

# 60 Jahre (und mehr) Ferrocen: Die Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe

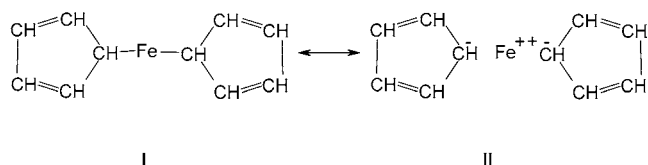
Helmut Werner\*

Chemiegeschichte · Ferrocen · Nobelpreise ·  
Polyphenylchromverbindungen · Sandwichkomplexe

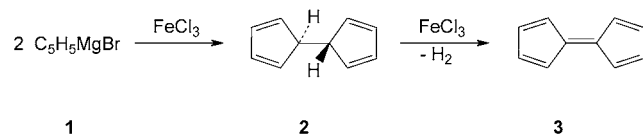
Peter L. Pauson gewidmet

Im Dezember 1951 und Februar 1952 erschienen zwei Publikationen – eine Zuschrift in *Nature*<sup>[1]</sup> und ein kurzer Artikel im *Journal of the Chemical Society*<sup>[2]</sup> – die vermutlich nur von wenigen Lesern dieser Zeitschriften zur Kenntnis genommen wurden.<sup>[3]</sup> Peter L. Pauson, ein junger Assistenzprofessor an der Duquesne University in Pittsburgh, und sein Mitarbeiter Thomas J. Kealy hatten versucht, die Verbindung  $C_{10}H_8$ , genannt Fulvalen, herzustellen, von der vermutet wurde, dass sie ähnlich wie das formelgleiche Naphthalin aromatischen Charakter besitzt. Das Ziel war, den anionischen Cyclopentadienylligand des Grignard-Reagens **1** durch Oxidation in das Cyclopentadienylradikal  $C_5H_5^{\cdot}$  zu überführen und aus dem durch Kupplung entstandenen Dihydrofulvalen **2** nach Dehydrierung das gewünschte Produkt **3** zu erhalten (Schema 1). Pauson sah  $FeCl_3$  als ein geeignetes Rea-

alkyl- oder Diarylgruppen aus  $RMgBr$  und  $FeCl_3$  herzustellen, unvereinbar. Pauson und Kealy nahmen daher an, dass die ungewöhnliche Stabilität von  $[Fe(C_5H_5)_2]$  auf die „tendency of the cyclopentadienyl group to become ‘aromatic’ by acquisition of a negative charge, resulting in important contributions from the resonance form (II) and intermediate forms“ zurückzuführen sei (Schema 2).<sup>[1]</sup>



Schema 2.



Schema 1.

gens sowohl für die Erzeugung des Cyclopentadienylradikals als auch für die Überführung von **2** in **3** an, da es in nicht-hydratisierter Form erhältlich und als solches in Ether löslich war.<sup>[4]</sup> Kealy und er erhielten nach Zugabe von  $FeCl_3$  zur etherischen Lösung von **1** und üblicher Aufarbeitung gelbe Kristalle, deren Elementaranalyse jedoch nicht die erhoffte Zusammensetzung  $C_{10}H_8$ , sondern  $FeC_{10}H_{10}$  ergab. Es handelte sich also um Dicyclopentadienyleisen  $[Fe(C_5H_5)_2]$ .

„What was this remarkable substance we had made?“ fragte Pauson und zögerte zunächst, einen Strukturvorschlag zu machen.<sup>[4]</sup> Die Kristalle lösten sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure, waren gegen Wasser und Laugen stabil und zersetzten sich erst oberhalb von  $300^\circ C$ . Dies schien mit den Erfahrungen anderer Autoren, die versucht hatten, Eisenverbindungen  $FeR_2$  mit zwei kovalent gebundenen Di-

Zeitgleich mit Pauson und Kealy hatten Samuel A. Miller, damals Forschungsleiter bei British Oxygen, John A. Tebbboth und John F. Tremaine ebenfalls unerwartet die Verbindung  $[Fe(C_5H_5)_2]$  isoliert.<sup>[2]</sup> Sie hatten versucht, mithilfe des „doubly-promoted synthetic ammonia catalyst“, der seit Habers bahnbrechenden Arbeiten zur Ammoniaksynthese entwickelt worden war, Amine aus gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Stickstoff zu gewinnen und hatten bei Verwendung von Cyclopentadien und  $N_2$  bei  $300^\circ C$  und Atmosphärendruck  $[Fe(C_5H_5)_2]$  erhalten. Auch Miller und Mitarbeiter waren überrascht, dass die Verbindung bei  $173^\circ C$  unzersetzt schmilzt und leicht sublimierbar ist. Hinsichtlich der Struktur machten sie nur eine sehr vage Aussage und schrieben: „By analogy with the well-known cyclopentadienyl potassium it is believed that substitution has occurred in the methylene group, and that the compound has the structure inset“ (womit sie eine Struktur entsprechend  $R-Fe-R$  mit zwei kovalenten  $Fe-C-\sigma$ -Bindungen meinten). Ihr geringes Interesse an diesem Problem hing vermutlich damit zusammen, dass sie zu ihrer Enttäuschung feststellen mussten, dass  $[Fe(C_5H_5)_2]$  die Ammoniaksynthese aus den Elementen nicht katalysiert.<sup>[2]</sup>

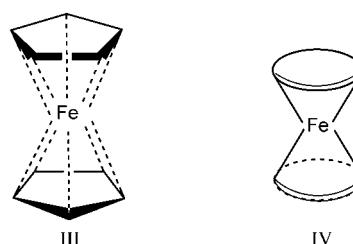
Obwohl Miller, wie er Pauson bald danach berichtete,<sup>[4]</sup> das Dicyclopentadienyleisen bereits 3 Jahre vor der Veröffentlichung ihrer Ergebnisse schon einmal isoliert, ihm jedoch keine besondere Beachtung geschenkt hatte, waren auch er und seine Mitarbeiter nicht die Ersten, welche „the remarkable substance“ in der Hand hatten. Eugene O. Brimm von

