

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXXVIII*. ÜBER MONOMERES UND DIMERES DICYCLOPENTADIENYL-RHODIUM UND DICYCLOPENTADIENYLIRIDIUM UND ÜBER EIN NEUES VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG UNGELADENER METALL-AROMATEN-KOMPLEXE

ERNST OTTO FISCHER UND HENNING WAWERSIK

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1965)

Im Bereich der ungeladenen Dicyclopentadienyl-metall-Komplexe der $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetalle waren im monomeren Ferrocenotyp bislang nur die edelgas-konfigurierten Verbindungen $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bekannt. Zahlreiche Versuche zur reduktiven Darstellung auch von $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus ihren ungewöhnlich stabilen Kation-Salzen hatten zu keinem Erfolg geführt^{2,3}.

Der durch polarographische Messungen wahrscheinlich gemachte Einelektronenübergang bei der Reduktion von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (Ref. 2) und die Bildung von $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch Kernreaktion⁴ veranlassten uns jedoch, erneut die präparative Isolierung der höheren Homologen des $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu versuchen. Dabinter stand die interessante Frage, in welcher Form sich diese Radikalkomplexe mit einem ungepaarten Elektron stabilisieren würden.

Als Ausgangssubstanzen sollten bei unseren Versuchen die Salze der Dicyclopentadienyl-metall(III)-Komplexe dienen. Für die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ konnte eine brauchbare Vorschrift übernommen werden⁵; für die Darstellung von $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ musste erst ein Verfahren mit ausreichenden Ausbeuten erarbeitet werden.

Erforderlich erschienen uns für unsere Versuche besonders reine Ausgangssubstanzen; die bisher in der Literatur beschriebenen Salze genügten solchen Bedingungen nicht.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da sich $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ in hoher Ausbeute aus wasserfreiem RhCl_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ bildet, setzten wir auch zur Synthesen von $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Salzen wasserfreies Chlorid IrCl_3 ein. Das bei niedrigen Temperaturen selbst in den polarsten der verwendeten Solventien praktisch unlösliche IrCl_3 reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ in Tetrahydrofuran bei $200-220^\circ$ binnen kurzer Zeit quantitativ. Die Ausbeuten an hochgereinigtem $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ der im Autoklaven durchgeführten Reaktion betragen gleichwohl nur ca. 5%.

* LXXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Reinigung der bisher als gelb beschriebenen Dicyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Kationen gelang auf sehr einfache Weise: Man filtriert nach Hydrolyse der Cyclopentadienyl-Grignard-Reaktionslösung die tief gefärbten wässrigen Phasen bis zur völligen Entfärbung über Aktivkohlepulver; die Dicyclopentadienylmetall(III)-Kationen lassen sich bequem mit reichlich Wasser wieder eluieren. Aus den eingeengten wässrigen Lösungen können durch tropfenweise Zugabe geeigneter Reagenzien bereits analysenreine $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ - und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ -Salze gefällt werden. $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ erwiesen sich als völlig luft-, säure- und alkali-stabile Komplexionen. Sie sind farblos. Wir charakterisierten durch Totalanalysen und spektroskopische Messungen $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$, $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$, $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der bislang unbeachtet gebliebenen dunklen Benzollösungen, wie sie bei der Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ aus RhCl_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ in Benzol/Diäthyläther anfallen, konnten wir eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Rh}_3\text{C}_{20}\text{H}_{20(21)}$ isolieren. Die schwarzbraune Kristalle bildende, diamagnetische Substanz zeigt experimentell ein Molgewicht von 571, ist im Hochvakuum bei 120° sublimierbar und zersetzt sich bei Normaldruck oberhalb von 210° . Aus IR- und PMR-spektroskopischen Daten nehmen wir vorläufig eine Struktur mit einem Rhodium-Dreiring, umgeben von 4 Cyclopentadienyl-Ringen, an. Nach weiteren Strukturuntersuchungen wird hierüber näher berichtet werden.

