

ERNST OTTO FISCHER und HEINRICH GRUBERT

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXIX¹⁾

Di-cyclopentadienyl-osmium

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

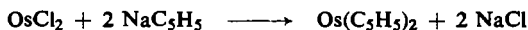
*Professor Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Stefan Goldschmidt in aufrichtiger Verehrung
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Durch Umsetzung von OsCl_4 mit NaC_5H_5 im Überschuß in Glykoldimethyläther und Sublimation wurde farbloses, luftbeständiges $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dargestellt. Die diamagnetische, bis 540° stabile, dipollose Verbindung entspricht in ihrem Debyeogramm dem rhombisch kristallisierenden $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, für welches eine pentagonal prismatische Molekelgestalt ermittelt wurde. Das als edelgaskonfigurierter Durchdringungskomplex mit sechsbindigem Os^{II} aufgefaßte Metallorganyl wurde durch Oxydation mit FeCl_3 und Fällung mit NH_4PF_6 aus wäßriger Phase zu orangefarbenem, diamagnetischem $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}]\text{PF}_6$ umgesetzt.

Zur Durchführung vergleichender Untersuchungen über Stabilität, physikalische Eigenschaften und aromatisches Verhalten in der Reihe $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ stellten wir vor einiger Zeit²⁾ das letztere, bisher noch nicht eingehender bekannte Di-cyclopentadienyl des Osmiums³⁾ dar.

1. Präparatives Verfahren

Als vorteilhafteste Methode bewährte sich die Umsetzung von Osmium(IV)-chlorid, wie es bei der Chlorierung des Metalls bei 700° anfällt, mit NaC_5H_5 in starkem Überschuß in Glykoldimethyläther. Das in farblosen Rauten durch Sublimation bei $\sim 150^\circ$ aus dem zur Trockne eingeeengten Reaktionsgemenge erhältliche $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, für das die Entstehungsreaktion bei Annahme einer Primärreduktion des Metallhalogenids etwa nach



formuliert werden darf, ließ sich in ~ 25 -proz. Ausbeute erhalten. Grignardierungen von OsCl_4 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ brachten demgegenüber weit ungünstigere Ergebnisse. Eine chromatographische Reinigung war in jedem Falle noch erforderlich.

¹⁾ XXVIII. Mittell.: E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. 92, 1624 [1959].

²⁾ M. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Chem. and Ind. 1958, 756.

³⁾ In der Literatur lag nur eine einzige kurze Erwähnung von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als farblose Verbindung vom Schmp. 218° vor. Vgl. P. L. PAUSON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 9, 409 [1955].

Auch das schon früher durch Reaktion von RuCl_3 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ erstmals dargestellte $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁴⁾ erwies sich bei der Umsetzung des Metallhalogenids mit NaC_5H_5 mit Ausbeuten bis über 50% nunmehr als weitaus besser zugänglich.

2. Eigenschaften und ihr Vergleich mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

In reinem Zustand stellt $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ völlig luftbeständige, farblose, im Hochvakuum bei 100–110° sublimierbare Kristalle dar, während $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ blaßgelbe und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ orangefarbene Rauten bildet. Der Schmp. beträgt 229–230° gegenüber 200° bei $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 174° bei $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Dies entspricht der zu erwartenden Schmelzpunktserhöhung zu schwereren Homologen hin.

$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ löst sich noch brauchbar in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, mäßig in Alkohol, Äther und Petroläther. Allgemein sind $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und noch mehr $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in den nämlichen Solvenzien besser löslich. Wie diese beiden ist $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Wasser völlig unlöslich und geht auch bei schärfsten Bedingungen keine Hydrolyse ein. Mit CO konnte bei 200° und 300 at auch nach 20 Stdn. noch keinerlei Umsetzung zu einem reinen oder gemischten Carbonyl beobachtet werden.