[\*] Prof. Dr. H. Werner  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

Linde Air Products, der wenig später erstmals  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  synthetisierte,<sup>[5]</sup> wollte nach Bekanntwerden der Ergebnisse von Pauson und Kealy eine Probe von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  herstellen und fragte einen Kollegen von Union Carbide (damals die Konzernmutter von Linde), ob er ihm etwas Cyclopentadien (bzw. dessen stabileres Dimer) überlassen könnte. Die Antwort war, dass dies bei ihm nicht mehr verfügbar sei, er jedoch schon vor mehreren Jahren beim Cracken von Dicyclopentadien und Durchleiten des Dampfes in einer Eisenröhre einen „yellow sludge“ erhalten hatte, der die Röhre verstopfte. Er schickte Brimm eine Probe davon, der rasch feststellte, dass es sich um  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  handelte. Der yellow sludge war offensichtlich auf ähnliche Weise wie die von Miller beschriebene Substanz gebildet worden.

Was war aber nun die Struktur der ungewöhnlichen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , die, wie Sir Ron Nyholm in seiner Inaugural Lecture 1956 am University College London sagte,<sup>[6]</sup> eine „Renaissance der anorganischen Chemie“ eingeleitet hatte? Es waren drei Personen, die sehr bald nach Erscheinen der Zurschrift von Kealy und Pauson in *Nature* diese Frage aufgriffen, und zwar Ernst Otto Fischer an der Technischen Hochschule (heute Technische Universität) in München sowie Robert B. Woodward und Geoffrey Wilkinson an der Harvard University in Cambridge (USA). Sie zweifelten übereinstimmend daran, dass der von Pauson und Kealy gemachte Strukturvorschlag richtig war. Fischer, der gerade seine Dissertation bei Walter Hieber beendet hatte und mit der Koordinationschemie sehr vertraut war, nahm aufgrund der hohen Stabilität von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  an, dass die Verbindung ein Durchdringungskomplex ist,<sup>[7]</sup> und das zentrale Eisen(II) eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzt. Er sah seine Vermutung dadurch bestätigt, dass die orangefarbenen Kristalle, die der mit ihm arbeitende Student Reinhard Jira nach der Vorschrift von Pauson und Kealy hergestellt hatte, im Autoklaven bei ca. 150 °C und 200 bar nicht mit CO reagierten und unverändert zurückgewonnen werden konnten.<sup>[8]</sup> Fischer schloss daraus, dass der vollständige Satz der  $6\pi$ -Elektronen jedes Cyclopentadienylrings an der Bindung zum Eisen(II) beteiligt ist und jeder Fünfring als ein formal dreizähliger Ligand fungiert. In der von ihm und Jira am 20. Juni 1952 bei der *Zeitschrift für Naturforschung* eingereichten und einen Monat später unter dem Titel „Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen“ er-

schiienenen Publikation wurde es so formuliert: „Das zentrale  $\text{Fe}^{II}$ -Ion bildet mit je 3  $\pi$ -Elektronenpaaren der beiden parallel gegenüberstehenden, aromatischen Cyclopentadien-Anionen 6 oktaedrisch gerichtete, koordinative Kovalenzen und erreicht dadurch Kryptonkonfiguration.“<sup>[9]</sup> Zur Bestätigung führten Fischer und Jira an, dass  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  diamagnetisch ist, das Molekül nach vorläufigen röntgenographischen Daten (bestimmt von Wolfgang Pfab, ebenfalls Schüler von Walter Hieber) eine zentrosymmetrische und keine „gestreckte“ Struktur besitzt, und auf ähnlichem Wege wie  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  auch ein sehr stabiles Dicyclopentadienylcobalt(III)-Kation (gefällt als Reineckat) hergestellt werden kann. In einer bald darauf publizierten Arbeit mit dem Theoretiker Ernst Ruch von der TH München schlug Fischer den Namen „Doppelkegel“ für die Struktur von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  vor (Abbildung 1).<sup>[10]</sup>



**Abbildung 1.** Strukturvorschläge von Woodward und Wilkinson (III) und Fischer (IV) für  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ .

Woodward und Wilkinson hatten, gemeinsam mit Woodwards Mitarbeitern Myron Rosenblum und Mark C. Whiting, bereits 3 Monate vor Fischer und Pfab eine Kurzmittteilung betitelt „The Structure of Iron Bis-cyclopentadienyl“ veröffentlicht, in der sie den Diamagnetismus von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  bestätigten.<sup>[11]</sup> Sie stellten außerdem fest, dass das IR-Spektrum der Verbindung nur eine C-H-Valenzschwingungsbande zeigt, was auf C-H-Bindungen gleichen Typs schließen ließ, und das Dipolmoment null ist. Obwohl sie vorsichtigerweise formulierten, dass trotz dieser Belege „detailed proposals with respect to the electronic structure of iron biscyclopentadienyl would be premature“, machten sie, ohne sich auf röntgenographische Daten zu stützen, einen Vorschlag für die Molekülstruktur (siehe Abbildung 1), der demjenigen von Fischer und Pfab sehr ähnlich war. In einer zweiten Publikation, eingereicht am 2. Juni 1952, stützten Woodward, Rosenblum und Whiting diesen Vorschlag zudem mit dem Befund, dass  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  trotz des ungesättigten Charakters der Ringliganden sich nicht wie ein typisches Polyolefin, sondern wie ein Aromat verhält und sich z.B. mit Acetylchlorid in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  leicht acetylieren lässt.<sup>[12]</sup> In Analogie zu benzene schlug Woodward daher den Namen ferrocene für  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  vor.<sup>[13]</sup> Der Vorschlag wurde von den Chemikern weltweit rasch akzeptiert und bald auch in der Form von metallocenes auf Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  übertragen.

