

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXXIX*. NEUARTIGE π -HEXAMETHYLBENZOL-CHLORO-KOMPLEXE VON ELEMENTEN DER 4. UND 5. NEBENGRUPPE

ERNST OTTO FISCHER UND FREIMUND RÖHRSCHEID

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 4. November 1965)

I. EINLEITUNG

Di-benzol-Metall-Komplexe der 4. Nebengruppe sind bisher unbekannt geblieben. Vom Titan ist lediglich ein Komplex der Formel $\text{ArTiAl}_2\text{Cl}_3^2$ (Ar = Benzol, Toluol, Mesitylen) isoliert worden, bei dem uns die Art der Bindung des Aromaten jedoch noch nicht als endgültig gesichert erscheint. In der 5. Nebengruppe gelangen nur die Synthesen des Dibenzolvanadin(I)-Kations und des Dibenzolvanadin(0)³. Da Hexamethylbenzol im Vergleich mit Benzol und seinen anderen alkylierten Homologen die besten Komplexbildungseigenschaften besitzt^{4,5}, sollte untersucht werden, ob unter Verwendung dieses Liganden die Herstellung von stabilen kovalenten Bindungen zwischen dem π -Elektronensextett des Benzolringes und den Elementen Titan, Zirkon, Niob und Tantal überhaupt gesichert gelingt. Als Reaktionsweg bot sich die "reduzierende Friedel-Crafts-Synthese"⁶ an, bei der das Metall als Halogenid in das System eingeführt wird. Die Halogenide der 4. und 5. Nebengruppe existieren jedoch bevorzugt in hohen Wertigkeitsstufen. Bei den Elementen Niob und Tantal tritt im besonderen Masse zu der schweren Reduzierbarkeit noch die Fähigkeit zur Ausbildung starker Metall-Metall-Bindungen hinzu. Ihre niedrigwertigen Halogenide lagern sich daher unter Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen zu grösseren Molekülen zusammen. So ergab etwa die Röntgenstrukturanalyse⁷ für das $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Kation (M = Nb, Ta) ein oktaedrisches Grundgerüst von 6 Metallatomen, dessen Kanten durch 12 Chloridionen verbrückt sind. Nach neueren Untersuchungen⁸ kann dieser Verbindungstyp als Bindeglied zwischen einem Metall und einem kovalenten Halogenid klassifiziert werden. Von den besser untersuchten Nachbar-elementen Molybdän, Wolfram und Rhenium sind ebenfalls zahlreiche vielkernige Metallhalogenide mit Metall-Metall-Bindungen, sogenannte "metal clusters", dargestellt und durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden. Ähnliche Halogenide der 4. Nebengruppe sind bisher noch nicht bekannt geworden, wurden jedoch bereits postuliert⁹. Es stellte sich daher für uns die zusätzliche Frage, ob, von Metallhalogeniden der 4. und 5. Nebengruppe ausgehend, ein Reaktionsweg zu einem $\{\text{M}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}$ -Kation führt oder ob sich die unter den reduzierenden Bedingungen gebildeten niedrigen Halogenide durch Polymerisation zu "metal clusters" stabilisieren und dadurch einer weiteren Reaktion unzugänglich werden.

* LXXXVIII. Mitteilung, s. Ref. 1.

II. REAKTIONSBEDINGUNGEN

In der Absicht, Kationen des Typs $\{M^+C_6(CH_3)_{6-2}\}^+$ mittels der "reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese" zu erhalten, wurden zu Beginn der Versuche Metallchlorid und Hexamethylbenzol im Molverhältnis 1:2.5 eingesetzt. Aluminiumchlorid wurde in grossem Überschuss zugefügt, da es unter Ausnutzung der durch Hexamethylbenzol und Metallchlorid verursachten Schmelzpunktniedrigung auch als Lösungsmittel diente. Das Gemenge der Komponenten ist schon bei 100° Badtemperatur geschmolzen. Weiterhin versprach der Überschuss an Aluminiumchlorid nach früheren Untersuchungen¹⁰ optimale Ausbeuten. Die Menge des Aluminiumpulvers war ausreichend, um die Metallchloride zur vermutlich erforderlichen einwertigen Oxydationsstufe des $\{M^+C_6(CH_3)_{6-2}\}^+$ -Komplekkations reduzieren zu können. An Stelle der erwarteten Komplekkationen entstanden jedoch Hexamethylbenzol-chloro-Metall-Komplexe, so dass in den nachfolgenden Experimenten die Mengen des eingesetzten Hexamethylbenzols und Aluminiumpulvers rein empirisch variiert wurden, um maximale Ausbeuten der neuartigen Verbindungen zu erhalten.

III. RESULTATE

(I) Hexamethylbenzol-chloro-niob-Komplexe

Durch Umsetzung von $NbCl_5$, $C_6(CH_3)_6$, Aluminiumpulver und $AlCl_3$ im Molverhältnis 1:1.2:1.2:5.5 in der Schmelze bei 130° und nachfolgende Hydrolyse des Reaktionsproduktes entstehen im Gemisch $Nb_2^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_4$ und $\{Nb_2^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_6\}Cl$. Bei kurzer Reaktionsdauer bildet sich weiterhin ein roter, kationischer Komplex. Die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches hängt von der Reaktionszeit ab und ist nie völlig reproduzierbar.

(a) $Nb_2^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_4$. Die Verbindung kristallisiert aus Chloroform bei der Zugabe von Äthanol in Form brauner, glänzender, rautenförmiger, glimmerartiger Blättchen, die sich zu schuppigen Aggregaten zusammenlagern können. Der Komplex ist löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff und Diäthyläther. Die braungefärbten Lösungen zersetzen sich bei Luftzutritt. Im kristallinen Zustand wird der Komplex durch Luftsauerstoff langsam oxydiert. Er zerfällt ohne zu schmelzen bei 10⁻² mm und ungefähr 100°, erkennbar an der Sublimation von Hexamethylbenzol. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Bromoform zu 669 (berechnet: 652) gefunden. Das Dipolmoment in Benzol beträgt bei 25° 1.4 ± 0.2 D. Die Verbindung, deren Niobatome formal die Oxydationszahl + 2 aufweisen, ist sowohl im festen Zustand als auch in Chloroformlösung diamagnetisch.

