

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 237–246
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DER AUSTAUSCH DES CYCLOPENTADIENYLLIGANDEN IM METHYLCYCLOPENTADIENYL-MANGANTRICARBONYL

DARSTELLUNG UND ZUSAMMENSETZUNG DER KOMPLEXE MIT METHYL-SUBSTITUIERTEN BENZOLEN

PAUL BACHMANN, HANS WERNER FURK, JOSEF LÖSCH und HELLMUT SINGER *
Universität Mainz, Fachbereich Chemie, Becher Weg 34 - SB 1, D 6500 Mainz (B.R.D.)
(Eingegangen den 5. November 1980)

Summary

The exchange of the cyclopentadienyl ring in methylcyclopentadienyl-manganese(I) tricarbonyl by methyl-substituted benzenes in the presence of aluminium halide leads to [arene-Mn(CO)₃]⁺-ions. The reaction conditions have been optimised; in addition to the yield the purity of the complexes has been determined in some detail. After mild decomposition the arenes were analysed by GLC. Pure [arene-Mn(CO)₃]⁺-ions can be isolated with benzene, toluene, *m*- and *o*-xylene.

Zusammenfassung

Der Austausch des Cyclopentadienylliganden im Methylcyclopentadienylmangan(I)tricarbonyl durch methylsubstituierte Benzole in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden führt zu [Aromat-Mn(CO)₃]⁺-Ionen. Die Reaktionsbedingungen wurden optimiert; entscheidendes Kriterium neben der Ausbeute war dabei die Reinheit der Komplexe. Nach schonender Zersetzung wurden dazu die freigesetzten Aromaten gaschromatographisch analysiert. Reine [Aromat-Mn(CO)₃]⁺-Ionen können mit Benzol, Toluol, *m*- und *o*-Xylol isoliert werden.

Einleitung

Das Mesitylenmangan(I)tricarbonyl-Kation [1] als erstes Beispiel sowie weitere Ionen dieses Komplextyps mit anderen Aromaten [2–4] sind stets aus dem Pentacarbonylmangan(I)chlorid bzw.-bromid dargestellt worden. Die Möglichkeit, den Cyclopentadienylliganden im Methylcyclopentadienylmangan(I)tricarbonyl (Methylcymantren) gegen Benzol und seine methylsubstituierten

Homologen auszutauschen, eröffnet einen zweiten Syntheseweg für diese kationischen Mangan(I)komplexe, über den wir bereits kurz berichtet haben [5].

Inzwischen wurde die Reaktion eingehender untersucht. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Frage, in welchem Ausmass die erforderlichen drastischen Reaktionsbedingungen zu einheitlichen Produkten führen.

Ergebnisse und Diskussion

Optimierung der Reaktionsbedingungen. Die Umsetzungen des Methylcymantrens mit methylsubstituierten Benzolen wurden in Reaktionskölbchen unter Schutzgas (Verfahren I) sowie in dickwandigen Glasgefässen mit Nadelventil bei etwas erhöhtem Druck (Verfahren II) durchgeführt. Für beide Verfahren wurde das Katalysatorsystem dreifach variiert: (a) Aluminiumhalogenid und Argonatmosphäre, (b) Aluminiumhalogenid und wässrige konzentrierte Halogenwasserstoffsäure (Halogen = Chlor bzw. Brom) unter Argon sowie (c) Aluminiumchlorid und gasförmiger Chlorwasserstoff.

Die präparativen Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie zeigen, dass mit dem Verfahren II in der Regel höhere Ausbeuten erzielt werden als mit dem Verfahren I; ausserdem fallen die Ausbeuten in der Reihe der Varianten $b > c > a$ ab. Trägt der Benzolring mehr als drei Methylgruppen, so sind die Umsetzungen durchweg gering.

