

Stammsubstanz	Dargest. Verb.	Amin-Komp.	Säure-Komp.	Ausbeute
P(NR ₂) ₃	Cbz-gly-piperidin	Piperidin	Cbz-gly	85 %
R-NP-OR'	Benzanilid	Anilin	Benzoesäure	85-92 %
"	Cbz-gly-gly-Ä	Gly-Ä	Cbz-gly	67 %
"	Cbz-phgly-gly-Ä	"	Cbz-C-phgly	87 %
"	Cbz-gly-phgly-Ä	C-PPhgly-Ä	Cbz-gly	93 %
"	Cbz-gly-phenal-Ä	Phenal-Ä	"	88 %
"	Cbz-gly-gly-Ä	Gly-Ä	Cbz-gly	82 %
"	Benzoyl-gly-gly-Ä	"	Benzoyl-gly	96 %
"	Benzoyl-gly-gly-Ä	"	Benzoyl-gly-gly	95 %
"	"	Gly-gly-Ä	Benzoyl-gly	90 %
(RNH)P(OC ₂ H ₅) ₂ ¹⁶⁾	Phth-gly-gly-Ä	Gly-Ä	Phth-gly	78 %
"	Benzanilid	Anilin	Benzosäure	83 %
"	Cbz-gly-anilid	"	Cbz-gly	70 %
"	Cbz-L-phenal-anilid	"	Cbz-L-phenal	87 %
"	Cbz-DL-phenal-anilid	"	Cbz-DL-phenal	72 %
"	Cbz-gly-DL-phenal-Ä	DL-Phenal-Ä	Cbz-gly	65-95 %
"	Phth-gly-DL-phenal-Ä	"	Phth-gly	63 %
"	Cbz-L-leu-L-leu-Me	L-Leu-Me	Cbz-L-leu	74 %
"	Phth-gly-DL-al-Ä	DL-Al-Ä	Phth-gly	43 %
"	Cbz-gly-L-tyr-Ä	L-Tyr-Ä	Cbz-gly	51 %
"	Cbz-gly-gly-Ä	Gly-gly-Ä	"	76 %
(RNH) ₂ POH	Benzanilid	Anilin	Benzosäure	82 %
(RNH) ₂ P(O)(OH)	"	"	"	86 %
"	Cbz-gly-anilid	"	Cbz-gly	100 %
(RNH) ₂ P(O)(OC ₂ H ₅)	Benzanilid	"	Benzoesäure	71 %*)
(RNH) ₂ PO	"	"	"	76 %*)
(RNH) ₂ P(O)(OH)(OC ₂ H ₅)	"	"	"	86 %*)
			"	80 %

Tabelle 3

*) = Darstellung oberhalb 150 °C.

Auf diesem Wege wurden z. B. dargestellt: N, N'-Diphenylharnstoff, Phenyl-ureido-essigester, und N, N'-Diphenylthioharnstoff in Ausbeuten von durchschnittlich 85%.

Diese Übersicht zeigt, daß die Herstellung der Amid-Bindung auf dem Wege über Amide bzw. Imide der Phospho-

rigen und der Phosphor-Säure die Reihe der bisher gebräuchlichen Methoden um eine präparativ besonders einfache und glatt verlaufende Synthese vermehrt, die besonders beim Aufbau von komplizierteren Oligo-Peptiden bereits ihre Leistungsfähigkeit bewiesen hat.

Eingeg. am 4. August 1955 [A 669]

Metallverbindungen des Cyclopentadiens und Indens

Von Privatdozent Dr. rer. nat. E. O. FISCHER, München

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

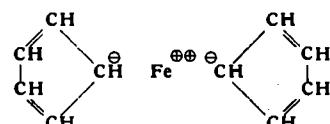
Die Verbindungen werden meist durch Umsetzungen von Halogeniden der Übergangsmetalle mit Cyclopentadienyl-magnesiumbromid bzw. durch Reaktion geeigneter Verbindungen derselben mit Alkalialzen des Cyclopentadiens in flüssigem Ammoniak oder auch Tetrahydrofuran dargestellt. Die Strukturaufklärung der ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyle ergab eine pentagonal-antiprismatische Molekelgestalt. Sie sind leicht flüchtig, kristallisierfähig und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Alkali- und Erdalkali-Cyclopentadienyle zeigen salzartigen Charakter. Die Ringwasserstoffe sind, wie speziell am „Ferrocen“ gezeigt werden konnte, substituierbar. Auch Metall-di-indenyle konnten erhalten werden. Mono-cyclopentadienyl-Metallkomplexe sind gleichfalls stabil; dargestellt wurde eine große Zahl von Cyclopentadienyl-metallicarbonylen, -nitrosylen und einige andere Komplextypen. Technische Verwendungsmöglichkeiten, so als Antiklopfmittel oder zur Förderung einer rauchlosen Verbrennung von Heizölen, sind vorgeschlagen worden.

1951 beobachteten Miller, Tebboth und Tremaine¹⁾ erstmals die Entstehung von Di-cyclopentadienyl-eisen, Fe(C₅H₆)₂, als sie C₅H₆ bei 300 °C über reduziertes Eisen leiteten. Unabhängig hatten es zur gleichen Zeit Kealy und Pauson²⁾ nach



erhalten, als sie versuchten, über den Zerfall des nur als intermediär angenommenen Eisenorganyls das noch unbekannte „Fulvalen“ C₁₀H₈ darzustellen. Die auffällige Stabilität der hydrophoben, in allen organischen Solventien

vorzüglich löslichen, orange-farbigen Verbindung, welche völlig luftbeständig ist, ab 100 °C leicht sublimiert und Temperaturen bis 470 °C widersteht, wurde von den Entdeckern zunächst einem polaren Strukturanteil gemäß



in der als gestreckt angenommenen Molekel zugeschrieben.

Die dem widersprechende vorzügliche Löslichkeit in Hexan und ähnlichen Lösungsmitteln, die weitgehende

koordinative Absättigung der Moleköl sowie der Diamagnetismus waren der Anlaß, daß bald darauf unabhängig von G. Wilkinson, R. B. Woodward u. Mitarbb.³⁾ (Harvard-Universität, USA) einerseits und von uns⁴⁾ andererseits ein den gesamten Eigenschaften besser Rechnung tragendes Strukturmodell vorgeschlagen wurde. Erstere diskutierten hierfür ein pentagonales Prisma oder Antiprisma, anschaulich als „sandwich“ bezeichnet. Eigene röntgenographische Untersuchungen gleich zu Beginn, schlossen auf Grund der Ausmaße der Elementarzelle und ihrer erforderlichen Besetzung mit zwei Molekülen das gestreckte Modell der Entdecker aus. Sie bewiesen die Existenz eines Symmetriezentrums und führten auf dieser Grundlage zur Postulierung der pentagonal-antiprismatischen Molekölgestalt. Fourier-Analysen brachten für diese bald darauf den exakten Beweis. Bild 1 zeigt den damit heute für den kristallinen Zustand feststehenden Aufbau als Stuart-Modell.

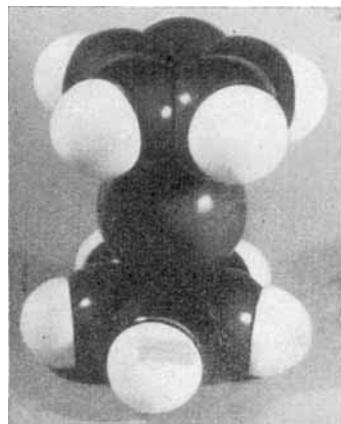


Bild 1
 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Stuart-Modell

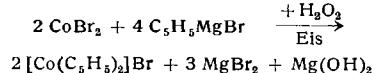
Das System der Metall-di-cyclopentadienyle

I. Darstellungsverfahren

a) Grignardierung

Das Gebiet dieser neuartigen Übergangsmetall-organyle wurde seither durch die beiden an der Strukturaufklärung beteiligten Arbeitsgruppen rasch weiter ausgebaut. Als erstes ließ sich zeigen, daß eine schon von den Entdeckern beobachtete dichroitische, blaurote, wäßrige Lösung, welche man bei gelinder Oxydation von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in saurem Medium erhalten kann, ein stabiles, keine hydrolytische Abspaltung der Ringe zeigendes $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation enthielt^{3, 4)}. Damit war sowohl mit der Existenz leicht flüchtiger, ungeladener wie auch wasserlöslicher Kationentypen für den Ausbau des Systems zu rechnen.