Trotz der im Rückblick sehr klar und eindeutig erscheinenden Ergebnisse von Fischer einerseits und Woodward und Wilkinson andererseits wurden die in Abbildung 1 gezeigten Strukturvorschläge zunächst mehrfach in Zweifel gezogen.



Helmut Werner studierte Chemie in Jena und München und promovierte 1961 bei E. O. Fischer. Nach Arbeiten als Postdoktorand mit J. H. Richards am Caltech wurde er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Zürich und folgte 1975 einem Ruf an die Universität Würzburg, wo er Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie war und 2002 emeritiert wurde. Neben zahlreichen internationalen Auszeichnungen erhielt er 1988 den Alfred-Stock-Preis der Deutschen Chemischen Gesellschaft und wurde im gleichen Jahr in die Akademie Leopoldina (jetzt: Deutsche Akademie der Wissenschaften) gewählt. Ehrendoktorate wurden ihm von der Universität Zaragoza (2001) und der Universität Jena (2006) verliehen.

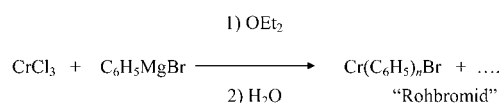
Jack D. Dunitz, einer der führenden Kristallographen der vergangenen Jahrzehnte, bekannte später, dass seine spontane Reaktion nach dem Lesen der ersten Publikation von Woodward und Wilkinson „one of extreme skepticism, if not plain disbelief“ war, und Leslie E. Orgel, einer der damaligen „Theoriepöpstle“, stimmte Dunitz' Ansicht zu.<sup>[14]</sup> In diesem Sinne schrieb auch Marshall Gates, der als stellvertretender Herausgeber des *Journal of the American Chemical Society* die genannte Arbeit von Woodward und Wilkinson zu begutachten hatte, am 28. März 1952 an Woodward: „We have dispatched your communication to the printers but I cannot help feeling that you have been at the hashish again.“<sup>[15]</sup> Die anfängliche Skepsis verflog, nachdem unabhängig voneinander Dunitz sowie Philip F. Eiland und Ray Pepinski röntgenographisch den Strukturvorschlag, den Fischer und Woodward/Wilkinson gemacht hatten, bestätigten, und Orgel auf der Basis der MO-Theorie die außergewöhnliche Stabilität des Ferrocens erklärte.<sup>[16,17]</sup> Ebenfalls unabhängig voneinander schlugen Dunitz und Orgel<sup>[16]</sup> sowie Wilkinson<sup>[18]</sup> die Bezeichnung *molecular sandwich* oder *sandwich structure* vor, die sich ebenso rasch wie der Name Ferrocen einbürgerte.<sup>[19,20]</sup>

Die weitere Chemie der Metallocene entwickelte sich im Zeitraum von Dezember 1952 bis Dezember 1954 in einer Rasanzenz, wie es wohl kaum einmal vorher passiert war.<sup>[21]</sup> Der harte, nicht immer faire Konkurrenzkampf zwischen Fischer und Wilkinson führte dazu,<sup>[22]</sup> dass in diesen zwei Jahren von den meisten Übergangsmetallen Komplexe des Typs  $[M(C_5H_5)_2]$ ,  $[M(C_5H_5)_2]X_2$  und  $[M(C_5H_5)_2]X_3$  ( $X = Cl, Br$ ) sowie von den Lanthanoiden Verbindungen der Zusammensetzung  $[M(C_5H_5)_3]$  synthetisiert wurden.<sup>[23]</sup> Auch analoge Bis(indenyl)metall-Komplexe  $[M(C_9H_7)_2]$  sowie die ersten Cyclopentadienylmetallcarbonyle, wie z. B.  $[(C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ,  $[(C_5H_5)V(CO)_4]$  und  $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ , wurden isoliert.<sup>[24]</sup> Pauson nahm an dem Wettlauf zwischen Fischer und Wilkinson (den er wie folgt beschrieb: „...they were in constant competition as to who would be first with the next, fairly obvious target“),<sup>[4]</sup> nicht teil, da er nach Rückkehr aus den USA Ende 1952 eine Stelle als Lecturer an der University of Sheffield annahm und sich zunächst auf Forschungsprojekte aus der organischen Chemie konzentrierte.<sup>[25]</sup> Daneben weckte er auch das Interesse für die Chemie der Diolefin- und Oligoolefin-Metallcarbonyle, indem er zeigte, dass das bereits 1930 von Hans Reihlen<sup>[26]</sup> als sehr instabil beschriebene Butadieneisencarbonyl  $[(C_4H_6)Fe(CO)_3]$  isoliert werden kann und ebenso die analoge Verbindung des 1,3-Cyclohexadiens erhältlich ist.<sup>[27]</sup>

Ein völlig neues Tor in die Chemie der Sandwichkomplexe tat sich 1955 auf. Wie sich Dietmar Seyferth erinnert (er war der erste Postdoktorand im Fischerschen Arbeitskreis),<sup>[28]</sup> hatte Fischer nach Bestätigung seiner Vorstellungen über die Struktur und Bindungsverhältnisse des Ferrocens schon früh darüber nachgedacht, ob ähnlich wie das Cyclopentadienylanion nicht auch andere aromatische Systeme an Übergangsmetalle koordinieren können. Im Januar 1954 machte Walter Hafner, Fischers dritter Doktorand,<sup>[29]</sup> einen ersten Versuch in dieser Richtung und erhitzte  $CrCl_3$  mit *m*-Xylol in Gegenwart von Aluminium und  $AlCl_3$  unter Rückfluss. Er erhielt einen orange-gelben Feststoff, der jedoch nicht subli-

mierbar war und sich schlecht in organischen Solventien löste. Ein analoger Versuch mit Benzol statt *m*-Xylol lieferte ein ähnliches Resultat. Die isolierten Feststoffe konnten also nicht die gesuchten Produkte  $[Cr(C_6H_4Me_2)_2]$  bzw.  $[Cr(C_6H_6)_2]$  sein. Auf Fischers Vorschlag wiederholte Hafner die Reaktion von  $CrCl_3$  mit *m*-Xylol, Aluminium und  $AlCl_3$  im Autoklaven unter CO-Druck und erhielt in hoher Ausbeute  $[Cr(CO)_6]$ .<sup>[30]</sup>

