

ERNST OTTO FISCHER und URSULA ZAHN

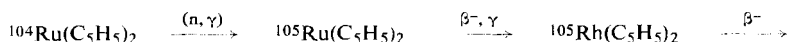
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXVIII<sup>1)</sup>**Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien und  
Cyclopentadienyl-iridium(I)-cyclopentadien**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. März 1959)

Durch Umsetzung von wasserfreiem  $\text{RhCl}_3$  bzw.  $\text{IrCl}_3$  mit  $\text{KC}_5\text{H}_5$  und  $\text{C}_5\text{H}_6$  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- $\pi$ -Komplexe enthalten fünfbindiges  $\text{Rh}^{\text{I}}$  und  $\text{Ir}^{\text{I}}$ , welche einerseits freies  $\text{C}_5\text{H}_6$  über zwei  $\pi$ -Bindungen, andererseits den aromatischen, symmetrisierten „ $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$ “-Rest über drei  $\pi$ -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 werden<sup>2)</sup>. Auf Grund des in der Ausgangsverbindung vorgebildeten Molekelgerüsts und des chemischen Verhaltens der vorliegenden Indikator Mengen 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 Metallocyclopentadienyl, nämlich die Reaktion von Alkalicyclopentadienyl mit wasserfreiem Metallchlorid<sup>3)</sup>, ein. Nach Variation der üblichen Bedingungen bis zu einem Mol.-Verhältnis von  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{KC}_5\text{H}_5$  und später stets zugesetztem freiem  $\text{C}_5\text{H}_6$  bis 1:10:10 konnte bei der Umsetzung in siedendem Äthylenglykoldimethyläther aus der tiefvioletten Reaktionslösung schließlich ein bei 180–240° sich verflüchtigen- des 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  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>4)</sup> 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-

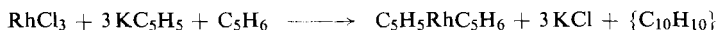
1) XXVII. Mitteil.: E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **92**, 938 [1959].

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. **8 b**, 327 [1953].

dienyl-rhodium(I)-cyclopentadien,  $C_5H_5RhC_5H_6$ , vorlag<sup>\*)</sup>. 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 berichtet<sup>5)</sup>.

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 Verbindungstyp 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  $\pi$ -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, orangerote 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°, der Schmp. von  $C_5H_5IrC_5H_6$  liegt bei 130–132°.

Das IR-Spektrum<sup>6)</sup> 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/cm, wie auch eine bei 2766/cm liegende intensive Bande, die der Methylengruppe im Cyclopentadien zuzuschreiben ist. Das Vorhandensein einer „Doppelbindungsbande“ bei 1448/cm, welche die für eine solche Metall-Olefin-Komplexbindung charakteristische Verschiebung zeigt, deutet auf  $\pi$ -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/cm, für die  $CH_2$ -Gruppe bei 2762/cm und für die „Dien“-Bindung des  $C_5H_6$  bei 1451/cm.

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

<sup>6)</sup> Nach Messungen von H. P. FRITZ.

<sup>\*)</sup> 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 Untersuchung<sup>7)</sup> ergab für beide Verbindungen Diamagnetismus mit molaren Suszeptibilitäten von

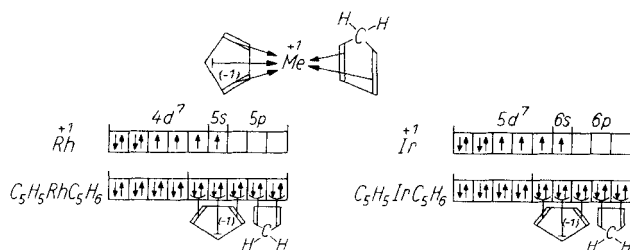
$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-123 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}, \quad \chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-117 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

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  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_8\text{H}_{10}$ <sup>8)</sup> bekannt. Auch in dem seither in unserem Arbeitskreis aufgefundenen Di-cyclopentadien-nickel(0)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ <sup>9)</sup> 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 gebundenen Wasserstoff geliefert, im  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  sind es die 2 mal 6  $\pi$ -Elektronen der aromatisierten  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ -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  $\pi$ -Elektronen des Cyclopentadienyl- und die 4  $\pi$ -Elektronen des Cyclopentadienrings erreicht. Das zusätzliche H-Atom ist hier im Gegensatz zur Re-Verbindung in den Ring eingebaut.

<sup>7)</sup> Nach Untersuchungen von E. RIEGER, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München.

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

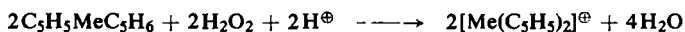
<sup>9)</sup> E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1959].

<sup>10)</sup> 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.

<sup>11)</sup> 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

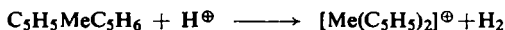
Mit Sauerstoff oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  lassen sich  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$  in saurer Lösung z. B. gemäß



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  $\text{N}_2$  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 Tetraphenylborat nachgewiesen. Auch durch Fällern mit Hexachloroplatinat entstanden schön kristalline, orange-farbene 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,  $\text{N}_2$ -Zuleitung und Überdruckventil werden in  $\text{N}_2$ -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  $\text{KC}_5\text{H}_5$  umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter  $\text{H}_2$ -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  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 8 g (0.038 Mol) wasserfreies  $\text{RhCl}_3$  (Fa. Degussa) zugegeben. Bei langsamem Erwärmen schlägt die Farbe der Lösung nach Tiefviolett um. Man läßt 24 Stdn. unter Rühren und Rückfluß kochen und filtriert dann die eiskühlte Lösung über eine G 3-Fritte, um den festen Reaktionsrückstand und überschüss., in der Kälte in Äthylenglykoldimethyläther wenig lösliches  $\text{KC}_5\text{H}_5$  abzutrennen. Das tiefviolette, stark luftempfindliche Filtrat wird an der Wasserstrahlpumpe zur Trockne eingeeengt 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 großenteils zur Kristallisation

<sup>12)</sup> 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 Schmier-  
schicht befreit und bei 50–60° i. Hochvak. resublimiert. Die bei langsamer Sublimation  
entstehenden, großen, orangefelben 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 re-  
agiert sie unter Bildung des Kations  $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ . Schmp. 118–120°. Ausb. 155–175 mg  
(1.5–2 % d. Th., bez. auf  $\text{RhCl}_3$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$  (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(1)-cyclopentadien*: Eine nach der oben angegebenen Vor-  
schrift bereitete  $\text{KC}_5\text{H}_5$ -Lösung wird nach Zugabe von 11 g (0.037 Mol) wasserfreiem  $\text{IrCl}_3$   
(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. Hoch-  
vak. 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  $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ . Ausb. 65–115 mg (0.5 bis  
1 % d. Th., bez. auf  $\text{IrCl}_3$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$  (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 Al-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 farb-  
loser, 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