

Ferrocen: objektive Geschichte oder eine Rashomon-Erzählung?*

Pierre Laszlo und Roald Hoffmann*

In den Wissenschaften kommt man ohne eine kritische Einstellung nicht aus. Anderen einen Irrtum nachzuweisen verschafft persönliche und öffentliche Genugtuung – für manche Wissenschaftler gibt es nichts Schöneres. Lässt man übertriebenen Neid außer Betracht, liefert das Zweifeln sicherlich wesentliche Impulse für den wissenschaftlichen Fortschritt. Wir möchten dies hier anhand der Aufklärung der Ferrocenstruktur zeigen, einer Geschichte, die auch die Bedeutung des gesprochenen Worts herausstellt.^[1] Dabei nutzen wir eine Reihe (äußerst fragmentarischer, wenn nicht sogar widersprüchlicher) veröffentlichter Berichte sowie einige sehr hilfreiche Briefwechsel mit Kollegen.

Ende 1951 berichteten zwei Forschergruppen unabhängig voneinander über die Synthese einer Verbindung $C_{10}H_{10}Fe$ aus Cyclopentadien. Der Bericht von Kealy und Pauson erschien in der *Nature*-Ausgabe vom 15. Dezember 1951, der von Miller, Tebboth und Tremaine über die unabhängige (und offenbar frühere) Synthese wenig später im *Journal of the Chemical Society*.^[2] Beide formulierten die Verbindung „traditionell“, d. h. als Di- σ -Komplex, wie man heute sagen würde.

Nun wollen wir uns der Reaktion auf diese beiden Veröffentlichungen im chemischen Institut der Harvard University zuwenden. R. B. Woodward muss die Arbeit von Kealy und Pauson gesehen haben, kurz nachdem sie irgendwann in den ersten Januarwochen 1952 in der Bibliothek vorlag, und er hatte das Gefühl, dass die Struktur falsch war. Daher beauftragte er einen Doktoranden, Myron Rosenblum, nicht nur Ferrocen, sondern auch Analoga aus anderen Übergangsmetallen und Cyclopentadien zu synthetisieren. Hierzu benötigte Rosenblum unter anderem Rutheniumtrichlorid. Er ging zu Geoffrey Wilkinson, der kurz zuvor eine Assistenzprofessur in Harvard angenommen hatte, um ihn um etwas Ruthenium zu bitten. Wilkinson wollte „rather brusquely“^[4] wissen, wozu er es brauchte.^[3] Wilkinson schreibt:

„...Mike Rosenblum came into my laboratory asking if I had got any ruthenium. I can't remember what I said, except that I think it was along the lines of 'let me tell you what you want it for.'“

Ganz offensichtlich hatte Wilkinson die Veröffentlichung von Kealy und Pauson ebenfalls schon gesehen und beschlossen, sich mit dieser problematischen Struktur zu befassen.^[4] Er fährt fort:

„However, the upshot was that Woodward and I had lunch at the Harvard Faculty Club on Monday^[5] and sorted things out. The possibility that the C_5H_5 ring in the iron compound could possibly undergo Friedel–Crafts or other aromatic reactions simply had not dawned on me, but other than the structure, this seemed to be Bob's main interest, whereas mine was to go on to other transition metals.“

Man kann nur bedauern, dass Woodward selbst nichts über die Entdeckung niedergeschrieben hat, und muss mit all den Vorbehalten an die Sache herangehen, die der Wissenschaftshistoriker mühsam hinsichtlich nachträglicher Geschichtsklitterung (ja sogar durch die direkt Beteiligten) hat lernen müssen. Bei Myron Rosenblum klingt die Geschichte etwas anders:^[3]

„Woodward certainly had an interest in extending the metallocene series vertically along the periodic table and possibly horizontally as well, since I set up four reactions simultaneously on January 31st. These involved the reactions of $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CrCl_3$ and $RuCl_3$ with cyclopentadienylmagnesium bromide. From my research notebook I see that I had actually made two attempts to prepare anhydrous $RuCl_3$ on January 16th, five days prior to my first preparation of ferrocene itself. But in any event, Woodward and Wilkinson had apparently reached a private agreement which apparently left this initiative (extending the ferrocene family) to Geoff.“

Woodwards Beitrag zur Ferrocen-Geschichte (soll man wagen, ihn als den wesentlichsten zu bezeichnen?) war die Prophezeiung der Sandwichstruktur und die wunderbare Erkenntnis ihrer Aromatizität. Über letzteres schreibt Rosenblum:^[3]