Wie schon frühere Autoren wollten auch wir zu $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch Reduktion der entsprechenden höheren Oxydationsstufen gelangen. Als Reduktionsmittel bedienten wir uns dabei zunächst der blauen Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak, die sich in neuerer Zeit im eigenen Arbeitskreis bei der Isolierung von Dihexamethylbenzolcobalt(0) als offenbar besonders ideales Reduktionsmittel für Aromaten-metall-Komplexe erwiesen hatte⁶. Als auffallendes Ergebnis erhielt man dabei in grösseren Mengen Cyclopentadienylrhodiumcyclopentadien, was die Vermutung nahelegte, dass einer primären Reduktion eine Protonenaddition durch das Lösungsmittel gefolgt sein könnte. Wir suchten daher nach Reduktionsmöglichkeiten, bei denen wir entweder in einem protonenfreien Solvens oder sogar lösungsmittelfrei arbeiten konnten.

Als eine solche Methode erwies sich das trockene Erhitzen von Ausgangsstanz mit geschmolzenem Alkalimetall unter Entfernung entstandener Reduktionsprodukte durch Sublimation. Die Verwendung starker Reduktionsmittel in möglichst homogener Reaktion war erforderlich; analoge Versuche mit Zinkstaub blieben erfolglos. Das genannte Schmelzreduktionsverfahren scheint nun offenbar einer breiteren Anwendung fähig zu sein. Es konnte zunächst an bekannten Redoxübergängen wie $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{+}/\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bestätigt werden und hat inzwischen in rascher Folge zu einer Reihe neuer Verbindungen geführt. Über zwei von ihnen, $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, berichtet diese Arbeit. Die Reaktion wird von uns z.Zt. eingehend auf weitere Anwendungsmöglichkeiten geprüft.

Wir führten das Verfahren bislang nur in kleinen Ansätzen durch: Unter Stickstoffschutzgas werden ca. 100 mg der zu reduzierenden Substanz und ca. 100 mg Alkalimetall in ein Schlenkrohr eingeführt. Man gibt einen kleinen, in Glas eingeschmolzenen Rührmagneten hinzu, bei dem angeschmolzene Glasdornen dazu dienen sollen, die Reaktionsmischung gründlich durchzurühren und deren zementartiges Festsetzen am Geräteboden zu verhindern. Das Gefäß wird durch einen Sublimationsfinger abge-

schlossen. Nach dem Evakuieren heizt man das Schlenkrohr bis zur Höhe des Sublimationsfingers eine Weile auf die gewünschte Arbeitstemperatur, kühlt den Finger mit CO_2 /Methanol oder flüssigem Stickstoff und vermengt das Metall durch Rühren mit der Ausgangssubstanz. Namentlich am Anfang achtet man darauf, durch häufiges Wechseln der Lage des Magneten eine gute Durchmischung zu erreichen. Das Reduktionsprodukt sublimiert im Hochvakuum in dem Masse seiner Entstehung in recht reiner Form an den Sublimationsfinger.

Die Wahl des verwendeten Alkalimetalls richtet sich nach der beabsichtigten Arbeitstemperatur, d.h. der vermuteten Sublimationstemperatur des gewünschten Produkts. Die Alkalimetalle beginnen nicht sehr weit oberhalb ihres Schmelzpunktes ($50\text{--}60^\circ$ über Smp.) an den tiefgekühlten Finger zu destillieren.

Besonders günstig lässt sich das Verfahren dann anwenden, wenn die zu reduzierende Verbindung ein Salz darstellt und man hohe Reaktionstemperaturen zur raschen Sublimation des Reaktionsguts anwenden kann. Doch auch in Fällen vorwiegend homöopolarer Ausgangssubstanzen gelang die Reduktion und die Trennung der Produkte; z.B. konnte $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2$ überführt werden.

Die Ausbeuten des Verfahrens differieren stark. Dibenzolchrom(I)-jodid konnte praktisch quantitativ zu Dibenzolchrom(0) reduziert werden. Unsere Versuche an $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ ergaben Ausbeuten von 3–8 %. In den letztgenannten Fällen ist es nicht zweckmäßig, grössere Mengen als 100 mg einzusetzen, da sich die Ausgangssubstanz bald mit Zersetzungprodukten überzieht und die Absolutausbeuten dann nur mehr geringfügig steigen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass oxydierend wirkende Anionen (z.B. Br_3^-) streng zu vermeiden sind! Auch benutze man nie zu grosse Metallmengen und belüfte (N_2 !) niemals das noch warme Reaktionsgefäß! Andernfalls kann es zu lebhaften Verpuffungen kommen.

