

ERNST OTTO FISCHER und KONRAD FICHTEL

Äthylen-Metall-Komplexe, I

Über kationische Äthylenkomplexe des Eisens, Molybdäns und Wolframs

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 13. Dezember 1960)

*Professor Dr. Dr. h. c. Walter Hieber zum 65. Geburtstag
in aufrichtiger Verehrung gewidmet*

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogeniden mit wasserfreien Aluminium(III)-halogeniden in Benzol unter Äthylen-Druck ließ sich dieses gemäß



unter Ausnützung der Schalenauffüllungstendenz des Metalls an der entstehenden Koordinationslücke über sein π -Elektronenpaar zur Komplexbildung zwingen. Die beim Einsatz der Systeme $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{AlBr}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ sowie $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ entstehenden komplexen gelben diamagnetischen Salze mit den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ sind wasserlöslich und Fällungsreaktionen mit ClO_4^{\ominus} , PF_6^{\ominus} , $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^{\ominus}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{\ominus}$ zugänglich.

Seit einiger Zeit befassen wir uns mit Substitutionsreaktionen an Komplexverbindungen, denen das Prinzip zugrunde liegt, geeignete Liganden mit stark komplexbildenden Acceptorssystemen in Anwesenheit von Donatoren „abzuziehen“, wobei diese die intermediär entstehenden Koordinationslücken besetzen.

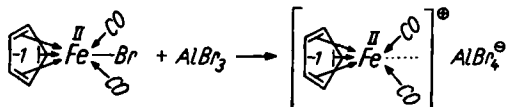
Wir fanden hierbei einen neuen Weg zur Darstellung von π -Metall-Komplexen des Äthylens. Dieses galt bisher (wenn man von den Übergangselementen Pd, Pt, Cu und Ag absieht) in seiner Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe als recht reaktionsträge. Erst vor kurzem konnten wir über eine Ausweitung auf das Metall Mangan berichten, bei dem die Einführung des Monoolefins in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ mittels kombinierter UV-Hg-Anregung gelang. In druckloser Reaktion erhielten wir dabei die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4^{1)}$, symm. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4^{2)}$ und symm. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4^{2)}$.

Wir wählten im Sinne des obigen Reaktionsprinzips als Ausgangskomplex Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}^{3)}$, als Acceptorssystem für das Halogen wasserfreies Aluminium(III)-bromid, als Donor Äthylen, als homogen alle Komponenten lösendes Solvens Benzol. Die Idee war dabei ein Primärablauf der Reaktion im Sinne von:

1) H. P. KÖGLER und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. 15b, 676 [1960].

2) nach Untersuchungen mit P. KUZEL und M. HERBERHOLD.

3) B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1956, 3030.



Am zentralen Fe^{II} mit seiner Tendenz zur Oktaederkonfiguration konnte dann möglicherweise eine hoch reaktionsfähige Koordinationslücke entstehen, die Hoffnung auf eine Abbindung des Äthylens als Ligand gab. Da das Al-Halogenid möglicherweise eine zusätzliche aktivierende Wirkung auf die π -Bindung des Monoolefins ausübte, setzten wir einen Überschub an AlBr_3 ein. Ein solcher hatte sich schon früher im Falle der $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese als hochwirksam für die Ausbeute erwiesen⁴⁾.

Wir fanden, daß bei Raumtemperatur unter 70 at Äthylen-Druck das ursprünglich homogene Reaktionssystem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{AlBr}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ unter Verbrauch an Äthylen reagierte. Beim Öffnen des Autoklaven lag ein unlöslicher, dunkel-farbiger Bodenkörper vor; das Solvens war gelb gefärbt. Es wurde verworfen und der Niederschlag hydrolytisch aufgearbeitet. Er ging völlig in Lösung und enthielt ein gelbes, sehr beständiges komplexes Kation. Die Analyse des gut fällbaren Hexafluorophosphats führte zur Zusammensetzung des Ions als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$, d. h. es war Äthylen gebunden und zwar so fest, daß es auch sekundär in der Lösung keinen Austausch mit H_2O mehr einging. Die Formulierung der Bildung nach



erscheint daher gerechtfertigt.

