di-hexamethylbenzol-Kobalt- bzw. Rhodium-Komplekkationen erhielten wir die in Tabelle 2 zusammengefassten IR-Spektren im NaCl- und teilweise auch CsBr-Bereich.

TABELLE 2

## IR-SPEKTREN

Aufnahmen: in Nujol/Hostaflon. Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sh = Schulter, Ar = Hexamethylbenzol.

| Ar         | $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Ar}_2]\text{PF}_6$ | $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Ar}_2]\text{PF}_6$ | $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Ar}_2]\text{PtCl}_6$ | $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Ar}_2]\text{PtCl}_6$ |
|------------|--|--|---|---|
| 2994 m, sh | 3003 m   | 2976 m   |   |   |
| 2933 s     | 2933 s   | 2916 m   | 2933 w, sh  |   |
| 1587 w, sh | 1577 w   | 1577 w   |   |   |
| 1466 s, sh |  |  |   |   |
| 1458 s     | 1456 s, b                                      | 1447 s   | 1443 m  | 1435 m  |
| 1379 m     | 1395 s   | 1391 s   | 1383 s  | 1376 s  |
| 1302 w     | 1292 m   | 1292 m   | 1290 s  | 1287 s  |
| 1269 w     |  | 1272 m   |   |   |
|            | 1155 w   | 1168 m   | 1167 m, b   | 1170 w  |
|            |  | 1148 m   |   |   |
| 1059 s     | 1064 s   | 1067 s   | 1070 m  | 1070 m  |
|            | 1023 m   | 1017 s   | 1010 m  | 1012 m, sh  |
| 994 m      | 997 m  | 987 m, sh                                      | 986 s   | 988 m   |
|            | 876 s  | 875 s  |   |   |
|            | 840 ss, b                                      | 840 ss, b                                      |   |   |
| 796 m      | 789 m  | 790 m  | 794 m   | 789 w   |
|            | 775 w  | 775 m  |   |   |
|            |  | 671 m  |   |   |
|            |  | 636 s  |   |   |
|            | 580 m, sh                                      | 602 sh   | 588 m   |   |
|            | 555 s, b                                       | 552 s, b                                       | 552 m, b  |   |
|            |  | 518 w  |   |   |
|            | 495 sh   | 495 m, b                                       |   |   |
|            |  | 483 sh   |   |   |

Hinsichtlich der Liganden definierte *Iridium-Komplekkationen* wurden auf dem für die Rh- und Co-Komplekkationen beschriebenen Syntheseweg noch nicht erhalten, da bei den erforderlichen Reaktionszeiten und -temperaturen die eingesetzten Aromaten bereits verändert werden. Indessen ist sicher, dass sowohl bei Verwendung von Hexamethylbenzol wie auch von Mesitylen Primärkomplexe entstehen, deren Hydrolyse und Reduktion zu fast farblosen, schwach gelblichen, fällbaren Ir(I)-Komplekkationen führt. Ihre Untersuchung und analytische Sicherung wird weiter verfolgt.

Mit diesen und den gleichlaufend erhaltenen, jedoch bereits früher veröffentlichten Ergebnissen am Eisen<sup>5</sup> erhält die 8. Nebengruppe in der eingangs gezeigten Tabelle 1 unter Auslassung der nicht mehr gesichert erscheinenden Co(III)-, Rh(III)- und Iridium(III)-Komplekkationen nunmehr folgendes Aussehen.

Aus dieser Aufstellung ergibt sich deutlich, dass niedrige Oxydationszahlen des Zentralmetalls für die Stabilität von Komplexen der Übergangsmetalle mit ungelade-

TABELLE 3  
DI-SECHSRINGAROMATEN-METALL- $\pi$ -KOMPLEXE DER 8. NEBENGRUPPE  
Stand 1963

| ZM         | Fe                         | Ru              | Os              | Co                   | Rh                   | Ir              |
|------------|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|
| $n_{ZM}$   | $\frac{+2}{+1}$            | $\frac{+2}{+1}$ | $\frac{+2}{+1}$ | $\frac{+2}{+1}$      | $\frac{+2}{+1}$      | $\frac{+2}{+1}$ |
| $\Sigma c$ | $\frac{0}{36}$<br>37<br>38 | $\frac{0}{54}$  | $\frac{0}{86}$  | $\frac{0}{37}$<br>38 | $\frac{0}{55}$<br>56 | $\frac{0}{88}$  |
| $D$        | $\frac{+1}{+2}$            | $\frac{+1}{+2}$ | $\frac{+1}{+2}$ | $\frac{+1}{+2}$      | $\frac{+1}{+2}$      | $\frac{+1}{+2}$ |

nen Sechsringaromaten eine grössere Rolle spielen als die Einhaltung der Edelgasregel.