(b) $\{Nb_2^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_6\}Cl$. Der Komplex kristallisiert aus einer Chloroformlösung, die mit Pentan überschichtet ist, auf Grund langsamer Diffusion der Lösungsmittel in dunkelgrünen, langen, vierkantigen Nadeln. Sie enthalten kristallgebundenes Chloroform und verwittern langsam an der Luft. Der Komplex ist weiterhin löslich in Aceton, Äthanol und Nitrobenzol, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Diäthyläther. $\{Nb_2^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_6\}Cl$ zeigt sowohl im festen Zustand als auch in Chloroformlösung Diamagnetismus. Der Zersetzungspunkt liegt bei 80° im Hochvakuum. Von den 7 Chloratomen des Komplexes nimmt eines – wie schon in der Schreibweise der Formel angedeutet – eine Sonderstellung ein. Es ist abdissoziierbar und dabei substituierbar. Aus Lösungen des

Komplexes in einer Mischung von Äthanol/Wasser (1:1) werden durch die entsprechenden Reagenzien augenblicklich die Verbindungen $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{J}, \text{ReO}_4$) ausgefällt. Die weiteren 6 Chloratome sind besonders fest gebunden und unterliegen nicht der Hydrolyse. Die Molekulargewichtsbestimmung (siehe III, 4) ergab, dass der Komplex dreikernig ist.

Infolge der Molekülgrösse von $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ existieren neben dieser Formel auch andere, deren stöchiometrische Zusammensetzungen alle nahe beieinander liegen. Durch die Bildung des Hexafluorophosphats konnte jedoch eine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Das Verhältnis von Phosphor zu Niob, das 1:3 beträgt, sichert, dass nur ein Chloratom im $\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_7$ ionisch ist. Weiterhin konnte ausgeschlossen werden, dass die Zahl der Chloratome im Komplexation eine andere als 6 ist. Sowohl bei 5 als auch bei 7 Chloratomen im Komplexation besäße der Komplex eine ungerade Elektronenzahl, die zu Paramagnetismus führen müsste. Die Verbindung ist jedoch diamagnetisch.

Beendet man die Reaktion in der Schmelze schon nach wenigen Minuten, so entsteht in grösseren Mengen ein roter Hexamethylbenzol-chloro-niob-Komplex. Er ist wie $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ ein Salz und zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie dieses. Aus methanolischer Lösung der beiden Verbindungen werden durch NH_4PF_6 die entsprechenden Hexafluorophosphate ausgefällt. Diese lassen sich auf Grund verschiedener Löslichkeitseigenschaften besser trennen, da das rote Hexafluorophosphat in CHCl_3 gut, das grüne $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$ nur äusserst wenig löslich ist. Der rote Komplex ist diamagnetisch. Seine Lösungen sind unter N_2 beständig. Die Zuerkennung einer gesicherten Formel stösst jedoch vorerst, wohl auf Grund mangelnder Reinigungsmöglichkeiten, noch auf unüberwindliche Schwierigkeiten.

(2) Hexamethylbenzol-chloro-tantal-Komplexe

Durch siebenstündige Umsetzung von TaCl_5 , $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$, Aluminiumpulver und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:1:1:1:2:7 bei 130° und nachfolgende Hydrolyse des Reaktionsgemisches erhält man eine salzartige Komponente $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ und eine neutrale, diamagnetische, rotviolette Komponente mit schwankender Zusammensetzung.

Der Komplex $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ ist in vielen seiner Eigenschaften ein Analogon zum $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$. Er besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften. Aus einer Methylenchloridlösung, die mit Pentan überschichtet worden ist, kristallisiert er in Form brauner Blättchen oder Nadeln, die beide kristallgebundenes Chloroform enthalten. In Chloroformlösung und im festen Zustand ist er ebenfalls diamagnetisch. Die Lösungen von $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ sind jedoch nicht mehr luftstabil. Der thermische Zerfall der Kristalle beginnt bei 70° im Hochvakuum, erkennbar an der Sublimation von Hexamethylbenzol. Das Vorliegen des Kations $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}^+$ konnte wieder durch die Substitution eines Chloridions der Verbindung $\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_7$ durch ein PF_6^- -Ion bewiesen werden. Die Molekulargewichtsbestimmung (III, 4) bestätigte die Formulierung als dreikernigen Komplex.

(3) Hexamethylbenzol-chloro-Komplexe des Titans und Zirkons

Durch mehrstündige Reaktion der Tetrachloride von Titan bzw. Zirkon mit Aluminiumpulver, Hexamethylbenzol und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:0.8:0.7:4 (Ti) bzw. 1:0.7:1.3:7 (Zr) und anschliessende Hydrolyse entsteht in

einheitlicher Reaktion wiederum der Verbindungstyp $\{M_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$ ($M = Ti, Zr$). Man findet dementsprechend ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Für den Titankomplex liess sich die dreikernige Struktur durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigen. Der Zirkonkomplex kann jedoch ebenfalls als dreikernig angenommen werden, da er wie die Titan-Verbindung ein magnetisches Moment besitzt, das einem unpaaren Elektron pro 3 Metallatome entspricht. Wäre der Komplex sechskernig, läge ein System mit gerader Elektronenzahl vor, das vermutlich diamagnetisch wäre. Eine gesicherte Molekulargewichtsbestimmung war jedoch bisher nur beim $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}PF_6$ möglich.

(a) $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$. Der Komplex kristallisiert aus Methylenchlorid, das mit Pentan überschichtet ist, in Form schwarzvioletter Nadeln mit kristallgebundenem Methylenchlorid. Die Lösung von $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}PF_6$ in CH_2Cl_2 ist tief violett gefärbt. Das Chlorid zersetzt sich im Hochvakuum bei 30° . Beim Lösen der Verbindung in Wasser oder Äthanol ist eine wirksame Kühlung notwendig, da der Komplex durch die Solvatationswärme zerstört werden kann. Die Lösungen sind luftempfindlich. Aus äthanolischer Lösung lässt sich ebenso wie bei den Niob- und Tantal-Komplexen das Salz $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}PF_6$ ausfällen. $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}PF_6$ weist ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1.84$ B.M. auf, d.h. es liegt ein unpaares Elektron vor.

(b) $\{Zr_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$. Die Verbindung besitzt gegenüber dem analogen Titan-Komplex eine gesteigerte Empfindlichkeit. Der Zersetzungspunkt unter N_2 liegt bei etwa $20-30^\circ$. Der Zerfall erfolgt nicht augenblicklich, die Substanz verliert jedoch im Laufe einiger Tage die Fähigkeit zu kristallisieren. Bei Luftzutritt wird die Verbindung sofort unter Hitzeentwicklung und Absublimieren von Hexamethylbenzol zerstört. Die Farbe der kristallinen Verbindung ist braun. Verdünnte Lösungen sind orange. Die Molsuszeptibilität des Komplexes in Methylenchloridlösung beträgt $\chi_{mol}^{303^\circ K} = 1.69 \cdot 10^{-3}$ cm³/Mol, entsprechend einem magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 2.04$ B.M.

