

ERNST OTTO FISCHER und URSULA ZAHN

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXVIII¹⁾

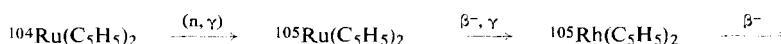
Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien und Cyclopentadienyl-iridium(I)-cyclopentadien

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. März 1959)

Durch Umsetzung von wasserfreiem RhCl_3 bzw. IrCl_3 mit KC_5H_5 und C_5H_6 in starkem Überschuß wurden orangefarbenes $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ und gelbes $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ dargestellt. Die diamagnetischen, luftbeständigen, sublimierbaren Aromaten- π -Komplexe enthalten fünfbindiges Rh^{I} und Ir^{I} , welche einerseits freies C_5H_6 über zwei π -Bindungen, andererseits den aromatischen, symmetrisierten „ $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$ “-Rest über drei π -Bindungen fixiert, aufweisen. Oxydation führt zum $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\ominus}$ - und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ -Kation.

Wie vor kurzem von uns berichtet wurde, konnte durch Neutronenbestrahlung von Di-cyclopentadienyl-ruthenium(II) gemäß der Umwandlung



sublimierbare ${}^{105}\text{Rh}$ -Aktivität nachgewiesen werden²⁾. Auf Grund des in der Ausgangsverbindung vorgebildeten Molekelerüsts und des chemischen Verhaltens der vorliegenden Indikatormengen wurde geschlossen, daß ${}^{105}\text{Rh}$ in komplexer Bindung als $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vorliegt. Erneute Versuche zur Darstellung wägbarer Mengen der ungeladenen Di-cyclopentadienyl-rhodium-Verbindung erschienen daher angebracht.

Hierzu schlugen wir den bisher hauptsächlich gebräuchlichen Weg zur Synthese von Metallcyclopentadienylen, nämlich die Reaktion von Alkalicyclopentadienyl mit wasserfreiem Metallchlorid³⁾, ein. Nach Variation der üblichen Bedingungen bis zu einem Mol.-Verhältnis von RhCl_3 , KC_5H_5 und später stets zugesetztem freiem C_5H_6 bis 1:10:10 konnte bei der Umsetzung in siedendem Äthylenglykoldimethyläther aus der tiefvioletten Reaktionslösung schließlich ein bei 180–240° sich verflüchtigendes Öl isoliert werden. Aus diesem orangeroten, flüssigen Rohprodukt erhielten wir nach langwieriger Reinigung und mehrfacher Sublimation zuletzt in sehr geringer Menge eine schön kristallisierte Verbindung von gleicher Farbe, die sich als luftbeständig erwies. Erwartungsgemäß hätte $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wegen seines über die formale Edelgasschale hinaus vorhandenen einzelnen Elektrons wohl wie das leichtere Homologe $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁴⁾ tief farbig und oxydationsanfällig sein sollen, so daß das Vorliegen eines anders gearteten Verbindungstyps sofort zu vermuten war. Aus dem IR-Spektrum und der Elementaranalyse ergab sich, daß bisher unbekanntes Cyclopenta-

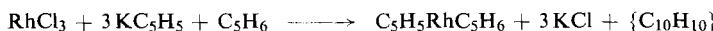
1) XXVII. Mitteil.: E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **92**, 938 [1959].

2) F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. **91**, 2336 [1958].

3) G. WILKINSON und F. A. COTTON, Chem. and Ind. **1954**, 307.

4) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 327 [1953].

dienyl-rhodium(I)-cyclopentadien, $C_5H_5RhC_5H_6$, vorlag⁴⁾. Seine Entstehung könnte etwa im Sinne von



formuliert werden, wenn man als Oxydationsprodukt des die Reduktion des Metalls wohl bewirkenden $C_5H_5^\ominus$ einmal bisher unbekanntes, hypothetisches „ $C_{10}H_{10}$ “ annehmen will. Über die erfolgte Isolierung der neuartigen Verbindung wurde in einer Kurzmitteilung bereits berichtet⁵⁾.