Wir sehen die Ursache hierfür in dem gegenüber dem  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring wesentlich stärkeren  $\delta$ -Charakter des aromatischen Sechsrings in  $\pi$ -Komplexen. Mit steigender Oxydationszahl des Metalls müssen infolge der gleichnamigen Ladung dann die Abstossungskräfte rasch zunehmen, sodass Instabilität der Metall- $\pi$ -komplexe resultiert.

Die Frage nach der Grösse des für  $n_{ZM}$  und  $D$  möglichen Spielraums wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### 1a) $\{Co[C_6(CH_3)_6]_2\}^{2+}$

650 mg (5 mMol) wasserfreies  $CoCl_2$ , 2.43 g  $C_6(CH_3)_6$  (15 mMol) und 4.66 g (35 mMol)  $AlCl_3$  werden unter Luftausschluss in einem "Schmelzkolben" (ca. 50 ml fassend, mit  $N_2$ -Einleitungshahn versehen, in Form einer kurzen Kühlfalle) unter  $N_2$  mit einem KPG-Rührer durchgemischt und im Ölbad auf  $110^\circ$  erwärmt. Nach dem Zusammenschmelzen wird die Reaktionsmischung ca. 4 Stdn. bei  $90^\circ$  gerührt.

Die entstandene tiefbraune homogene Schmelze wird mit flüssiger Luft eingefroren, im Kolben durch Zerstoßen pulverisiert und unter Rühren bei  $-60^\circ$  im  $N_2$ -Gegenstrom in einen 60 ml Methanol enthaltenden 250-ml-Kolben eingetragen. Man rührt solange, bis sich eine gleichmässige gelbbraune Suspension gebildet hat (ca. 2 Stdn.) und tropft dann ziemlich rasch 90 ml  $H_2O$  zu, wobei viel  $C_6(CH_3)_6$  ausfällt. Nach kurzem Durchrühren wird die entstandene Mischung rasch über eine mit Glaswolle bedeckte G3-Frittenplatte in einen 250-ml-Kolben gesaugt, worin man die wässrige Lösung des Fällungsanions vorgelegt hat oder sie rasch danach unter Rühren zutropft.

1a<sub>1</sub>)  $\{Co[C_6(CH_3)_6]_2\}PtCl_6$ . Man tropft zu der das freie Komplexkation enthaltenden orangebraunen Lösung rasch unter  $N_2$  eine konzentrierte, wässrige Lösung von 3 g (6 mMol)  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . Die entstehende gelbbraune, schnell absitzende Fällung wird nach ca. 15 Min. unter  $N_2$  über eine G4-Fritte abfiltriert, auf der Frittenplatte mehrmals mit Wasser, dann mehrmals mit Aceton, schliesslich mit Äther gewaschen und anschliessend i. Hochvak. getrocknet. Feinkrist., gelbbraun-olives, luftstabiles Pulver, Zers. ab  $140^\circ$ , Ausbeute 3.44 g, entspr. 86.9 % d.Th. (bez. auf  $CoCl_2$ ). (Gef.: C, 36.47; H, 4.58; Cl, 26.70; Co, 7.20; Pt, 23.90.  $C_{24}H_{36}Cl_6CoPt$  ber.: C, 36.42; H, 4.58; Cl, 26.88; Co, 7.45; Pt, 24.66 %.)