„On a Thursday evening, March 13th (1952), as we were taking our seats before that evening's seminar, we were chatting about some of the chemistry of this new substance, when [RBW] suggested simply, almost matter-of-factly, that I might want to try a Friedel–Crafts reaction on this new substance. ... I put off doing the reaction until Monday, March 17th ... the product was a beautiful red crystalline material with an enormous carbonyl stretching absorption in the infrared.“

[*] Prof. R. Hoffmann
Department of Chemistry, Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707
E-mail: rh34@cornell.edu

Prof. P. Laszlo
Laboratoire de Chimie, Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cédex (Frankreich)
Fax: (+33) 169 333 010
E-mail: pierre.laszlo@ulg.ac.be

[**] In dem Film *Rashomon* von Akira Kurosawa wird eine Gewalttat (eine Vergewaltigung im Wald mit anschließendem Mord) aus der Sicht von vier beteiligten Personen geschildert. In seiner Autobiographie (A. Kurosawa, *Something Like an Autobiography*, Vintage Books – Random House, New York, 1983, S. 183) schreibt Kurosawa über die Schwierigkeiten, die seine Mitarbeiter hatten, den komplexen Handlungsverlauf zu verstehen. Er sagte zu ihnen: „Dieser Film ist wie eine seltsame Bildrolle, die vom Ego aufgerollt und gezeigt wird... Ihr könnt die Geschichte nicht verstehen, doch der Grund dafür ist, dass niemand das Menschenherz verstehen kann.“

Die richtige Struktur und die Aromatizität von Ferrocen wurden sehr rasch als Kurzmitteilungen im *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht;^[6] Coautoren waren, neben Wilkinson und Woodward, Rosenblum und Mark C. Whiting (ein Postdoktorand in der Woodward-Gruppe, der sich dem Forschungsprojekt angeschlossen hatte).

Zur gleichen Zeit, im Frühjahr 1952, beschäftigte sich auch E. O. Fischer (gemeinsam mit W. Pfab) an der Technischen Hochschule in München mit der Ferrocenstruktur. Er legte seinen Überlegungen die Ergebnisse von Röntgenstrukturuntersuchungen und sehr vernünftige Gedanken zu den Bindungsverhältnissen zugrunde und kam ebenfalls zu dem Schluss, dass man das Molekül am besten als ein Eisen(II)-Ion zwischen zwei Cyclopentadienidringen als Liganden formulierte. Fischer und seine Mitarbeiter synthetisierten umgehend das Ferrocenium-Ion und begannen mit der Arbeit an verwandten Molekülen wie dem Cobaltocen.^[7]

Die von Wilkinson, Woodward, Rosenblum, Whiting, Fischer und Pfab vorgeschlagene Struktur war wirklich revolutionär. Ihre damaligen Kollegen waren schockiert; hier sei aus einem kürzlich erschienenen Bericht eines der größten Strukturchemiker – J. D. Dunitz – zitiert:^[8]

„One afternoon, I opened the Library copy of JACS [in Cambridge, England] and came across R. B. Woodward's proposal that the molecule consists of two parallel cyclopentadienyl rings with the iron atom sandwiched between them. I was skeptical. Nothing like this had ever been seen before. On my way out of the Library I met Leslie [Orgel] and asked if he had seen this astonishing proposal. He was as skeptical as I was. When we found that the compound was relatively easy to prepare in crystalline form, I decided to determine its crystal structure and so demonstrate the incorrectness [Hervorhebung durch uns] of the proposed molecular structure. Within a few weeks, it became clear to us that Woodward's proposal was correct after all. There was no doubt about it.“

Leslie Orgel machte sich daran, eine MO-Beschreibung für gemeinsam mit der Strukturbestimmung von Dunitz. Im Titel ihrer Arbeit tauchte der Begriff „Sandwich“ auf^[9–11] – und er blieb.^[12]

So entwickelte sich also die Ferrocen-Geschichte: Eine vermutete Struktur wurde intuitiv angezweifelt, widerlegt und durch die, wie wir heute wissen, richtige Struktur ersetzt. Doch die richtige Struktur wurde für so ungewöhnlich gehalten, dass sie zu einem erneuten Widerlegungsversuch Anlass gab. Dieser schlug fehl und wurde so zu einem ganz wesentlichen Teil der Bestätigung.