Bei Anwendung des Schmelzreduktionsverfahrens auf $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ erhielt man ein gelbes, diamagnetisches Sublimat, das wir nach Reinigung als dimeres Dicyclopentadienylrhodium $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ durch Totalanalyse und Molgewicht identifizieren konnten.

Unserem Strukturvorschlag für die neue Verbindung liegen die IR- und PMR-Spektren im Vergleich mit den entsprechenden Daten des Cyclopentadienylrhodiumcyclopentadiens $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ zugrunde. Bis auf zwei auffällige Ausnahmen zeigen die IR-Spektren eine grosse Ähnlichkeit. Das Fehlen der für $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ charakteristischen ν_{CH} -Schwingung bei 2761 cm^{-1} ist typisch für substituierte Cyclopentadienylrhodiumcyclopentadien-Komplexe sowie deren homologe Co- und Ir-Komplexe⁷. Deutlich verändern sich auch die δ_{CH_2} -Frequenzen der Methylengruppe des $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ bei 1251 cm^{-1} und 1239 cm^{-1} . Im übrigen lässt die Analogie der Spektren einen ähnlichen Aufbau erwarten, so dass eine an der Methylengruppe substituierte Cyclopentadienylrhodiumcyclopentadien-Struktur postuliert werden darf. Röntgenstrukturanalysen an homologen substituierten Cobalt-Komplexen bewiesen die *exo*-Stellung der Substituenten⁸. Für $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ schlagen wir hiernach die in Fig. 1 wiedergegebene Struktur vor.

Das PMR-Spektrum bestätigt unsere Annahme. Es zeigt im Vergleich mit dem $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ die Lage der Protonen H_A bei $\tau = 4.85$, H_B bei $\tau = 5.0$ und H_C bei $\tau = 6.7$ wenig verändert, während die erwartete Verschiebung des Signals für H_D nach $\tau = 7.8$ beobachtet wird.

Orangegelbes, kristallines $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ sublimiert ab 120° im Hochvakuum, zersetzt sich bei Normaldruck oberhalb von 140° und ist in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich, in Hexan, Methanol und Wasser unlöslich. Es ist in Festsubstanz mässig luftstabil, in Lösung ist es sowohl oxydations- wie temperaturempfindlich. Durch Rückoxydation mit Luft in verdünnter HCl erhält man wieder das $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ -Kation.

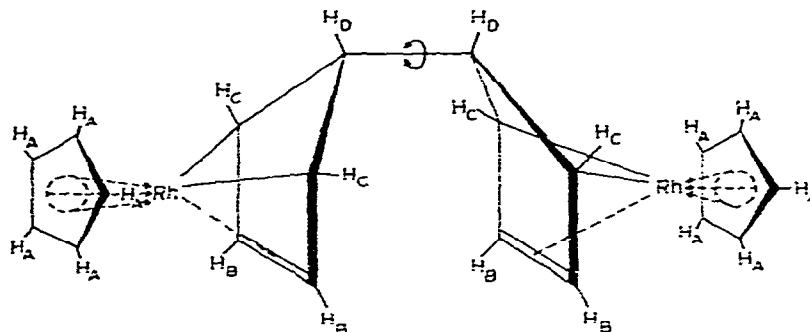


Fig. 1. Dimeres Di-cyclopentadienyl-rhodium.