1a<sub>2</sub>)  $\{Co[C_6(CH_3)_6]_2\}(PF_6)_2$ . Man lässt die nach 1a) hergestellte, das freie Kation enthaltende wässrige Lösung unter N<sub>2</sub> in eine vorgelegte konzentrierte Lösung von 5 g (30 mMol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> einlaufen, rührt wenige Minuten bis zur Zusammenballung des entstandenen gelbbraunen Niederschlags und saugt diesen anschliessend so rasch wie möglich über eine G<sub>3</sub>-Fritte ab. Er wird auf der Frittenplatte mit sehr wenig Wasser nachgewaschen und unmittelbar folgend mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum, zuletzt i.Hochvak. getrocknet. Gelbbraunes, luftstabiles Pulver, Zers. ab ca. 140°, Ausbeute 2.51 g, entspr. 72.5 % d.Th. (bez. auf CoCl<sub>2</sub>). (Gef.: C, 42.77; H, 5.67. C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>CoF<sub>12</sub>P<sub>2</sub> ber.: C, 42.80; H, 5.39 %.)

1b) *Disproportionierung von*  $\{Co^{II}[C_6(CH_3)_6]_2\}(PF_6)_2$

Abgewogene Mengen (0.5–1 g) der nach Vorschrift 1a<sub>2</sub>) erhaltenen Substanz werden in 250-ml-Erlenmeyer-Kolben mit je ca. 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt und ohne Luftausschluss bis zur Entfärbung der entstandenen Lösung gerührt (3–8 Std.). Das entstandene schwerlösliche  $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}PF_6$  wird über einem G<sub>4</sub>-Glasfrittentiegel abgesaugt, mit H<sub>2</sub>O gründlich nachgewaschen, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum getrocknet, durch anschliessendes mehrfaches Digerieren mit Äther von C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> befreit, nochmals im Vakuum getrocknet und schliesslich ausgewogen. Im Filtrat der Fällung bestimmt man freies Co<sup>++</sup> nach Einstellung von pH 6 mit Titriplex III/Murexid. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: [Ar = C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

| [Co.Ar <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub><br>Einwaage |       | [Co.Ar <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub><br>gravimetrisch |       |      | Co <sup>++</sup><br>titrimetrisch |       |      | Co-Bilanz<br>zus. gefunden |       |
|--|-------|---|-------|------|-----------------------------------|-------|------|----------------------------|-------|
| mg   | mMol  | mg  | mMol  | Mol% | ml                                | mMol  | Mol% | mMol                       | Mol%  |
| 539  | 0.800 | 292   | 0.553 | 69.0 | 2.53                              | 0.253 | 31.6 | 0.806                      | 100.6 |
| 886  | 1.316 | 489   | 0.925 | 70.3 | 4.13                              | 0.413 | 31.4 | 1.338                      | 101.7 |
| 469  | 0.696 | 236   | 0.447 | 64.1 | 2.24                              | 0.224 | 32.6 | 0.671                      | 96.7  |
| 471  | 0.698 | 247   | 0.467 | 66.8 |                                   |       |      |                            |       |

1c)  $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}^+$

Dem unter 1a) beschriebenen Ansatz werden 225 mg (8.33 mMol, 25 Red.-Äquivalente) Al-Staub zugesetzt. Unter den beschriebenen Bedingungen erhält man eine zähe gelbgrüne Schmelze, deren Methanolyse eine gelbgrüne Suspension ergibt. Wasserzusatz und anschliessendes Absaugen unter N<sub>2</sub> führt zu einer tiefgelben Lösung, die sich bald unter Trübung zu zersetzen beginnt.

1c<sub>1</sub>)  $\{Co^I[C_6(CH_3)_6]_2\}PF_6$ . Legt man eine konz. wässrige Lösung von 1.63 g (10 mMol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> vor, so entsteht beim Zutropfen der nach 1c) entstandenen Komplexkation-Lösung sofort ein intensiv gelber, hydrophober Niederschlag, der bis zum Zusammenballen durchgerührt und dann ohne Luftausschluss über eine G<sub>3</sub>-Fritte abgesaugt wird. Das Filtrat zeigt keine Komplexfarbe mehr. Die Substanz wird auf der Fritte mehrmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum getrocknet, mit Äther mehrmals digeriert, abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet. Luftstabiles, intensiv gelbes Pulver, sehr gut in Aceton löslich, jedoch darin rasch zersetzlich. Zers. ab ca. 170°, Ausbeute: fast quantitativ. (Gef.: C, 54.80; H, 6.80; F, 21.27; P, 5.78; Co, 10.88. C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>CoF<sub>6</sub>P ber.: C, 54.55; H, 6.87; F, 21.57; P, 5.86; Co, 11.15 %.)