Das Molekulargewicht wurde in Benzol kryoskopisch zu 318 (ber. 320.4) bestimmt. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu $\gamma_{25^\circ} = 2.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gefunden, während sie für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit $\gamma_{25^\circ} = 1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit $\gamma_{25^\circ} = 1.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ entsprechend niedriger liegt. Die hieraus sich errechnenden Molvolumina betragen $123.4 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ für $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $124.6 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $124.7 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Die magnetische Untersuchung ergab für $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, wie früher schon für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wieder Diamagnetismus entsprechend den molaren Suszeptibilitäten⁵⁾:

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -193 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -181 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Ebenso fand sich wie bei diesen auch wieder das Dipolmoment in Benzol bei 25° zu $\mu = 0$ ⁶⁾.

Der Dampfdruck von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ für den festen und flüssigen Zustand läßt sich nach der AUGUSTSchen Formel

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

durch die nachfolgenden Konstanten beschreiben⁷⁾. Die Werte für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sind zum Vergleich beigegeben⁷⁾.

Verbindung	A_{fest}	B_{fest}	$A_{\text{flüss.}}$	$B_{\text{flüss.}}$
$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0186	3955.8	7.0015	2404.3
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.1869	3860.8	8.0073	2821.2
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	10.0335	3565.1	7.5407	2432.8

Die Sublimationswärme von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde zu $L_{\text{Subl.}} = 18.00 \text{ kcal/Mol}$, die Verdampfungswärme zu $L_{\text{Verd.}} = 10.99 \text{ kcal/Mol}$ und die Schmelzwärme zu $L_{\text{Subl.}} - L_{\text{Verd.}} = 7.01 \text{ kcal/Mol}$ ermittelt.

4) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 74, 6146 [1952].

5) Nach Messungen von E. RIEGER, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München.

6) Nach Untersuchungen von S. SCHREINER.

7) Diplomarb. F. SCHERER, Univ. München 1958.

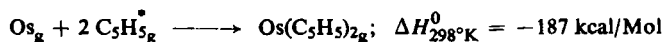
Nach vergleichenden Messungen der Lichtabsorption der drei Metall-di-cyclopentadienyle in Methanol absorbiert $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erst ab $360 \text{ m}\mu$ zu kürzeren Wellen hin und ist demgemäß farblos. Die Absorption des blaßgelben $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liegt demgegenüber bei $400 \text{ m}\mu$ und kürzer, während die orange Farbe des $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ einer breiten Absorptionsbande zwischen 530 und $360 \text{ m}\mu$ zuzuschreiben ist. Die unseres Erachtens durch die Zunahme der Bindungskräfte zwischen Ringen und Metall mit Schwererwerden desselben zu erklärende Farbaufhellung erinnert an diejenige der Komplexe $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bei denen die Fe-Verbindung noch gelb, der Ru- und Os-Komplex hingegen bereits farblos sind.

Die für Metallorganyle überraschend hohe Thermostabilität der drei Di-cyclopentadienyle wurde mittels Thermoelements in einem Kupferblock gemessen. Die Zersetzungstemperaturen fanden sich für $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 540° , für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei $\sim 610^\circ$, für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Bestätigung früherer Angaben bei $\sim 470^\circ$. $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dürfte damit von den ungeladenen Übergangsmetall-di-cyclopentadienylen wohl das thermostabilste überhaupt sein.

Bemerkenswert ist auch die chemische Beständigkeit von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. So kann man es z. B. bei Luftabschluß über viele Stunden mit AlCl_3 in Chlorbenzol ohne Veränderungen zum Sieden erhitzen, während $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dabei angegriffen wird. Es ist auch gegen Luftyoxidation beständiger als das in festem Zustand zwar gleichfalls stabile $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das jedoch in Benzol gelöst und mit verd. Säure unterschichtet, beim Durchleiten von Luft glatt zum Kation $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ oxydiert wird. $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wird unter diesen Bedingungen selbst von reinem O_2 nicht angegriffen.