Bei der Frage nach der Identität der radioaktiv nachweisbaren Di-cyclopentadienyl-rhodium-Verbindung mit dem neu aufgefundenen $C_5H_5RhC_5H_6$ erscheint uns wesentlich, daß die unmittelbare Vorstufe der radioaktiven Verbindung das sublimierbare $^{105}Ru(C_5H_5)_2$ ist. Da aber die Vorgänge, die im einzelnen im „Reaktionskäfig“ der Szilard-Chalmers-Reaktion ablaufen, noch sehr unklar sind, könnte es sich evtl. auch um eine Mischung von $^{105}Rh(C_5H_5)_2$ und $C_5H_5^{105}RhC_5H_6$ handeln. Dafür spricht vielleicht auch die schon beschriebene, unerwartet lange Oxydationszeit von $^{105}Rh(C_5H_5)_2$ zum Kation, die wir damals, als ein dem $C_5H_5RhC_5H_6$ analoger Verbindungs-typ noch nicht bekannt war, mit der Tracerkonzentration zu erklären versuchten. Erneute Versuche zu dieser Fragestellung sind im Gange.

Nach Sicherung der Zusammensetzung des beim Einsatz von $RhCl_3$ entstandenen Produkts wurde die Reaktion auch auf $IrCl_3$ übertragen. Bei völlig analoger Arbeitsweise wurde in allerdings noch geringerer Ausbeute ebenfalls luftbeständiges, jedoch nur noch hellgelbes $C_5H_5IrC_5H_6$ gefaßt. Daraus ist eine Verstärkung der π -Bindungen mit letzterem Metall zu entnehmen.

Eigenschaften und Bindungsverhältnisse

$C_5H_5RhC_5H_6$ und $C_5H_5IrC_5H_6$ bilden mit Aceton, Petroläther und Benzol gut luftbeständige, orangefarbene bzw. hellgelbe Lösungen. Die Verbindungen sind in Methanol und Äthanol schwer, in Wasser, $NaOH$ und 2 n HCl unter N_2 dagegen unlöslich. $C_5H_5RhC_5H_6$ schmilzt bei $118-120^\circ$, der Schmp. von $C_5H_5IrC_5H_6$ liegt bei $130-132^\circ$.

Das IR-Spektrum⁶⁾ von Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien zeigt sowohl die für einen aromatisierten $C_5H_5^\ominus$ -Liganden charakteristischen Banden bei 3058, 1406, 1102, 1006, 994 und $789/\text{cm}$, wie auch eine bei $2766/\text{cm}$ liegende intensive Bande, die der Methylengruppe im Cyclopentadien zuzuschreiben ist. Das Vorhandensein einer „Doppelbindungsbande“ bei $1448/\text{cm}$, welche die für eine solche Metall-Olefin-Komplexbindung charakteristische Verschiebung zeigt, deutet auf π -Bindung des Cyclopentadiens hin. Die entsprechenden Banden für Cyclopentadienyl-iridium(I)-cyclopentadien liegen für den $C_5H_5^\ominus$ -Liganden bei 3058, 1404, 1097, 995 und $810/\text{cm}$, für die CH_2 -Gruppe bei $2762/\text{cm}$ und für die „Dien“-Bindung des C_5H_6 bei $1451/\text{cm}$.

⁵⁾ E. O. FISCHER, U. ZAHN und F. BAUMGÄRTNER, Z. Naturforsch. **14b**, 133 [1959].

⁶⁾ Nach Messungen von H. P. FRITZ.

^{*) Anmerkung b. d. Korr.:} A. D. LIEHR, Naturwissenschaften **44**, 61 [1957], erwähnte bereits ein von G. WILKINSON dargestelltes Produkt gleicher Zusammensetzung, dem jedoch eine Struktur als Metallhydrid, $(C_5H_5)_2RhH$, zugeschrieben wurde. Es dürfte vermutlich mit unserer Verbindung identisch sein.

Die magnetische Untersuchung⁷⁾ ergab für beide Verbindungen Diamagnetismus mit molaren Suszeptibilitäten von

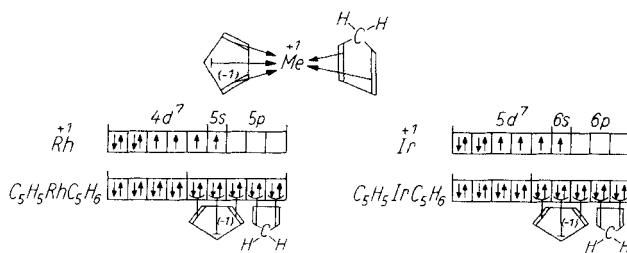
$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-123 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-117 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = (-108 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$ für $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ und von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-122 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-99 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-69 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$ für $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$.