Weitere Anwendungen der Grignardierungsmethode erbrachten zunächst die Entdeckung eines entsprechend seiner Elektronenisosterie mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ extrem beständigen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kations^{5, 4, 6)}. Wir erhielten sein Bromid gemäß



nach Abtrennung des Mg als äußerst hygrokopisches gelbes Salz. Das Kation widersteht selbst der Einwirkung von konz. H_2SO_4 , rauchender HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ und $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$. Auch mit Ozon läßt sich keine Ringab-

³⁾ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 74, 2125 [1952].

⁴⁾ E. O. Fischer u. W. Pfäb, Z. Naturforsch. 7b, 377 [1952].

⁵⁾ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 74, 6148 [1952].

⁶⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 1 [1953]; vgl. auch diese Ztschr. 64, 620 [1952].

spaltung einleiten. Ihm schlossen sich die Darstellung von farblosem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, welches sich zu einem gelben $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation oxydieren läßt, sowie von hellgelbem $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ im Gang der Homologen an.

Die Ausdehnung der Versuche auf die Nachbarmetalle des Eisens und Kobalts machte dann grünes $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$, rotes, in Toluol lösliches $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiHal}_2^+$ ($\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sowie grünes, vornehmlich in polaren organischen Solventien noch lösliches $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VHal}_2^+$ ^{a, c)} ($\text{Hal}=\text{Br}, \text{Cl}$) zugänglich. Die beiden letzteren setzen sich in Wasser langsam zu Kationen z. B. des Typs $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}]^+$ um. Durch vorsichtige Oxydation erhält man aus der Nickel-Verbindung ein gelbes, nur wenige Stunden in Lösung stabiles $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation^{a, b, 10)}, wogegen Titan und Vanadin reduktiv in grünes $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und violettes, besonders oxydationsempfindliches $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ überführbar sind^{c)}. An Verbindungen der Homologen wurden hier farbloses $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ sowie rostfarbenes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaBr}_3$ dargestellt^{c)}. Sie gleichen in ihren Löslichkeitsverhältnissen sowie der Kationenbildung weitestgehend den Cyclopentadienyl-halogeniden des Titans und Vanadins.

Zur präparativ einfachen Darstellung besonders oxydationsempfindlicher ungeladener Metall-di-cyclopentadienyle setzen wir Metallhalogenide durch Zugabe eines Überschusses an Grignard-Lösung reduzierend unter N_2 um und sublimieren den Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels. Das hier gleichzeitig anfallende $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{11)}$ läßt sich durch Einleiten von CO_2 in die ätherische Lösung des Gemisches als cyclopentadien-carbonsaures Magnesium abtrennen. Auf diese Weise konnte von uns erstmals das tief violette $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{11)}$ erhalten werden. Auch rotes $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist hierdurch bequem zugänglich. Es setzt sich mit Jod im Unterschuß zu grünem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CrJ}$ um.

Von den Homologen des Chroms sind bisher nur Kationentypen bekannt geworden. Aus MoCl_5 ließ sich rotes $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}]^+$ sowie rotviolett dichroitisches $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2]^+$ ¹²⁾ erhalten, während das Dihalogenid als ungeladene Verbindung grün ist; WCl_6 ergab ein $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2]^+$ ¹²⁾.

Die ungeladene Verbindung des Mangans, das braune $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{13})$ wurde gleichfalls, diesmal durch längeren Umsatz von MnCl_2 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ dargestellt. Hier sublimieren zunächst ebenfalls Mischkristalle mit $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, bis zuletzt reines, etwas schwerer flüchtiges $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit einem von den anderen Metall-di-cyclopentadienyle abweichenden Kristallgitter auftritt.

Zur Einführung der Metalle in die Grignard-Reaktion eignen sich neben deren Halogeniden auch Acetylacetonate^{9a)} sowie nach unseren Untersuchungen bevorzugt komplexe Amminrhodanide. Die erzielbaren Ausbeuten liegen bei 50–70%.

b) Umsetzung von Alkalosalzen des Cyclopentadiens

Schon frühzeitig war von uns ein anderer Weg zur Darstellung von Metall-di-cyclopentadienyle beschritten worden. Um die Jahrhundertwende hatte Thiele erstmals durch Umsetzung von frisch destilliertem C_5H_6 mit metallischem Kalium in Benzol unter H_2 -Abspaltung das

⁷⁾ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 74, 6146 [1952].

⁸⁾ F. A. Cotton, R. O. Whipple u. G. Wilkinson, ebenda 75, 3586 [1953].

⁹⁾ a) G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham u. F. A. Cotton, ebenda 75, 1011 [1953]; b) G. Wilkinson, P. L. Pauson u. F. A. Cotton, ebenda 76, 1970 [1954]; c) G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, ebenda 76, 4281 [1954].

¹⁰⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 217 [1953].

¹¹⁾ E. O. Fischer u. W. Hafner, ebenda 9b, 503 [1954]; G. Wilkinson, Naturwissenschaften 42, 96 [1955].

¹²⁾ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 9b, 417 [1954].

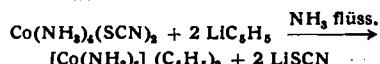
¹³⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, ebenda 9b, 618 [1954].

salzartige, weiße KC_6H_5 ¹⁴⁾ erhalten. Es war dies der erste Hinweis auf den reaktionsfähigen Wasserstoff der Methylen-Gruppe, der auch die Grignardierung ermöglicht. Zugrunde liegt der Reaktion das Aromatisierungsbestreben des C_6H_5 -Radikals, welches durch Aufnahme eines Elektrons zu einem symmetrischen, 6π -Elektronen enthaltenden Anion wird.

Wir fanden nun in der Umsetzung von C_6H_6 mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak nach



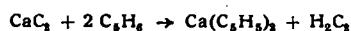
eine geeignete Methode deren Salze darzustellen. Sie erwiesen sich in der Reihenfolge K, Na, Li als steigend gut löslich im Ammono-System und zugleich darin dissoziierend, so daß unmittelbar Fällungsreaktionen mit dem $C_6H_5^-$ -Anion möglich wurden, wenn man geeignete lösliche, wasserfreie Metallsalze wie Nitrate oder Rhodanide zugab. So erhielten wir nach



oranges $[Co(NH_3)_6](C_6H_5)_2$, welches sich im Hochvakuum unter NH_3 -Abspaltung erstmals zu tief violettem $Co(C_6H_5)_2$ ¹⁵⁾ abbauen ließ. Ganz ähnlich konnte auch mit $[Ni(NH_3)_6](SCN)_2$ erhältliches, blauviolettes $[Ni(NH_3)_6](C_6H_5)_2$ zu $Ni(C_6H_5)_2$ ¹⁶⁾ sowie mit $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ausgesetztes $[Cr(NH_3)_6](C_6H_5)_3$, diesmal allerdings erst beim Erwärmen und nur in geringer Ausbeute, zu dem bis dahin noch unbekannt gewesenen roten $Cr(C_6H_5)_3$ ¹⁶⁾ umgesetzt werden. Der Abbau von weißem, durch wasserfreies $Mn(NO_3)_2$ ausfällbarem $[Mn(NH_3)_6](C_6H_5)_2$ gab uns den ersten Hinweis auf die Existenz des $Mn(C_6H_5)_2$ ^{16, 18)}. Mit $Fe(NH_3)_6(SCN)_2$ erhältliches blaßgrünes $[Fe(NH_3)_6](C_6H_5)_2$ läßt sich ganz entsprechend in $Fe(C_6H_5)_2$ überführen. Das Verfahren ermöglicht, abgesehen von der Chrom- und Mangan-Verbindung, zumeist Ausbeuten von 70%.