$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist im übrigen wie $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aromatischen Substitutionsreaktionen zugänglich⁸⁾. So konnten durch Friedel-Crafts-Reaktionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{OsC}_5\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{OsC}_5\text{H}_4\text{COCH}_3$ erhalten werden. Die Benennung „Osmocen“ in Analogie zu „Ferrocen“ ist daher berechtigt. Die aromatische Reaktionsfähigkeit erscheint gegenüber diesem jedoch in elektrophilen Substitutionen etwas abgemindert, in nucleophilen etwas gesteigert. Dies dürfte auf die stärkere Einbeziehung der Ring- π -Elektronen in das Metall gegenüber $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zurückzuführen sein.

Die Verbrennungswärme von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde zu $H_c^0 = 1444 \text{ kcal/Mol}$ bei 25° bestimmt⁹⁾. Daraus wurde die Bildungswärme für alle Komponenten im Gaszustand berechnet:



Für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ war die Bildungswärme unter diesen Bedingungen schon früher zu $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^0 = -147 \text{ kcal/Mol}$ ermittelt worden¹⁰⁾. Orientierende kalorimetrische Messungen lieferten bisher für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine Bildungswärme von ebenfalls annähernd $\Delta H_{298^\circ\text{K}}^0 = -187 \text{ kcal/Mol}$. Diese Zunahme der Bildungswärme von

⁸⁾ M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Chem. and Ind. 1958, 756; M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, J. Amer. chem. Soc., im Erscheinen.

⁹⁾ Nach Messungen von G. BRENDDEL.

¹⁰⁾ G. WILKINSON, P. L. LAUSON und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 1970 [1954].

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beweist das Stärkerwerden der Bindung Ring-Metall im Gang der Homologen in dieser Richtung.

3. Bindung und Struktur

Die Analogie zwischen $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zeigt sich besonders eindrucksvoll bei einem Vergleich der IR-Spektren der drei Verbindungen¹¹⁾. Ihre wichtigsten Banden sind in der folgenden Tab. wiedergegeben.

IR-Banden von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in cm^{-1}

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Schwingungsform
3086	3097	3108	C—H-Valenzschwingung
1408	1410	1400	C—C-Valenzschwingung
1104	1101	1098	Antisymm. Ringdehnungsschwingung
1001	1002	998, 989	C—H-Deformationsschwingung ()
814	821, 811	831, 823	C—H-Deformationsschwingung (\perp)

Bei den einzelnen Banden gleicher Zuordnung lassen sich in der Reihenfolge $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entweder zu längeren oder kürzeren Wellen hin deutliche Verschiebungen erkennen. Besonders aufschlußreich erscheint diejenige der C—C-Valenzschwingung in Richtung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zum $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu längeren Wellen hin. Die Überlegung liegt hier nahe, daß durch die Verstärkung der Ringhaftung am Metall die π -Elektronen mehr aus den Fünfringen herausgezogen werden, so daß die Bindung etwa bei $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zwischen den Ring-C-Atomen schwächer wird als bei $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. In ähnliche Richtung weisen fourieranalytische Untersuchungen, nach denen die C—C-Abstände in den Ringen bei $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹²⁾ mit $1.403 \pm 0.02 \text{ \AA}$ etwas kleiner zu sein scheinen als bereits bei $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹³⁾ mit $1.434 \pm 0.027 \text{ \AA}$.

Das IR-Spektrum wie auch das Dipolmoment 0 zeigen, daß $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wie alle ungeladenen, bisher bekannten Metall-di-cyclopentadienyle der Übergangsmetalle strenge „Doppelkegel“- bzw. „sandwich“-Struktur besitzt. Das Metall ist ihr zufolge zentrisch zwischen den beiden parallel einander gegenüberliegenden Cyclopentadienylringen eingelagert. Im Einklang mit der hohen Stabilität und dem Diamagnetismus ist zu folgern, daß analog $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ein edelgaskonfigurierter Durchdringungskomplex vorliegt, in dem wir wiederum d^2sp^3 -Hybridisierung des Metalls annehmen. Jedes der 6π -Elektronenpaare der beiden einfach negativ geladenen Cyclopentadienylringe dürfte demzufolge zum Os^{2+} -Kation koordinative Kovalenzbindung eingehen, wodurch dessen 5d-, 6s- und 6p-Niveaus zur Radonkonfiguration voll aufgefüllt werden.