(4) Molekulargewichtsbestimmungen

Für die geladenen Komplexe $\{M_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}^{-n} X^{-n}$ ($M = Nb, Ta, Ti$) war zu klären, ob n gleich 1, 2 oder höher war. Da die Verbindungen Elektrolyte sind, konnte ein gefundener Wert für das Molekulargewicht entweder infolge von Dissoziation zu niedrig oder auf Grund von Ionenassoziation zu hoch sein. Das Verhältnis von Dissoziation und Assoziation hängt vom Lösungsmittel und der Konzentration ab. Bei der ersten Methode wurden daher die Molekulargewichte in einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante ($CHCl_3$, $\epsilon = 4.8$) und bei Konzentrationen bestimmt, bei denen eine fast vollständige Verdrängung der normalen Dissoziation durch Ionenassoziation zu erwarten war¹¹. In Chloroform bei 37° wurden mit dem Osmometer für verschiedene Konzentrationen folgende Werte gefunden: für $M = Nb$: (1334/0.01334 val./l), (1490/0.0218 val./l), (1625/0.0315 val./l), für $M = Ta$: (2180/0.0305 val./l).

Beim Niob-Komplex liegen die gefundenen Molekulargewichte zwischen den möglichen Werten (1014, $n = 1$) und (2028, $n = 2$). Ebenso verhält es sich beim Tantal-komplex mit (1227, $n = 1$) und (2554, $n = 2$). Da die gefundenen Werte durch die Ionenassoziation zu hoch sind, muss in beiden Fällen $n = 1$ sein und es liegen somit die Verbindungen $\{Nb_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$ und $\{Ta_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$ vor.

Die 2. von uns angewandte Methode ist in einer Arbeit von Hayter¹² beschrieben. Trägt man die Äquivalentleitfähigkeit von Salzen gegen die Wurzel der Konzentration (in val./l) auf, so erhält man bei grösseren Verdünnungen eine Gerade, die durch das Gesetz von Kohlrausch $\Lambda_c = \Lambda_0 - K\sqrt{c}$ beschrieben wird. Der Anstieg K dieser Grenzgeraden hängt nicht so sehr von den Eigenschaften der Verbindungen, sondern hauptsächlich von der Ionenstärke des Salzes und von der Temperatur und der Art des Lösungsmittels ab. Methanol ist als Lösungsmittel gut geeignet. K kann mit Hilfe der Debye-Hückel-Onsager-Gleichung berechnet werden. In diesem Falle genügte es jedoch, die K -Werte der untersuchten Komplexe mit den aus der Literatur bekannten Werten von Salzen des Typs AB und CB_2 zu vergleichen.

Alle Versuche wurden unter N_2 in destilliertem Methanol bei 25° ausgeführt. Die Vergleichswerte aus der Literatur beziehen sich auf die gleichen Bedingungen. Eine Zusammenstellung von K - und Λ_0 -Werten findet sich in der Arbeit von Hayter¹².

	Λ_0	K
KCl	105.1	252
NaSCN	107.0	255
$\{(\eta-C_4H_9)_2N\}^+Br^-$	102.8	256
$CaCl_2$	105.4	530
$\{Ni(\sigma\text{-phen})_3\}^+Cl_2^-$	110.2	514

Bei den eigenen Versuchen ergaben sich folgende Werte:

	Λ_0	K
$\{Nb_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-Cl$	105	228
$\{Ta_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-Cl$	109	246
$\{Ti_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-PF_6^-$	105.5	283

Auch diese Art der Molekulargewichtsbestimmung zeigte also, dass alle 3 Komplexe dem Typ $\{M_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-X^-$ angehören.

(5) IR-Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optiken an polykristallinen Proben der Komplexe in Nujol/HoStaflon unter N_2 .

(6) NMR-Spektren

Zur weiteren Charakterisierung wurden auch die NMR-Spektren aufgenommen. Es zeigte sich, wie erwartet, bei allen Verbindungen nur ein Signal, das auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen wurde. Als Lösungsmittel diente Chloroform. $Nb_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-Cl$ 1.77 ppm; $\{Nb_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-Cl$ 1.76 ppm; $\{Ta_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-Cl$ 2.13 ppm; $C_6(CH_3)_6$ 2.01 ppm.

IV. DISKUSSION

Die neu dargestellten Verbindungen können auf Grund ihrer Zusammensetzung in 2 Typen eingeteilt werden: ungeladenes $M_2\}^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_4$ und das Kation $\{M_3\}^+C_6(CH_3)_{6-3}Cl_6^-$. Vom Typ $M_2\}^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_4$ konnte bisher nur die Verbindung beim Niob gefasst werden. Anzeichen deuten jedoch darauf hin, dass auch beim Tantal ein derartiger Komplex isolierbar sein dürfte. Im $Nb_2\}^+C_6(CH_3)_{6-2}Cl_4$ sind beide Niob-

TABELLE I

IR-SPEKTREN VON $\text{Nb}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_4$ (I), $\{\text{Nb}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (II), $\{\text{Ta}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (III), $\{\text{Ti}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$ (IV), $\{\text{Zr}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (V) UND $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ (VI)

(I) KBr Nujol	(II) Nujol Hostafion	(III) Nujol Hostafion	(IV) Nujol Hostafion	(V) Nujol Hostafion	(VI) KBr
2976 sh		2983 sh	3022 sh 2979 sh	2995 sh	2987 sh
	2924 m	2919 m	2935 m	2919 w	2917 m
2857 m	2865 m	2881 m	2876 sh		2717 sh
1543 m	1553 m	1565 m	1533 m	1523 m	
1437 m	1439 m	1447 m	1448 s	1446 m	1453 s 1400 sh
1383 s	1393 s	1386 s	1382 s	1382 m	1377 m
		1278 w	1298 m	1277 w	1299 sw
1271 w	1267 w	1275 w		1261 w	1277 sw
1244 m					
1096 w	1072 w	1068 m	1070 s	1068 m	1055 ss
1031 s	1041 s	1039 s	1016 w	1020 m	
1010 s	1008 s	1010 s	993 s	1000 s	993 m
949 m	955 m	955 m		958 m	938 w
			875 m } PF_6		817 m
			843 s }		
784 m	787 w	786 w	798 m	792 w	
757 m	747 w				
	721 w	773 sh	775 w		
				752 s 695 m	
655 w	650 w	652 w			594 m 575 m
547 m	554 m	557 m	558 s PF_6	548 m	
	530 w	533 w	532 w	532 w	
441 m	441 w	446 w	451 w		
	409 w	413 w			
370 m					
350 m	356 s	346 w	342 m		345 s 339 sh
318 ss	320 s		325 m		329 sh
312 sh	326 sh				
304 sh					