Das in 2*n* HCl noch gut beständige Komplexion erwies sich als fällbar mit zahlreichen anderen Anionen wie ClO_4^{\ominus} , $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7^{\ominus}$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{\ominus}$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\ominus}$.

Zur weiteren Absicherung der Struktur diene das IR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$. Das am Fe π -komplexgebundene Äthylen gab sich durch eine schwache C=C-Absorption bei 1527/cm zu erkennen, die gegenüber dem freien Olefin die zu erwartende Verschiebung im Sinne einer Schwächung der C=C-Bindung aufweist⁵⁾. Der hochsymmetrische, über alle π -Elektronen gebundene C_5H_5 -Ring wird durch Frequenzen bei 1447, 1121, 1010/cm charakterisiert. Die beiden CO-Banden bei 2083 und 2049/cm entsprechen dem Kationcharakter des carbonylhaltigen Ions, die sehr starke Bande bei $\sim 840/\text{cm}$ dem PF_6^{\ominus} -Anion.

Der schon aus der Farbe für einen edelgaskonfigurierten Fe^{II} -Durchdringungs-komplex zu erwartende Diamagnetismus fand sich mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{297^{\circ}\text{K}} = -115 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^{\circ}\text{K}} = -89 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^{\circ}\text{K}} = -29 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

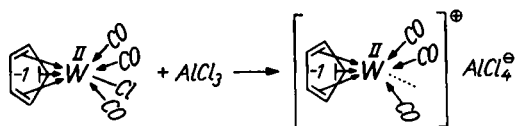
bestätigt⁶⁾.

4) J. SEEHOLZER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1960.

5) J. CHATT und A. DUNCANSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 2339; D. M. ADAMS und J. CHATT, Chem. and Ind. 1960, 149.

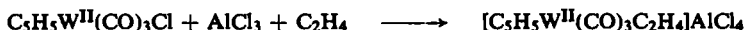
6) nach Messungen von A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München.

Die beträchtliche Stabilität der bisher noch unbekannt gewesenen Bindung des Äthylens an Eisen gab uns Hoffnung, auch außerhalb der sicherlich bevorzugten Koordinationszahl 6, wie sie unseres Erachtens bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ vorliegt, weitere Beispiele für π -Komplexe des Monoolefins aufzufinden. Wir griffen daher die Umsetzung von Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-halogeniden der 6. Nebengruppe mit Al-Halogenid auf und wählten zunächst hierfür $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$. Dabei war die Frage, ob die diesmal wohl gemäß



entstehende Koordinationslücke neben drei bereits vorhandenen Liganden auf der Gegenseite des Ringes noch entsprechend reaktionsfähig sein würde.

Wir beobachteten bei verschiedenen im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ durchgeführten Druckversuchen mit Äthylen bei 20–25° eine auffällige Farbaufhellung der Lösung von Rot nach Hellgelb. Der abgeschiedene dunkle Niederschlag war jedoch an Menge diesmal ungleich geringer. Seine sorgsame hydrolytische Aufarbeitung lieferte eine hellgelbe Lösung, die wieder Fällungen mit den zuvor genannten Anionen gab. Die Analyse des Niederschlags mit NH_4PF_6 zeigte, daß ein analysenreines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ vorlag. Damit darf die Bildungsreaktion nach



auch hier als gesichert angesehen werden.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des Hexafluorophosphats bestätigte das Vorliegen des hochsymmetrischen Fünfrings mit Frequenzen bei 1431, 1109, 1016/1000/cm, die in einem Kationkomplex vorliegenden drei CO-Liganden sind mit Absorptionen bei 2105, 2053, 2004/cm und PF_6^{\ominus} durch eine breite Bande bei ~ 840 /cm zu erkennen. Die wiederum sehr schwache Absorption des C_2H_4 , diesmal allerdings bei 1510/cm, und die Erscheinung der Aufspaltung verschiedener Banden gegenüber der Fe-Verbindung legen jedoch vorerst die Auffassung nahe, daß etwas kompliziertere Bindungsverhältnisse vorliegen könnten. Insbesondere scheint die Bindung des Äthylens am Wolfram schwächer als beim Eisen, so daß ein hinsichtlich der C–H-Deformationsschwingungen dem freien Olefin ähnliches Spektrum resultiert.

