

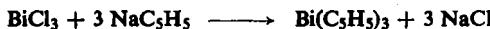
ERNST OTTO FISCHER und SIEGFRIED SCHREINER

## Cyclopentadienylverbindungen des Wismuts und Antimons\*)

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

(Eingegangen am 13. Februar 1960)

In zwei Modifikationen auftretendes diamagnetisches Tri-cyclopentadienyl-wismut  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  wurde gemäß



in Tetrahydrofuran erhalten. Es ist nicht sublimierbar, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und weist im Gegensatz zu  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in Benzol, in dem es sich monomer löst, ein Dipolmoment auf. Mit  $\text{PCl}_3$  setzt es sich in Petroläther zu orangefarbenem Di-cyclopentadienyl-wismut-monochlorid  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  um. Ganz entsprechend aus  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  erhältliches tiefrotes Tri-cyclopentadienyl-antimon  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  ist nur unterhalb von  $+10^\circ$  faßbar, mit höherer Temperatur nimmt die Tendenz zur Bildung von  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  zu, das bei Darstellung bei  $+60^\circ$  analysenrein erhalten wird.

Die meisten der bis jetzt bekannten reinen Cyclopentadienylverbindungen von Metallen der Haupt- und Nebengruppen umfassen Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienyle<sup>1)</sup>. Als Beispiele für solche seien genannt  $\text{NaC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{KC}_5\text{H}_5$  sowie  $\text{TiC}_5\text{H}_5$  und  $\text{InC}_5\text{H}_5$ , ferner die Di-cyclopentadienyle der Nebengruppenmetalle V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru und Os sowie der Hauptgruppenelemente Be, Mg, Sn und Pb und die Tri-cyclopentadienyle seltener Erden wie Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb sowie auch von In und Tl.

Es erschien uns von Interesse, nun auch entsprechende Organyle von Metallen der 5. Hauptgruppe darzustellen und näher zu untersuchen.

Orientierende Vorversuche ergaben bald, daß für die allgemeine Darstellungsweise von Cyclopentadienylverbindungen aus entsprechenden Metallhalogeniden und Alkali-cyclopentadienyl das Wismut die geeignete Möglichkeit bot.

Schon bei  $0^\circ$  zeigte sich in Tetrahydrofuran die nach



zu erwartende Umsetzung durch intensive Verfärbung nach Dunkelweinrot und Auffällung des im organischen Solvens unlöslichen  $\text{NaCl}$  an. Sublimationsversuche an dem nach Abzug des Solvens verbliebenen dunklen Reaktionsrückstand führten jedoch nicht zum Erfolg; es trat statt einer Verflüchtigung lediglich ab  $75-80^\circ$  Zersetzung ein, die mitunter sogar sehr stürmisch bis explosionsartig verlief. Als

\*) Kurzmitteilung: Angew. Chem. 69, 205 [1957].

<sup>1)</sup> Vgl. die Überblicke mit Literaturangaben von E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals in „Recent Advances in Inorganic and Radiochemistry“, Bd. 1, S. 55–115; Academic Press, New York 1959. Herausgeber: H. J. EMELEUS und A. G. SHARPE. G. WILKINSON und F. A. COTTON, Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds in „Progress in Inorganic Chemistry“, Vol. 1, S. 1–124; Interscience Publishers Inc., New York 1959, Herausgeber: F. A. COTTON.

geeignete Methode zur Isolierung erwies sich schließlich die Ausnützung der guten Löslichkeit des gesuchten Produkts in Petroläther, aus dem es unterhalb von  $-70^\circ$  auskristallisierte.