atome formal "zweiwertig". Obwohl beide Niobatome eine ungerade Elektronenzahl aufweisen, ist der Gesamtkomplex diamagnetisch. Das ist durch die Annahme einer Metall-Metall-Bindung zu erklären, derzufolge eine Nb_2 -Einheit vorliegt, die an jedem Metallatom einen Hexamethylbenzolring trägt. Um $\{\text{Nb}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+ [\text{NbCl}_4]^-$ kann es sich nicht handeln, da die Verbindung diamagnetisch und ein Nichtelektrolyt ist. Für die Anordnung der Chloratome gibt es zwei wahrscheinliche Möglichkeiten: entweder es liegen vier Chloro-Brücken zwischen den beiden Niobatomen vor (I) oder die Niobatome tragen je ein endständiges Chloratom und sind nur zweifach verbrückt (II) (Fig. 1).

Für ein Vorliegen der Struktur (I) sprechen folgende Tatsachen. (a) Die Chloratome können nicht durch H_2O substituiert werden und dadurch abdissoziieren. Struktur (II) sollte jedoch vorzugsweise die Möglichkeit für einen solchen Angriff bieten. (b) Bei der Struktur (I) erhält ein jedes Niobatom eine Edelgasschale, wenn

man pro Hexamethylbenzol die Einbeziehung aller 6π -Elektronen in die Valenzschale des daran gebundenen Metallatoms in Rechnung stellt.

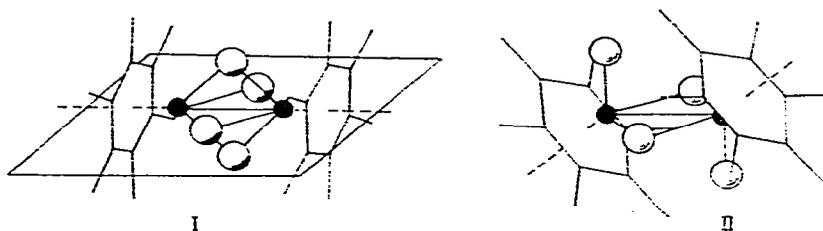


Fig. 1. Strukturvorschläge (I) und (II) für $\text{Nb}_2(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Cl}_4$.

Beide Strukturen müssten das Dipolmoment 0 besitzen. Man findet aber in benzolischer Lösung ein Dipolmoment von 1.4 Debye. Für eine Variante der Struktur (II), bei der sich beide endständige Chloratome in *cis*-Stellung befinden, ist das Dipolmoment jedoch viel zu klein. Sehr viel wahrscheinlicher ist es, dass die vorliegende Struktur etwas verzerrt ist. Es ist auch zu bedenken, dass man selbst für Dihexamethylbenzolchrom(o) ein beachtliches Dipolmoment von 0.8 ± 0.2 D findet¹⁵.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse¹³ bildet NbJ_4 lange Ketten von NbJ_6 -Oktaedern, in denen jeweils 2 Niobatome um je 0.26 \AA aus den Mittelpunkten der Oktaeder heraus zueinander verschoben sind und eine schwache Metall-Metall-Bindung bilden. Dieses Ergebnis liefert die Erklärung für den gefundenen Diamagnetismus von NbJ_4 , der auch bei NbCl_4 vorliegt¹⁴, und macht es wahrscheinlich, dass die Bildung von $\text{Nb}_2(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Cl}_4$ auf dem Wege über NbCl_4 verlaufen ist.

Von dem Kation des Typs $\{\text{M}_3(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_3\text{Cl}_6\}^+\text{Cl}^-$ wurden Vertreter beim Titan, Zirkon, Niob und Tantal gefasst. Sie scheinen in einem engen Zusammenhang mit den mehrkernigen Metall-Halogen-Komplexen definierter Grösse zu stehen, zu deren Bildung die Elemente der 2. und 3. Periode der 5., 6. und 7. Nebengruppe neigen, und die alle Metall-Metall-Bindungen und Chlorbrücken enthalten. Von den Verbindungen $\text{K}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$, $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Eine "molecular orbital"-Behandlung dieser Komplexe wurde erst kürzlich gegeben⁸. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen für die Komplexe der Zusammensetzung $\{\text{M}_3(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_3\text{Cl}_6\}^+\text{Cl}^-$ geht unseres Erachtens jedoch eindeutig hervor, dass nicht das bekannte $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Grundgerüst sondern ein neues des Typs $[\text{M}_3\text{Cl}_6]^+$ vorliegt. Die formale, durchschnittliche Wertigkeit der Metallatome des neuen Dreikerntyps beträgt $2\frac{1}{3}$. Da in der 5. Nebengruppe beide Komplexe diamagnetisch sind, müssen auch hier, wie in den durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten, Fällen Metall-Metall-Bindungen existieren, die eine Spinpaarung ermöglichen. Ordnet man die Niob- oder Tantal-Atome als Dreiring mit Elektronenmangelbindung an, mit je einem Hexamethylbenzol pro Metallatom, so ergibt die Verbrückung der Metallatome oberhalb und unterhalb der von ihnen gebildeten Ebene durch Chlor eine Struktur von höchstmöglicher Symmetrie und dichtester Packung. Sie scheint die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung und die meisten Bindungsvorteile zu bieten. Wie aus den Röntgenstrukturanalysen der zuvor erwähnten anorganischen Metall-Halogen-Komplexe hervorgeht, tritt bei allen eine ungefähr ebene tetragonale MX_4 -Einheit auf, die nach Cotton und Haas⁹ durch eine

dsp^2 -Hybridisierung verursacht ist. Dieses Bauprinzip wäre auch bei der vorgeschlagenen Struktur eingehalten.

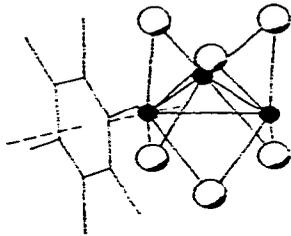


Fig. 2. Strukturvorschlag für $\{M_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}Cl$. Zwei Hexamethylbenzolringe sind der Deutlichkeit halber fortgelassen.

Dadurch, dass alle Chloratome in den Lücken zwischen den Metallatomen sitzen, ist es den Hexamethylbenzolringen möglich, für eine Bindung nahe genug an die Metallatome heranzukommen. Ebenso deutet die erstaunliche Hydrolysebeständigkeit auf Chlorobrücken hin. Im IR-Spektrum ist kein Hinweis auf eine Nb-Cl-Schwingung endständiger Cl-Atome zu finden.