Ein Gemisch von 630 mg (3 mMol)  $RhCl_3$ , 5.6 g (21 mMol)  $AlBr_3$  und 27 mg (1 mMol) Al-Staub wird unter Luftausschluss und ständigem Rühren mittels Magnetrührer ca. 15 Stdn. auf  $160^\circ$  erhitzt. Dann fügt man nach Abkühlen und Herunterschaben des sublimierten Aluminiumbromids 2 g (12 mMol)  $C_6(CH_3)_6$  hinzu und belässt die Schmelze für weitere 2 Stdn. unter Rühren bei  $135^\circ$ .

Die entstandene tiefrote Schmelze wird in flüssiger Luft eingefroren, im Kolben durch Zerstoßen pulverisiert und unter Luftausschluss und Rühren bei  $-5^\circ$  spatelweise in ca. 120 ml Wasser eingetragen. Nach 10 Min. überführt man die so erhaltene blutrote Lösung in eine Fritte und saugt die das freie Kation enthaltende Lösung über die mit Glaswolle überschichtete G3-Frittenplatte in einen vorgelegten Kolben ab.

2a<sub>1</sub>)  $\{Rh^{II}C_6(CH_3)_{6,2}\}PF_6$ . Fügt man dem nach 2a) erhaltenen Hydrolysat unter Rühren und  $N_2$  tropfenweise eine konzentrierte wässrige Lösung von 1.55 g  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (3 mMol) zu, so fällt ein tieferer, feinkristalliner schwerer Niederschlag aus, der nach ca. 15 Min. über eine G4-Fritte abgesaugt, auf der Frittenplatte mehrmals mit Wasser, dann mehrmals mit Aceton, schliesslich mit Äther gewaschen und i.Hochvak. getrocknet wird.

Dunkelrotes Pulver, luftstabil, in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Zers. ab ca.  $140^\circ$ , Ausbeute 1.04 g, entspr. 41.2% d.Th. (bez. auf  $RhCl_3$ ). (Gef.: C, 33.68; H, 4.19; Cl, 26.10; Pt, 23.50; Rh, 12.00.  $C_{24}H_{26}Cl_5PtRh$  ber.: C, 34.51; H, 4.34; Cl, 25.47; Pt, 23.37; Rh, 12.32%.)

2a<sub>2</sub>)  $\{Rh^{II}C_6(CH_3)_{6,2}\}(PF_6)_2$ . Das nach 2a) erhaltene Hydrolysat wird mit einer vorgelegten konzentrierten, wässrigen Lösung von 3.6 g (22 mMol)  $NH_4PF_6$  unter Luftausschluss gefällt. Der sich gut zusammenballende, ziemlich leicht lösliche Niederschlag wird über eine G3-Fritte abgesaugt, mit wenig Wasser, dann wenig Äthanol, schliesslich mit Äther gewaschen und i.Hochvak. getrocknet.

Leuchtend rotes Pulver, an trockener Luft stabil, Ausbeute 1.3 g entspr. 60.2% d.Th. (bez. auf  $RhCl_3$ ). (Gef.: C, 39.76; H, 4.96.  $C_{24}H_{26}F_{12}P_2Rh$  ber.: C, 40.18; H, 5.06%.)



Das nach 2a) erhaltene Hydrolysat wird unter Luftausschluss rasch in ein grosses Schlenkrohr gesaugt. Man gibt 30 g Zn-Granalien und ca. 60 ml halbkonz. HCl zu, worauf sich die Lösung im Laufe von 3 Stunden unter gleichzeitiger Abscheidung schwarzer Flocken goldgelb färbt. Nach Verschwinden des letzten Rotstichs saugt man die Lösung über eine G4-Fritte in einen vorgelegten Kolben.