Beim Austausch eines Cp-Ringes im Ferrocen durch methylsubstituierte Benzole wurde das Maximum der Reaktivität und die höchste Produktausbeute mit *p*-Xylol beobachtet [6]. Ausgehend von Methylcymantren werden die höchsten Ausbeuten an kationischen Aromatenkomplexen des Mangan(I) mit Toluol isoliert; *o*- sowie *m*-Xylol scheinen ebenfalls reaktiver zu sein als *p*-Xylol.

Ergebnisse einer Optimierung der Reaktion in Bezug auf die Temperatur, die Zeit und die Mengen Aluminiumhalogenid sind in den Tabellen 2, 3 und 4 wieder gegeben.

TABELLE 1

DIE AUSBEUTEN AN [Aromat-Mn(CO)₃]PF₆ (% der Theorie); STANDARDANSÄTZE DER SECHS DARSTELLUNGSMETHODEN MIT VERSCHIEDENEN AROMATEN (130°C, 8 Stunden)

Aromat	Verfahren					
	Ia (1 AlBr ₃)	Ib (10 AlBr ₃)	Ic (1 AlCl ₃)	IIa (1 AlBr ₃)	IIb (10 AlBr ₃ , 24 h)	IIc (2 AlCl ₃)
Benzol	2	—	28	5	58	53
Toluol	6	44	24	7	90	46
<i>p</i> -Xylol	6	42	19	5	36	15
<i>o</i> -Xylol	—	—	27	—	—	17
<i>m</i> -Xylol	—	—	35	—	—	16
Mesitylen	9	28	20	8	21	13
Durol	2	—	2	—	2	4
1,2,3,4-(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	8	11	10	—	—	5
(CH ₃) ₅ C ₆ H	5	—	—	—	1.5	1
(CH ₃) ₆ C ₆	2	—	—	—	1.5	1

TABELLE 2

DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHREAKTION DES METHYLCYMANTRENS MIT VERSCHIEDENEN AROMATEN (Ausbeuten in % der Theorie)

Temperatur (°C)	Verfahren			
	Ia (Mesitylen; 1 AlBr ₃)	Ia (Mesitylen 1 AlCl ₃)	Ib (Toluol; 1 AlCl ₃)	Ic (p-Xyloi; 10 AlBr ₃)
80	0	0	24	17
90	—	—	—	34
100	1	<1	35	48
130	9	2	30	56
150	2.5	<1	15	47

Der Temperaturbereich von 100–150°C ist für den Austausch des Cp-Liganden im Methylcymantren besonders geeignet. Das zeigen auch weitere Einzelergebnisse. So beträgt z.B. die Ausbeute an Komplexsalz mit Mesitylen bei 160°C nur noch 5%, bei 130°C jedoch 28% (Verfahren Ib).

AlBr₃ ist im Vergleich zu AlCl₃ die aktivere Lewisäure; bei dem Versuch IIb mit Toluol (Tab. 1) geht bei Verwendung von AlCl₃ die Ausbeute von 90% auf 33% zurück. Schwächere Lewisäuren wie z.B. FeCl₃, TiCl₄, SnCl₄ oder BF₃-Etherat erwiesen sich als inaktiv.

Die Ausbeute an Komplexsalz ist vom Mengenverhältnis Methylcymantren zu AlX₃ abhängig (Tab. 4). Dabei ist auch das Darstellungsverfahren von Einfluss, denn bei dem Verfahren Ia wirkt ein Überschuss an Aluminiumhalogenid wie bei den entsprechenden Umsetzungen des Ferrocens hemmend, während bei der Methode b sowie überraschenderweise auch bei IIa ein Überschuss an AlX₃ die höheren Ausbeuten ergibt.

