

## PRELIMINARY COMMUNICATION

 ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN  
 CVI\*. BIS(HEXAMETHYLBENZOL)- $\pi$ -KOMPLEXE DES EIN- UND  
 ZWEIWERDIGEN NICKELS

HANS HASSO LINDNER UND ERNST OTTO FISCHER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Januar 1968)

Mit der Entdeckung von Bis(hexamethylbenzol)- $\pi$ -Komplexen des null- und einwertigen Eisens<sup>2</sup>, und durch die Auffindung der entsprechenden paramagnetischen Co<sup>I</sup>- und Co<sup>II</sup>-Komplekxkationen<sup>3</sup> war gezeigt worden, daß die Aufnahme von ein bis zwei Elektronen in lockernde Molekülorbitale solcher Komplexe präparativ leicht verwirklicht werden kann. Wie unsere Untersuchungen an Co<sup>0</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> dann erkennen ließen<sup>4</sup>, steigt die Zerfallstendenz der Komplexe beim Hinzukommen eines dritten "Überschußelektrons" offenbar stark an; Komplexe mit mehr als drei Elektronen in den lockernden Molekülorbitalen konnten bisher nicht isoliert werden. Es gelang uns nun, diese Befunde durch die Synthese und Charakterisierung des zu Fe<sup>0</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> und {Co<sup>I</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}<sup>+</sup> isoelektronischen {Ni<sup>II</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>-Ions zu erhärten und zugleich die Existenz eines zu Co<sup>0</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> isoelektronischen Ni<sup>I</sup>-Komplekxkations bereits sehr wahrscheinlich zu machen.

(1) Direkte Friedel-Crafts-Synthese von {Ni<sup>II</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>

Zur direkten, ohne Wertigkeitsänderung des Nickels ablaufenden Darstellung von {Ni<sup>II</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> gingen wir vom System NiBr<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>/AlBr<sub>3</sub> im molaren Verhältnis 1 : 3 : 7 aus, das im Laufe von 20stündigem Rühren unter N<sub>2</sub> bei 140–145° eine homogene braune Schmelze bildet. Dreimalige Extraktion mit Hexan bei 25° entfernt weitgehend nicht umgesetztes AlBr<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; der zurückbleibende braune "Primärkomplex" besteht dann offenbar aus {Ni<sup>II</sup>[C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>}(AlBr<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, an das noch weiteres AlBr<sub>3</sub> koordiniert ist. Letzteres kann durch Lösungsmittel geeigneter, geringer Basizität entfernt werden, ohne daß Solvolyse des  $\pi$ -Komplexes erfolgt.

Sieht man von dem offensichtlich rasch eintretenden Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>-Austausch ab, so schien uns HCl<sub>3</sub> im Rahmen unserer Versuche am besten geeignet, das Komplexsalz zu isolieren. Als Rückstand mehrfacher Extraktion bei 25° erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute (bezogen auf NiBr<sub>2</sub>) eine smaragdgrüne, äußerst hydrolyseempfindliche, gegen Äther stabile Substanz, die sich in weiterem HCl<sub>3</sub> nur sehr wenig löste. Beim Erhitzen trat Sintern unter bräunlicher Verfärbung ab ca. 145°,

\* CV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Schmelzen bei *ca.* 230° ein. Totalanalysen von zwei aus unabhängigen Ansätzen derart erhaltenen Produkten wiesen auf die Brutto-Zusammensetzung  $\text{Ni}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Al}_4\text{X}_{14}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ). Die magnetische Untersuchung\* ergab (unter Zuergründung der analytisch gefundenen Zusammensetzung  $\text{NiC}_{24}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{Cl}_{12}\text{Br}_2$ , Mol.-Gew. 1076.5)

$$\chi_{\text{Mol, kor.}}^{293,7^\circ\text{K}} = (3808 \pm 228) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff.}} = (3.00 \pm 0.09) \text{ B.M.}$$

Mit dem damit erwiesenen, zwei unpaaren Elektronen entsprechenden Paramagnetismus schließt sich das  $\{\text{Ni}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^{2+}$ -Kation vollkommen den entsprechenden  $\text{Fe}^0$ - und  $\text{Co}^1$ -Komplexen an<sup>2,3</sup> und erinnert zugleich an das schon lange bekannte<sup>5-8</sup> "analoge"  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

Alle Versuche, das Tetrabromoaluminat des Komplexkations unter Ausschaltung eines Halogenaustauschs mittels  $\text{HCBBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  oder Tetrahydrofurans aus dem Primärkomplex zu isolieren, scheiterten; auch bei tiefer Temperatur zersetzte sich das intermediär auftretende grüne Produkt rasch unter Bildung brauner Schmierer. Lediglich bei der Umsetzung des Primärkomplexes mit Diäthyläther bei  $-78^\circ$  konnte eine gelbgrüne Substanz gefaßt werden, die nach sorgfältigstem Trocknen am Hochvak. für  $\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}(\text{AlBr}_4)_2$  befriedigende C/H-Analysenwerte ergab. (Gef.: C, 25.88; H, 3.36.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NiAl}_2\text{Br}_8$  ber.: C, 26.78; H, 3.37%; Mol.-Gew. 1076.5). Charakteristische IR-Absorptionen, gemessen in Nujol: 2916 s, 2849 s, 1590 w, 1460 s, 1379 s, 1288 m, 1068 m, 986 m, 791 w, 628 w, 407 ss, 114 s  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zu dem mit  $\text{CHCl}_3$  erhaltenen verfärbt sich jedoch das aus Äther isolierte Komplexsalz schon bei Raumtemperatur sehr leicht nach gelb- bis tiefbraun.