Flüssiges NH_3 läßt sich, wie Wilkinson später zeigte, oft mit besonderem Vorteil durch Tetrahydrofuran ersetzen. Man erhält durch Verkochen von C_6H_6 mit metallischem Natrium in diesem Lösungsmittel unter H_2 -Entwicklung unmittelbar gelöstes NaC_6H_5 , welches mit vielen Metallhalogeniden reagiert. So konnte er auf diese Weise $Mn(C_6H_5)_2$ ¹⁷⁾, $Mg(C_6H_5)_2$ ¹⁷⁾, $(C_6H_5)_2TiCl_2$ ^{18c)}, $C_6H_5Si(CH_3)_3$ ^{18c)}, $(C_6H_5)_2NbBr_3$ ^{18c)}, $(C_6H_5)_2TaBr_3$ ^{18c)} sowie auch grünes $Ti(C_6H_5)_2$ ¹⁸⁾ darstellen. Reagieren die Metallhalogenide nicht, wie dies z. B. bei $NiCl_2$ der Fall ist, so können wiederum nach unseren Untersuchungen komplexe Amminrhodanide verwendet werden.

Mittels des Tetrahydrofuran-Verfahrens wurden in letzter Zeit auch erstmals nun wohl sterisch keine parallelen Ringe mehr aufweisende Metall-*tri*-cyclopentadienyle der Seltenen Erden La, Ce, Pr, Nd, Sm und Gd sowie von Sc und Y erhalten¹⁹⁾. Sie unterliegen ebenso wie $Mg(C_6H_5)_2$ und die Alkali-cyclopentadienyle, welche neben $(C_6H_5)Si(CH_3)_3$ ²⁰⁾ und $(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$ ²⁰⁾ die einzigen bisher näher untersuchten Hauptgruppen-element-Verbindungen darstellen, mit H_2O sofort der Hydrolyse. Ein nach



erhältliches, bisher nicht weiter beschriebenes $Ca(C_6H_5)_2$ ²¹⁾ dürfte sicher entsprechend reagieren.

¹⁴⁾ J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 68 [1901].

¹⁵⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 327 [1953].

¹⁶⁾ E. O. Fischer u. W. Hafner, ebenda 8b, 444 [1953].

¹⁷⁾ G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Chem. and Ind. 1954, 307.

¹⁸⁾ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 9b, 453 [1954].

¹⁹⁾ G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 6210 [1954].

²⁰⁾ K. C. Frisch, ebenda 75, 6050 [1953].

²¹⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 66, 209 [1954].

c) Andere Verfahren

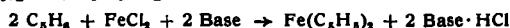
Auch Metalcarbonyle wie $Fe(CO)_5$, $[Co(CO)_6]_2$, $Cr(CO)_6$ lassen sich zwischen 250–300 °C im Gemisch mit Cyclopentadien-Dämpfen etwa im Sinne des Schemas



in einem Ausmaß (10–30%) zu den entspr. Metall-di-cyclopentadienylen $Fe(C_6H_5)_2$, $Co(C_6H_5)_2$, $Cr(C_6H_5)_2$ umsetzen^{22c), 22)}.

Als Bildungsweise, welche jedoch bisher praktisch auf $Fe(C_6H_5)_2$ beschränkt geblieben ist, wäre zu erwähnen das Prinzip der Umsetzung von aktiven Metallen mit C_6H_6 , entspr. der ersten Entdeckung der Verbindungsklasse¹⁾.

Schließlich ließ sich auch zeigen, daß $FeCl_2$ mit C_6H_6 unmittelbar bei Zusatz geeigneter Basen wie etwa $(C_6H_5)_3N$, $(C_6H_5)_2NH$, C_6H_5N gemäß



zu etwa 4% zu reagieren vermag²³⁾. Letztere begünstigen die HCl-Abspaltung. Auch $TiCl_4$ ist einer solchen Umsetzung zugänglich.

d) Gesamtüberblick

In Tabelle 1 wird eine kurze Zusammenstellung der bisher insgesamt erhaltenen Verbindungen hinsichtlich ihrer Metalle und deren Oxydationszahl gegeben. Letztere errechnet sich entsprechend einer formalen Ladung von -1 pro aromatisiertem Cyclopentadienyl-Ring; Außenladungen komplexer Ionen oder gegenüber dem Metall elektro-negativere Liganden wie Halogenen sind sinngemäß mit einzurechnen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li(I)							
Na(I)	Mg(II)		Si(IV) (II)				
K(I)	Ca(II)	Sc(III)	Ti(III) (IV)	V(III) (IV)	Cr(II) (III)	Mn(II)	Fe(II) Co(II) Ni(II) (III) (III) (III)
			Y(III)	Zr(IV)	Nb(V)	Mo(IV) (V)	Ru(II) Rh(III) (III)
					Ta(V)	W(V)	Ir(III)
S.E. La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III)							

Tabelle 1

II. Eigenschaften

a) Chemisches Verhalten

Für das chemische Verhalten ist bei den Übergangselement-Verbindungen vor allem die Oxydationszahl der zentralen Metalle maßgebend. Entspricht sie einer von der sonstigen Chemie derselben her gewohnten Wertigkeit, so sind auch die entspr. Di-cyclopentadienyl-Verbindungen zumeist gut beständig. Liegt sie abnormal tief, so resultiert Oxydationsempfindlichkeit. Zur Handhabung ist dann Luftauschluß notwendig. Die graduell abgestufte Beständigkeit gegenüber hydrolytischen Einflüssen erreicht ihr Maximum bei $Fe(C_6H_5)_2$ und $[Co(C_6H_5)_2]^+$ sowie deren Homologen. Charakteristisch für die Auffassung der gesamten Verbindungen als Komplexe erscheint die extreme Oxydationsneigung des ungeladenen $Co(C_6H_5)_2$.

Alle ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyle sind leicht flüchtig, sehr kristallisierfreudig und lösen sich vorzüglich in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Aceton. Diejenigen des Fe, Co, Ni, Cr weisen mit 173 °C exakt den gleichen Schmelzpunkt auf. Typen, welche gleichzeitig noch Halogen enthalten, sind z. Teil ebenfalls noch sublimierbar, als Solventien eignen sich hier polare Stoffe wie etwa Chloroform.

²²⁾ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 76, 209 [1954].

²³⁾ J. M. Birmingham, D. Seyforth u. G. Wilkinson, ebenda 76, 4179 [1954].

Der oxydative und reduktive Übergang zwischen den einzelnen Oxydationsstufen ist zumeist gut möglich.

Für die mit Ausnahme des extrem stabilen $[Co(C_6H_5)_2]^+$ zumeist nur in saurem Medium beständigen komplexen Di-cyclopentadienyl-metall-Kationen stehen eine größere Anzahl charakteristischer Fällungsmittel zur Verfügung. Hier sind etwa zu erwähnen Reineckeat $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^{-4}$, Tetraphenyloborat $[B(C_6H_5)_4]^{-6}$, Pikrat $[C_6H_2N_3O_7]^{-8}$. Mäßig löslich sind häufig ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , $[PtCl_6]^{-2}$, $[Co(NO_2)_6]^{-8}$. Auch schwerlösliche Polyhalogenide z. B. mit Br oder J bilden sich bevorzugt. Übliche Anionen wie SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PO_4^{3-} bewirken demgegenüber keine Fällung.