Die Suche von Fischer und Hafner nach den Bis(aromaten)chrom(0)-Komplexen bekam einen neuen Schub, als im Juli 1955 Harold H. Zeiss (damals Assistant Professor an der Yale University) in einem Seminar an der LMU München über die Ergebnisse seines Doktoranden Minoru Tsutsui berichtete. Dieser hatte in mühevoller Arbeit die mehr als drei Jahrzehnte zuvor von Franz Hein beschriebenen „Polyphenylchromverbindungen“ (Schema 3),<sup>[31]</sup> deren Existenz von



Aus dem „Rohbromid“ wurden orange Feststoffe folgender Zusammensetzung isoliert:

$Cr(C_6H_5)_5OH$ ,	$Cr(C_6H_5)_5OC_6H_5$	$[Cr^{VI} ?]$
$Cr(C_6H_5)_4OH$ ,	$Cr(C_6H_5)_4I$	$[Cr^V ?]$
$Cr(C_6H_5)_3OH$ ,	$Cr(C_6H_5)_3I$	$[Cr^{IV} ?]$

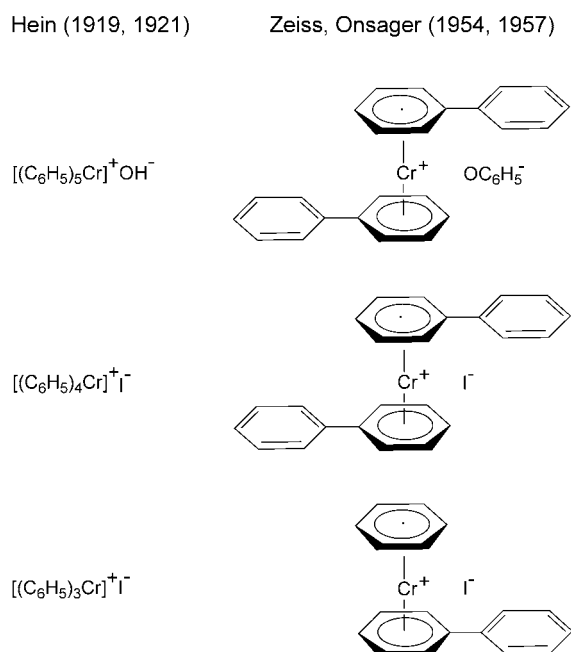
Schema 3.

mehreren Autoren in Frage gestellt worden war, isoliert, zweifelte jedoch sehr daran, dass es sich hierbei um Verbindungen mit  $Cr-C_6H_5$ - $\sigma$ -Bindungen handelte. Da Einkristalle nicht zur Verfügung standen und daher keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, gründeten sich Tsutsuis Zweifel in erster Linie auf Abbaureaktionen. Nachdem er gezeigt hatte, dass  $[Hg(C_6H_5)_2]$  mit  $LiAlH_4$  zu Benzol reagierte, setzte er Heins „ $[(C_6H_5)_3Cr]I$ “ mit  $LiAlH_4$  um und erhielt Diphenyl und Benzol im Verhältnis 1:1. Die analoge Umsetzung von „ $[(C_6H_5)_4Cr]I$ “ mit  $LiAlH_4$  lieferte zwei Äquivalente Diphenyl, jedoch kein Benzol. „ $(C_6H_5)_5OH$ “ reagierte mit  $LiAlH_4$  zu einem Gemisch von Diphenyl und Phenol. Zeiss und Tsutsui konnten sich jedoch trotz dieser Befunde nicht zu einem eindeutigen Strukturvorschlag für Heins Polyphenylchromverbindungen durchringen.<sup>[32]</sup>

Einen entscheidenden Schritt zur Klärung dieses Problems machte Lars Onsager, Kollege von Zeiss in Yale und später (1968) Nobelpreisträger für Chemie. Er hatte sich schon 1954 für die Studien von Tsutsui interessiert und eine strukturelle Verwandtschaft des sowohl von Fischer<sup>[9]</sup> als auch von Wilkinson<sup>[33]</sup> beschriebenen Ferriciniumkations  $[Fe(C_5H_5)_2]^+$  und dem in Heins „Tetraphenylchromsalzen“ vermuteten Kations  $[Cr(C_6H_5)_4]^+$  postuliert.<sup>[32]</sup> Eine „biconoidal structure“ für das Letztere gemäß der Formel  $[Cr(C_6H_5C_6H_5)_2]^+$  schien ihm wahrscheinlich. Als Beleg führte er an, dass sowohl  $[Fe(C_5H_5)_2]^+$  als auch  $[Cr(C_6H_5)_4]^+$  ein ma-

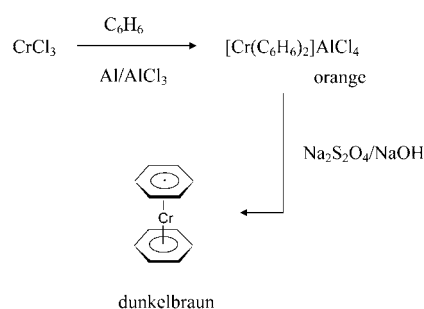
gnetisches Moment von 1.73 Bohrschen Magnetonen besitzen,<sup>[34]</sup> was einem ungepaarten Elektron entspricht, wie es für die Oxidationsstufe  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Cr}^{\text{I}}$  der Metallatome in den beiden Kationen zu erwarten ist.