Für die Kationen $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}^+$ und $\{Zr_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}^+$ kann die gleiche Struktur wie für die dreikernigen Niob- und Tantal-Komplexe angenommen werden. Beide Komplexe besitzen eine ungerade Elektronenzahl und ein magnetisches Moment entsprechend einem unpaaren Elektron. Beim $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}^+$ -Kation konnte die Existenz endständiger Chloratome sicher ausgeschlossen werden. $TiCl_4$ zeigt bei 486 cm^{-1} eine IR-Bande, die eindeutig endständig gebundenem Chlor zuzuschreiben ist. Im Spektrum des $\{Ti_3[C_6(CH_3)_6]_3Cl_6\}PF_6$ ist in diesem Bereich jedoch keine Bande zu finden. Die Bande bei 558 cm^{-1} entspricht eindeutig Schwingungen des PF_6^- -Anions. Die schwachen Banden bei 532 cm^{-1} und 451 cm^{-1} befinden sich ausserhalb des Bereiches, in dem gewöhnlich M-Cl-„Valenz“-Schwingungen beobachtet werden. Die Banden bei 342 cm^{-1} und 325 cm^{-1} liegen in dem Gebiet, in dem auch Hexamethylbenzol und Di-hexamethylbenzol-eisen(0) absorbieren¹. Von 3000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} zeigen alle Spektren eine sehr weitgehende Übereinstimmung.

Nach den vorliegenden Ergebnissen weichen damit zumindest bei Anwendung der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese die Elemente der 4. und 5. Nebengruppe mit Ausnahme des Vanadins der Bildung einfacher Dibenzolmetall-Komplexe aus. An Stelle dessen bilden sich bei der Reduktion der Metallchloride die Grundkörper $[Nb_2Cl_4]^-$ und $[M_3Cl_6]^-$, die sich unter Anlagerung von Hexamethylbenzolringen stabilisieren. In Gestalt der neuen Hexamethylbenzol-Metall-Chlor-Verbindungen liegt nun die π -Bindung eines Benzolsystems an die Elemente Niob, Tantal, Titan und Zirkon vor. Vom Hafnium ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein gleiches Produkt zu erwarten.

Wie aus der Existenz des roten Hexamethylbenzol-chloro-niob-hexafluorophosphats zu entnehmen ist, scheinen noch andere Bautypen als die bisher aufgeklärten möglich zu sein. Unter geeigneten Bedingungen durchzuführende Versuche an Molybdän-, Wolfram- und Rheniumhalogeniden werden darüber weiteren Aufschluss geben müssen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) $Nb_2(C_6(CH_3)_6)_2Cl_4$ und $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$

Wenn nicht anders angegeben, müssen alle nachfolgenden Arbeiten unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. $NbCl_5$ (23.3 g, 0.086 Mol), 16.6 g (0.102 Mol) Hexamethylbenzol, 2.88 g (0.107 g-Atom) Aluminiumpulver und 65 g (0.49 Mol) $AlCl_3$ werden in einem speziellen Reaktionsgefäß bei 130° zusammen geschmolzen und 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei tritt oft zu Anfang ein heftiges Schäumen auf, das nur durch schnelles Kühlen vermindert werden kann. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem rund abgeschmolzenen Glasrohr mit einem 29 mm Schliff und 2 seitlichen Hähnen am oberen Ende. Die Schmelze wird mit einem langen schraubenförmigen Rührer bewegt. Einer der Hähne ist mit einem Quecksilber-rückschlagventil verbunden. Nach Beendigung der Reaktion zieht man den Rührer aus der Schmelze heraus und schneidet nach dem Abkühlen den unteren gefüllten Teil des Gefäßes ab. Durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff erstarrt die Schmelze glashart und lässt sich nach dem Wegschlagen des Glases leicht pulverisieren. Das Pulver füllt man in ein Schlenkrohr ab. Ein 1 l-Dreihalskolben wird mit 250 ml N_2 -gesättigtem Wasser und 350 ml gereinigtem, N_2 -gesättigtem Chloroform beschickt. Unter guter Kühlung auf -5° und heftigem Turbinieren trägt man im Laufe von 15 Minuten im Stickstoffgegenstrom die pulverisierte Schmelze ein. Nach 2 Stunden ist die Hydrolyse beendet und die freigesetzten Komplexe sind in das Chloroform eingerührt worden. Man lässt das Hydrolysiertgemisch über Nacht stehen, damit sich die Phasen trennen. Die organische Phase wird in einem Scheidetrichter mit einem 2. seitlichen Hahn von der wässrigen geschieden, 6 Stunden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, über Cellulose filtriert und am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Die zurückbleibende Kruste muss mit Petroläther digeriert werden, um die organischen Verunreinigungen zu entfernen. Der braungrüne, pulvrige Rückstand besteht aus $Nb_2(C_6(CH_3)_6)_2Cl_4$, $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$ und aus geringen Mengen einer dritten roten, salzartigen Verbindung. Das Substanzgemisch wird auf eine Fritte gebracht und in eben der erforderlichen Menge absoluten Chloroforms (ca. 100 ml) gelöst. In das Filtrat gibt man das dreifache Volumen N_2 -gesättigten Pentans. Dadurch fällt $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$ aus, während $Nb_2(C_6(CH_3)_6)_2Cl_4$ und ein geringer Teil der beiden salzartigen Komponenten in Lösung bleiben. Es wird abfiltriert und das rotbraune Filtrat I aufbewahrt. Die auf der G3-Fritte abgeschiedenen Kristalle von $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$ enthalten noch geringe Mengen der roten Verbindung. Man löst sie deshalb in 40 ml $CHCl_3$ und lässt die Lösung 24 Stunden an der Luft stehen. Dabei zersetzt sich die rote Verbindung. Die Lösung, deren Volumen wieder auf 40 ml gebracht wird, muss über eine G3-Fritte filtriert werden, die mit einer 5 mm hohen Schicht Al_2O_3 (Akt. I) und darüber mit Filtercellulose gefüllt ist. Aus dem Filtrat wird der Komplex mit 120 ml Pentan wieder ausgefällt. Er wird auf einer G3-Fritte gesammelt und in einem Schlenkrohr bei 60° in 6 Stunden im Hochvakuum vom Lösungsmittel weitgehend befreit. Ausbeute 6.15 g $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$ entsprechend 21.2%, bezogen auf $NbCl_5$. (Gef.: C, 42.12; H, 5.18. $C_{36}H_{54}Cl_7Nb_3$ ber.: C, 42.65; H, 5.37%.)