Alkali- und Erdalkali-cyclopentadienyle weisen im Gegensatz zu den Übergangselement-Verbindungen salzartigen Charakter auf. Ihre ionogene Struktur zeigt sich durch die Dissoziation in geeigneten, stark polaren, protonen-inaktiven Lösungsmitteln wie flüssigem NH_3 , Tetrahydrofuran, N-Dimethylformamid, Dimethylglykoläther. $Mn(C_6H_5)_2$ und die Tri-cyclopentadienyle der Seltenen Erden ähneln ihnen in diesem Verhalten, sind jedoch andererseits ebenso wie $Mg(C_6H_5)_2$ sublimierbar.

b) Magnetische Ergebnisse

Eine große Anzahl der Verbindungen wurde mittels der magnetischen Waage untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sie beziehen sich auf die folgenden gemessenen Substanzen:

$Ti^{IV}(C_6H_5)_2Br_2$ ^{8c}, $Nb^{V}(C_6H_5)_2Br_3$ ^{8c},
 $[Ti^{III}(C_6H_5)_2]$ $[C_6H_2N_3O_7]$ ^{8c}, $V^{IV}(C_6H_5)_2Cl_2$ ^{8c},
 $[Mo^{V}(C_6H_5)_2Cl_2]_2[PtCl_6]$ ¹²)
 $[V^{III}(C_6H_5)_2]^+$ in Lösung ^{8c}, $[Mo^{IV}(C_6H_5)_2Cl]^+$ ¹²), $V^{II}(C_6H_5)_2$ ^{11, 25},
 $Cr(C_6H_5)_2J$
 $Cr^{II}(C_6H_5)_2$ ^{22, 24, 25}, $[Fe^{III}(C_6H_5)_2][C_6H_2N_3O_7]$ ^{8, 24}, $Fe^{II}(C_6H_5)_2$ ^{8, 4})
 $[Co^{III}(C_6H_5)_2]ClO_4$ ²⁴), $[Rh^{III}(C_6H_5)_2]Br_3$ ⁸), $Co^{II}(C_6H_5)_2$ ^{15, 20}),
 $[Ni^{III}(C_6H_5)_2][B(C_6H_5)_4]$ ¹⁰), $Ni^{II}(C_6H_5)_2$ ^{8a, 10}), $Mg^{II}(C_6H_5)_2$ ²⁵).

Isolelektronische Besetzungstypen sind jeweils in einer Zeile zusammengestellt.

Oxydationszahl des Metalls	Ungepaarte Elektronen
$Ti(IV)$, $Nb(V)$	0
$Ti(III)$, $V(IV)$, $Mo(V)$	1
$V(III)$	2
$Mo(IV)$	0
$V(II)$, $Cr(III)$	3
$Cr(II)$	2
$Fe(III)$	1
$Fe(II)$, $Co(III)$, $Rh(III)$	0
$Co(II)$, $Ni(III)$	1
$Ni(II)$	2
$Mg(II)$	0

Tabelle 2

Braunes $Mn(C_6H_5)_2$, welches von $20^\circ K$ bis $470^\circ K$ untersucht wurde²⁵), weist bei tiefsten Temperaturen zunächst Werte noch unterhalb eines ungepaarten Elektrons auf, die bis zu seinem Umwandlungspunkt bei 158° bis $159^\circ C$ auf etwa 4 ungepaarte Elektronen ansteigen. Die oberhalb desselben vorliegende, hell orangebraune Modifikation zeigt dann sprungartig 5 ungepaarte Elektronen. Wir deuten die Verhältnisse als einen allmählichen Übergang von einem sich lockernenden Durchdringungskomplex zur

²⁴⁾ F. Engelmann, Z. Naturforsch. 8b, 775 [1953].

²⁵⁾ E. O. Fischer u. H. Leipfinger, ebenda 10b, 353 [1955].

rein ionogenen Verbindung. Im Mischkristall mit $Mg(C_6H_5)_2$ liegt die Verbindung bei allen Temperaturen von vornherein als solche vor.

Ein Teil der Verbindungen wurde auch mittels der Parawasserstoff-Umwandlung untersucht²⁶⁾. Es ergaben sich übereinstimmende Resultate bis auf ungeladenes $Co(C_6H_5)_2$ und $Ni(C_6H_5)_2$, bei welchen anscheinend ein abnormales Bahnmoment der unpaaren Elektronen in Erscheinung tritt.

c) Röntgenographische Befunde

Ausgehend von der röntgenographischen Untersuchung von $Fe(C_6H_5)_2$ ^{4, 27)} wurden in der Folge von uns auch $Co(C_6H_5)_2$ ²⁷⁾, $Ni(C_6H_5)_2$ ²⁷⁾, $V(C_6H_5)_2$ ²⁸⁾, $Mg(C_6H_5)_2$ ²⁸⁾, $Cr(C_6H_5)_2$ ²⁹⁾ sowie braunes $Mn(C_6H_5)_2$ ³⁰⁾ als weitere Metall-di-cyclopentadienyle hinsichtlich ihrer Raumgruppe sowie der Elementarzellen-Konstanten bestimmt. Es ergab sich mit Ausnahme von $Mn(C_6H_5)_2$, welches rhombisch kristallisiert und die wahrscheinliche Raumgruppe D_{2h}^{21} mit 16 Molekülen in der Elementarzelle aufweist, stets ein monoklines Gitter nach C_{2h}^5 . Zwei Moleküle befinden sich in der Elementarzelle. Auch $Mg(C_6H_5)_2$ besitzt, entgegen zunächst geäußerten Vermutungen¹²⁾, die erstmals an $Fe(C_6H_5)_2$ festgestellte pentagonal-antiprismatische Gestalt³¹⁾. Für $Mn(C_6H_5)_2$ machen indirekte Schlüsse wie die Größe des Elementarvolumens/Molekel dieselbe sehr wahrscheinlich. Die Tabelle 3 stellt die Ergebnisse zusammen. Das anschauliche Bild der Elementarzellenbesetzung (vgl. Bild 2), welches für alle Verbindungen

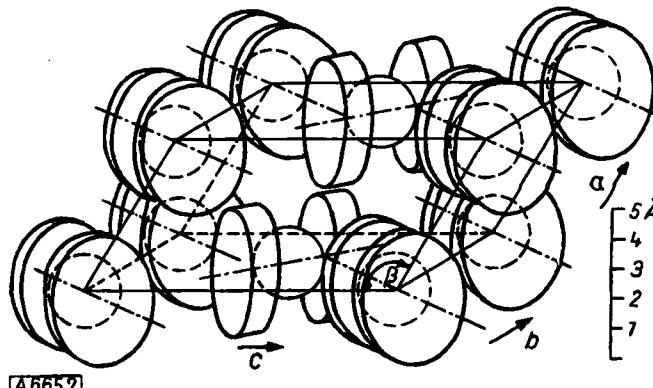


Bild 2
Elementarzellenbesetzung

	a	b	c	β	Elementarvol.
$Ni(C_6H_5)_2$	5,88 Å	7,86 Å	10,68 Å	121,2°	211,1 Å ³
$Co(C_6H_5)_2$	5,90 Å	7,71 Å	10,60 Å	121,1°	206,4 Å ³
$Fe(C_6H_5)_2$	5,91 Å	7,59 Å	10,51 Å	121,1°	201,8 Å ³
$[Mn(C_6H_5)_2]$	[9,95 Å]	[11,70 Å]	[28,07 Å]		[204,1 Å ³]
$Cr(C_6H_5)_2$	5,92 Å	7,88 Å	10,72 Å	121,2°	213,8 Å
$V(C_6H_5)_2$	5,88 Å	8,02 Å	10,82 Å	121,3°	218,0 Å ³
$Mg(C_6H_5)_2$	5,98 Å	8,04 Å	10,98 Å	121,9°	224,1 Å ³

Tabelle 3

außer $Mn(C_6H_5)_2$ gilt, beruht auf Fourier-Analysen von $Fe(C_6H_5)_2$ ^{22 a, b}). Diese ergaben einheitliche, gegenüber C_6H_6 etwas vergrößerte C-C-Abstände in den Ringen von 1,41 Å sowie eine Fe-C-Distanz von 2,05 Å. Der Abstand

²⁶⁾ G. M. Schwab, E. O. Fischer u. J. Voitländer, Naturwissenschaften 41, 228 [1954]. G. M. Schwab u. J. Voitländer, Z. physik. Chem. NF. 3, 341 [1955].