Dies war 1954 zweifellos – wie Seyferth später formulierte – ein „rather revolutionary proposal“,<sup>[35]</sup> und so kann man verstehen, dass Zeiss und Tsutsui Schwierigkeiten hatten, ihre Ergebnisse zu publizieren. Zeiss hatte auf der 126. Tagung der American Chemical Society im September 1954 über seine experimentellen Arbeiten und den Strukturvorschlag von Onsager berichtet und zugleich auch eine kurze Mitteilung bei dem *Journal of the American Chemical Society* eingereicht. Diese wurde von den Gutachtern jedoch abgelehnt („for lack of conclusive evidence“),<sup>[36]</sup> weil vor allem eine Kristallstrukturanalyse fehlte. Zeiss gelang es lediglich, einen Teil der Resultate in gekürzter Form zu veröffentlichen.<sup>[37]</sup> Erst als Fischer und Dietlinde Seus 1956 die Synthese von  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  und  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}$  publiziert hatten,<sup>[38]</sup> wurde das vollständige Manuskript von Zeiss und Tsutsui akzeptiert (Schema 4).<sup>[39]</sup>



Schema 4.

Vorausgegangen war diesem Zeitpunkt die von Fischer und Hafner als *reduzierende Friedel-Crafts-Synthese* bezeichnete Herstellung von Dibenzolchrom.<sup>[40]</sup> Hafner hatte das Seminar von Zeiss an der LMU besucht und erinnerte sich an die Ergebnisse seiner früheren Versuche. Wenige Tage später wiederholte er die Umsetzung von  $\text{CrCl}_3$ , Aluminium,  $\text{AlCl}_3$  und Benzol und reduzierte den von ihm schon vorher isolierten orangen Feststoff mit Natriumdithionit in verdünnter Natronlauge (Schema 5). Er erhielt dunkelbraune, mäßig luftempfindliche Kristalle, die im Vakuum sublimierten. Sie waren diamagnetisch und entsprachen der Zusammensetzung  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ . Die Kristallstrukturanalyse, durchgeführt von Erwin Weiss (damals Doktorand von Walter



Schema 5.

Hieber, später Ordinarius für Anorganische Chemie an der Universität Hamburg), zeigte, dass das Molekül ähnlich wie Ferrocen zentrosymmetrisch war und damit der Vorstellung eines Sandwichkomplexes entsprach.<sup>[41]</sup> Hafner stellte durch Oxidation von  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  mehrere Salze des Dibenzolations her, die zwar lichtempfindlich, aber in neutraler oder basischer Lösung stabil waren.<sup>[30]</sup> Bald darauf gelang in Fischers Labor auch die Herstellung von  $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ ,<sup>[42]</sup> der sich in der Folge noch zahlreiche neutrale und kationische Bis(aren)-Übergangsmetallverbindungen anschlossen.<sup>[43]</sup>

Angesichts der sehr ähnlichen Vorstellungen, die Fischer und Wilkinson über die Struktur und Bindung der Metallocene hatten, wurde später im Kreis der Metallorganiker die Frage diskutiert, warum nicht auch Wilkinson die Synthese von Dibenzolchrom versucht hat. Die Idee war wohl in seinem Kopf,<sup>[21]</sup> und wie er sich selbst erinnert,<sup>[44]</sup> hatte er bereits im Herbst 1952 an den gerade nach Harvard berufenen jungen Theoretiker William Moffitt die Frage gestellt: „What is the chance of benzene binding to a transition metal?“ Moffitt antwortete ihm einige Tage danach, dass eine solche Bindung nicht stabil sei und sich ein Molekül  $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  rasch zersetzen würde. Da Wilkinson zu dieser Zeit „implicit faith in theoretical chemists“ hatte, vergaß er das Problem und musste so Fischer den Vortritt lassen. Er kommentierte dies später mit der ironischen Bemerkung, dass es für ihn „the first of more than one interesting experience with theoretical chemists“ war.<sup>[44]</sup>

Was waren nun Heins Gefühle, als er von Fischers und Zeiss' Arbeiten erfuhr? Zunächst war er sicher geschockt, da er sich eingestehen musste, dass er mehr als drei Jahrzehnte eine falsche Struktur für die „Polyphenylchromverbindungen“ vorgeschlagen hatte. Zugleich war er aber auch froh, dass jetzt Klarheit herrschte. Er war – wie man früher gesagt hätte – ein „Grandseigneur“ (Abbildung 2). Dankbar war er Fischer, dass er ihn sofort nach Annahme der Publikation über die Synthese des Dibenzolchroms und analoger Bis-(aromaten)chromkomplexe in der *Zeitschrift für Naturforschung*<sup>[40]</sup> informiert hatte. Er zögerte auch nicht, Fischers Vorschlag anzunehmen und in seinem Labor Abbaureaktionen der in München<sup>[38]</sup> hergestellten Verbindungen  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  und  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}$  und der von ihm<sup>[31,45]</sup> beschriebenen Verbindungen „ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ “ und „ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{I}^-$ “ zu studieren. Ich arbeitete damals als Student in Jena in Heins Institut und absolvierte das anorganisch-präparative Praktikum bei Karl Eisfeld als Assistent. Dieser war von Hein gebeten worden, Abbaureaktionen von  $[\text{Cr}$





**Abbildung 2.** Ernst Otto Fischer und Franz Hein im Gespräch anlässlich des zur Verabschiedung von Hein im September 1969 veranstalteten Symposiums in Jena (im Hintergrund Professor Rudolf Taube).