Nach unserer Vorstellung weisen die beiden, offensichtlich edelgaskonfigurierten Komplexe folgende Struktur auf:



Für Rhodium wurde ein ähnlicher Typ schon vor einiger Zeit im Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclooctadien $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_8\text{H}_{10}$ ⁸⁾ bekannt. Auch in dem seither in unserem Arbeitskreis aufgefundenen Di-cyclopentadien-nickel(0) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ ⁹⁾ liegt eine Verbindung recht nah verwandten Bautyps mit nunmehr zwei zum Abschluß der Kryptonschale nötigen Cyclopentadienringen als Neutralliganden vor. Bemerkenswert erscheint die isoelektronische Reihe



Sie zeigt besonders deutlich das Bestreben der dritten Übergangsmetallreihe zur Ausbildung der stabilen Rn-Schale. So wird im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ das fehlende Elektron durch direkt an das Metall gebundene Wasserstoff geliefert, im $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sind es die 2 mal 6 π -Elektronen der aromatisierten $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -Anionen, die mit den 5d-, 6s- und 6p-orbitals des Zentralatoms Edelgaskonfiguration ausbilden. Beim $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ dagegen wird diese bereits durch die 6 π -Elektronen des Cyclopentadienyl- und die 4 π -Elektronen des Cyclopentadienrings erreicht. Das zusätzliche H-Atom ist hier im Gegensatz zur Re-Verbindung in den Ring eingebaut.

⁷⁾ Nach Untersuchungen von E. RIEGER, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München.

⁸⁾ J. CHATT und L. M. VENANZI, Nature [London] **177**, 852 [1956]; J. CHATT und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4735.

⁹⁾ E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1959].

¹⁰⁾ G. WILKINSON und J. M. BIRMINGHAM, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3421 [1955]; M. L. H. GREEN, M. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3916.

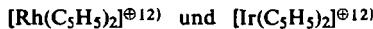
¹¹⁾ M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Chem. and Ind. **1958**, 756; H. GRUBERT, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958.

Oxydation zum $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ -und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ -Kation

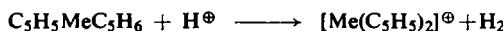
Mit Sauerstoff oder H_2O_2 lassen sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ in saurer Lösung z. B. gemäß



zu den schon länger bekannten Di-cyclopentadienyl-metall(III)-Kationen



oxydieren. Interessanterweise geht hier unter Oxydationszahlwechsel des Metalls von +1 nach +3 und Abspaltung eines Methylenwasserstoffs der Cyclopentadienring in den voll aromatisierten Cyclopentadienylring über. Überraschend erscheint es, daß die Kationen auch langsam aus den ungeladenen Verbindungen unter N_2 in 2 n HCl entstehen. Eine Reaktion nach



ist hier anzunehmen.

Die Bildung der beiden sehr stabilen, edelgaskonfigurierten Komplexionen wurde durch Analyse der Fällungsprodukte mit Tetraphenyloborat nachgewiesen. Auch durch Fällen mit Hexachloroplatinat entstanden schön kristalline, orangefarbene Verbindungen, deren IR-Spektrum keine Methylenbande mehr, dafür jedoch eindeutig das Vorhandensein nur noch aromatischer C—H-Schwingungen zeigte.

Wir danken dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT für großzügige, verständnisvolle Förderung sowie für ein Stipendium (an U.Z.). Herrn cand. phys. E. RIEGER sind wir für die magnetischen Messungen, Herrn Dr. H. P. FRITZ für die IR-Untersuchungen sowie Herrn Dr. F. BAUMGÄRTNER für wertvolle Diskussionen besonders verbunden. Auch die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, gewährte uns wertvolle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien*: In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, N_2 -Zuleitung und Überdruckventil werden in N_2 -Atmosphäre 12 g (0.307 Mol) zerkleinertes Kalium in 250 ccm absol. Äthylenglykoldimethyläther unter Eiskühlung mit 40.5 g (49 ccm, 0.614 Mol) monomerem *Cyclopentadien* zu KC_5H_5 umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter H_2 -Entwicklung in ca. 2 Stdn. Sobald sich der größte Teil des Metalls gelöst hat, wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und schließlich die hellrot gefärbte Lösung bis zum restlosen Verschwinden des Kaliums unter Rückfluß gekocht.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden nun im N_2 -Gegenstrom 8 g (0.038 Mol) wasserfreies RhCl_3 (Fa. Degussa) zugegeben. Bei langsamem Erwärmen schlägt die Farbe der Lösung nach Tiefviolettt um. Man läßt 24 Stdn. unter Rühren und Rückfluß kochen und filtriert dann die eisgekühlte Lösung über eine G 3-Fritte, um den festen Reaktionsrückstand und überschüss., in der Kälte in Äthylenglykoldimethyläther wenig lösliches KC_5H_5 abzutrennen. Das tiefviolette, stark luftempfindliche Filtrat wird an der Wasserstrahlpumpe zur Trockne eingeengt und der Rückstand an der Ölpumpe peinlichst von letzten Spuren Lösungsmittel befreit. Die anschließende Sublimation liefert bei 180–240° wenig gelbes, zähflüssiges Öl, das luftbeständig ist und mit Aceton aus dem Sublimationsgefäß herausgelöst werden kann. Nach Abdunsten des Acetons bei Raumtemperatur und längerem Kühlen im Eisschrank läßt sich das Öl durch Reiben mit einem Glasstab größtenteils zur Kristallisation