Ein Zusatz von wässriger konzentrierter HCl bzw. HBr in der Variante b, der über das Molverhältnis Wasser zu Aluminium von ca. 0.5/1 hinausgeht (das entspricht einem Verhältnis von HX/Al von ca. 0.1/1), führt zu einer starken Abnahme der Aktivität des Katalysatorsystems. Der aktivierende Einfluss der

TABELLE 3

DIE ABHÄNGIGKEIT DES LIGANDENAUSTAUSCHS AM METHYLCYMANTREN VON DER REAKTIONSZEIT BEI 130°C (Ausbeuten in % der Theorie)

Zeit (h)	Verfahren			
	Ia (Mesitylen; 1 AlBr ₃)	IIa (Mesitylen; 1 AlBr ₃)	Ib (Toluol; 10 AlBr ₃)	IIc (Benzol; 1 AlCl ₃)
1	—	—	—	35
3	2	<1	22	46
6	6	—	30	52
8	9	8	42	53
16	5	7	46	50
24	4	6	44	49
32	—	—	32	—

TABELLE 4

DIE ABHÄNGIGKEIT DER LIGANDENSUBSTITUTION AM METHYLCYMANAREN MIT TOLUOL VON DER MENGE DES ALUMINIUMHALOGENIDS (130°C, 8 Stunden, Ausbeuten in % der Theorie)

Verhältnis Mn/Al	Verfahren		
	Ia (AlCl ₃)	Ia (AlBr ₃)	IIa (AlBr ₃)
1/0.5	1.5	—	—
1/1	4.5	6	7
1/2	<1	8	13
1/5	—	<1	29
1/10	—	—	40
1/20	—	—	6

wässrigen Lösungen tritt nur bei hohem Überschuss des AlX₃ bezogen auf das Methylcymantren auf (Al/Mn ≥ 5/1). Möglicherweise sind Produkte einer partiellen Hydrolyse des Aluminiumhalogenids die Ursache der erhöhten Katalysatoraktivität, ähnlich wie sie z.B. bei der Aktivierung von Ziegler-Katalysatoren mit Wasser nachgewiesen worden sind [7].

Bei der Variante IIc ist die Ausbeute der Reaktion zusätzlich vom Druck des HCl-Gases abhängig (Tab. 5). Die Substitution ist unter den Reaktionsbedingungen nicht reversibel, d.h. in einem isolierten Komplexsalz lässt sich der Aromat nicht austauschen.

Typ und Anzahl der Substituenten am Cymantren beeinflussen die Austauschreaktion ebenfalls. Dabei verhalten sich Cymantren selbst und Methyl-acetylcymantren nach IIb eingesetzt inert. Cymantrene mit zwei Alkylgruppen bringen die höchsten Produktausbeuten (Tab. 6). Das wäre im Einklang mit einer Annahme, wie sie für den Mechanismus der entsprechenden Austauschreaktion des Ferrocens postuliert worden ist [8], wonach eine Bindung des Aluminiumhalogenids an den Cyclopentadienylring zur Substitution führt. Elektronische Effekte mehrerer Alkylgruppen werden diese Wechselwirkung begünstigen, darüberhinaus können sterische Effekte entgegenwirken.

Analyse der Komplexe. Die dargestellten Komplexsalze stellen nach einer Reinigungsoperation dünnschichtchromatographisch einheitliche Produkte dar. Dabei ist einzuschränken, dass sich Komplexe mit unterschiedlich methylsubsti-

TABELLE 5

DIE ABHÄNGIGKEIT DER AUSTAUSCHREAKTION MIT DEM VERFAHREN IIc VOM HCl-DRUCK (130°C, 2 AlCl₃ pro Mangan; Ausbeuten in % der Theorie)

HCl-Druck	Aromat	
	Benzol	Mesitylen
Gesättigte Lösung	8	10
1 kp/cm ²	23	16
2 kp/cm ²	53	13
5 kp/cm ²	37	12

TABELLE 6

DIE UMSETZUNG VERSCHIEDENER ALKYL-CYMANTRENE MIT BENZOL BZW. MESITYLEN NACH DEM VERFAHREN IIB (10 AlBr₃ + konz. HBr; Ausbeuten in % der Theorie)

Aromat	Cymantren				
	Methyl-	Dimethyl-	Methyl-ethyl-	Methyl-1-2 i-Prop.	Methyl-ca. 3 i-Prop.
Benzol	58	65	75	—	—
Mesitylen	3	16	19	9	3

tuierten Benzolen nicht nebeneinander nachweisen lassen, weil ihre R_f -Werte sich nur sehr geringfügig unterscheiden.