$(C_6H_5C_6H_5)_2I$  und „ $[Cr(C_6H_5)_4]I$ “ (z. B. mit  $[Hg(CH_3CO_2)_2]$ ,  $LiAlH_4$ ,  $I_2$ ) durchzuführen. Eisfeld erzählte mir später, dass Hein nur leicht mit den Augenlidern zuckte, als er sah, dass die Abbauprodukte der Münchner und der Jenaer Verbindung identisch waren und damit an der von Fischer und Zeiss vorgeschlagenen Struktur kein Zweifel mehr bestand. Hein schrieb wenig später: „Es ist aber angebracht, kurz noch zu erläutern, warum ich seinerzeit bei der Auffindung der Chromorganoverbindungen für die ‘Tetraphenylchromsalze’ nicht Formulierungen der Art, wie sie jetzt von H. Zeiss bzw. E. O. Fischer vorgeschlagen werden, in Betracht ziehen konnte. Der wesentliche Grund war der, dass damals jeder Anhaltspunkt für eine solche Betrachtungsweise fehlte, und ich glaube bestimmt behaupten zu können, dass – wenn ich eine Formel dieser Art in Erwägung gezogen hätte – ich bei dem damaligen Stand der Erkenntnisse nicht ernst genommen worden wäre.“<sup>[46]</sup> Sehr zufrieden war Hein darüber, dass es seinem Mitarbeiter Richard Weiss<sup>[47]</sup> und unabhängig davon Zeiss und Herwig<sup>[48]</sup> gelang, Oligophenylchromverbindungen mit  $Cr-C_6H_5-\sigma$ -Bindungen herzustellen und damit deren Existenz zu beweisen. Heins Gruppe zeigte schließlich auch, dass sich  $\sigma$ -Phenylchromverbindungen intramolekular in  $\pi$ -Aromatenchromkomplexe umlagern können und damit eine direkte Beziehung zwischen beiden Verbindungstypen besteht.<sup>[49]</sup>

Fischer und Wilkinson setzten ihre bahnbrechenden Arbeiten über Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe bis Mitte der 1960er Jahre fort, richteten dann aber ihr Interesse – fast gleichzeitig – auf andere wichtige Aspekte der metallorganischen Chemie. Fischer beschrieb 1964 die Synthese des ersten Carbenmetallkomplexes, dem 1973 die Synthese des ersten Carbinmetallkomplexes folgte, und Wilkinson wid-

mete sich (in Konkurrenz zu Lappert) der Chemie der als instabil geltenden, homoleptischen Alkyl- und Arylübergangsmetallverbindungen. Die Abwendung von der Chemie der Sandwichkomplexe ging bei Fischer und Wilkinson so weit, dass sie selbst anlässlich der Nobelpreisverleihung über ihre aktuellen Arbeitsgebiete vortrugen.<sup>[50]</sup>

Die Entscheidung des Nobelkomitees, den Nobelpreis für Chemie 1973 an Fischer und Wilkinson für ihre Arbeiten zur Chemie der Sandwichkomplexe zu verleihen, wurde nicht nur in Deutschland und England sondern weltweit fast einhellig begrüßt.<sup>[51]</sup> In der Laudatio wurde betont, dass die Preisträger nicht nur das Gebiet der metallorganischen Chemie revolutioniert, sondern ihre Studien auch einen bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung der anorganischen, organischen und theoretischen Chemie hatten. Um der Kritik entgegenzutreten, dass weder Fischer noch Wilkinson als *Erste* Sandwichkomplexe synthetisiert hatten, wies das Nobelkomitee mit Nachdruck darauf hin, dass „a very essential part of a scientific discipline is its structure and its concepts. Fischer and Wilkinson widened the basic concepts of chemistry by their work and therefore also changed the structure of chemistry.“ Und es fügte hinzu, der Preis sei „an award for ‘chemistry for chemists’“. <sup>[52]</sup>

Zu der Freude über die Entscheidung des Nobelpreiskomitees gesellte sich allerdings auch ein Misston, der von Woodward ausging. Zwei Tage nach Bekanntgabe der Entscheidung schrieb er an den Vorsitzenden des Komitees: „The notice in The Times of London (October 24, S. 5) of the award of this year’s Nobel Prize in Chemistry leaves me no choice but to let you know, most respectfully, that you have – inadvertently, I am sure – committed a grave injustice.“<sup>[53]</sup> Und nachdem er mehrere Zeitungsartikel zitiert hatte, in denen Fischers und Wilkinsons Arbeiten kommentiert wurden, ohne seinen Namen zu erwähnen, fuhr er fort: „The problem is that there were two seminal ideas in this field – first the proposal of the unusual and hitherto unknown sandwich structure, and second, the prediction that such structures would display unusual, ‘aromatic’ characteristics. Both of these concepts were simply, completely, and entirely mine, and mine alone.“ Er fügte hinzu, dass er „as a gesture to a friend and junior colleague“ Wilkinson eingeladen hatte, daran mitzuarbeiten, seinen (Woodwards) Strukturvorschlag für Ferrocen zu beweisen. Wilkinsons erste Reaktion sei „close to derision“ gewesen, aber nachdem dieser ein zweites Mal „about his initial scoffing view of my structural proposal and its consequences“ nachgedacht hätte, sei dieser zu einer Zusammenarbeit bereit gewesen. Woodward betont auch, dass er die erste grundlegende Publikation<sup>[11]</sup> verfasst und seinen Namen „again as a courtesy to a junior staff colleague“ nicht an den Anfang sondern an das Ende der Autorenenreihe gesetzt hätte.<sup>[53]</sup>