*Eigenschaften von Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:* Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> löst sich gut in Lösungsmitteln wie Benzol oder Petroläther. Das nach der kryoskopischen Methode in ersterem zu 410 (ber. 404.3) gefundene Mol.-Gewicht entspricht der monomeren Form. Die aus Petroläther erhaltenen feinen, orangen Nadeln gehen bei +15 bis +20° überraschenderweise monotrop in eine schwarze Modifikation über. Frisch dargestelltes, schwarzes Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zeigt dieselben Lösungseigenschaften wie die entsprechende orange Verbindung und ist an der Luft ebenso zersetzt wie diese. Die Substanz altert jedoch ziemlich rasch, so daß sie nach 4–6 Wochen nur noch teilweise in Benzol löslich ist. Nach etwa 6 Monaten ist die Verbindung selbst in Tetrahydrofuran nicht mehr löslich. Mit Wasser hydrolysiert beide Modifikationen im Gegensatz zu normalen Wismutorganylen schon bei Raumtemperatur. Nach längerem Aufbewahren unter Stickstoff ist die schwarze Verbindung gegen Luft und Wasser wesentlich widerstandsfähiger. Mit 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagiert Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> heftig, z. T. unter Entflammen. Auch an einer nicht gealterten Substanz läßt sich kein Schmelzpunkt feststellen. Messungen in Benzol zufolge weist Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> im Gegensatz zu der in diesem Medium streng dipollosen Triphenylverbindung Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>2)</sup> ein schwaches Dipolmoment von 1.17 D auf<sup>3)</sup>.

Oranges wie schwarzes Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zeigen gemäß der molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = -144 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{Mol}$$

dieselben Diamagnetismus<sup>4)</sup>. Wir vermuten daher, daß die monotrope Umwandlung bei 15–20° eine Eigenschaft des Kristallgitters und nicht des Moleküls ist; eine Änderung im Bindungszustand sollte sonst wohl eine Änderung des Diamagnetismus zur Folge haben. Die intensive Farbe der Substanz, die man, wenn auch in abgeschwächter Form, beim Tribenzyl-wismut<sup>5)</sup> kennt, steht unseres Erachtens im Zusammenhang mit dem nachfolgend zu erörternden Problem der Bindung der Ringe an das Metallatom.

Mit FeCl<sub>2</sub> setzt sich Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wider Erwarten nur schwer zu Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> um. Die Ausbeuten waren selbst bei mehrstündiger Reaktionsdauer nicht höher als 27% d. Th. Dies überrascht im Hinblick auf die sonst wohlbekannte Austauschbarkeit organischer Reste bei den Metallen der 5. Hauptgruppe. Vermutlich ist dieses Verhalten ebenfalls in der Struktur und Bindung des Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> begründet.

Nach Abspaltung eines der Ringe erfolgt anscheinend eine wesentliche Stabilisierung (vgl. das nachfolgende Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl). Die Umsetzung mit FeCl<sub>2</sub> dürfte nach der folgenden, vorerst unbewiesenen Reaktionsfolge einer Chlorierung gleichkommen:



Unter dieser Vorstellung boten sich als bessere Halogenierungsmittel die Chloride der 5. Hauptgruppe an. Als Lösungsmittel kam in erster Linie der unpolare Petrol-

<sup>2)</sup> E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. physik. Chem., Abt B 19, 401 [1932].

<sup>3)</sup> E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. 92, 938 [1959].

<sup>4)</sup> Für die Durchführung der magnetischen Messungen sei Herrn Dipl.-Phys. W. MEER, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule München, herzlich gedankt.

<sup>5)</sup> G. BÄHR und G. ZOCHE, Chem. Ber. 88, 542 [1955].

äther in Betracht, da einerseits alle Reaktionsteilnehmer in diesem Medium gut löslich waren, andererseits das erhoffte  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  durch seinen stärker polaren Charakter als schwerer löslich vermutet werden konnte.  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  führten jeweils zu gelben Niederschlägen, deren Metallanalysen etwas verunreinigtem  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  entsprachen. Erst die Umsetzung von  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  mit  $\text{PCl}_3$  bei  $0^\circ$  in Petroläther ergab schließlich die Verbindung in schönen, dunkelorangeroten, analysenreinen Kristallen, die sich aus Tetrahydrofuran/Petroläther umkristallisieren ließen.

*Eigenschaften von  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ :*  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  löst sich gut in Tetrahydrofuran (ca. 60 mg/ccm), etwas in Benzol (ca. 60 mg/10 ccm) und nur sehr wenig in Petroläther. Die Kristalle zeigen keinen Schmelzpunkt. Zwischen 100 und  $120^\circ$  färbt sich die Substanz schwarz und bleibt dann bis  $300^\circ$  unverändert. Im Hochvakuum gelingt die Sublimation bei  $100 - 110^\circ$ , allerdings nur unter erheblichen Verlusten durch Zersetzung. Die orange Farbe ähnelt der Tieftemperaturmodifikation des  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ .  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  ist jedoch gegen Lufts oxydation weit unempfindlicher als dieses und bewahrt Farbe und Aussehen mehrere Stunden an der Luft unverändert, während sich  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  augenblicklich zersetzt. Mit Wasser tritt Hydrolyse ein.