Nahm man die reduktive Darstellung des Dicyclopentadienylrhodiums unter Verwendung eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sublimationsfingers vor, so resultierte ein braunschwarzes Produkt, das sich bereits bei geringfügiger Erwärmung innerhalb von ca. 5 Min quantitativ in gelbes $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ umlagerte. Die braunschwarze Verbindung wurde bei ganz analoger Darstellung in einem stark verkleinerten Quarzgefäß, das nach Entfernung des Rührmagneten ohne Unterbrechung der Kühlung unmittelbar in das Spektrometer eingeführt werden kann, mit Hilfe der ESR-Spektroskopie als monomeres, paramagnetisches Dicyclopentadienylrhodium(II) nachgewiesen. Die Probe zeigt zwei g -Faktoren. Die Verbindung besitzt danach eine mehrzählige Symmetriechse mit einer dazu senkrechten Symmetrieebene, also eine echte "sandwich"-Struktur. Man findet $g_{\parallel} = 2.033$ und $g_{\perp} = 2.002$. Bei der Reduktion entsteht demnach primär monomeres $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, das sich bei ungenügender Kühlung sofort dimerisiert. Monomeres $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ kann auch erhalten werden, wenn man dimeres Dicyclopentadienylrhodium an einen mit flüssigem N_2 gekühlten Finger sublimiert. Beträgt die Temperatur des verwendeten Heizbades 120° , so ist der Anteil an monomerem Komplex gering, wie an dem langsamen Abklingen des ESR-Signals der stark verdünnten Radikalmoleküle festgestellt werden kann; bei Heizbadtemperaturen von 160° sublimiert praktisch ausschliesslich monomeres $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Analog zur Darstellung von Dicyclopentadienylrhodium gelang die Isolierung von Dicyclopentadienyliridium aus $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ mit Hilfe des Schmelzreduktionsverfahrens. Sie wird allerdings dadurch erschwert, dass als Nebenprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ entsteht und dass ferner primär sich bildendes $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bereits im Glaswollefilter, das bei der Reaktion gerne als Schutz gegen hochspritzendes Ausgangsmaterial verwendet wird, zum erheblichen Teil abgeschieden wird und bei der verwendeten Arbeitstemperatur nicht wieder heraussublimiert. Durch die dadurch notwendige Vermeidung des Filters erhält man ein stark verunreinigtes Reaktionsprodukt.

Auch Dicyclopentadienyliridium besitzt eine dimere Struktur, die vollständig der

des dimeren Dicyclopentadienylrhodium gleicht. Sein IR-Spektrum zeigt wiederum beim Vergleich mit dem Spektrum von Cyclopentadienyliridiumcyclopentadien $C_5H_5IrC_5H_6$ neben sonst weitgehender Analogie Änderungen der ν_{CH} -Frequenz bei 2762 cm^{-1} und der δ_{CH_2} -Frequenzen bei 1250 cm^{-1} und 1233 cm^{-1} . $Rh_2(C_5H_5)_4$ und $Ir_2(C_5H_5)_4$ ergeben identische Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen. PMR-Spektrum und Molgewicht von $Ir_2(C_5H_5)_4$ konnten wegen der geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden.

$Ir_2(C_5H_5)_4$ stellt eine blassgelbliche, diamagnetische Substanz dar, die bei 200° in monomerer Form sublimiert und sich bei Normaldruck oberhalb von 230° zersetzt. Sie ist schwer in Benzol, Toluol und Chloroform löslich und in Hexan, Methanol und Wasser unlöslich. Rückoxydation ergibt wiederum das $[Ir(C_5H_5)_2]^{+}$ -Kation.

An einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger liess sich sowohl bei der unmittelbaren reduktiven Darstellung wie bei Sublimation des dimeren Komplexes gleichfalls paramagnetisches, überraschenderweise farbloses Dicyclopentadienyliridium(II) nachweisen.

Nach den gefundenen beiden g -Faktoren des ESR-Spektrums darf auch im Falle des Iridiums wie im Falle des Rhodiums eine monomere "sandwich"-Verbindung mit den gleichen Symmetrieeigenschaften postuliert werden. Man findet $g_{\parallel} = 2.033$ und $g_{\perp} = 1.977$. Bei geeigneter Gewinnung des Sublimats konnte eine Hyperfeinaufspaltung durch den Ir-Kernspin $3/2$ festgestellt werden. Auch $Ir(C_5H_5)_2$ dimerisiert sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

SPEKTROSKOPISCHE MESSDATEN

(a) $[Rh(C_5H_5)_2]^{+}$ - und $[Ir(C_5H_5)_2]^{+}$ -Salze

Da wir die hochgereinigten $[Rh(C_5H_5)_2]^{+}$ - und $[Ir(C_5H_5)_2]^{+}$ -Kationen im Gegensatz zu deren erster Beschreibung als farblose Substanzen charakterisieren konnten, sahen wir uns veranlasst, ihre UV- und IR-Spektren neu zu vermessen.