Die Analysendaten (Tab. 9) sind für mehr als eine qualitative Beurteilung der Reinheit der Komplexe nicht geeignet, denn Isomierisierungen der Aromaten und ein Methylgruppenaustausch können daran nicht erkannt werden. Eine Analyse der Komplexe über die ¹H-NMR-Spektren erwies sich ebenfalls als wenig brauchbar.

Die Gaschromatographie schien dagegen geeignet zu sein, die erwarteten Gemische methylsubstituierter Benzole qualitativ und quantitativ zu analysieren. Erforderlich ist dazu eine schonende und vollständige Reaktion zur Freisetzung der Aromaten aus den Komplexsalzen.

Eine thermische Zersetzung der kationischen Aromatenkomplexe konnte nicht befriedigen. Die Zersetzungsausbeuten betragen zwar etwa 80%; es konnte aber anhand eines reinen Toluolkomplexes nachgewiesen werden, dass eine Pyrolyse zu Nebenprodukten führt.

Eine Zersetzung der Komplexe bei milden Bedingungen gelang mit Phenanthrolin [5]. Beschrieben ist ausserdem die Umsetzung der kationischen Mangankomplexe mit NaJ in Aceton, die zur Freisetzung des Aromaten führt [9]. Dieses Verfahren liefert höhere Zersetzungsausbeuten als die Reaktion mit Phenanthrolin und ist deshalb in der Folge ausschliesslich eingesetzt worden.

Die Komplexe mit Benzol, Toluol und den Xylenen, die nach der Variante Ia in geringer Ausbeute dargestellt worden sind, lassen sich mit NaJ in Aceton praktisch quantitativ zersetzen; sie enthalten nur den eingesetzten Aromaten. Komplexe ausgehend von den Trimethylbenzolen und den höheren Homologen sind dagegen nicht einheitlich zusammengesetzt, und die Zersetzungsausbeuten fallen zum Komplex mit Pentamethylbenzol deutlich ab (Tab. 7).

Die mit der Anzahl der Methylgruppen steigende Stabilität von Aromatenkomplexen der Übergangsmetalle folgt sowohl aus den Bindungsenergien dieser Aromaten in Chrom(0)- und Kobalt(0)-Komplexen [10,11] als auch aus Substitutionsreaktionen an [Aromat-Cr(CO)₃]-Molekülen mit Aromaten, wobei höher methyliertes Benzol bevorzugt in den Komplex eintritt [12].

Kinetische Messungen der Zersetzung von [Aromat-Mn(CO)₃]⁺-Ionen in Acetonitril zeigen, dass die Komplexe mit höher methylierten Benzolen langsamer reagieren [9]. Im gleichen Sinne sinken auch die Zersetzungsausbeuten dieser Komplex mit NaJ in Aceton. Die Mangankomplexe mit den höher methylierten Benzolen werden ausgehend von Methylcymantren aber nicht bevorzugt gebildet (Tab. 1). Wir vermuten, dass ihre Synthese wahrscheinlich über steri-

TABELLE 7

DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON [Aromaten-Mn(CO)₃]PF₆-SALZEN (Angaben in Mol %); DARSTELLUNGSVERFAHREN Ia, ZERSETZUNG MIT NaJ IN ACETON

Eingesetzter Aromat	Zers. Ausb. (%)	<i>p</i> + <i>m</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol	Mesitylen	1,2,4-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃	DuroI + IsoduroI	1,2,3,4-(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	(CH ₃) ₅ C ₆ H
Mesitylen	>90	3,4	0,5	84,3	35,3	15,0	11,0	0,5
DuroI	ca. 80	—	—	—	8,3	36,4	27,3	28,0
1,2,3,4-(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	ca. 75	—	—	—	6,8	21	54	18,2
(CH ₃) ₅ C ₆ H	ca. 50	—	—	—	1,5	10,8	14,7	73,0

sche Effekte kinetisch gehemmt ist.