#### *Zur Frage gemischter Phenyl-cyclopentadienyl-wismut-Organyle*

Das chemische Verhalten und die intensive Farbe des  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  sprechen für speziell geartete Bindungsverhältnisse, wie sie bei den sonst bekannten, fast stets farblosen Wismutorganylen nicht auftreten. In diesem Zusammenhang wurde versucht, gemischte Cyclopentadienyl-phenyl-Verbindungen darzustellen. Bei der Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiCl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BiCl}_2$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran entstanden jedoch nur die symmetrischen Organyle  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , welche durch Farbe, Lösungseigenschaften, Umwandlungsprodukt und Schmelzpunkt eindeutig zu charakterisieren waren. Ähnliche Disproportionierungen sind z. B. bereits bei den gemischten Alkyl-aryl-stibinen<sup>6)</sup> bekannt.

Ein anderer Weg zu den gemischten Cyclopentadienyl-aryl-Verbindungen sollte über  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{BiCl}$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führen. Als Reaktionsprodukt ließ sich jedoch hier nur  $\text{LiCl}$ , Biphenyl und nicht zur Umsetzung gelangtes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{BiCl}$  isolieren.

#### *Tri-methylcyclopentadienyl-wismut*

Angesichts des überraschenden Umwandlungspunktes von  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  bei  $15 - 20^\circ$  mit seinem Farbumschlag von Orange nach Schwarz schien es interessant, ob sich hinsichtlich der Farbe und des Umwandlungspunktes eine Änderung ergibt, wenn man etwa eines der Wasserstoffatome des Ringes durch eine Methylgruppe ersetzt.

Das Ergebnis der Umsetzung von  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{KC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$  in Tetrahydrofuran bei  $0^\circ$  war ein dem  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  entsprechendes ebenfalls intensiv farbiges Tri-methyl-cyclopentadienyl-wismut,  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ . Dieses ist in Petroläther erheblich stärker löslich als  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ . Es kann daher in guter Ausbeute nur erhalten werden, wenn der zur Extraktion zugeführte Petroläther vor dem Ausfrieren (bei  $-78^\circ$ ) zu etwa 75%

<sup>6)</sup> Vgl. G. E. COATES, Organo-Metallic Compounds, S. 149, Verlag Methuen & Co Ltd, London 1956.

abgezogen wird.  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  kristallisiert aus Petroläther bei  $-78^\circ$  in kleinen, orangen Kristallen, die sich wiederum zwischen  $15$  und  $20^\circ$  monotrop in die schwarze Modifikation umwandeln. Die Methylverbindung unterscheidet sich damit in dieser Hinsicht wie auch in ihrer Beständigkeit gegen Luft und im Verhalten gegen Wasser nicht bemerkenswert vom  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ .

Die Hoffnung auf eine der Cyclopentadienylverbindung entsprechende Tri-indenyl-Verbindung des Wismuts war angesichts der erheblichen Labilität der ersteren bereits nur sehr gering. Es konnte unter denselben Versuchsbedingungen zwar eine orange Substanz isoliert werden, in ihr war jedoch kein Wismut nachzuweisen.

### *Tri-cyclopentadienyl-antimon und Tetra-cyclopentadienyl-di-antimon*

In enger Anlehnung an die Darstellung des  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  wurde in der Folge versucht, nun auch die entsprechende Verbindung des Antimons gemäß der Umsetzung



zu erhalten. Im Gegensatz zum Wismutorganyl erwies es sich hier jedoch bald als unbedingt erforderlich, bei  $0^\circ$  zu arbeiten, da das Tri-cyclopentadienyl des Antimons bei höherer Temperatur bereits ausgesprochen zum Übergang in einen  $\text{Me}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ -Typ unter Ausbildung einer Sb – Sb-Bindung neigt. Die steigende gegenseitige sterische Behinderung der drei Ringe mit Kleinerwerden des Metalls mag dabei unter Umständen eine Rolle spielen. Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltene Reaktionsprodukt ergab mit Benzol eine tiefrote Lösung, aus der sich durch Zusatz von Petroläther ein rotes Öl abschied, das i. Hochvak. rasch erstarrte. Sein Sb-Gehalt entsprach der Formel  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ . C,H-Analysen waren wegen der großen Temperaturempfindlichkeit nicht mehr durchführbar.