Diesem Befund entsprechen auch präparative Erfahrungen. Die Ausbeuten an dem Komplexion des Wolframs sind wesentlich geringer, es ist in wäßriger Lösung ungleich labiler. Wir sehen die Ursache in der weniger begünstigten Koordinationszahl 7 und möglicherweise auch gedrängteren sterischen Verhältnissen am Metall. Der Diamagnetismus von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ konnte jedoch mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\begin{aligned} \chi_{\text{Mol}}^{298^\circ\text{K}} &= -248 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \\ \chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} &= -157 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \\ \chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} &= -78 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \end{aligned}$$

voll bestätigt werden⁶⁾.

Die weitere Ausdehnung des Darstellungsprinzips gelang anschließend auch noch am Molybdän ohne Schwierigkeiten. Hier ließ sich nach



das blaßgelbliche $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ -Kation erhalten, das dieselben Fällungsreaktionen wie das Kation des Wolframs zeigt und ihm in seiner geringen Stabilität in Wasser stark ähnelt. Auch die große Ähnlichkeit der Frequenzlagen im IR-Spektrum ist charakteristisch. Der hochsymmetrische C_5H_5 -Ring tritt bei 1432, 1110, 1017/1000/cm auf, die drei CO-Liganden ergeben Frequenzen bei 2105, 2053, 2006/cm, die breite PF_6^{\ominus} -Bande liegt wieder bei 840/cm, die C=C-Bande des C_2H_4 bei 1511/cm.

Im übrigen wurde bereits auch Kohlenoxyd als Substituent eingesetzt, um kationische neue Komplexe zu erhalten. Wir fanden, daß gemäß



aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in glatter Reaktion bisher unbekanntes kationisches, praktisch farbloses, gut beständiges Cyclopentadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation erhalten wird, das dem früher von uns erhaltenen anionischen Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-Anion $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\ominus}(\text{CO})_2]^{\ominus}$ an die Seite zu stellen ist ⁸⁾.

Unsere Untersuchungen unter dem Gesichtspunkt des einleitend dargestellten Prinzips werden fortgesetzt.

Wir danken der Dr. KARL MERCK-STIFTUNG, Darmstadt, für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (K. F.), sowie Dr. H. P. FRITZ für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen a. Rh., und die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützten uns mit Sachbeihilfen, die HERCULES POWDER Co., Wilmington, mit Mitteln zum Aufbau einer Mikroanalyse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: Unter Luftausschluß bringt man in einem Glaseinsatz 257 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}^3)$, 534 mg (0.002 Mol) wasserfreies AlBr_3 und 10 ccm absol. Benzol in einen Rotierautoklaven mit etwa 50 ccm Druckraum ein, preßt 70–75 at Äthylen auf und läßt 16 Std. bei 20–25° die Umsetzung unter Rühren ablaufen. Anschließend wird das überschüssige Äthylen abgelassen und der Glaseinsatz dem Autoklaven entnommen. Die ursprünglich tiefrote Lösung ist nur noch schwach gelb gefärbt, am Boden des Gefäßes hat sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden. Man dekantiert das überstehende Benzol ab und trocknet das feste Reaktionsprodukt i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Die nunmehr gelbbraune Masse wird mit ~10 ccm kaltem Wasser unter Kühlung mit Eiswasser hydrolysiert; sie löst sich ohne Rückstand.

Nach Filtration über eine G3-Fritte wird aus der gelben, das komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ -Kation enthaltenden Lösung mit überschüssigem NH_4PF_6 schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird das gelbe Rohprodukt über eine G3-Fritte abfiltriert, bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet, in 5 ccm Aceton gelöst und mit überschüssigem Äther wieder ausgefällt und dieser Vorgang nochmals wiederholt. Zuletzt trocknet man i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Gelbes, luftbeständiges, schwach lichtempfind-

⁷⁾ T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 [1956].

⁸⁾ E. O. FISCHER und R. BÖTTCHER, Z. Naturforsch. 10 b, 600 [1955].

liches, feinkristallines Pulver. Ausb. 210 mg, entspr. 60% d. Th., bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$. Zers.-Temp. $\sim 165^\circ$.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$ (350.0) Ber. C 30.88 H 2.59 Fe 15.96 P 8.85
Gef. C 30.94 H 2.46 Fe 15.70 P 8.70

2. $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]PF_6$: 369 mg (0.001 Mol) *Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonylchlorid*, $C_5H_5W(CO)_3Cl$ ⁹⁾, 267 mg (0.002 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ und 10 ccm absol. Benzol werden wie zuvor in einem Glaseinsatz in den Autoklaven eingebracht und unter 75 at *Äthyl*-Druck 16 Stdn. bei 25° unter Rotieren umgesetzt.