Die röntgenographische Untersuchung von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹³⁾ hatte überraschend ergeben, daß dieses im Gegensatz zu dem monoklin nach $P2_1/c$ kristallisierenden $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit seiner pentagonal antiprismatischen Molekelgestalt orthorhombisch nach $Pnma$ kristallisiert und deckungsgleich liegende Ringe mit einem dazwischen eingelagerten Metall aufweist. Die Molekel stellt also ein pentagonales Prisma dar.

¹¹⁾ Nach Untersuchungen von H. P. FRITZ.

¹²⁾ J. D. DUNITZ, L. R. ORGEL und A. RICH, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 373 [1956].

¹³⁾ G. L. HARDGROVE und D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 28 [1959].

Zur Klärung der Verhältnisse bei $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden daher von allen drei Metall-di-cyclopentadienylen Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. Dabei erwiesen sich diejenigen von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als praktisch völlig identisch, während $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ stark abwich. In Übereinstimmung auch mit dem für Os^{2+} und Ru^{2+} gleichen Radius von 1.35 Å bei ihren oktaedrischen Durchdringungskomplexen folgern wir daher für $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ die nämliche Raumgruppe und bei letzterem gleichfalls eine pentagonal prismatische Molekelgestalt im Kristall.

Durch Zusammenschmelzen von etwa gleichen Teilen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und anschließende Hochvakuumsublimation bei 90° konnten wir im übrigen trotz der etwas unterschiedlichen Flüchtigkeit der drei Komponenten in Farbe und Form völlig einheitliche hellorangefarbene Rauten erhalten. Das Debye-Scherrer-Diagramm dieser Mischkristalle, die auch $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ enthielten, stimmte mit dem von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ überein. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist demnach zu diesen beiden Metallorganen isodimorph.

4. Oxydation zum Kation

Die Suche nach einem geeigneten Oxydationsmittel für $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das eine Darstellung von dessen zu vermutendem komplexen Kation ermöglichen sollte, erwies sich anfänglich als nicht ganz einfach. Die meisten milderen Oxydanzien, die $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in saurer Lösung zu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ zu oxydieren vermögen, wie z. B. AgNO_3 , *p*-Chinon usw., greifen $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nicht an. Stärkere Oxydationsmittel, wie KMnO_4 , Cl_2 u. a., zerstören das Molekül bereits zum Teil.

Oxydation mit Jod

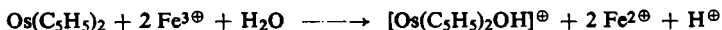
Als geeignet erwies sich hierfür jedoch zunächst Jod. Schüttelt man eine benzolische, mit verd. Schwefelsäure unterschichtete Lösung von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ längere Zeit mit J_2 , so entsteht neben gelbem, unlöslichem Produkt eine wäßrige tiefgrüne Schicht. Das darin vorliegende komplexe Kation läßt sich durch Reduktion mit SnCl_2 , H_2SO_3 u. a. unter völliger Entfärbung der Lösung wieder zu ungeladenem $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zurückverwandeln. Mit Pikrat, Tetraphenylborat, Reineckeat und Hexafluorophosphat ergibt es schwerlösliche Niederschläge. Da diese überraschend auch bei sorgfältigstem Auswaschen noch große Mengen Jod enthielten, wurde zunächst vermutet, daß das Halogen bei der Fällung mitgerissen und eingeschlossen würde. Jedoch ließen sich auch durch peinlichste potentiometrische Austitration mit Ag_2SO_4 und Abtrennung vom Niederschlag im Filtrat wiederum keine jodfreien Fällungen erzielen. Die Analyse des dabei näher untersuchten Hexafluorophosphats führte zu dem Schluß, daß ein nicht völlig reines $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}] \text{PF}_6$ vorlag. Für die Auffassung, daß im komplexen Kation nicht eine Ringsubstitution durch das Halogen eingetreten war, sondern dieses koordinativ an Os^{4+} gebunden vorlag, sprach vor allem auch der experimentell gefundene Diamagnetismus sowie die Reduzierbarkeit zum unsubstituierten $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Offensichtlich wurde der durch die Oxydation zu Os^{4+} verursachte Verlust von zwei Elektronen durch ein kovalenzartig gebundenes Elektronenpaar des J^0 bis zur Radonkonfiguration wieder ausgeglichen. Die beim Lösen des $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}] \text{PF}_6$ in Methanol zurückbleibenden wenigen rotbraunen Flocken ließen vermuten, daß als Verunreinigung noch $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}] \text{PF}_6$ vorlag.