Die starke Tendenz zur Ausbildung des Di-stibin-tetraorganyl-Typs mit steigender Temperatur ist aus Tab. 1 zu erkennen.

Tab. 1. Metallanalysen von „ $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ “ in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur

Darst.-Temperatur °C	0	12–14	25	0	20	23	64
anschließende	—	—	—	1 Stde.	1 Stde.	10 Min.	—
Temp.-Erhöhung				auf $40^\circ$	auf $60^\circ$	auf $80^\circ$	
% Sb gefunden	38.4	38.8	40.4	42.3	44.5	46.7	48.5

Die reinen Cyclopentadienylverbindungen  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  entsprechen dabei Sb-Gehalten, wie sie bei dem Anfangs- bzw. dem Endglied der vorstehenden Versuchsreihe gefunden wurden. Auf ihr fußend, wurden dann auch die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  festgelegt. Unter Zuhilfenahme der Formulierung des hypothetischen Di-cyclopentadienyls „ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ “ könnte man sich den Übergang von  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  etwa gemäß



vorstellen.

Will man  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  unmittelbar rein erhalten, so ist die Umsetzung von  $\text{SbCl}_3$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  lediglich in siedendem Tetrahydrofuran bei  $\sim 65^\circ$  durchzuführen. Man erhält nach kurzer Zeit eine dunkelrotviolette Lösung, die ganz in Anlehnung an das Verfahren für  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  aufgearbeitet wird. Beim Lösen des Reaktionsrückstandes in

Benzol und Zusatz von Petroläther fällt im Unterschied zu diesem jedoch das durch Totalanalyse gesicherte  $Sb_2(C_5H_5)_4$  sofort eindeutig kristallin aus.

*Eigenschaften von  $Sb(C_5H_5)_3$  und  $Sb_2(C_5H_5)_4$ :*  $Sb_2(C_5H_5)_4$  ist dem anscheinend sehr temperaturlabilen  $Sb(C_5H_5)_3$  ziemlich ähnlich. Es ist wie dieses rotviolett, sehr luftempfindlich, hydrolysiert mit Wasser, ist im isolierten Zustand unlöslich in Petroläther und Benzol und löst sich in Tetrahydrofuran. Es besitzt keinen Schmp. und zerstellt sich zwischen 120 und 140°.

*Zur Frage der Molekülgestalt von  $Bi(C_5H_5)_3$  und  $Bi(C_5H_5)_2Cl$  \*)*

Im Anschluß an die präparativen Arbeiten zur Klärung der Verhältnisse bei den Metall-cyclopentadienylen des Wismuts und Antimons wurden an dem noch ein-

Tab. 2. IR-Spektren von  $Bi(C_5H_5)_3$  und  $Bi(C_5H_5)_2Cl$   
Die geschätzten relativen Intensitäten sind den Wellenzahlen nachgestellt

$Bi(C_5H_5)_3$		$CCl_4$ $cm^{-1}$	$Bi(C_5H_5)_2Cl$	
$Hostaflon/Nujol$ $cm^{-1}$			$KBr$ $cm^{-1}$	$Hostaflon/Nujol$ $cm^{-1}$
3058	1			3058 00
3021	1	3021 1	3040 0	
2924	1	2882 2	2899 0	2907 00
			2294 1	2299 00
				2155 00
1883	0			
1764	1			
1742	1	1742 0		1770 0
1709	1	1709 1		1739 0
		1678 0	1715 1	
		1645 0	1650 2 sh	1650 1
				1634 1 sh
1616	2		1618 2	1618 0 sh
				1553 0
1445	1			
1412	5		1418 2	1420 3 sh
			1379 00	
1364	3		1361 3	1364 0
1332	5			
			1289 0	
1258	0		1233 0	
1193	0		1253 0	
1157	0			1167 0
1109	7		1110 3	1112 4
1049	5		1050 1	1053 1
993	8		1002 4	1004 5
			958 2	959 00
915	0		914 2	914 0
891	2		892 5	890 1
870	00			877 00
830	1		833 0	832 0
			782 10	787 9
773	10		769 10	769 9
738	10		750 10	752 10
663	3		662 8	663 2