Zur Befreiung von restlichem, hartnäckig gebundenem $CHCl_3$ werden 600 mg $\{Nb_3(C_6(CH_3)_6)_3Cl_6\}Cl$ in 15 ml Äthanol/Wasser (1:1) gelöst und an der Luft durch ein feinporiges Filter in 40 ml einer fast gesättigten wässrigen KCl-Lösung eingetropfelt.

Der Komplex fällt sofort aus. Es wird auf einer Fritte gesammelt, dreimal mit 5 ml Wasser gewaschen und dann 4 Stunden bei 40° im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute fast quantitativ, bezogen auf das zu reinigende $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$. (Gef.: C, 42.52; H, 5.29; Cl, 24.52; Nb, 27.21. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_7\text{Nb}_3$ ber.: C, 42.65; H, 5.37; Cl, 24.46; Nb, 27.49%.)

Das zunächst aufbewahrte, rotbraune Filtrat I wird am Wasserstrahlvakuum eingedampft und sein Rückstand in Chloroform gelöst. Man fällt mit dem dreifachen Volumen absoluten Äthanol $\text{Nb}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_4$ aus. Die Verbindung wird noch einmal wie zuvor aus Chloroform/Äthanol umgefällt und dann 3 Stunden im Hochvakuum auf 60° erwärmt. Ausbeute 2.54 g $\text{Nb}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_4$ entsprechend 9.0%, bezogen auf NbCl_5 . (Gef.: C, 44.27; H, 5.37; Cl, 21.85; Nb, 28.18. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Nb}_2$ ber.: C, 44.20; H, 5.56; Cl, 21.75; Nb, 28.49%.)

(2) $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$

$\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (220 mg) wird in 10 ml Äthanol gelöst, an der Luft durch ein Papierfilter filtriert und mit 120 mg NH_4PF_6 in 3 ml Wasser versetzt. Es tritt sofort eine quantitative Fällung auf, die sich durch Zugabe von 10 ml Wasser zu moosgrünen Flocken zusammenballt. Man saugt den Niederschlag vorsichtig über eine G3-Fritte ab und wäscht ihn zweimal mit 3 ml Wasser aus. Der Komplex wird in 10 ml absolutem Aceton gelöst, durch eine G4-Fritte filtriert und mit 50 ml absolutem Äther wieder ausgefällt. Die Kristalle sammelt man auf einer kleinen G3-Fritte. Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei 60° im Laufe von 10 Stunden entfernt. Ausbeute 210 mg entsprechend 86%, bezogen auf $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$. (Gef.: C, 38.99; H, 4.90; Cl, 19.35; F, 9.90; Nb, 24.60; P, 2.73. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_6\text{F}_6\text{Nb}_3\text{P}$ ber.: C, 38.49; H, 4.85; Cl, 18.96; F, 10.15; Nb, 24.81; P, 2.76%.)

(3) $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{J}$

Zwei g KJ werden in einer Mischung von 5 ml Wasser und 5 ml Äthanol gelöst. Dann lässt man 0.22 g $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ in der gleichen Menge des Lösungsmittelgemisches langsam durch ein Papierfilter in die KJ-Lösung eintropfen. Das Jodid fällt sofort aus. Es wird auf einer G3-Fritte gesammelt, dreimal mit 3 ml Wasser gewaschen und dann 4 Stunden bei 40° im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 38.94; H, 5.10; Nb, 24.82. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_6\text{JNb}_3$ ber.: C, 39.12; H, 4.93; Nb, 25.21%.)

(4) $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{ReO}_4$

$\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (380 mg) wird in 30 ml Äthanol/Wasser (1:1) gelöst und in 60 ml einer Äthanol/Wasser-Lösung von Natriumperrhenat mit einem Gehalt von 233 mg ReO_4^- filtriert. Weitere Behandlung wie beim Jodid. (Gef.: C, 35.08; H, 4.47; Cl, 17.25; Nb, 22.50; Re, 14.50. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_6\text{NbO}_4\text{Re}$ ber.: C, 35.20; H, 4.42; Cl, 17.32; Nb, 22.69; Re, 15.16%.)

(5) Roter Niob-Komplex

(a) Darstellung. NbCl_5 (13.66 g, 0.051 Mol), 9.78 g (0.060 Mol) Hexamethylbenzol, 35 g (0.26 Mol) AlCl_3 und 1.68 g (0.062 g-Atom) Aluminiumpulver werden wie bei der Darstellung von $\text{Nb}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_4$ und $\{\text{Nb}_3\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ umgesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt 135°, als Reaktionszeit nehme man nur 5 Minuten! Hydrolyse: 150 ml H_2O , 250 ml CH_2Cl_2 , 2 Stunden bei -5° Badtemperatur. $\text{Nb}_2\text{-}$

$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_4$ wird auf übliche Weise von $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ und dem roten Komplex abgetrennt, die beide fast die gleichen Löslichkeitseigenschaften zeigen. Ausbeute 0.35 g $\text{Nb}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_4$ entsprechend 2.12 %, bezogen auf NbCl_5 ; 3.51 g $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ + roter Komplex.

(b) *Abtrennung.* Das Gemisch der beiden salzartigen Komponenten wird in 30 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) gelöst und mit 7 ml einer wässrigen Lösung von 3 g NH_4PF_6 gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Die getrocknete Fällung wird mit 40 ml CHCl_3 digeriert. Bei der Filtration bleibt auf der Fritte ein braungrüner Rückstand. Das dunkelrote Filtrat wird eingedampft, in 10 ml absolutem CHCl_3 gelöst und wiederum filtriert. Dieses Mal bleibt nur ein geringer braungrüner Rückstand, der mit dem anderen vereinigt wird. Das Filtrat wird mit 30 ml Pentan versetzt. Es fallen blutrote Kristalle aus. Sie werden durch vierstündiges Erwärmen auf 100° vom restlichen Lösungsmittel befreit. Ausbeute 0.32 g roter Komplex. (Gef.: C, 42.1; H, 6.1; Cl, 14.8; F, 11.2; Nb, 22.4; P, 3.0 %.)

(c) $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$. Zur Reinigung des $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$ wird der braungrüne Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung so lange an der Luft stehen gelassen (ca. 12 Stunden), bis sie nur noch olivgrün ist. Die zum Teil eingedunstete Lösung wird mit CH_2Cl_2 auf 20 ml verdünnt und dann filtriert. Durch Zugabe von 60 ml Pentan fallen grüne Kristalle aus, die auf einer G3-Fritte abgesaugt, mit Pentan gewaschen und zur Befreiung von kristall gebundenem Lösungsmittel in einem Schlenkrohr 6 Stunden im Hochvakuum auf 80° erwärmt werden. Ausbeute 2.84 g $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$ entsprechend 15 %, bezogen auf NbCl_5 .