Die UV-Spektren sind in Fig. 2 wiedergegeben. Sie wurden an Hexafluorophosphaten mit einem Perkin-Elmer-Spektracord 4000A in wässriger Lösung bei 23° und bei Konzentrationen von $0.02\text{--}2\text{ mMol/l}$ aufgenommen.

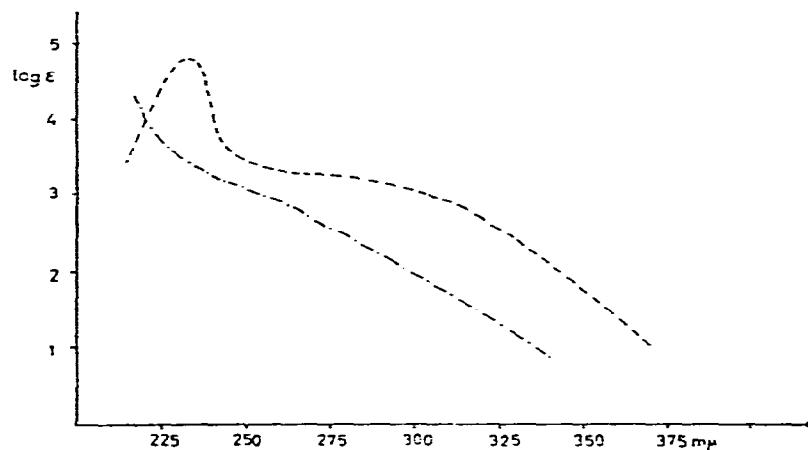


Fig. 2. UV-Spektren von Dicyclopentadienylrhodium(III)-hexafluorophosphat (—) und Dicyclopentadienyliridium(III)-hexafluorophosphat (---).

Die IR-Spektren zeigen im Bereich von 11–13 μ sehr viel stärker aufgelöste Absorptionsbanden als die bisher vermessenen Proben. Die Spektren wurden im Bereich von 5000–300 cm^{-1} in Nujol/Hostaflon-Aufschlammung aufgenommen. $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$: 3096 w, 2933 w, 1412 s, 1241 w, 1110 m, 1068 w, 1006 s, 999 m, 898 w, 860 s, 845 s, 842 sh, 812 w, 416 s; $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$: 3139 m, 2950 sh, 1416 s, 1110 m, 1062 m, 1010 s, 947 sh, 901 mbr, 879 sh, 863 sh, 833 ss, 811 sh, 778 sh, 558 s, 414 s; $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$: 3086 w, 2916 sh, 1407 s, 1242 m, 1107 s, 1063 m, 1004 ss, 994 m, 909 m, 882 s, 876 s, 863 s, 841 m, 817 w, 401 s; $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$: 3145 m, 2941 w, 1412 s, 1110 w, 1062 m, 1012 s, 994 w, 916 s, 876 sh, 869 m, 838 ss, 827 sh, 818 sh, 776 sh, 560 s, 392 s.

Das PMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ in Acetonlösung zeigt bei $\tau = 3.90$ ein Dublett mit einer Spin-Spin-Aufspaltung von 1 Hz durch den ^{103}Rh -Kernspin. $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ in Acetonlösung ergibt ein Signal bei $\tau = 3.96$.

(b) $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ und $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

Die IR-Spektren von $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ und $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ wurden im Bereich von 5000–350 cm^{-1} in KBr aufgenommen. $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$: 3096 w, 3049 w, 2933 s, 2865 m, 1466 w, br, 1425 w, 1409 m, 1377 w, 1366 w, 1344 w, 1326 w, 1256 w, 1238 w, 1224 w, 1205 sh, 1199 w, 1104 s, 1068 sh, 1064 s, 1035 s, 1003 s, 990 s, 941 m, 931 m, 899 w, 883 w, 865 m, 845 m, 831 m, 825 m, 792 ss, 772 w, 743 w, 727 w, 664 w, 601 w, 588 w, 561 w, 460 s, 412 m, 346 s; $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$: 3103 m, 3048 m, 2951 m, 2862 sh, 1420 sh, 1407 m, 1368 w, 1342 w, 1320 w, 1258 w, 1237 w, 1228 sh, 1199 sh, 1192 w, 1099 s, 1064 s, 1040 sh, 1032 s, 998 s, 991 s, 936 m, 932 m, 896 w, 884 w, 873 w, 864 w, 848 w, 836 sh, 831 m, 824 m, 810 ss, 802 sh, 781 w, 748 w, 612 w, 586 w, 469 s, 442 w, 401 m, 362 s.