Oxydation mit Fe^{III}

Zur Vermeidung des Einbaus von Halogen und Gewinnung womöglich eines nur noch zwei Fünfringe tragenden komplexen Kations wurde in der Folge Fe³⁺ als NH₄Fe(SO₄)₂ · 12 H₂O zur Oxydation eingesetzt. Hier beobachteten wir beim Schütteln der leicht sauren wäßrigen Lösung mit der benzolischen Os(C₅H₅)₂-Phase eine tief rotorange Färbung. Sie verschwand wiederum bei Reduktion der wäßrigen Lösung mit SnCl₂, die ungeladenes Os(C₅H₅)₂ wiedergewinnen ließ. Alle zuvor verwendeten Fällungsreagenzien ergaben statt der zuvor grünen Niederschläge nunmehr rotbraune. Das wieder genauer untersuchte Hexafluorophosphat erwies sich diesmal als ein praktisch reines [Os(C₅H₅)₂OH] PF₆. Es zeigte nach sorgfältiger Umkristallisation aus Aceton/Wasser Diamagnetismus entsprechend der molaren Suszeptibilität

$$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = -61.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^{51)}$$

Daraus ist zu schließen, daß die Oxydation des Os(C₅H₅)₂ mit Fe³⁺ nach



verläuft. An Stelle des zuvor komplex gebunden gebliebenen J⁺ war also hier OH⁺ mittels eines einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs eine kovalenzartige Bindung mit dem damit wieder Radonkonfiguration erreichenden Os⁴⁺ eingegangen.

Als charakteristischer Unterschied ergibt sich damit bei der Oxydation der Metallcyclopentadienyle des Fe, Ru und Os, daß bei den beiden ersten einfach positiv geladene Komplexionen des Typs [Me(C₅H₅)₂]⁺ auftreten, während Os statt der bei diesen vorliegenden Oxydationszahl +3 der Metalle bevorzugt Vierwertigkeit annimmt.

Unsere Untersuchungen, insbesondere zur Frage der Existenz eines [Os(C₅H₅)₂]⁺-Kations mit Os^{III}, werden fortgesetzt.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. für wertvolle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Os(C₅H₅)₂: Ein 250-ccm-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsansatz und Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil versehen ist, wird wiederholt evakuiert und mit N₂ gefüllt. Danach wird der Rückflußkühler kurz abgehoben, man gibt im N₂-Gegenstrom 3.6 g (156 mMol) fein geschnittenes Na, 150 ccm absol. Glykoldimethyläther (Sdp. 83°) und 15.5 ccm (188 mMol) monomeres, über Fe-Spänen frisch dest. Cyclopentadien zu. Wenn nach 3/4stdg. Rühren bei Raumtemperatur die H₂-Entwicklung schwächer geworden ist, wird unter Rückfluß erhitzt, wobei darauf zu achten ist, daß alle Schliffe gut dicht sind, da sonst C₅H₆ entweicht. Hat sich nach 2stdg. Kochen noch nicht alles Na gelöst, so wird bis unter 40° abgekühlt, im N₂-Gegenstrom noch etwas C₅H₆ zugegeben und weiter unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis alles restliche Na umgesetzt ist.