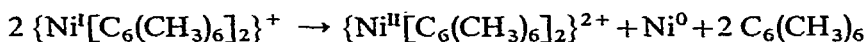
War es beim isoelektronischen  $\{\text{Co}^1[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$  noch möglich, das Komplexkation aus dem Primärkomplex hydrolytisch freizusetzen und nach Abfrühen mit komplexen Anionen zu fällen<sup>3</sup>, so erwies sich dieses schrittweise Vorgehen bei  $[\text{Ni}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2]^{2+}$  als unmöglich: hier wie auch in flüssigem  $\text{NH}_3$  trat äußerst rasch Solvolyse ein. Erst bei Eiswasser-Hydrolyse unter gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssigem  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  gelang es, das Komplexkation aus der  $\text{Br}^-$ -haltigen Lösung in *ca.* 60% Ausbeute als schwerlösliches, schwach grünstichig-gelbes, luftstabiles Hexahalogenoplatinat(IV) abzufangen; die Totalanalyse des mit Wasser, Aceton und Äther gewaschenen Komplexsalzes erwies einwandfrei die erwartete Brutto-Formel  $\{\text{Ni}^{\text{II}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PtX}_6$ ; ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ): (Gef.: C, 32.82; H, 4.36; Ni, 6.7; Pt, 22.2; Cl, 18.55; Br, 14.5.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{NiPtCl}_{4.5}\text{Br}_{1.5}$  (Cl, Br im statistischen Verhältnis 3:1) ber.: C, 33.60; H, 4.23; Ni, 6.84; Pt, 22.76; Cl, 18.60; Br, 13.97%; Mol.-Gew. 857.7). Charakteristische IR-Absorptionen, gemessen in Nujol: 2942 ss, 2872 (sh), 1462 s, 1382 s, 1293 m, 1068 w, 1012 w, 985 m, 795 w, 635 s, 559 m, 473 m, 327 ss, 237 s.

## (2) Zur Frage der Existenz von $\{\text{Ni}^1[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$

Unsere Versuche, durch Anwendung der "reduktiven Friedel-Crafts-Synthese", d.h. Zumischung von 1 Red. Äquiv. Al-Staub zum System  $\text{NiBr}_2/\text{C}_6(\text{CH}_3)_6/\text{AlBr}_3$ , auf dem für das Nachbarlement Co bewährten Weg<sup>3</sup> definierte, stabile Komplexsalze des  $\{\text{Ni}^1[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ -Kations zu isolieren, schlugen zunächst fehl; jég-

\* Durchgeführt von Dipl.-Phys. P. K. Burkert, T.H. München.

liche hydrolytische Aufarbeitung, auch in Gegenwart von  $\text{PF}_6^-$ , führte nur zu vollständiger Zersetzung des Primärkomplexes. Da wir jedoch im Verlauf der Reaktion die Entstehung einer braunoliven homogenen Schmelze unter gleichzeitigem allmählichen Verschwinden des zugesetzten Al-Staubes beobachteten, schien uns die Existenz von  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Verbindungen im Reaktionsprodukt dennoch recht wahrscheinlich. Überraschenderweise erhielten wir bei der nachfolgenden direkten Extraktionsaufarbeitung solcher Ansätze mit Hexan/ $\text{HCCl}_3$  bzw. Äther jedoch stets nur das unter (1) erstmals beschriebene grüne Bis(hexamethylbenzol)- $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexsalz anstelle des von  $\text{Ni}^{\text{I}}$  erwarteten. Zusammen mit der Beobachtung, daß sich während der Solvolyse zunehmend feinteiliges  $\text{Ni}^0$  am Rührmagneten abscheidet, legt dieses Ergebnis den Ablauf einer Valenzdisproportionierung gemäß:



nahe. Unsere Untersuchungen werden besonders auch im Hinblick auf die Möglichkeit der Darstellung von diamagnetischem Bis(hexamethylbenzol)- $\text{Ni}^0$  und den homologen Verbindungen von Pd und Pt fortgeführt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin & Sodafabrik AG, Ludwigshafen für die Förderung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. STRAMETZ, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
  - 2 E. O. FISCHER UND F. RÖHRSCHEID, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 483.
  - 3 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 307.
  - 4 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 222.
  - 5 G. WILKINSON, P. L. PAUSON, J. M. BIRMINGHAM UND F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1011.
  - 6 E. O. FISCHER UND R. JIRA, *Z. Naturforsch.*, 8b (1953) 217.
  - 7 G. M. SCHWAB, E. O. FISCHER UND J. VOITLÄNDER, *Naturwiss.*, 41 (1954) 228.
  - 8 G. WILKINSON, P. L. PAUSON UND F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1970.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P18-P20