²⁷⁾ W. Pfab u. E. O. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. 274, 316 [1954].

²⁸⁾ E. Weiss u. E. O. Fischer, ebenda 278, 219 [1955].

²⁹⁾ E. Weiss u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955].

³⁰⁾ E. O. Fischer, ebenda 9b, 619 [1954].

³¹⁾ a) J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Nature [London] 177, 121 [1953];

b) P. F. Eiland u. R. Pepinsky, J. Amer. chem. Soc. 74, 4971 [1952]; c) J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, J. chem. Physics 23, 954 [1955].

zwischen den beiden Ringen beträgt 3,2 Å. Für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sind vorläufig etwas verkürzte Werte für C-C anzunehmen. Der Abstand Ni-C beträgt 2,20 Å, der Abstand zwischen den beiden Ringen 3,4 Å^{22c)}.

Es ist klar zu ersehen, wie mit dem Wachsen des Metallradius von Fe → Ni und Fe → V lediglich in b und c Vergrößerung eintritt, während a entsprechend der Lagerung der Moleküle praktisch konstant bleibt. Auffällig ist die anormale Größe der Zelle von $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Hier läßt sich formal ein Mg-Radius von ~ 1,6 Å extrapolieren, obwohl die Verbindung nach allem typisch ionogen ist, so daß Mg^{2+} mit 0,78 Å erwartet werden sollte. Wir deuten die Verhältnisse durch die Nichteinbeziehung der π -Elektronenwolke der Fünfringe in das bereits edelgaskonfigurierte Mg^{2+} , so daß diese als abstandvergrößerndes Polster wirkt.

Des weiteren wurden von uns auch einige Verbindungen mittels der Röntgenabsorptionskanten-Methode untersucht²³⁾. Diese erlaubt Aussagen über niederste freie p-orbitals, welche von angeregten 1s-Elektronen besetzt werden können. Bild 3 zeigt das Ergebnis der Messung an $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, dem zum Vergleich $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ gegenübergestellt wurde. Ni_{met} dient zur Festlegung der Kante.

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ besitzt entsprechend der d_{sp^2} -Konfiguration ein freies 4p-Niveau am Übergangsmetall, welches

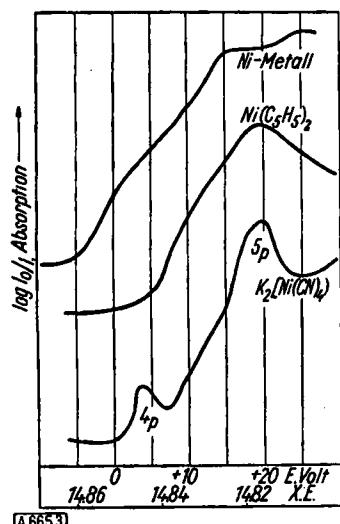


Bild 3

durch die Absorption bei 5 EV klar in Erscheinung tritt. Für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dürfte demgegenüber eine volle Besetzung von 4p zu folgern sein, da hier erst bei 20 EV die beiderseits gegebene 5p-Absorption eintritt.

d) Sonstige physikalisch-chemische Untersuchungen

Die Bildungswärmen aus Metall_{gasf.} und C_5H_5 -Radikalen_{gasf.} wurde bei $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zu 147 kcal/Mol⁻¹, bei $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zu 123 kcal/Mol ermittelt^{24, 25b)}.

Zahlreiche polarographische Ergebnisse^{25, 26, 27)} sowie Spektren von vielen Verbindungen im Ultraviolet und Ultrarot^{28, 29, 30, 31, 32, 33)} liegen vor. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ wurde auch in kristallinem Zustand untersucht²⁷⁾ und eine Deutung seines Raman-Spektrums²⁸⁾ gegeben. Seine Dampfdruckkurve sowie die Sublimationswärme wurden bestimmt²⁹⁾.

^{22c)} Messungen von E. Kauer u. H. Böke, Physik. Inst. T. H. München.

²⁴⁾ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 74, 5764 [1952].

²⁵⁾ J. A. Page u. G. Wilkinson, ebenda 74, 6149 [1952].

²⁶⁾ L. Kaplan, W. L. Kester u. J. J. Katz, ebenda 74, 5531 [1952].

²⁷⁾ S. Yamada, A. Nakahara u. R. Tsuchida, J. chem. Physics 22, 983 [1954].

²⁸⁾ E. R. Lippincott u. R. D. Nelson, ebenda 27, 1307 [1953].

III. Bindungsverhältnisse

Die Bindungsverhältnisse werden zur Zeit noch eingehend diskutiert. Sterische Fragen sind mit ihnen aufs engste verknüpft.

Es erscheint als gesichert, daß im Falle der salzartigen Alkali- und Erdalkali-Verbindungen eine Ionenbeziehung zwischen Ring und Metall gegeben ist. Sie führt zu einer zentrischen Lagerung des Metalls zur Ringmitte, wie unsere Untersuchungen an $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ergaben. Wasser bewirkt hier augenblickliche Hydrolyse.

Bei den noch kaum untersuchten Verbindungen von Hauptgruppenelementen weniger elektropositiven Charakters, wie sie etwa im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ vorliegen, dürfte demgegenüber eine normal homöopolare Bindung des Metalls an einem definierten Kohlenstoffatom des Ringes zu erwarten sein. Ein gesicherter Beweis liegt hierfür jedoch bisher nicht vor. Der für diesen Fall an irgend einer Stelle des Periodensystems zu erwartende Übergang von der Ionenbeziehung zur normal homöopolaren Bindung, welcher sich in der verschiedenen sterischen Lage des Ringes anzeigen müßte, ist bisher nicht bekannt.

Am schwierigsten sind die Verhältnisse bei der Deutung der Übergangsmetall-Verbindungen. Sterisch resultiert hier wieder eine zentrale Lagerung der Metalle zur Ringmitte.

Seit langem ist bekannt, daß echte Übergangsmetallorganyle, bei welchen Metall und Kohlenstoff je ein Elektron zu einer Einfachbindung beisteuern, wenn überhaupt zugänglich, außerordentlich labil sind. Erst die Bastardierung von an sich zur homöopolaren Bindung wenig geeigneten d-orbitals mit solchen von s- und p-Charakter, welche mit der Ausbildung koordinativer Kovalenzen durch einsame C-Elektronenpaare einhergeht, vermag die Me-C-Bindung etwa in den Metallcarbylen, Isonitrilen, Cyaniden, Acetyliden und Fulminaten zu stabilisieren. Entscheidend tritt die Auffüllung der Metallschalen zur nächsthöheren Edelgaskonfiguration sowie ein Doppelbindungsanteil der Me-C-Bindung in den Vordergrund.