Die violette Lösung von NaC₅H₅ in Glykoldimethyläther wird unter Nachgeben von N₂ mit Eiswasser gekühlt, sodann setzt man im N₂-Gegenstrom durch einen kleinen Pulvertrichter möglichst schnell 12.0 g (36 mMol) OsCl₄¹⁴⁾ zu. Nachdem die anfängliche Erwärmung

¹⁴⁾ G. BRAUER, „Handbuch d. präparativ. anorg. Chemie“, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954, S. 1198. Das Rohprodukt wird nicht resublimiert; das anhaftende Cl₂ wird durch 1/2 stdg. Absaugen an der Ölpumpe entfernt.

beendet ist, wird 22 Stdn. unter Erhitzen und Rückfluß geführt. Danach wird das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe unter Rühren abgezogen, der feste Rückstand im N_2 -Gegenstrom mit einem geeigneten Spatel vorsichtig im Kolben gelockert und in ein N_2 -gefülltes Sublimationsrohr übergeführt. Es wird i. Hochvak. bei $150-160^\circ$ sublimiert, wobei schöne, nahezu weiße Rauten erhalten werden, die noch durch etwas Öl verunreinigt sind. Bei der weiteren Reinigung kann nunmehr das Produkt an Luft gehandhabt werden; der Rückstand ist pyrophor.

Aus dem zunächst bei $110-120^\circ$ in einem kleinen Fingersublimationsrohr nochmals resublimierten Produkt wird in $30-40$ ccm siedendem C_6H_6 eine gesättigte Lösung hergestellt. Die beim Abkühlen auf Raumtemperatur ausfallenden schneeweißen Kristalle werden auf einer G3-Fritte abgesaugt und 3 mal mit wenig Benzol gewaschen. Die sorgfältig gesammelten Filtrate werden mit Benzol als Lösungsmittel über $Al_2O_3^{15)}$ chromatographiert, wobei die Verunreinigungen als braune Ringe zurückgehalten werden. Die farblose $Os(C_5H_5)_2$ -Fraktion läßt sich durch Eindunsten jeweils eines Tropfens der ausfließenden Lösung leicht erkennen. Das Benzol wird aus der chromatographierten Lösung abgezogen und der Rückstand zusammen mit dem vorher auskristallisierten Anteil im Fingersublimationsrohr bei $100-110^\circ$ langsam resublimiert. Sollte der Schmp. von diesem Produkt noch zu niedrig sein, so muß die Reinigung wiederholt werden. Man erhält auf diese Weise 2.6 g analysenreine, völlig farblose Rauten von $Os(C_5H_5)_2$, entspr. einer Ausb. von 23% d. Th.; Schmp. $229-230^\circ$.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung von $OsCl_4$ mit NaC_5H_5 läßt sich an Stelle von Glykoldimethyläther auch Tetrahydrofuran (Sdp. 41°) verwenden, desgleichen Dimethylformamid (Sdp. 150°), in das man trocken, vorher dargestelltes NaC_5H_5 einsetzt. Die Ausbeuten sind jedoch etwas niedriger.

$Os(C_5H_5)_2$ (320.4) Ber. Os 59.36 C 37.48 H 3.15

Gef. Os 58.92 C 37.55 H 3.25 Mol.-Gew. 318.1 *)

*) Kryoskop. in Benzol.