12) F. A. COTTON, R. O. WHIPPLE und G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 3586 [1953].

bringen. Die Kristalle werden durch Abdrücken auf Ton von der anhaftenden Schmierschicht befreit und bei 50–60° i. Hochvak. resublimiert. Die bei langsamer Sublimation entstehenden, großen, orangegelben Kristalle können von noch mitsublimierendem Öl leicht durch Herausheben getrennt werden. Erst nach nochmaligem Abdrücken und erneuter langsamer Sublimation bei 50° erhält man das Produkt völlig trocken, analysenrein und sehr schön kristallin.

Die Substanz ist luftbeständig, sie löst sich leicht in Aceton, Petroläther und Benzol, schwerer in Methanol und Äthanol. In Wasser und NaOH ist sie unlöslich, mit 2 n HCl reagiert sie unter Bildung des Kations $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$. Schmp. 118–120°. Ausb. 155–175 mg (1.5–2 % d. Th., bez. auf RhCl_3).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ (234.1) Ber. Rh 43.96 C 51.30 H 4.73

Gef. Rh 43.50 C 51.48 H 4.83 Mol.-Gew. 229 (kryoskop. in Benzol)

2. *Cyclopentadienyl-iridium(I)-cyclopentadien*: Eine nach der oben angegebenen Vorschrift bereitete KC_5H_5 -Lösung wird nach Zugabe von 11 g (0.037 Mol) wasserfreiem IrCl_3 (Fa. Degussa) 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung der ebenfalls tiefvioletten Reaktionslösung erfolgt wie unter 1.

Die analysenreine, luftbeständige Verbindung ist hellgelb und sublimiert bei ca. 60° i. Hochvak. Sie schmilzt bei 130–132° und ist in Aceton, Petroläther und Benzol mit hellgelber Farbe leicht, in Methanol und Äthanol schwerer löslich; in Wasser und verd. Natronlauge ist sie unlöslich. In 2 n HCl bildet sich das Kation $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$. Ausb. 65–115 mg (0.5 bis 1 % d. Th., bez. auf IrCl_3).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ (324.3) Ber. Ir 59.55 C 37.04 H 3.42

Gef. Ir 60.00 C 37.08 H 3.45 Mol.-Gew. 328 (kryoskop. in Benzol)

3. *Oxydation von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$* : 53.0 mg (0.226 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ werden in 15 ccm Wasser, das mit 1 ccm 2 n HCl und 2 ccm 30-proz. Perhydrol versetzt wurde, zum Sieden erhitzt. Die Kristalle lösen sich erst nach einiger Zeit mit oranger Farbe. Nach Abkühlen auf 70° wird mit einem geringen Überschuß von ebenfalls 70° warmer, schwach essigsaurer $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung gefällt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, filtriert den farblosen, feinkrist. Niederschlag über einen A1-Tiegel ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Es wird 1 Stde. bei 100° und schließlich mehrere Stunden bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 116 mg (93 % d. Th.).

$[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (552.3) Ber. Rh 18.63 C 73.92 H 5.48 B 1.96

Gef. Rh 18.70 C 73.97 H 5.48 B 2.20

4. *Oxydation von $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$* : 32.4 mg (0.1 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ werden oxydiert und als Tetraphenylborat gefällt, wie unter 3. beschrieben. Ausb. 46.2 mg (72 % d. Th.) an farbloser, feinkrist. Substanz.

$[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (642.5) Ber. Ir 30.06 C 63.56 H 4.71 B 1.68

Gef. Ir 29.50 C 63.84 H 4.93 B 2.00