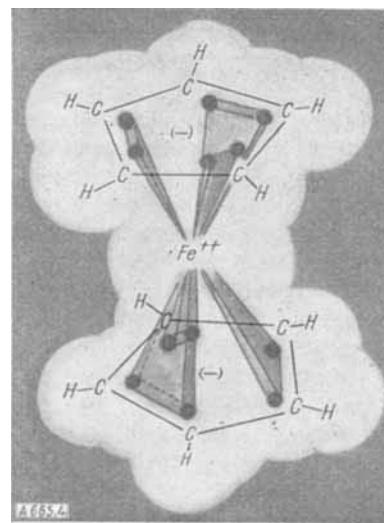


Bild 4

So wurde auch im Falle des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ nach der Aufklärung seiner wahren Molekelgestalt zunächst allgemein Edelgasstruktur des Metalls angenommen^{2, 4)}. Wir schlugen hier einen dem Hexacyano-ferrat(II) ähnelnden Durchdringungskomplex mit einer Einbeziehung der gesamten, paarweise zusammengefaßten je 6 π-Elektronen beider Ringe vor. Bild 4 zeigt anschaulich die dann an-

zunehmenden, annähernd oktaedrisch gerichteten koordinativen Kovalenzen, welche zu einer Krypton-Konfiguration des Metalls führen.

Theoretische Arbeiten von E. Ruch³⁹⁾ zeigten die Verträglichkeit dieser Bindungsauffassung mit der Aufrechterhaltung des aromatischen Charakters der Ringe und ihre Anwendbarkeit auf die weiteren, bisher bekannt gewordenen Übergangsmetallverbindungen. Sie führten zur Aufstellung eines Energieschemas, welches für diese, soweit sie magnetisch bereits untersucht sind, auf der Basis der „molecular orbital“-Theorie die in Tabelle 4 gezeigten, nach Bindungssymmetrien benannten Besetzungs niveaus nahelegt.

	"18er"-Schale						δ_g
	σ_g	σ_u	π_g	π_u	σ_g	σ_u	
Nächste niedere Edelgasschale							
$\pi(\text{IV}), \text{Nb}(\text{V})$	■■■	■■■	■■■	■■	■■		
$\pi(\text{III}), \text{V}(\text{IV}), \text{Mo}(\text{V})$	■■■	■■■	■■■	↑	■■		
$\text{V}(\text{III})$	■■■	■■■	■■■	↑	↑		
$\text{Mo}(\text{IV})$	■■■	■■■	■■■	↓	■■		
$\text{V}(\text{II})$	■■■	■■■	■■■	↑	↑		
$\text{Cr}(\text{II})$	■■■	■■■	■■■	↓	↑		
$\text{Fe}(\text{III})$	■■■	■■■	■■■	↓	↓		
$\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{III}), \text{Rh}(\text{III})$	■■■	■■■	■■■	↓	↓		
$\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{III})$	■■■	■■■	■■■	↓	↓		
$\text{Ni}(\text{II})$	■■■	■■■	■■■	↓	↓		↑↑

Tabelle 4

Andersgeartete, jedoch gleichfalls zu einer Krypton-Struktur führende Bindungsvorschläge für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegen auch von zwei weiteren Seiten vor⁴⁰⁾.

Dem stehen umfangreiche theoretische Arbeiten gegenüber, welche für die gesamten Übergangsmetallverbindungen das Vorliegen nur jeweils einer einfachen homöopolaren $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Metall und Ring zugrunde legen^{32 c, 32 a, 41, 28 b, 18)}. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ weist hiernach lediglich eine abgeschlossene 3d-Schale auf. Vier π -Elektronen bleiben in den als Radikale betrachteten Ringen jeweils an der Bindung zum Metall unbeteiligt.

Experimentelle Ergebnisse wie die Nichthydrierbarkeit dieser Verbindung — auch bei 150 °C mit 150 at. H₂-Druck und Raney-Nickel in Alkohol bleibt die Moleköl unangegriffen — die Ozon-Beständigkeit von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{NO}_3$ in Eisessig und vor allem auch die Ergebnisse der Röntgenabsorptions-Kantenmessung lassen uns der Durchdringungskomplex-Auffassung, welche der charakteristischen Tendenz der Übergangsmetalle zur Auffüllung ihrer Elektronenschalen Rechnung trägt, den Vorzug geben⁴²⁾. Vielleicht können künftige Versuche klären, inwieweit die hier erstmalis diskutierte Bindungswechsel-

³⁹⁾ E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 7b, 676 [1952]; E. Ruch, Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. [1954], Sonderdruck Nr. 20; E. Ruch, Proc. Internat. Conf. Coord. Comp. 1955 im Ersch.; E. Ruch, Habilitationsschrift, T. H. München 1955.

⁴⁰⁾ H. H. Jaffé, J. chem. Physics 21, 156 [1953]; M. Simonetta, Ricerca Sci. 23, 1234 [1953].

⁴¹⁾ W. Moffit, J. Amer. chem. Soc. 76, 3386 [1954]; D. P. Craig, A. Macoll, R. S. Nyholm, L. E. Sutton u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.

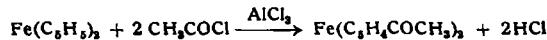
⁴²⁾ E. O. Fischer, Proc. Internat. Conf. Coord. Comp. 1955 im Ersch.

wirkung zwischen einem geladenen aromatischen System und einem Übergangsmetall solch ausgeprägten Grenzstrukturen, wie sie hier zunächst vertreten werden, überhaupt zusteigt.

IV. Substituierte Metall-di-cyclopentadienyle

Zur Frage der Substituierbarkeit der Ringwasserstoffe, welche naturgemäß einen besonders einfachen Weg zu Derivaten ermöglicht, liegen erst einige Untersuchungen an $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vor. R. B. Woodward⁴³⁾ zeigte als erster, daß dieses in seinem Reaktionsvermögen als neuartiges aromatisches System zu betrachten ist. Der von ihm vorgeschlagene, inzwischen weitgehend gebräuchliche Name „Ferrocen“ betont diese Analogie zu Benzol.

So ist $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ der Friedel-Crafts-Reaktion zugänglich⁴³⁾. Es konnte von Woodward nach



Diacetyl-ferrocen erhalten werden, welches sich mit Hypojodit zur Dicarbonsäure umsetzen läßt. Auch deren Methyl-ester wurde dargestellt. Weitere entspr. Acylierungsreaktionen ergaben Di-(β -chlorpropionyl)-ferrocen, Di-acryloyl-ferrocen, Di-(o-carboxy)-ferrocen.

Auch die Merkurierung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gelingt⁴⁴⁾. Es wurden von russischen Forschern $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{HgCl})_2$ und $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ beschrieben. Erstere ließen sich in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Hal})$ (C_5H_5) und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Hal})_2$ (Hal = Br, J) überführen, Versuche zur Darstellung eines $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{MgJ})$ aus Mono-jod-ferrocen blieben erfolglos.

Umsetzungen mit Diazoniumsalzen^{44 a, 45)}, welche unter N₂-Abspaltung verlaufen, ergaben Mono- und Diphenyl-ferrocen, Di-(o-tolyl)-ferrocen, Mono- und Di-(m-Chlorphenyl)-ferrocen, Mono- und Di-(p-Methoxyphenyl)-ferrocen, p-Hydroxyphenyl-ferrocen, o-Carboxyphenyl-ferrocen, o- und p-Nitrophenyl-ferrocen sowie p-Ferrocenyl-benzolsulfonsäure.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ setzt sich des weiteren mit Lithium-butyl zu $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Li})_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})$ um, welche mit $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ in Mono- und Di-triphenyl-silyl-ferrocen überführt wurden⁴⁶⁾. Auch die Carbonsäuren sind auf diesem Weg zugänglich^{46, 44 a)}.

Der grundsätzlich ebenfalls offenstehende Weg einer Darstellung substituierter Ferrocen-Verbindungen über eine Primär darstellung der entspr. Cyclopentadien-Derivate und nachfolgende Einführung des Metalls in der Grignard-Reaktion machte neben Mono- und Diphenyl-ferrocen vor allem höher phenylierte Produkte wie 1, 3, 1', 3'-Tetraphenyl-ferrocen und 1, 2, 4, 1', 2', 4'-Hexaphenyl-ferrocen zugänglich⁴⁷⁾. Okta- und Deka-phenylferrocen waren hingegen nicht mehr faßbar.