Wilkinson sah den Verlauf der Zusammenarbeit völlig anders und behauptete, dass er schon sehr bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Kealy und Pauson<sup>[1]</sup> bei einem Blick auf deren Strukturvorschlag für  $[Fe(C_5H_5)_2]$  gedacht hätte: „Jesus Christ it can’t be that“.<sup>[44]</sup> Da er kein Cyclopentadien zur Verfügung hatte, hätte er Woodward kontaktiert und festgestellt, dass dieser Kealys und Pausons Zuschrift ebenfalls kannte. Seiner Erinnerung nach interessierte sich Woodward weniger für die Struktur als vielmehr für die Ei-

enschaften und den vermuteten aromatischen Charakter des Ferrocens, während er herausfinden wollte, ob nicht auch andere Übergangsmetalle sandwichartige Komplexe bilden könnten.<sup>[44]</sup> Rosenblum, der auf Woodwards Anregung Acetylferrocen durch Friedel-Crafts-Acylierung von  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  herstellte,<sup>[12]</sup> stimmte Wilkinsons Aussagen nur bedingt zu, doch dies ist genauer in Rosenblums Erinnerungen<sup>[54]</sup> sowie in dem Essay von Laszlo und Hoffmann mit dem Titel „*Ferrocen: objektive Geschichte oder eine Rashomon-Erzählung?*“ nachzulesen.<sup>[13]</sup> Rosenblum räumte allerdings ein, dass Woodward nach dem Nachweis des aromatischen Charakters des Ferrocens das Thema nicht weiter verfolgte, „*since his principal interest lay elsewhere, in the intellectual drama and art of organic synthesis*“.<sup>[54]</sup> Hierfür erhielt er dann 1965 den Nobelpreis für Chemie.

Das Nobelpreiskomitee regierte gelassen auf Woodwards Einwand. Da dieser in seinem Brief geschrieben hatte,<sup>[53]</sup> dass es ihm nicht möglich gewesen sei, „*a complete account of the ancillary material released to the press*“ zu finden, und „*that quite possibly this material may well make a clear acknowledgment—ignored by the press—of my definite contributions in those respects*“, antwortete ihm Arne Fredga, der damalige Vorsitzende des Nobelpreiskomitees für Chemie, dass „*the committee does not make available to the press information about a newly elected nobel Laureate ... and it is customary not to mention co-workers and co-authors who are not sharing the prize, and this rule has been followed also in the present case*“.<sup>[53]</sup>

Die große Mehrheit der Chemiker applaudierte dem Nobelpreiskomitee, zumal sich auch ohne Fischer und Wilkinson die Chemie der Sandwichkomplexe weiter in hohem Tempo entwickelte. Sie ließ selbst in jüngster Zeit kaum nach, wie z.B. Beiträge von Carmona,<sup>[55]</sup> Ellis,<sup>[56]</sup> und Lamertsmas<sup>[57]</sup> zeigten, und so ist wohl Cotton – einem der Helden der anorganischen Chemie des 20. Jahrhunderts – in

seiner Meinung zuzustimmen, dass die Wahl von Fischer und Wilkinson für den Nobelpreis in Chemie 1973 „*one of the best choices the Nobel Committee ever made*“ war.<sup>[58]</sup> Die Freude von Fischer und Wilkinson über den Preis kam für die Gemeinde der Metallorganiker treffend bei einer von Wolfgang Beck zu Ehren von Walter Hieber organisierten Konferenz 1974 in Ettal zum Ausdruck (Abbildung 3), als sich die beiden alten Rivalen nach dem Abschlussbankett sogar zu einem Tänzchen verleiten ließen. Die Geschichte der Entdeckung und Wiederentdeckung der Sandwichkomplexe, die sich über fast vier Jahrzehnte hinzieht, könnte man durchaus mit Theodor Fontanes Romantitel „Irrungen, Wirrungen“ überschreiben.<sup>[59]</sup> Es „menscht“ eben auch unter den Großen der Wissenschaft, und das kann man nicht nur von diesem Beispiel lernen.<sup>[60]</sup>

Eingegangen am 28. Februar 2012

Online veröffentlicht am 9. Mai 2012



**Abbildung 3.** Geoffrey Wilkinson und Ernst Otto Fischer beim Tanz am Abschlussabend der Konferenz über metallorganische Chemie im Juli 1974 in Ettal (ich danke Professor Wolfgang Beck für dieses Photo).

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebbboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] L. M. Venanzi, *Chimia* **1994**, 48, 16–22.
- [4] P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 3–6.
- [5] E. O. Brimm, M. A. Lynch, W. J. Sesny, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2125–2126.
- [6] R. S. Nyholm, *Inaugural Lecture at University College London, 1 March 1956*, H. K. Lewis, London.
- [7] Zu dieser Zeit wurde vor allem in den deutschsprachigen Ländern allgemein die von Alfred Werner und seiner Schule vorgeschlagene Nomenklatur für Übergangsmetallkomplexe verwendet; siehe: F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Hirzel, Leipzig, **1950**.
- [8] E. O. Fischer, R. Jira, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 7–12.
- [9] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377–379.
- [10] E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 676.
- [11] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125–2126.
- [12] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458–3459.
- [13] Wie Roald Hoffmann berichtete, war von Woodward zunächst die Bezeichnung „ferrozene“ favorisiert worden. Auf Vorschlag von Mark Whiting wurde jedoch „ferrocene“ gewählt; siehe: P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 127–128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 123–124.
- [14] J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Hrsg.: M. V. Kisakurek), Helvetica Chimica Acta, Basel, **1993**, S. 9–23.
- [15] T. M. Zydowsky, *Chem. Intell.* **2000**, 29–34.
- [16] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971.
- [17] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, 171, 121–122.
- [18] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6148–6149.
- [19] Peter Pauson erwähnte später,<sup>[4,20]</sup> dass anlässlich eines Besuches von ihm an der Columbia University in New York im September 1951 William von E. Doering bereits eine sandwichartige Struktur für Ferrocen vorgeschlagen hatte.
- [20] P. L. Pauson, *Q. Rev.* **1955**, 9, 391–414.
- [21] F. Albert (Al) Cotton schrieb in seinen Erinnerungen an die Zeit mit Wilkinson in Harvard: „*Geoff (Wilkinson) very soon recognized that molecules similar to ferrocene with other metals might well exist and set about trying to make them. I think that Geoff clearly decided at a very early date, that his goal would be to make cyclopentadienylmetal compounds of as many transition*