Das PMR-Spektrum von $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ wurde bei 80° in Benzollösung aufgenommen. Die Messung muss wegen der raschen Zersetzung von $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ bei der hohen Temperatur kurzfristig nach der Erwärmung erfolgen. Die Signale liegen bei den τ -Werten 4.85; 5.0; 6.7; 7.8 im relativen Intensitätsverhältnis 5:2:2:1. Die geringe Löslichkeit der Substanz erschwert namentlich die Festlegung des letzten Signals.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten müssen unter Stickstoffsitzgas vorgenommen werden; ausgenommen ist lediglich die Handhabung der wässrigen $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2-}$ - und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2-}$ -Lösungen.

(1) $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2-}$ -Salze

In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer, werden 6.0 g Magnesium vorgelegt. Man lässt unter Röhren eine Lösung von 22 ml Äthylbromid in 60 ml Diäthyläther hinzutropfen. Nach Umsetzung des Magnesiums trägt man in einem Guss eine Lösung von 22 ml frisch destilliertem Cyclopentadien in 60 ml Benzol ein und röhrt zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur, anschliessend bis zum Abklingen der Äthanentwicklung ca. 4 Stunden am Rückfluss. Zu der abgekühlten Cyclopentadienyl-Grignard-Lösung gibt man 8 g wasserfreies RhCl_3 . Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach 1 Stunde am Rückfluss. Es entsteht eine schwarzbraune Lösung. Überschüssiges Grignard-Reagenz wird mit 150 ml eiskaltem Wasser hydrolysiert. Man filtriert

die zähflüssige Suspension über eine nicht zu kleine Nutsche und trennt die schwarz-grüne wässrige und die braun-schwarze benzolische Phase voneinander. Die wässrige Phase wird nacheinander über drei je zur Hälfte mit Aktivkohle gefüllte 13 cm-Faltenfilter filtriert. Die Filter werden in der gleichen Reihenfolge mit weiteren 150 ml Wasser nachgewaschen. Aus den vereinigten farblosen Lösungen lassen sich mit grossvolumigen Anionen die entsprechenden Dicyclopentadienylrhodium(III)-Salze fällen. Zur Erhöhung der Ausbeute füllt man den Inhalt des letztverwandten Filters zu unterst, des erstverwandten zu oberst in eine Extraktionshülse und eluiert mit weiteren 120 ml Wasser restliches anhaftendes $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ -Ion im Soxhlet-Extraktor.

$[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$ lässt sich aus den farblosen Kationlösungen durch tropfenweise Zugabe von KBr/Br_2 (Molverhältnis 1:1) fällen. Nach gründlichem Waschen mit mehreren kleinen Portionen Wasser und mehrstündigem Trocknen am Hochvakuum erhält man ein goldgelbes Pulver, das keiner weiteren Reinigung mehr bedarf. Schmp. unter langsamer Zers. 182–85°. Ausbeute 6,3 g entspr. 35 % d.Th. bez. auf RhCl_3 . (Gef.: C, 25.39; H, 2.09; Br, 50.20; Rh, 21.40. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{Rh}$ ber.: C, 25.40; H, 2.13; Br, 50.70; Rh, 21.76 %.)

$[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ fällt bei tropfenweiser Zugabe einer NH_4PF_6 -Lösung im Überschuss aus. Das feinkristalline Produkt wird sehr gründlich mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Mitunter hartnäckig anhaftendes NH_4PF_6 wird durch Lösen der Substanz in trockenem Aceton und anschliessendes Ausfällen durch Ätherzugabe beseitigt. Das farblose Salz ist noch oberhalb von 300° stabil. Ausbeute 5 g entspr. 35 % d.Th. bez. auf RhCl_3 . (Gef.: C, 31.66; H, 2.81; F, 30.20; P, 8.20; Rh, 27.30. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{PRh}$ ber.: C, 31.77; H, 2.67; F, 30.15; P, 8.19; Rh, 27.22 %.)