2. $Ru(C_5H_5)_2$: Zu der nach 1. hergestellten Lösung von NaC_5H_5 in Glykoldimethyläther werden im N_2 -Gegenstrom 7.23 g (35 mmol) $RuCl_3$ gegeben. Nach 22stdg. Rühren der Mischung unter Rückfluß wird das Lösungsmittel mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen, der trockene Rückstand im N_2 -Gegenstrom vorsichtig im Kolben zerkleinert, in ein N_2 -gefülltes Sublimationsrohr übergeführt und bei $120-130^\circ$ i. Vak. sublimiert; der Sublimationsrückstand ist pyrophor. Das völlig luftbeständige, durch Öl noch etwas verunreinigte Sublimat wird über $Al_2O_3^{15)}$ mit Benzol als Lösungsmittel chromatographiert, wobei $Ru(C_5H_5)_2$ als hellgelbe Zone gut zu erkennen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels und nochmaliger Sublimation erhält man 4.2 g hellgelbe, analysenreine Rauten von $Ru(C_5H_5)_2$, entspr. einer Ausbeute von 52% d. Th.; Schmp. 200° .

3. $[Os(C_5H_5)_2OH]PF_6$: Bis zur vollständigen Trocknung wird vorsichtshalber unter N_2 -Schutz gearbeitet.

In einem Schlenk-Rohr werden 500 mg (1.56 mmol) $Os(C_5H_5)_2$, 10 ccm Benzol und eine Lösung von 3 g (6.23 mmol) $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in 20 ccm $1n$ H_2SO_4 7 Stdn. auf der Schüttelmaschine kräftig durchgemischt, wobei die erst hellgelbe Lösung langsam tief rot-orange wird. Das Benzol wird abgehebert und die wäßrige Lösung noch zweimal mit je 5 ccm Benzol gewaschen. Die letzten Spuren des Aromaten werden an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Man filtriert nun durch eine G4-Fritte und versetzt mit einer Lösung von 1.3 g (7.8 mmol) gereinigtem NH_4PF_6 in 5 ccm Wasser. Es kann selbst beim Reiben mit

¹⁵⁾ Es wurde das Produkt der FA. WOELM, Eschwege, „annähernd neutral“ verwendet.

einem Glasstab an der Gefäßwandung längere Zeit dauern, bis der Niederschlag auszufallen beginnt. Am besten läßt man über Nacht stehen, filtriert dann die schönen rotbraunen Kristalle von der hellen Lösung ab, wäscht dreimal mit je 4 ccm Wasser und trocknet i. Hochvak. Die Ausbeute beträgt 600 mg, entspr. 80 % d. Th.

Das so erhaltene Produkt ist zwar rein, besitzt jedoch noch leichten Ferromagnetismus, der durch Umkristallisieren entfernt wird. Dazu löst man die Substanz in einem Schlenk-Rohr in 15 ccm Aceton p.a., filtriert erforderlichenfalls durch eine G 4-Fritte, gibt 20 ccm Wasser zu und zieht an der Wasserstrahlpumpe das Aceton vorsichtig ab, bis der größte Teil wieder ausgefallen ist. Das Salz wird abfiltriert, wie oben mit Wasser gewaschen und 5 Stdn. i. Hochvak. getrocknet, wonach nur noch reiner Diamagnetismus vorhanden ist. Schmp. und Zers.-P.: $\sim 185^\circ$ unter Bildung von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

$[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OH}]\text{PF}_6$ (482.4) Ber. Os 39.42 C 24.90 H 2.30 P 6.42

Gef. Os 38.9 C 24.08 H 2.41 P 5.9

ROBERT WIZINGER und URS ARNI *)

Über Xanthylomethine

Aus dem Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(Eingegangen am 3. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag zugeeignet

Aus Methylxanthyliumperchlorat werden nach den klassischen Methoden die symmetrischen Xanthilocyanine bis zum Heptamethin aufgebaut. Für die Darstellung des Methylenxanthen- ω -aldehyds wird ein bequemes Verfahren angegeben. Mit Hilfe dieses ω -Aldehyds werden unsymmetrische Xanthylotrimethine, Xanthylhemicyanine und Merocyanine dargestellt.

Einige interessante farbtheoretische Problemstellungen veranlaßten uns, die noch wenig bearbeitete Klasse der Xanthylomethine weiter auszubauen.

*) Dissertat. URS ARNI, Univ. Basel 1956.