Nach Ablassen des *Äthylens* und Entnahme des Einsatzgefäßes, in dem die ursprünglich rote Lösung entfärbt vorliegt und wieder ein unlöslicher dunkler Niederschlag sich abgeschieden hat, filtriert man nach Dekantieren des Benzols über eine G3-Fritte. Das feste Reaktionsprodukt wird i. Hochvak. getrocknet und anschließend wieder schonend mit 10 ccm Wasser unter Eiswasserkühlung hydrolysiert. Durch Versetzen mit überschüssigem NH_4PF_6 fällt man gelbes $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]PF_6$ aus, filtriert es über eine G3-Fritte ab, trocknet und fällt, wie unter 1. beschrieben, noch zweimal aus Aceton/*Äther* um. Blaßgelbes schwach licht- und luftempfindliches, feinkristallines Pulver. Ausb. 110 mg, entspr. 20% d. Th., bez. auf $C_5H_5W(CO)_3Cl$. Zers.-Temp. $\sim 120^\circ$.

$[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]PF_6$ (506.1) Ber. C 23.72 H 1.72 F 22.52 P 6.12 W 36.34
Gef. C 23.90 H 1.76 F 22.70 P 5.50 W 36.80

3. $[C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_4]PF_6$: Man setzt, wie unter 1. beschrieben, 281 mg (0.001 Mol) *Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonylchlorid*, $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁷⁾, 266 mg (0.002 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ und 10 ccm Benzol im Autoklaven bei 80 at *Äthyl*-Druck 16 Stdn. bei 20° unter Rotieren um. Nach Ablassen des *Äthylens* und Entnahme des Reaktionsgefäßes wird der unlöslich abgeschiedene Rückstand wie zuvor aufgearbeitet, hydrolysiert und mit überschüssigem NH_4PF_6 gelbes $[C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_4]PF_6$ aus der dunklen Lösung ausgefällt. Es wird wieder durch zweimaliges Umfällen wie bei 1. gereinigt und getrocknet. Hellgelbes, etwas lichtempfindliches, feinkristallines Pulver. Zers.-Temp. $\sim 104^\circ$. Ausb. 115 mg, entspr. 24% d. Th., bez. auf $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$.

$[C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_4]PF_6$ (418.1) Ber. C 28.73 H 2.17 F 27.26 Mo 22.95
Gef. C 28.65 H 2.18 F 27.00 Mo 22.73

4. $[C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$: 257 mg (0.001 Mol) *Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid*, 534 mg (0.002 Mol) wasserfreies $AlBr_3$ und 10 ccm absol. Benzol werden, wie unter 1. beschrieben, bei 240 at *CO*-Druck 16 Stdn. bei 60° umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das nicht verbrauchte *CO* abgebrannt. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt, am Boden des Reaktionsgefäßes befindet sich ein brauner Niederschlag. Dieser wird auf einer G3-Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet. Anschließend wird schonend mit kaltem Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert und sofort durch eine G3-Fritte filtriert. Aus der gelben, sich bei längerem Stehenlassen zersetzenden Lösung läßt sich mit überschüssigem NH_4PF_6 schwach gelb gefärbtes $[C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ ausfällen. Es wird durch zweimaliges Umfällen wie bei 1. gereinigt und dann getrocknet. Farbloses, feinkristallines Pulver. Zers.-Temp.: Ab 150° Verfärbung, bei $250-255^\circ$ rasche Zersetzung unter Ferrocenbildung. Ausb. 130 mg, entspr. 37% d. Th., bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

$[C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ (350.0) Ber. C 27.46 H 1.44 F 32.57 Fe 15.96 P 8.85
Gef. C 27.48 H 1.50 F 32.30 Fe 15.60 P 9.10

⁹⁾ dargestellt in Anlehnung an die Vorschrift für $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ (vgl. l. c.⁷⁾).