(2) $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ -Salze

In einer Falle von ca. 100 ml Inhalt, über einen Anschütz-Aufsatz mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehen, werden 3 g Magnesium und ein kräftiger Rührmagnet vorgelegt. Unter Rühren lässt man eine Lösung von 11 ml Äthylbromid in 30 ml Tetrahydrofuran eintropfen. Nach ca. 2 Stunden gibt man zu der Äthyl-Grignard-Lösung in einem Guss eine Mischung von 11 ml frisch destilliertem Cyclopentadien und 10 ml Tetrahydrofuran und führt zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur, dann ca. 4 Stunden bei Rückflusstemperatur bis zur Beendigung der Äthanentwicklung. In die abgekühlte Lösung werden 5,7 g IrCl_3 eingetragen. Man führt die Falle in einen passenden Autoklaven ein. Unter kräftigem Rühren wird die Reaktionsmischung im verschlossenen Autoklaven 5 Stunden auf 200–220° erhitzt. Wurde gut durchgerührt, so stellt die Reaktionsmischung nach Abkühlung und Öffnen des Autoklaven eine schwarze Suspension dar. Überschüssiges Grignard-Reagenz wird mit 100 ml eiskaltem Wasser hydrolysiert. Die nach dem Filtrieren erhaltene dunkle Lösung wird dreimal mit Äther ausgeschüttelt und dann wie unter (1) beschrieben über Aktivkohle gereinigt. Die Aktivkohle wird mit ca. 500 ml Wasser nachgewaschen und anschliessend nochmals im Soxhlet der Extraktion mit Wasser unterworfen. Die vereinigten farblosen wässrigen Lösungen werden auf 100 ml eingeengt und dienen zur Fällung der gewünschten Salze.

$[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}_3$ wird als goldgelbes Pulver wie unter (1) beschrieben erhalten. Es zersetzt sich oberhalb von 185°. Ausbeute 400–600 mg entspr. 3.5–5 % d.Th. bez. auf IrCl_3 . (Gef.: C, 21.49; H, 1.70; Br, 42.00; Ir, 34.50. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{Ir}$ ber.: C, 21.37; H, 1.79; Br, 42.65; Ir, 34.19 %.)

$[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ wird, wie unter (1) beschrieben, durch Ausfällung mit NH_4PF_6 erhalten und gereinigt. Es ist noch oberhalb von 300° stabil. Ausbeute $300\text{--}450$ mg entspr. $3.5\text{--}5\%$ d.Th. bez. auf IrCl_3 . (Gef.: C, 25.68; H, 2.14; F, 24.10; Ir, 41.10; P, 6.70. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{IrP}$ ber.: C, 25.70; H, 2.16; F, 24.39; Ir, 41.12; P, 6.63 %.)

(3) $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

In einem Schlenkrohr von 35 mm Durchmesser, versehen mit einem Rührmagneten und einem Kühlfinger, legt man 100–150 mg $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ und ca. 100 mg Natrium vor. Zwischen Ausgangssubstanz und Kühlfinger bringt man etwas Glaswolle, um unnötige Verunreinigung des Sublimationsguts zu vermeiden. Unter Beachtung der oben gegebenen allgemeinen Hinweise für das Schmelzreduktionsverfahren wird nun die Reaktion bei Heizbadtemperaturen von 120° durchgeführt. Der Kühlfinger wird mit CO_2 /Methanol gekühlt. Nach 2 Stunden kommt die Reaktion nahezu zum Stillstand. Man bringt Kühlfinger und Gefäß auf Raumtemperatur, überführt den Finger unter Stickstoffschutzgas in ein zweites gleichartiges Gefäß und sammelt auf diese Weise weiteres Reaktionsprodukt. Durch mehrfache Wiederholung lassen sich aus insgesamt 1 g $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ ca. 50 mg Rohprodukt isolieren. Es wird in 150 ml Toluol unter möglichst geringer Erwärmung gelöst. Man filtriert über eine G4-Fritte, engt die Lösung langsam am Hochvakuum auf ca. 20 ml ein und kühlte einige Stunden auf -75° . Nun wird restliches Lösungsmittel beseitigt, zweimal mit Hexan gewaschen und 6 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 50 mg entspr. 8 % d.Th. bez. auf $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$. (Gef.: C, 51.83; H, 4.18; Rh, 44.60; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 503. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Rh}_2$ ber.: C, 51.53; H, 4.32; Rh, 44.15 %; Mol.-Gew., 466.2.)