Ein Beleg dafür ist auch das Verhalten des Hexamethylbenzols. Mit diesem Liganden wird nur sehr wenig Komplexsalz isoliert, das sich bei der Zersetzung ähnlich verhält wie der unreine Komplex mit Pentamethylbenzol. Die gaschromatographische Analyse zeigt dann, dass der Komplex ausgehend von Hexamethylbenzol zu 81% Pentamethylbenzol, zu 19% Tetramethylbenzole und gar kein Hexamethylbenzol enthält.

Ausgehend von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurde mit Hexamethylbenzol bei milderer Bedingungen der Komplex $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ synthetisiert [2]. Auch im Ferrocen lässt sich ein Cp-Ring durch Hexamethylbenzol in einer Ausbeute von 23% substituieren [13]; für diesen Austausch ist ein dissoziativer Mechanismus vorgeschlagen worden [8]. Wir nehmen nun an, dass die Substitutionsreaktion des Methylcymantrens mit Aromaten in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden nach einem assoziativen Mechanismus abläuft, bei dem sterische Effekte höher methylierter Benzole sehr stark hemmend wirken.

Die Darstellungsmethode IIa liefert mit steigender Menge des Katalysators weniger einheitliche Produkte. So entsteht in Gegenwart von einem Äquivalent AlBr_3 der reine Toluolkomplex in geringer Ausbeute; mit 2 AlBr_3 verdoppelt sich die Ausbeute und der Komplex enthält zu 99.5% Toluol als Ligand; mit 10 AlBr_3 wird die höchste Ausbeute isoliert (Tab. 4), der Komplex enthält aber 10% andere Aromaten.

Bei Verwendung des Syntheseverfahrens Ib werden in stärkerem Ausmass Aromatengemische in den Komplexen nachgewiesen. Das gilt bereits für den Komplex ausgehend von Benzol (58% Ausbeute), der überraschenderweise zu 0.8% Toluol und zu 0.2% *p* + *m*-Xylol enthält. Hierbei müssen Methylgruppen vom Methylcymantren auf das Benzol übertragen worden sein. Im Komplex mit Toluol, der in hoher Ausbeute (90%) entsteht, sind neben Toluol 0.2% Benzol, 6.8% *p* + *m*-Xylol und 3.2% *o*-Xylol nachgewiesen worden. Die Komplexe ausgehend von höher methylierten Benzolen sind noch uneinheitlicher zusammengesetzt; z.B. werden ausgehend von *p*-Xylol nach Zersetzung des Komplexes 4.3% Toluol, 60.3% *p* + *m*-Xylol, 10.2% *o*-Xylol, 1.1% Mesitylen, 22.4% 1,2,4-Trimethylbenzol, 0.8% Durol + Isodurolo und 0.8% 1,2,3,4-Tetramethylbenzol gaschromatographisch nachgewiesen.

Mit der Methode Ic, bei der HCl-Gas eingeleitet wird, entstehen ebenfalls komplexe Produktgemische (Tab. 8). Dabei fällt auf, dass ausgehend von *o*-

TABELLE 8

DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON [Aromaten-Mn(CO)₃]-SALZEN; DARSTELLUNGSVERFAHREN Ic (1 AlCl₃ pro Mn), ZERSETZUNG MIT NaJ IN ACETON (Angaben in Mol %)

eingesetzter Aromat	Toluol	<i>m</i> + <i>p</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol	Mesitylen	1,2,4-(CH ₃) ₃ C ₃ H ₃	Durolo + Isodurolo	1,2,3,4-(CH ₃) ₄ -C ₆ H ₂
<i>m</i> -Xylol	—	90	7	—	3	—	—
<i>p</i> -Xylol	2	63	3	—	27	3	2
<i>o</i> -Xylol	—	3	97	—	—	—	—
Mesitylen	—	5	2	29	36	17	11