- metals as possible, and he never lost sight of that goal“; siehe: F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 18–26.
- [22] In seinem Essay mit E. O. Fischer schrieb Reinhard Jira: „In the spring of 1954 ... Wilkinson visited Munich at Fischer's invitation. He showed us a sample of  $\text{MnCp}_2$  that we could confirm as we had already obtained it. In an evening conference, Fischer and Wilkinson agreed to divide up the periodic table between them—that is, to decide which elements should be studied by which group. Actually, the agreement was not worth the paper it was written on. Each group was so fully engaged in its work that no regard was paid to the other“.<sup>[8]</sup>
- [23] a) G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.* **1959**, 1, 1–124; b) E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1959**, 1, 55–115.
- [24] Wilkinson publizierte auch einige Kurzmitteilungen in der Zeitschrift für Naturforschung und kommentierte dies Cotton gegenüber mit der Bemerkung „taking the war to the enemy“.<sup>[21]</sup>
- [25] In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass auf dem Gebiet der organischen Synthese Pausons Name später durch die Pauson-Khand-Reaktion, die eine sehr nützliche Methode zur Herstellung von Cyclopentenonen ist, weltweit bekannt wurde; siehe: P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5855–5860.
- [26] a) H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling, O. Pfrengle, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 482, 161–182; b) Hans Reihlen war zu dieser Zeit außerordentlicher Professor für anorganische Chemie an der Universität Tübingen.
- [27] B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 642–645.
- [28] Dietmar Seyferth, Fischers erster Postdoc in den 1950er Jahren, schrieb in einem Essay: „E. O. Fischer had another idea, a most daring one at the time: that similar transition metal sandwich complexes with two **neutral** benzene molecules  $\pi$ -bonded to a **neutral, zerovalent** metal atom might be capable of existence, specifically **bis(benzene)chromium**. He reasoned that if each benzene molecule donates  $6\pi$  electrons into the appropriate vacant chromium atomic orbitals, then a stable 18-electron noble-gas (krypton) configuration (the same as in ferrocene) would be achieved and a stable, sandwich-type molecule might result.“ Siehe: D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, 21, 2800–2820.
- [29] Ich bin überzeugt (und Fischer hätte dem sicher zugestimmt), dass Walter Hafner einer der besten Doktoranden, vielleicht der beste war, den Fischer in der Zeit von 1952 bis zu seiner Emeritierung 1984 hatte. Nach seiner Dissertation trat Hafner in das Consortium für Elektrochemische Industrie in München, einem Tochterunternehmen der Wacker-Chemie, ein und entwickelte dort die Grundlage für die Palladium-katalysierte Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd, den Wacker-Prozess. Hafner ging 1992 in den Ruhestand und verstarb 2004.
- [30] W. Hafner, Dissertation, Technische Hochschule München, **1955**.
- [31] a) F. Hein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, 52, 195–196; b) F. Hein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 1905–1938; c) F. Hein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 2708–2727.
- [32] H. Zeiss in *Organometallic Chemistry*, ACS Monograph Series No. 147 (Hrsg.: H. Zeiss), Reinhold, New York, **1960**, S. 380–425.
- [33] J. A. Page, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6149–6150.
- [34] Wilhelm Klemm (damals ordentlicher Professor für Anorganische Chemie an der Universität Danzig) hatte mit seiner Mitarbeiterin Anna Neuber bereits 1936 das magnetische Moment von Heins Polyphenylchromverbindungen bestimmt; see: W. Klemm, A. Neuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, 227, 261–271.
- [35] D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, 21, 1520–1530.
- [36] F. Gordon A. Stone, schrieb hierzu in seiner Monographie: „The idea of a metal atom hexahapto-coordinated to a benzene ring ... was evidently alien to some referees of that era. Since ferrocene was by then well known they should have had more imagination“. See F. Gordon A. Stone, *Leaving No Stone Unturned*, American Chemical Society, Washington, **1993**, S. 24.
- [37] a) H. Zeiss, M. Tsutsui, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 282; b) H. Zeiss, *Yale Sci. Mag.* **1955**, 29, 14.
- [38] E. O. Fischer, D. Seus, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1809–1815.
- [39] H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3062–3066.
- [40] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 665–668.
- [41] E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 286, 142–145.
- [42] E. O. Fischer, H.-O. Stahl, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1805–1808.
- [43] E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 353–364.
- [44] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273–278.
- [45] F. Hein, W. Eißner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 362–366.
- [46] F. Hein, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1816–1821.
- [47] F. Hein, R. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 145–152.
- [48] W. Herwig, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6561.
- [49] E. Uhlig, *Organometallics* **1993**, 12, 4751–4756.
- [50] a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663 (Nobel-Aufsatz); b) G. Wilkinson in *Les Prix Nobel en 1973* (Hrsg. W. Odelberg), Nobel Foundation, Stockholm, **1974**.
- [51] D. Seyferth, A. Davison, *Science* **1973**, 182, 699–701.
- [52] Siehe: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1973/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/press.html).
- [53] Siehe Lit. [15], S. 32–33.
- [54] M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 13–15.
- [55] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136–1138.
- [56] W. W. Brennessel, R. E. Jilek, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6244–6248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6132–6136.
- [57] R. Wolf, J. C. Sloodweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3150–3153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3104–3107.
- [58] Siehe Lit. [21], S. 25.
- [59] T. Fontane, *Irrungen, Wirrungen*, F. W. Steffens, Leipzig, **1888**.
- [60] H. Zankl, *Nobelpreise – Brisante Affären, umstrittene Entscheidungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.