sh = Schulter

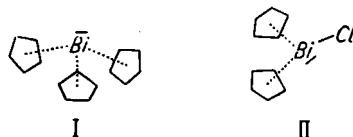
\*) Nach Untersuchungen gemeinsam mit H. P. FRITZ.

deutig durch das Molekulargewicht als monomer charakterisierten, frisch dargestellten Tri-cyclopentadienyl des ersten IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um hier zur Molekülgestalt Aussagen zu gewinnen.

Bei dem in Hostafalon/Nujol sowie  $\text{CCl}_4$  vermessenen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  (vgl. Tab. 2) sind die Banden bei 3058, 1412, 1109, 993, 773 und 738/cm auf Grund ihrer Lage und Intensität im wesentlichen zentrisch gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden zuzuordnen, denen jedoch wegen der Lage der Banden bei 773 und 738/cm bereits ein erheblicher salzartiger Charakter zukommen sollte<sup>7)</sup>. Dieser Befund wird weiter gestützt durch das Fehlen von Metall-Ring-Frequenzen im Bereich bis 40  $\mu$ .

Das Auftreten von starken Absorptionen bei 1364, 891 und 663/cm, die intensiven Banden des  $\text{C}_5\text{H}_6$  entsprechen, sowie der Bande bei 1616/cm im Doppelbindungsgebiet, deutet darauf hin, daß alle drei Ringe merklichen Doppelbindungsanteil, im Sinne einer früher beschriebenen Formulierung<sup>7)</sup>, aufweisen. Eine weitere Möglichkeit, nämlich daß zwei Ringe zentrisch und einer über eine lokalisierte Metall-Ring-Bindung gebunden ist, läßt sich ebenso wie das Vorliegen ferrocenartig gebundener Liganden wegen des Fehlens von Metall-Ring-Frequenzen mit Sicherheit ausschließen.

Auf Grund dieser Aussagen scheint die Struktur I plausibel.



Es wäre also, wegen des gefundenen Dipolmomentes von 1.17 Debye, die für die Tri-cyclopentadienyle zunächst zu erwartende ebene, dreiersymmetrische Anordnung zu einer schwach pyramidalen Struktur verformt, was durch das in der Valenzschale vorhandene, freie Elektronenpaar bewirkt sein sollte.

Das ebenfalls untersuchte  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  zeigt in KBr und Hostafalon/Nujol zwei etwas voneinander abweichende Spektren. Um einen Kristalleffekt auszuschließen, soll das Hostafalon/Nujol-Spektrum als zutreffend angesehen werden. Es gelten für die Liganden im wesentlichen die schon für  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  erörterten Gesichtspunkte. Die Ringe dürften jedoch, was aus der Lage der  $\nu_{\text{CH}}$ -Frequenzen hervorgeht, stärker kovalent gebunden vorliegen. Als Struktur käme wohl eine Doppelkegelstruktur mit etwas zueinander geneigten Ringen in Frage (II).

Wir sind der Fa. HENKEL & CIE GMBH, Düsseldorf, für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (S. S.) sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine wertvolle Sachbeihilfe sehr zu Dank verbunden.

<sup>7)</sup> H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Allgemeine Versuchsanordnung:** Man arbeitet in einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler mit Quecksilberrückschlagventil, einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer Gaszuleitung ausgestattet ist, unter gereinigtem N<sub>2</sub> nach dem üblichen Verfahren<sup>8)</sup>.

*Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:* 4.0 g (0.174 Mol) *Natrium* in 70 ccm absol., O<sub>2</sub>-freiem Tetrahydrofuran werden mit 22 ccm (0.26 Mol) frisch destilliertem, monomerem *Cyclopentadien* zu NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> umgesetzt. Zur Lösung des Alkaliorganyls läßt man unter Eiskühlung aus dem Tropftrichter eine Lösung von 15.8 g (0.05 Mol) peinlichst wasserfreiem, am besten bei 200–250° i. Hochvak. zuvor frisch sublimiertem *BiCl<sub>3</sub>* in etwa 20 ccm Tetrahydrofuran unter ständigem Rühren innerhalb von 30 Min. zutropfen. Anschließend wird noch etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergeführt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Lösung muß dann rotbraun sein. Das Solvens wird nun i. Vak. einer Wasserstrahlpumpe möglichst unterhalb von +10° abgezogen. Den Rückstand überführt man unter N<sub>2</sub> in ein Schlenk-Rohr, löst das darin vorliegende Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit etwa 200 ccm absolutem, O<sub>2</sub>-freiem Petroläther heraus und saugt von dem bei der Reaktion gebildeten NaCl über eine G 4-Fritte in ein anderes Schlenk-Rohr ab. Das Organyl läßt sich aus dem Filtrat durch Abkühlen auf –78° mit Methanol/Trockeneis in schönen, langen, orangen Nadeln ausfrieren. Die Mutterlauge kann nach dem Abfiltrieren zur weiteren Extraktion des Reaktionsgutes herangezogen werden. Will man ein besonders reines Produkt erhalten, so löst man 3 g der Substanz nochmals in etwa 100 ccm absol., peinlichst O<sub>2</sub>-freiem Petroläther und bringt sie nach Filtration der Lösung bei –78° erneut zur Auskristallisation.

Die i. Hochvak. unterhalb von +10° getrocknete Verbindung lagert sich zwischen +15 bis +20° in eine schwarze Modifikation um. Ausb. 10–12 g (50–60% d. Th.).

Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (404.3) Ber. C 44.56 H 3.74 Bi 51.70  
Gef. C 44.00 H 4.14 Bi 51.5 Mol.-Gew. 410\*

\* kryoskop. in Benzol

*Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl:* In einem 500-ccm-Dreihalskolben legt man eine Lösung von 3.72 g (0.0092 Mol) frisch dargestelltem Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in etwa 300 ccm absol., peinlichst O<sub>2</sub>-freiem Petroläther vor. Man röhrt etwa 10–15 Min. im Eisbad und gibt dann durch den Tropftrichter langsam eine Lösung von 1.27 g (0.81 ccm; 0.0092 Mol) *PCl<sub>3</sub>* zu. Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl scheidet sich in schönen, orangen Kristallen ab, die auf einer G 3-Fritte abgetrennt und nach dem Waschen mit peinlichst gereinigtem Petroläther i. Hochvak. getrocknet werden. Das Produkt läßt sich durch Lösen in Tetrahydrofuran und Ausfällen mit Petroläther (1 THF : 10 PÄ) umkristallisieren. Ausb. 3.38 g (98% d. Th.)

Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl (374.6) Ber. C 32.06 H 2.69 Cl 9.47 Bi 55.79  
Gef. C 32.11 H 2.86 Cl 9.40 Bi 55.28

*Bi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:* 4.0 g (0.174 Mol) *Natrium* in 70 ccm absol., O<sub>2</sub>-freiem Tetrahydrofuran werden mit 22 ccm (0.21 Mol) frisch destilliertem *Methylcyclopentadien* zur Reaktion gebracht. Zur Lösung des Alkaliorganyls läßt man dann im Verlaufe von etwa 20–30 Min. eine Lösung von 15.8 g (0.05 Mol) *BiCl<sub>3</sub>* in 20 ccm Tetrahydrofuran zutropfen. Nach 2stdg. Umsetzung unter Rühren wird das Lösungsmittel über ein Quecksilberrückschlagventil mit einer Wasserstrahlpumpe abgezogen und durch 200 ccm absol., O<sub>2</sub>-freien Petroläther ersetzt. Es ist vorteilhaft, bei diesem Lösungsvorgang im N<sub>2</sub>-Strom mit einem Glasstab gut durchzurühren. Die dunkelrote Lösung filtriert man durch eine G 4-Fritte in ein N<sub>2</sub>-gefülltes Schlenk-Rohr, engt sie auf etwa 1/4 ein und friert die Substanz, gegebenenfalls nach nochmaliger Fil-