(6) $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$

(a) *Darstellung.* TaCl_5 (15.09 g, 0.042 Mol), 7.75 g (0.048 Mol) Hexamethylbenzol, 1.33 g (0.049 g-Atom) Al und 40 g (0.30 Mol) AlCl_3 werden bei 130° 7 Stunden lang wie bei der Darstellung der Niob-Komplexe zur Reaktion gebracht und in gleicher Weise aufgearbeitet. Man isoliert dabei ein dem $\{\text{Nb}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ analoges $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ und einen rotvioioletten Komplex, der die Löslichkeitseigenschaften des $\text{Nb}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_4$ besitzt.

(b) *Reinigung.* Der Komplex wird in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter N_2 über eine G3-Fritte in ein 300 ml grosses Schlenkrohr gesaugt. Die Fritte ist 1 cm hoch mit Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I und 5 cm hoch mit Filtercellulose gefüllt. Da der Komplex schlecht kristallisiert, wird die Methylenchloridphase mit 150 ml Pentan überschichtet. Man lässt die Schichten im Kühlschrank bei -5° ineinander diffundieren. Die auskristallisierten braunen Nadeln werden auf einer Fritte gesammelt, in ein Schlenkrohr abgefüllt und in 10 Stunden bei 40° im Hochvakuum lösungsmittelfrei gemacht. Ausbeute 2.13 g $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ entsprechend 11.9 %, bezogen auf TaCl_5 , und 0.56 g rotvioletter Komplex. (Gef.: C, 31.07; H, 3.83. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_7\text{Ta}_3$ ber.: C, 33.36; H, 4.26 %.)

(7) $\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{PF}_6$

$\{\text{Ta}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ (420 mg, 0.33 mMol) werden in 30 ml Äthanol/Wasser (1:1) gelöst und unter N_2 in die Lösung von 160 mg (0.98 mMol) NH_4PF_6 in 10 ml Äthanol/Wasser (1:1) eingetropfelt. Der Niederschlag wird abgenutscht, am Wasserstrahlvakuum getrocknet und in 20 ml absolutem Aceton gelöst. Man filtriert über eine 30 cm lange Chromatographiersäule, die mit Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I gefüllt ist.

Das Filtrat wird am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur auf 20 ml eingeeengt und der Komplex mit 60 ml absolutem Äther wieder ausgefällt. Nach dem Abnutschen wird der Komplex in einem Schlenkrohr mit Kühlfinger durch 10 stündiges Erwärmen auf 40° am Hochvakuum vom kristall gebundenen Lösungsmittel befreit. Der Kühlfinger ist mit flüssigem Stickstoff gefüllt. (Gef.: C, 31.33; H, 3.76; Cl, 14.25; F, 8.30; P, 2.32; Ta, 39.00. $C_{26}H_{34}Cl_6F_6PTa_3$ ber.: C, 31.17; H, 3.92; Cl, 15.33; F, 8.22; P, 2.23; Ta, 39.13 %.)

(8) $\{Ti_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$

Alle Arbeiten müssen unter N_2 -Schutz ausgeführt werden. $TiCl_4$ (8.64 g, 0.046 Mol), 0.973 g (0.036 g-Atom) Aluminiumpulver, 5.0 g (0.031 Mol) Hexamethylbenzol und 25 g (0.188 Mol) $AlCl_3$ werden bei 130° 6 Stunden lang analog der Darstellung der Niob-Komplexe zur Reaktion gebracht und in gleicher Weise in 30 Minuten unter Verwendung von Methylchlorid und Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird sofort abgetrennt, über Filtercellulose filtriert und am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur eingedampft. Der Rückstand, der nur aus organisch verunreinigtem $\{Ti_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$ besteht, wird wie $\{Nb_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$ durch zweimaliges Umfällen aus Methylchlorid und Pentan gereinigt. $\{Ti_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$, das im Kristall noch CH_2Cl_2 fest gebunden hält, wird unter Zuhilfenahme eines Trocken- eisrückflusskühlers mit 100 ml Methylchlorid aus einer Papierfilterhülse extrahiert. Nach dem Hinzufügen von 100 ml gekühltem Pentan lässt man das Methylchlorid bei Raumtemperatur verdampfen. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle ab und belässt sie in einem Schlenkrohr 10 Stunden am Hochvakuum. Sie sind aber auch dann nicht völlig frei von Lösungsmittel. Ausbeute 5.93 g entsprechend 66.3 %, bezogen auf Hexamethylbenzol. (Gef.: C, 47.35; H, 6.24. $C_{26}H_{34}Cl_7Ti_3$ ber.: C, 49.19; H, 6.18 %.)

(9) $\{Ti_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}PF_6$

$\{Ti_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$ (1.16 g, 1.33 mMol) wird bei -70° in 30 ml Äthanol unter guter Magnetrührung gelöst und dann auf 0° erwärmt. Dann werden 0.46 g (2.82 mMol) NH_4PF_6 in 20 ml Äthanol/Wasser (1:1) von 0° portionsweise zur Komplexlösung gegeben. Die ausgefallenen, schwarzvioletten Kristalle sammelt man auf einer N_2 -gefüllten G3-Fritte, die mittels eines Kühlmantels auf -20° gebracht worden ist. Nach dem Trocknen am Wasserstrahlvakuum wird der Komplex wieder bei -70° in absolutem Aceton gelöst. Nachdem sich die Lösung auf ungefähr 0° erwärmt hat, wird sie über eine 30 cm lange Chromatographiersäule filtriert, die mit Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I gefüllt ist. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur am Wasserstrahlvakuum auf 20 ml eingeeengt und die Verbindung mit 60 ml absolutem Äther wieder ausgefällt. Die Trocknung erfolgt wie beim $\{Ta_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}PF_6$ 10 Stunden lang bei 20° in einem Schlenkrohr mit Kühlfinger, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. (Gef.: C, 44.25; H, 5.72; Cl, 21.20; F, 11.20; P, 3.10; Ti, 14.00. $C_{26}H_{34}Cl_6F_6PTi_3$ ber.: C, 43.75; H, 5.51; Cl, 21.53; F, 11.54; P, 3.13; Ti, 14.54 %.)