und *m*-Xylol wesentlich einheitlichere Komplexe isoliert werden als mit *p*-Xylol. Es wird angenommen, dass dies auch auf einen kinetischen Effekt zurückgeht, der sterische Ursachen hat. Sterische Effekte sind nicht nur bei einer wachsenden Zahl von Methylgruppen, sondern auch in Abhängigkeit von der Stellung der Methylgruppen zu erwarten. Besonders deutlich wird dieser Effekt am Beispiel der beiden eingesetzten Tetramethylbenzole, wobei mit dem 1,2,3,4-Derivat stets höhere Ausbeuten erreicht werden als mit Durol (Tab. 1).

Experimentelles

Ausgangskomplexe. Das Methylcymantren der Firma Strem Chemicals wurde destilliert. Methyl-acetylcymantren wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [14] aus Methylcymantren hergestellt und zu Methyl-ethylcymantren reduziert [15]. Die Alkylierung von Methylcymantren mit iso-Propylchlorid führte zu einem Produktgemisch, das destillativ fraktioniert wurde. Die ungefähre Zusammensetzung der Fraktionen wurde über die Elementaranalyse und die ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

Versuchsvorschriften. Als Reaktionsgefäße dienten 50 ml Glaskolben mit einer Gaseinleitung und einem Liebigkühler mit Blasenzähler (Verfahren I) bzw. "aerosol reaction vessels for higher pressure application" von ca. 250 ml Inhalt (Verfahren II) der Firma Fischer & Porter (Warminster, Pennsylv., USA). Die Reaktionstemperatur und Reaktionszeit betragen einheitlich 130°C (Badtemperatur) und 8 Stunden. Die Verfahren I und II wurden dreifach variiert.

Ia und IIa: Eingesetzt wurden 1 g (4.59 mMol) Methylcymantren, 10 ml eines flüssigen Aromaten bzw. 5 g eines festen Aromaten in 20 ml n-Heptan und ca. 0.6 g (4.6 mMol) AlCl₃ bzw. ca. 1.2 g (4.6 mMol) AlBr₃. Als Schutzgas diente Argon.

Ib und IIb: Zusammengegeben wurden 0.2 g (0.918 mMol) Methylcymantren, 10 ml eines flüssigen Aromaten bzw. 5 g eines festen Aromaten in 20 ml n-Heptan, ca. 1.25 g (9.2 mMol) AlCl₃ und 0.05 ml 32%ige HCl (0.52 mMol HCl und 2.16 mMol H₂O) bzw. ca. 2.5 g (9.2 mMol) AlBr₃ und 0.05 ml 43%ige HBr (0.47 mMol HBr und 2.05 mMol H₂O). Als Schutzgas diente Argon.

Ic und IIc: Die Ansätze entsprachen denen von Ia und IIa, wobei stets AlCl₃ verwendet wurde. Bei Ic wurde HCl-Gas eingeleitet und bei IIc HCl-Gas mit leichtem Überdruck (2 kp/cm²) in die Druckflaschen gegeben.

Aufarbeitung: Die Ansätze wurden mit Eis hydrolysiert, die wässrige Phase filtriert, mit Petroläther extrahiert und anschliessend im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt. Das komplexe Kation wurde durch Zugabe weniger ml einer gesättigten Lösung von NH₄PF₆ gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Bei Bedarf kann das Produkt aus Aceton/Äther umgefällt werden. Analysenwerte für nach Ia dargestellte Komplexe sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Spektren: Die IR-Spektren der Komplexe als Polyjodide stimmen mit den Angaben in der Literatur [1,2,16] überein. Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Aceton-*d*₆ vermessen; sie sind wenig aussagekräftig. Übereinstimmung mit Werten in der Literatur [16] bestand.