Bei allen genannten Verbindungen sind bisher Stellungs-isomere, welche man bei völlig starrer Stellung der Ringe gegeneinander erwarten sollte, nicht erhalten worden. Dieser Befund wie auch Messungen der elektrischen Momente von Mono- und Di-acetyl-ferrocen⁴⁸⁾ lassen eine

⁴³⁾ R. B. Woodward, M. Rosenblum u. M. C. Whiting, J. Amer. chem. Soc. 74, 3458 [1952]; vgl. auch diese Ztschr. 63, 94 [1953].

⁴⁴⁾ a) A. N. Njessmejanow, E. G. Perewalow, R. B. Holowina u. O. A. Njessmejanow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR Nr. 3 [1954]; b) A. N. Njessmejanow, E. G. Perewalow u. O. A. Njessmejanow, ebenda 100, 1099 [1955].

⁴⁵⁾ G. D. Broadhead u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1955, 367.

⁴⁶⁾ R. A. Benkeser, D. Goggin u. G. Schroll, J. Amer. chem. Soc. 76, 4025 [1954].

⁴⁷⁾ P. L. Pauson, ebenda 76, 2187 [1954]. vgl. auch diese Ztschr. 66, 576 [1954].

⁴⁸⁾ H. H. Richmond u. H. Freiser, J. Amer. chem. Soc. 77, 2022 [1955].

wahrscheinlich sehr leicht eintretende Verdrehbarkeit der Ringe gegeneinander vermuten, zu der bereits geringe Kräfte wie etwa die gegenseitige Abstoßung von Substituenten ausreichen. Elektronenbeugungsaufnahmen werden hier wie auch im Fall der reinen Metall-di-cyclopentadienyle wohl weiteren Aufschluß bringen.

C. Metall-di-indenyle

Inden als ein mit einem Benzol-Ring annellierte Cyclopentadien vermag ebenfalls dieselbe charakteristische Bindungsform mit Übergangselementen auszubilden. So wurde durch Grignardierung nach



schwarzviolette, im Hochvakuum bei 130 °C sublimierbares $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ erhalten^{49 a, b)}. Ihm entspricht ein elektronenistosteres, wiederum sehr beständiges $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]^+$ -Kation, welches in seinen Fällungsreaktionen weitgehend den üblichen Metall-di-cyclopentadienyl-Kationen gleicht^{49 a, c)}. Der von uns noch weiter verfolgte Ausbau des Systems machte im analog wieder möglichen Ammono-Verfahren durch Abbau von gelbem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$ schwarzes $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ^{49 c)} sowie aus hellblauem $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_9\text{H}_7)_2$ rotes $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ^{49 c)} zugänglich. Ihnen schließt sich inzwischen auch ein oranges $\text{Ru}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ an.

Hydrierversuche mit Pt-Alkohol an $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ zeigten, daß bei beiden Verbindungen pro Indenyl-Rest 4 H-Atome im annellierten Sechsring aufgenommen werden. Es bildet sich flüssiges, orangefarbenes, destillierbares $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_{11})_2$ ⁵⁰⁾ und nahezu farbloses, festes $\text{Ru}(\text{C}_9\text{H}_{11})_2$.

Man hat bei all diesen Verbindungen die Einlagerung der Metalle in den Fünfringen anzunehmen, während die annellierten Sechsringe in trans-Stellung stehen dürfen. Hierfür spricht auch das bei $\text{Ru}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ gefundene Dipolmoment O⁵¹⁾. Bild 5 zeigt die zu erwartende Molekelgestalt als Stuart-Modell.

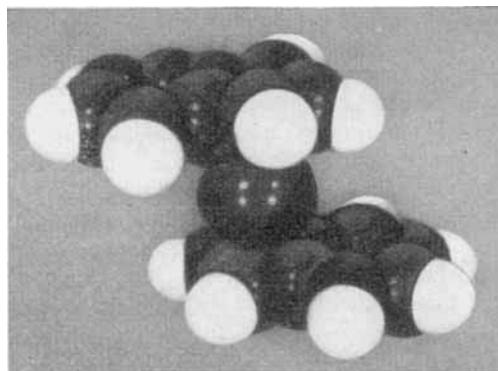


Bild 5

Die magnetischen Befunde gleichen jeweils den entspr. Di-cyclopentadienyl-Verbindungen mit Ausnahme des überraschenderweise nur ein ungepaartes Elektron aufweisenden $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$. Anomalien treten bei der para-Wasserstoffumwandlung nicht mehr auf.

Von Verbindungen der Hauptgruppenelemente wurde von uns farbloses, bereits bei der Sublimation sich teilweise

⁴⁹⁾ a) P. L. Pauson u. G. Wilkinson, ebenda 76, 2024 [1954]; b) E. O. Fischer u. D. Seus, Z. Naturforschg. 8b, 694 [1953]; c) E. O. Fischer, D. Seus u. R. Jira, ebenda 8b, 692 [1953].

⁵⁰⁾ E. O. Fischer u. D. Seus, Z. Naturforschg. 9b, 386 [1954]; vgl. auch diese Ztschr. 66, 621 [1954].

⁵¹⁾ nach Messungen von E. Weiss.

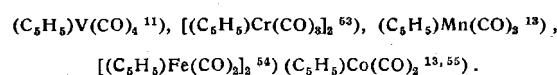
zersetzendes $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ eingehender untersucht. Für ein schon früher von anderer Seite beschriebenes $\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ⁵²⁾ dürfte wohl die charakteristische Einlagerungsform zwischen den Fünfringen nicht mehr gegeben sein, wie überhaupt deren Existenzbereich bei den Inden-Verbindungen wesentlich eingeschränkter zu sein scheint.

D. Mono-cyclopentadienyl-Metallkomplexe

Schließlich ergab sich auch, daß nicht nur Systeme mit zwei Cyclopentadienyl-Ringen, zwischen denen ein Metall sitzt, stabil sind, sondern auch solche mit nur einem Ring und anderen herkömmlichen Komplexliganden auf der Gegenseite.

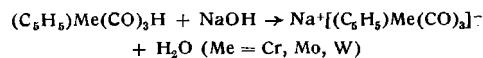
a) Cyclopentadienyl-metall-carbonyle

Am weitesten ausgebaut ist hier das System der Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonyle. Es zeigt ein klares Aufbaugesetz: Übergangselemente ungerader Ordnungszahl ergeben solche leicht flüchtigen Typs der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{CO})_x$, während geradzahlige Dimere der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Me}(\text{CO})_x]_2$ bilden. Die jeweilige Zahl „x“ der CO-Liganden entspricht hierbei der bis zur Erreichung der nächsthöheren Edelgaskonfiguration noch erforderlichen Anzahl an einsamen Elektronenpaaren, wenn man den aromatisierten Fünfring wieder mit der Gesamtheit seiner 6 π-Elektronen in das zentrale Metall als einbezogen annimmt und im Falle der dimeren Verbindungen zusätzlich eine Metall-Metall-Bindung einrechnet. Diesen Verhältnissen entspricht die Reihe der in der ersten Übergangsmetallperiode bereits sehr vollständig vorliegenden diamagnetischen Komplexe



Ihre monomeren Glieder lassen sich jeweils durch Einwirkung von CO unter Druck bei erhöhten Temperaturen auf die entspr. Metall-di-cyclopentadienyle erhalten. Von den Dimeren, für welche ursprünglich Formeln wie $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ¹²⁾ berichtet worden waren, läßt sich ersteres ebenfalls derart darstellen, der Fe-Komplex ist aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Di-cyclopentadien zugänglich. Bei milden Temperaturen läßt sich bei Cr auch paramagnetisches $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ ⁵³⁾ fassen, dem eine salzartige Struktur wohl im Sinne von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{(8+)} [\text{(C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{(8-)}$ zukommt. Von den Homologen des Chroms wurde $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ²²⁾ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ²²⁾ bereits beschrieben. Ersteres dürfte nach eigenen Untersuchungen gleichfalls eine dimere Formel mit 3 CO pro Metallatom aufweisen.