(4) $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

$[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (100 mg) und 100 mg Natrium werden bei einer Heizbadtemperatur von 140° und einer Temperatur des Sublimationsfingers von -75° wie unter (3) beschrieben zur Reaktion gebracht. Das $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ soll möglichst amorph aus Aceton/Äther ausgefällt und sehr gut getrocknet sein. Man bringt in diesem Fall kein Glaswollefilter in das Reaktionsgefäß. Aus 500 mg Ausgangssubstanz gewinnt man ca. 20 mg Rohprodukt, das in 150 ml Toluol gelöst wird. Man filtriert über eine G4-Fritte, engt die fast farblose Lösung auf ca. 10 ml ein und entfernt nach mehrstündiger Kühlung auf -75° das restliche Lösungsmittel. Das blassgelbliche Produkt wird zweimal mit Hexan gewaschen und gründlich am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 10 mg entspr. 3 % d.Th. bez. auf $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$. (Gef.: C, 37.60; H, 3.46; Ir, 58.80; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ir}_2$ ber.: C, 37.26; H, 3.13; Ir, 59.62 %.)

DANK

Herrn Dozent Dr. H. P. FRITZ und Dr. H. KELLER gilt unser besonderer Dank für Aufnahme und Diskussion der IR- bzw. ESR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Research Corporation, New York/U.S.A. sind wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen aufrichtig verbunden.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines neuen Schmelzreduktionsverfahrens, bei dem lösungsmittelfrei geschmolzenes Alkalimetall als Reduktionsmittel eingesetzt wird, wurden erstmals die ungeladenen Dicyclopentadienyle des Rhodiums und Iridiums isoliert. Die paramagnetischen Verbindungen liegen nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und in der Gasphase oberhalb von $\sim 150^\circ$ monomer vor, während sie sich bei Raumtemperatur zu diamagnetischen Metall(I)-Komplexen dimerisieren.

Die Suche nach den für das Reduktionsverfahren erforderlichen reinsten $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ - und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ -Salzen erwies diese Komplex-Kationen im Gegensatz zur bisher in der Literatur veröffentlichten Charakterisierung als farblose Substanzen. Dicyclopentadienyliridium-Kation wurde unter Verwendung von wasserfreiem IrCl_3 und Cyclopentadienyl-Grignard-Reagenz dargestellt.

SUMMARY

Dicyclopentadienylrhodium(II) and dicyclopentadienyliridium(II) were prepared by means of a new method using a molten alkali metal as reductant with no other solvent present. The compounds exist as paramagnetic monomers at liquid nitrogen temperatures and in the gasphase above ca. 150° . At room temperature they exist as diamagnetic rhodium(I)- and iridium(I)-dimers.

The purification of the $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ and $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ salts used in the reduction yielded, in contrast to their previous characterization, colourless compounds. For the preparation of the $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{+}$ cation a new method using anhydrous IrCl_3 and cyclopentadienyl Grignard reagent is described.

LITERATUR

1. E. O. FISCHER UND E. MOSER, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 63.
2. F. A. COTTON, R. O. WIPPLE UND G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3586.
3. J. M. BIRMINGHAM, A. K. FISCHER UND G. WILKINSON, *Naturwissenschaften*, 42 (1955) 96.
4. F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER UND U. ZAHN, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2336.
5. R. J. ANGELICI UND E. O. FISCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3733.
6. E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 222.
7. M. L. GREEN, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
8. M. R. CHURCHILL UND R. MASON, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 112.