2b<sub>1</sub>)  $\{Rh^I C_6(CH_3)_{6,2}\}PF_6$ . Zu der nach 2b) hergestellten klaren gelben Lösung tropft man unter  $N_2$  eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 g (6 mMol)  $NH_4PF_6$  zu, worauf ein hellgelber, sich gut absetzender Niederschlag ausfällt. Dieser wird über eine G3-Fritte abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen, dann mit wenig Äthanol, schliesslich mit Äther digeriert, abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet. Hellgelbes Pulver, luftstabil, Zers. ab ca.  $180^\circ$ , Ausbeute 293 mg entspr. 17% d.Th. (bez. auf  $RhCl_3$ ). (Gef.: C, 50.17; H, 6.58; F, 19.42; P, 5.42; Rh, 17.95.  $C_{24}H_{26}F_6PRh$  ber.: C, 50.36; H, 6.34; F, 19.91; P, 5.41; Rh, 17.98%.)

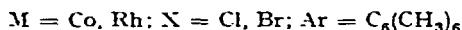
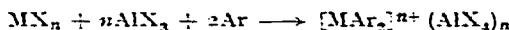
#### DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Untersuchungen. Für die magnetischen Mess-

ungen sind wir Herrn Dipl. Phys. H. MÖDL, Techn. Hochschule, München, zu grossem Dank verpflichtet. Für die Aufnahmen der Spektren danken wir Frl. ASTRID BÜHLER.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im System  $\text{CoCl}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  entsteht nach

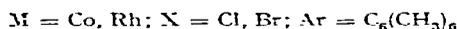
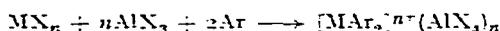


in einer Schmelzreaktion das paramagnetische (1 ungepaartes Elektron) Komplexkation  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ . Setzt man der Schmelze Aluminium zu, so erhält man ein ebenfalls paramagnetisches (2 ungepaarte Elektronen) Komplexkation  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{+}$ ; dieses wird auch durch Valenzdisproportionierung aus dem  $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexkation gebildet.

Das homologe Komplexkation des Rhodium(II),  $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ , ist im Schmelzsystem  $\text{RhCl}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6/\text{AlBr}_3/\text{Al}$  zugänglich. Es lässt sich in saurer Lösung mit  $\text{Zn}/\text{HCl}$  zum diamagnetischen  $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{+}$ -Kation reduzieren. Die neu dargestellten Verbindungen bestätigen, dass auch bei formaler Überschreitung abgeschlossener Edelgasschalen der Metalle stabile  $\pi$ -Komplexe zwischen diesen und ungeladenen Aromaten zu erhalten sind.

## SUMMARY

The complex cation,  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ , having one unpaired electron, can be prepared in molten hexamethylbenzene according to the following reaction:



The further reaction of this melt with aluminum yields another,  $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{+}$ , having two unpaired electrons. The latter complex is also formed by valence disproportionation of the  $\text{Co}(\text{II})$  complex cation.

The analogous cation of Rh(II),  $\{\text{Rh}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{++}$ , can be obtained from the  $\text{RhCl}_3/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6/\text{AlBr}_3/\text{Al}$  system; in acid solution it is reduced by Zn to the diamagnetic  $\{\text{Rh}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{+}$  cation. These new compounds show that even in the case where the metal ion formally has more electrons than the next inert gas, stable  $\pi$ -complexes can be formed.

## LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. VOGLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 771.
- 2 E. O. FISCHER UND H. P. FRITZ, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 353.
- 3 M. TSUTSUI UND H. H. ZEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 825.
- 4 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 665.
- 5 E. O. FISCHER UND F. RÖHRSCHEID, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 483.
- 6 J. SEEHOLZER, Dissertation, Techn. Hochschule, München, 1960; E. O. FISCHER UND J. SEEHOLZER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 312 (1961) 244.
- 7 E. O. FISCHER UND H. P. KÜGLER, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 250; E. O. FISCHER, F. SCHERER UND H. O. STAHL, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2065.
- 8 W. ZAPP, Dissertation, Technische Hochschule, München, 1958.
- 9 H. H. LINDNER, Diplomarbeit, Universität, München, 1962.
- 10 A. A. VLČEK UND A. RUSINA, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 161.