<sup>8)</sup> G. WILKINSON und F. A. COTTON, Chem. and Ind. 1954, 307.

tration, mit Methanol/Trockeneis aus. Die überstehende Mutterlauge kann nun im N<sub>2</sub>-Gegenstrom mit einer Tauch-Fritte entfernt, und, falls erforderlich, nochmals zur Extraktion verwendet werden. Das bei Temperaturen unterhalb von +15° orange kristalline Bi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lässt sich durch Umkristallisation aus Petroläther im selben Arbeitsvorgang, wie oben beschrieben, weiter reinigen. Es geht bei +15° bis 20° in eine schwarze Modifikation über. Ausb. 15.2 g (68% d. Th.).

Bi(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (446.3) Ber. C 48.43 H 4.76 Bi 46.82 Gef. C 47.54 H 4.77 Bi 47.31

*Sb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:* Man setzt 4.0 g (0.174 Mol) fein geschnittenes *Natrium* mit 22 ccm frisch destilliertem *Cyclopentadien* in 70 ccm Tetrahydrofuran zu NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> um, kühlt die Lösung auf 0° ab und lässt dann aus dem Tropftrichter innerhalb von etwa 30 Min. langsam 11.4 g (0.05 Mol) SbCl<sub>3</sub> in 20 ccm Tetrahydrofuran zufließen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. bei 0° gerührt, das Lösungsmittel mit einer Wasserstrahlpumpe abgezogen und der Rückstand mit 200 ccm absol., O<sub>2</sub>-freiem Benzol bei +5 bis +6° extrahiert. Die vom Ungleichen filtrierte Lösung engt man auf etwa 30 ccm ein und fällt das Metallorganyl durch langsamen Zusatz von etwa 150 ccm völlig absol., peinlichst O<sub>2</sub>-freiem Petroläther allmählich aus. Die Temperatur darf auf keinen Fall über +10° ansteigen, da sonst ein erheblicher Teil des Tri-cyclopentadienyls in Sb<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> übergeht. Das so erhaltene Produkt ist im allgemeinen bereits analysenrein. Es kann jedoch, falls erforderlich, nochmals in Tetrahydrofuran gelöst und wie zuvor wieder abgeschieden werden. Ausb. 8–10 g (50–60% d. Th.).

Sb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (317.0) Ber. Sb 34.49 Gef. Sb 34.44

#### Vergleichsanalyse von Triphenyl-stibin:

Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (353.1) Ber. Sb 38.41 Gef. Sb 38.47

*Sb<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>:* 4.0 g (0.174 Mol) *Natrium* werden mit 22 ccm (0.26 Mol) frisch destilliertem *Cyclopentadien* in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Lösung von NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> wird zum Sieden erwärmt und bei mäßigem Rückfluß im Verlauf von 10–15 Min. langsam mit 11.4 g (0.05 Mol) SbCl<sub>3</sub> in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend röhrt man noch 1 Stde., zieht dann das Solvens über ein Rückschlagventil mit der Wasserstrahlpumpe ab und ersetzt es durch etwa 200 ccm absol., O<sub>2</sub>-freies Benzol. Der anschließende Lösungsvorgang kann durch kräftiges Schütteln des geschlossenen Gefäßes oder Rühren im N<sub>2</sub>-Gegenstrom beschleunigt werden. Die über eine G 3-Fritte filtrierte Benzol-Lösung wird nun stark eingeengt (etwa 1 : 5–10) und das gelöste Sb<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> durch Petroläther etwa im Verhältnis 1 : 5 (Lösung : Lösungsmittel) abgeschieden. Das rotviolette Produkt ist i. Hochvak. zu trocknen. Ausb. 10.5 g (83% d. Th.).

Sb<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (503.9) Ber. C 47.67 H 4.00 Sb 48.33 Gef. C 47.74 H 3.98 Sb 48.55

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Doppelstrahlspatenspektrometer, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optik aufgenommen. Das extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> wurde in einem Stickstoffkasten gehandhabt, während dies bei Bi(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl in herkömmlicher Weise im N<sub>2</sub>-Gegenstrom erfolgte.