Die den dimeren Verbindungen eigentlich zugrunde liegenden Radikale ließen sich in der 6. Nebengruppe in letzter Zeit von uns als leicht flüchtige Hydride $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ ⁵³⁾ $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ ⁵³⁾ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ ⁵³⁾ erhalten. Sie stellen schwache, in H_2O kaum lösliche Säuren dar, welche sich jedoch mit wässrigen Laugen z. B. nach



unter Salzbildung augenblicklich umsetzen. Die Hydride des Chroms und Molybdäns zeigen bereits unterhalb ihrer

⁵²⁾ H. Zimmer u. H. W. Sparmann, Naturwissenschaften 40, 220 [1953].

⁵³⁾ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. 10b, 140 [1955].

⁵⁴⁾ P. L. Pauson, persönl. Mitteilung u. eigene Untersuchungen.

⁵⁵⁾ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg. 10b, 355 [1955].

Schmelzpunkte langsame H-Abspaltung unter Entstehung der Dimeren. Der Vorgang ist im Falle des Chroms gemäß



reversibel. Damit liegen hier auffällig ähnliche Verhältnisse zu den von W. Hieber entdeckten Carbonylwasserstoffen wie $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ vor.

Die Veresterung des aciden Wasserstoffs, dessen Sitz wir in der Mulde der 3 CO-Molekülen mit einer unmittelbaren Bindung an das jeweilige Metall annehmen, gelang mit Diazomethan und Diazoäthan bei der Wolframverbindung. Es wurden leicht flüchtiges, orange-farbiges $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ sowie gelbes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ erhalten.

Auch bei $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ konnten wir durch reduktive Spaltung mit Na-Amalgam das eigentlich zugrunde liegende Radikal als wasserlösliches, gelbes Anion zugänglich machen und als schwerlösliches $\text{Hg}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ aussäubern. Oxydativ entsteht aus dem Dimeren mit Jod braunes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$.

Vor kurzem wurde nun erstmals auch ein Di-cyclopentadienyl-metall-carbonyl des Eisens $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4^{56}$ beschrieben. Für dieses ist möglicherweise eine Verschiebung der beiden Ringe aus ihrer Parallelage, Aufhebung je einer koordinativ-kovalenten Bindung pro Ring und dafür Einbeziehung der beiden CO-Liganden anzunehmen.

Den ersten, überhaupt bekannt gewordenen Cyclopentadienyl-metall-carbonylen der Summenformel $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4^{57}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CoFeH}(\text{CO})_4^{58}$ möchten wir demgegenüber unter Annahme der üblichen Einbeziehung aller Ring- π -Elektronen eine weitgehend salzartige Struktur im Sinne von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}] [\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}] [\text{FeH}(\text{CO})_4]$ zuschreiben.

b) Cyclopentadienyl-metall-nitrostyle

Auch NO lässt sich als typischer Durchdringungskomplex-Ligand mit dem C_5H_5 -Ring an Übergangsmetallen kombinieren. So erhielten wir durch Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit NO flüssiges, braunes, destillierbares $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NiNO}^{59}$, welches elektronenreicher mit dem ebenfalls flüssigen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ist, dieses aber an Stabilität erheblich übertrifft.

Von den zahlreichen, weiterhin zu erwartenden Komplextypen mit NO sind aus den entspr. dimeren Cyclopentadienyl-metall-carbonylen bzw. deren Anionen von uns die orangen, leicht flüchtigen Cyclopentadienyl-metalinitrosyl-carbonyle $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}^{60}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}^{61}$ sowie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}^{62}$ in letzter Zeit bereits dargestellt worden.

c) Weitere Komplextypen

Bei besonders raschem thermischem Abbau von $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6] (\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhielten wir ein extrem labiles, weißes,

⁵⁶⁾ B. F. Hallam u. P. L. Pauson, Chem. and Ind. 1955, 653.

sublimierbares $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{NH}_3)_2$, welches wohl dem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ ähneln dürfte.

Ein oranges, aus $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ mit LiC_6H_5 erhältliches reines Titanorganyl $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{57}$, welches sich im Überschuß des letzteren zu $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ im Gleichgewicht umsetzt, wurde bereits vor einiger Zeit von anderer Seite beschrieben. Ein sehr labiles $(\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{57}$ schließt sich ihm an.

Auch die Isotril-Gruppe lässt sich in Cyclopentadienyl-Komplexe einführen. So erhält man aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_2$ und CH_3NC unter CO-Abspaltung ein braunes salzartiges, zur Zeit bei uns in Untersuchung befindliches Produkt.

Charakteristisch erscheint für das erst in seinen Anfängen stehende Gebiet der Mono-cyclopentadienyl-metall-Komplexe, daß sterisch und stabilitätsmäßig die Koordinationszahl 3 für die anderen, in weitem Maße varierbaren Liganden bevorzugt ist.

E. Technische Möglichkeiten

Das Gebiet der Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen hat, obwohl erst wenige Jahre alt, bereits erhebliches technisches Interesse gefunden. Die bisher nahezu ausschließlich in USA vorgenommenen Untersuchungen, welche zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in größerem Rahmen bei der Firma *Du Pont-De Nemours* führten, ergaben z. B., daß dieses zur Förderung einer rauchlosen Verbrennung von Heizölen vorzüglich geeignet ist, wenn man es in Mengen von 0,05% zusetzt ⁶³). Auch seine Verwendung als Mineralölzusatz für Düsentriebwerke sowie als Antiklopfmittel wurde vorgeschlagen. Flüssiges Ferrocen bietet Vorteile als thermisch sehr beständiger Wärmeüberträger. Auch für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegen Verwendungsmöglichkeiten vor; die Patentliteratur gibt weiteren Aufschluß ⁶⁴).

Ich möchte nicht versäumen meinen Mitarbeitern Dr. R. Jira, Dipl. chem. W. Hafner, Frau Dipl. chem. D. Seus, Dipl. chem. O. Beckert, Dipl. chem. H. O. Stahl, Dipl. chem. R. Böttcher herzlichst zu danken. Ohne ihre treue, aufopfernde und geschickte Mitarbeit wären die von unserer Seite aus zu dem Gesamtproblem der Metallverbindungen des Cyclopentadiens bisher beigetragenen Ergebnisse nicht möglich gewesen. Privatdozent Dr. E. Ruch, der eine Theorie der Verbindungen unter dem Gesichtspunkt der Durchdringungskomplexbindung entwickelt hat, danke ich für viele wertvolle Diskussionen. Dr. W. Pfab und Dipl. chem. E. Weiss waren bei den röntgenographischen Untersuchungen entscheidend beteiligt. Vor allem aber gilt mein Dank auch Prof. Dr. W. Hieber, der von den ersten Anfängen an unsere Arbeiten mit den Mitteln des Instituts stets unterstützt und uns damit die Arbeit auf dem Gebiet ermöglicht hat.

Eingeg. am 12. Juli 1955 [A 665]

⁵⁷⁾ L. Summers u. R. H. Uloth, J. Amer. chem. Soc. 76, 2278 [1954].

⁵⁸⁾ Chemical Week 76, 54 [1955].

⁵⁹⁾ Vgl. z. B. U.S. Pat. 2.680.756, 2.680.758, 2.683.157, 2.694.721; Franz. Pat. 1.086.656, 1.083.936, 1.090.321, 1.091.205.