Unsere Geschichte ist noch nicht zu Ende! Man kann aus ihr auch etwas lernen (wird das passieren, bevor die Spuren verwischt sind?) über die schwierigen Beziehungen zwischen den erwähnten Experimentatoren und den sie umgebenden Theoretikern.^[13] Und die Sandwichstruktur war Peter Pauson offenbar schon im September 1951 von William von E. Doering vorgeschlagen worden^[14] – bevor die Synthese publiziert war.

Von Anfang an war klar, dass dieser unglaubliche Durchbruch, der den Zugang zu einem ganz neuen Teilgebiet der Organometallchemie eröffnete, Anerkennung verdiente. Er führte zum Nobel-Preis für Wilkinson und Fischer. Aus unerfindlichen Gründen wurde Woodward übergangen; er beschwerte sich – natürlich vergeblich. Die Aufzeichnungen über die Beratungen im Nobel-Komitee werden noch Jahrzehnte unzugänglich bleiben, aber immerhin hat Thomas Zydowsky die faszinierende Korrespondenz ausgewertet, die darauf folgte und die unter anderem enthüllen wird, wie sich die Entdeckung aus der Sicht Woodwards darstellt. Aber auch auf diese Geschichte müssen Sie noch warten.^[15]

Wir möchten uns bei allen bedanken, die uns an ihren Erinnerungen und Schriftwechseln teilhaben ließen, allen voran bei Myron Rosenblum, Peter Pauson, Jack Dunitz, F. Albert Cotton und Tom Zydowsky.

- [1] Dies ist die ausführlichere Fassung eines Teils einer Veröffentlichung, die für Soziologen geschrieben wurde: „The Say of Things“: R. Hoffmann, P. Laszlo, *Soc. Res.* **1998**, 65, 653–693.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635. Eine Beschreibung der Chemie und der Chronologie der beiden Arbeiten findet man in G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 185–186.
- [3] Aus Briefen, die Professor Myron Rosenblum, Brandeis University, am 9. September 1998 und 29. März 1999 an RH geschrieben hat.
- [4] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273–278; GW gibt als Zeitpunkt des Besuches von MR Samstag, den 31. Januar an, während der Besuch nach den Aufzeichnungen von MR schon am 16. Januar 1952 stattgefunden hatte. Der 30. Januar 1952 war ein Mittwoch.
- [5] Aus den Notizen von Rosenblum lassen sich für diese Treffen die Daten 19. und 21. Januar ableiten.
- [6] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125–2126.
- [7] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377–379.
- [8] J. D. Dunitz, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **1997**, 27, 421–427; siehe auch „Forty Years of Ferrocene“: J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Hrsg.: M. V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1993**, S. 9–23.
- [9] L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature* **1953**, 171, 121–122.
- [10] Es gab noch eine dritte unabhängige Bestimmung der Ferrocenstruktur: P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971.
- [11] Peter Pauson erzählte uns, dass er sich erinnere, Ferrocenkristalle im Herbst 1951 in Händen gehabt zu haben. Er überlegte, ob er Jack Dunitz fragen sollte oder den damaligen Senior der „organischen“ Kristallographen J. Monteath Robertson – alle echte oder Wahlschotten. Pauson entschied sich für Robertson. Dieser nahm Pauson zufolge die Kristalle mit nach ... Cornell, wo er Lynn Hoard bat, sie von jemandem analysieren zu lassen. Die Aufgabe fiel auf einen am Anfang seiner Arbeit stehenden Doktoranden, dem es nicht gelang, die Struktur zu lösen.
- [12] Den Glücksgriff der Namensgebung „Ferrocen“ verdanken wir Mark Whiting; man findet die Bezeichnung in der zweiten Veröffentlichung aus Harvard: R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458. Offenbar war „ferrozene“ zunächst der Favorit (E-Mail von M. C. Whiting an RH am 4. Mai 1999).
- [13] Wilkinson beispielsweise erzählt, dass William Moffitt, ein angesehener junger Theoretiker der damaligen Zeit, ihm gesagt hätte, dass das Binden von Benzol an ein Übergangsmetall nicht „dran“ wäre (Fußnote auf S. 278 von Lit. [4]).
- [14] Siehe Fußnote 41 in P. L. Pauson, *Q. Rev.* **1955**, 391–414.
- [15] T. M. Zydowsky [tmzinc@aol.com], *Chemical Intelligencer*, im Druck.