Zersetzung der Komplexe. 50–100 mg des kationischen Mangankomplexes als PF₆-Salz wurden in ein 10 ml Schliffkölbchen eingewogen und mit NaJ im

TABELLE 9
ANALYSENDATEN DER NACH Ia DARGESTELLTEN KOMPLEXE

Aromat-Mn(CO) ₃ PF ₆	Analyse (gef. (ber.) (%))	
	C	H
Benzol	29.45 (29.85)	1.74 (1.66)
Toluol	31.80 (31.93)	2.17 (2.13)
<i>p</i> -Xylol	34.00 (33.86)	2.72 (2.57)
Mesitylen	35.70 (35.66)	3.04 (2.97)
Durol	36.44 (37.34)	3.52 (3.35)
1,2,3,4-(CH ₃) ₄ C ₆ H ₂	36.90 (37.34)	3.42 (3.35)

Molverhältnis 1/2 versetzt. Es wurden 2 ml Aceton hinzugefügt, dann ein Kühler aufgesetzt und 10–15 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen im Eisbad wurden durch den Kühler 10 µl innerer Standard, 5 ml H₂O und 1 ml *n*-Pentan zugegeben. Der Kühler wurde mit einem Schliffstopfen verschlossen und die Apparatur gut durchgeschüttelt. Das Kölbchen wurde anschliessend verschlossen bei –10 bis –20°C eingefroren und die Pentanphase von der verfestigten wässrigen Phase abdekantiert. Sie wurde direkt für gaschromatographische Untersuchungen eingesetzt.

Gaschromatographie. Eingesetzt wurde ein Fractovap 2200 von Carlo Erba mit FID versehen mit einer 2 ml Glassäule (4% FFAP auf Chromosorb) und ein Digitalintegrator Autolab 6300 der Firma Spectra Physics. Es wurde ein Temperaturprogramm benutzt. Durch Eichmessreihen wurden für alle Aromaten bezogen auf den benutzten inneren Standard (Decan, Anisol oder Tetralin) Korrekturfaktoren bestimmt.

Eine Zuordnung der Aromaten war über die Retentionszeiten mit folgenden Ausnahmen problemlos möglich: *p*- und *m*-Xylol wurden nicht getrennt, Durol und Isodurol überlappten stark und sind zusammen ausgewertet worden. Zur Berechnung der Zersetzungsausbeuten der Komplexe mit höher methylierten Benzolen, die sich nur unvollständig zersetzen, wurde die Einwaage an Komplexsalz für die Zersetzung verglichen mit der Summe an Komplexsalzen, die den gaschromatographisch nachgewiesenen Aromaten entsprachen.

Dank

Der Fonds der Chemischen Industrie hat die Arbeiten finanziell unterstützt. Einige Geräte sind mit Mitteln der DFG beschafft worden.

Literatur

- 1 T.H. Coffield, V. Sandel und R.D. Closson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826.
- 2 G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.

- 3 H. Singer, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 135.
- 4 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1677.
- 5 P. Bachmann, K.R. Repp und H. Singer, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 471.
- 6 D. Astruc und R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1975) 2571.
- 7 H. Sinn und W. Kaminsky, zitiert in *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **28** (1980) 572.
- 8 D. Astruc und R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **111** (1976) 339.
- 9 P.J.C. Walker und R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, **7** (1973) 621.
- 10 F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J. A. Connor, M.L. Leung, J.M. Paz-Andrade und H.A. Skinner, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 221.
- 11 D.L.S. Brown, J.A. Connor, Ch.P. Demain, M.L. Leung, J.A. Martinho-Simoes, H.A. Skinner und M.T.Z. Moattar, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 321.
- 12 C.A.L. Mahaffy und P.L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)*, (1979) 126.
- 13 P. Bachmann, *Dissertation*, 1979, Univ. Mainz.
- 14 G.W. Gokel und J.K. Ugi, *J. Chem. Educ.*, **49** (1972) 294.
- 15 K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, *Monatsh. Chemie*, **92** (1961) 921.
- 16 T.B. Brill und A.J. Kotlar, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 470.