(10) $\{Zr_3C_6(CH_3)_6Cl_6\}Cl$

(a) *Darstellung.* Alle Arbeiten müssen unbedingt unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. $ZrCl_4$ (6.7 g, 0.029 Mol), 0.57 g (0.021 g-Atom) Aluminiumpulver, 5.9 g (0.037 Mol) Hexamethylbenzol und 28 g (0.21 Mol) $AlCl_3$ werden analog der Darstellung der Niob-Komplexe bei 120° zusammen geschmolzen. Nach 2 Stunden ist

Die Schmelze schwarzbraun und fast erstarrt. Sie wird zusammen mit Trockeneisstückchen pulverisiert und 20 Minuten lang bei -20° mit 70 ml H_2O und 300 ml Li_2Cl_2 hydrolysiert. Man trennt die Methylchloridphase im Scheidetrichter ab, wäscht sie über Filtercellulose und eine G3-Fritte in ein Schlenkrohr und engt dann bei 10^{-3} mm am Wasserstrahivakuum auf 50 ml ein. Mit 150 ml Pentan wird der Komplex ausgefällt. Es bilden sich Kristalle, von denen das Lösungsmittel abdekantiert wird. Die Kristalle werden dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Ausbeute 3.2 g Rohprodukt.

(b) *Reinigung.* Zur Reinigung dient das abgebildete Gerät (Fig. 3). Die Fritte F hat ein Volumen von 100 cm^3 und das Schlenkrohr S mit einem Volumen von 150 cm^3 werden zusammengesteckt, mit Stickstoff gefüllt und in ein Dewargefäß gestellt, das mit Aceton und Trockeneis gefüllt ist. Dann werden im Stickstoffgegenstrom

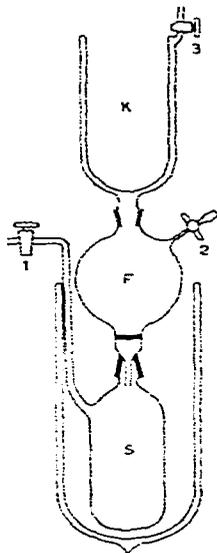


Fig. 3. Apparatur zur Reinigung von $\{Zr_3[C_6(CH_3)_6_3Cl_6]Cl\}$.

210 mg Rohsubstanz auf die Filterplatte gebracht. Man setzt den Kühler K auf und leitet durch den Hahn 1 Stickstoff durch die Apparatur. Der Hahn 3 wird an ein Quecksilberrückschlagventil angeschlossen. Nachdem man den Kühler K mit Aceton und viel Trockeneis gefüllt hat, wird Methylchlorid durch den Hahn 2 eingeleitet. Nach 20 Minuten sollen sich in F etwa 70 ml Methylchlorid gesammelt haben. Darauf werden die Hähne 1 und 2 geschlossen. Man zieht nun den Apparat so weit heraus, dass sich die Filterplatte etwas über der Oberfläche der Kühlflüssigkeit befindet. Dann lässt man 10 Minuten am Rückfluss sieden und saugt danach mittels eines Unterdrucks, der am Hahn 1 angelegt wird, die Lösung in das Schlenkrohr S. Die Kühlbadtemperatur hat sich inzwischen auf etwa -40° erhöht. Im Stickstoffstrom werden der Kühler K und die Fritte F abgenommen und in das Schlenkrohr S 30 ml vorgekühltes Pentan gegeben. Man lässt das Methylchlorid bei -20° verdampfen. Es scheiden sich kleine, glänzende Kristalle ab. Sie werden auf einer G3-Fritte mit Kühlmantel gesammelt, in ein Schlenkrohr mit Kühlfinger, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, überführt und in 5 Stunden bei -10° am Hochvakuum vom Lösungsmittel

befreit. Ausbeute 0.17 g entsprechend 26.8 %, bezogen auf $ZrCl_4$. (Gef.: C, 42.93; H, 5.22; Cl, 24.65; Zr, 27.04. $C_{26}H_{54}Cl_2Zr_3$ ber.: C, 42.87; H, 5.40; Cl, 24.61; Zr, 27.13 %.)

DANK

Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Frl. G. AMAN und Frau ASTRID BRUNNER, für die Dipolmessungen Herrn Dipl.-Chem. G. HUTTNER und für Bestimmung der magnetischen Momente Herrn Dr. K. E. SCHWARZHANS. Die Badische Anilin- und Sodafabrik AG/Ludwigshafen und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten unsere Arbeit mit wertvollen Sachbeihilfen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Hexamethylbenzol, Aluminiumchlorid und Aluminiumpulver mit Metallchloriden der 4. und 5. Nebengruppe (Nb, Ta, Ti, Zr) in der Schmelze wurden neuartige π -Hexamethylbenzol-chloro-metall-Verbindungen erhalten: braunes, diamagnetisches $Nb_2 \cdot C_6(CH_3)_{6,2}Cl_4$; grünes, diamagnetisches $\{Nb_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$; braunes, diamagnetisches $\{Ta_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$; violette, paramagnetisches $\{Ti_2 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$ und braunes, paramagnetisches $\{Zr_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$. IR- und NMR-Daten werden mitgeteilt und an Hand der magnetischen Messungen und von Molekulargewichtsbestimmungen Strukturvorschläge aufgestellt.

SUMMARY

Reaction of hexamethylbenzene, aluminium chloride, and aluminium powder with metal chlorides of IVth and Vth group transition metals in the molten state yielded new π -hexamethylbenzene-chloro-metal complexes: brown, diamagnetic $Nb_2 \cdot C_6(CH_3)_{6,2}Cl_4$; green, diamagnetic $\{Nb_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$; brown, diamagnetic $\{Ta_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$; violet, paramagnetic $\{Ti_2 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$; and brown, paramagnetic $\{Zr_3 \cdot C_6(CH_3)_{6,3}Cl_6\}Cl$. IR and NMR data are reported. Structures are proposed on the basis of magnetic measurements and molecular weight determinations.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. WAWERSIK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 559.
- 2 H. MARTIN UND F. VOHWINKEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2416.
- 3 E. O. FISCHER UND H. P. KÖGLER, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 250.
- 4 E. O. FISCHER UND F. RÖHRSCHEID, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 483.
- 5 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 307.
- 6 E. O. FISCHER UND W. HAFNER, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 665.
- 7 P. A. VAUGHAN, J. H. STURDIVANT UND L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1960) 5477.
- 8 C. E. COFFEY, J. LEWIS UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1714.
- 9 F. A. COTTON UND T. E. HAAS, *J. Inorg. Chem.*, 3 (1964) 10.
- 10 E. O. FISCHER UND J. SEEHOLZER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 312 (1961) 244.
- 11 R. M. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2604.
- 12 R. G. HAYTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3049.
- 13 L. F. DAHL UND D. L. WAMPLER, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 903.
- 14 H. SCHÄFER, E. SIBBING UND R. GERKEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 307 (1961) 163.
- 15 G. HUTTNER, Diplomarbeit, Universität München, 1964.