

Alkyldicarbonsäuren: n-Butyl-bernsteinsäure stellte man nach SMITH und HORWITZ³⁴⁾ aus dem Äthyl-alkylidencyanacetat her, das man durch Kondensation von n-Pentanal mit Äthylcyanacetat erhalten hatte. α -Äthyl- und α -Propyl-glutarsäure gewann man nach M. F. ANSELL und O. H. HEY³⁵⁾ aus den Michael-Addukten von Äthyl- bzw. Propyl-malonsäure-diäthylester an Acrylnitril; β -Äthyl- und β -Propyl-glutarsäure nach J. N. E. DAY und J. F. THORPE³⁶⁾ unter Verwendung von Propanal und n-Butanal; α -Äthyl-adipinsäure nach A. KROUPA und Mitarbb.³⁷⁾ aus Äthyl-malonsäure-diäthylester und 1,3-Dibrom-propan.

β -Äthyl-adipinsäure wurde nach G. WEITZEL³⁸⁾ durch Oxydation des Äthyl-cyclohexanols synthetisiert, das man durch katalytische Hydrierung des p-Äthylphenols mit Raney-Nickel erhält. Die Hydrierung war bei 180° und 320 at innerhalb von 5 Stdn. beendet.

Alle Dicarbonsäuren wurden chromatographisch¹⁸⁾ und durch Äquiv.-Gew.-Bestimmung auf Reinheit geprüft. Die Natriumsalze der Alkyl-bernstein- und -glutarsäuren fällte man aus ihren konz. wäbr. Lösungen mit Äthanol. Das hygroskopische Natrium- α -äthyl-adipinat kristallisierte man aus Äthanol/Aceton bei 0°. Natrium- β -äthyl-adipinat ist in heißem Äthanol schwerer löslich als in der Kälte und wurde durch Erhitzen seiner kalten, konz. alkoholischen Lösung kristallin gewonnen. Zur Aufnahme der IR-Spektren trocknete man die Natriumsalze 8 Stdn. bei 100° i. Hochvak.

³⁴⁾ P. A. S. SMITH und J. P. HORWITZ, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3418 [1949].

³⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 1683.

³⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **117**, 1456 [1920].

³⁷⁾ A. KROUPA, F. SCHWEITZER, J. v. REYHER und R. BADER, Mh. Chem. **68**, 167 [1936].

³⁸⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **285**, 58 [1950].

ERNST OTTO FISCHER und GEORG STÖLZLE

Erdalkali-di-cyclopentadienyle des Calciums, Strontiums und Bariums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. Januar 1961)

Durch Umsetzung von metallischem Ca und Sr mit freiem C₅H₆ in Tetrahydrofuran bzw. Dimethylformamid, Abbau der entstehenden Addukte i. Hochvak. und Sublimation bei 260 bzw. 360° wurden farbloses Ca(C₅H₅)₂ und Sr(C₅H₅)₂ erhalten. Reaktionen der Erdalkalihydride CaH₂, SrH₂ und BaH₂ mit C₅H₆ bei 260–400° ergaben nach geeigneter Aufarbeitung neben diesen auch farbloses, flüchtiges Ba(C₅H₅)₂. — Die drei Metall-di-cyclopentadienyle zeigen mit Schwererwerden des Zentralmetalls eine stetige Verstärkung ihres Salzcharakters. Homöopolare Bindungsanteile zwischen Ringen und Metall sind IR-spektroskopisch im Gegensatz zu Be(C₅H₅)₂ und Mg(C₅H₅)₂ nicht mehr festzustellen.

Vor einiger Zeit hatten wir über Darstellung und Eigenschaften des leichtflüchtigen Beryllium-di-cyclopentadienyls Be(C₅H₅)₂¹⁾ berichtet, welches im Gegensatz zu dem in der 2. Hauptgruppe am längsten bekannten Mg(C₅H₅)₂²⁾ keine streng symmetrische

¹⁾ E. O. FISCHER und H. P. HOFMANN, Chem. Ber. **92**, 482 [1959].

²⁾ a) G. W. WILKINSON und F. A. COTTON, Chem. and Ind. **1954**, 307; b) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **9b**, 503 [1954]; c) W. A. BARBER, J. inorg. nucl. Chem. **4**, 373 [1957].

Fe(C₅H₅)₂-analoge Molekelgestalt mehr aufweist. Neuere Untersuchungen im fernen Infrarot³⁾ machen für das ein erhebliches Dipolmoment aufweisende Metallorganyl inzwischen statt der zunächst vorgeschlagenen Struktur mit einem zentrischen und einem als Dien gebundenen Fünfring eine „geknickte“ Doppelkegelstruktur in der Art des Sn(C₅H₅)₂ und Pb(C₅H₅)₂ wahrscheinlich.

Das Absinken des bei der Berylliumverbindung sehr ausgeprägt vorhandenen homöopolaren Bindungscharakters zum Magnesium hin, das dem IR-Spektrum zufolge noch eindeutig Anteile davon aufweist, ließ uns nun auch eine Untersuchung der restlichen Erdalkali-di-cyclopentadienyle hinsichtlich ihrer Eigenschaften als wünschenswert erscheinen.

CALCIUM-DI-CYCLOPENTADIENYL

Bereits früher war in einer kurzen Notiz⁴⁾ erwähnt worden, daß sich Ca(C₅H₅)₂ als weiße Substanz erhalten läßt, wenn man nach



Calciumcarbid mit freiem Cyclopentadien umsetzt. Weitere Eigenschaften waren dabei jedoch nicht angegeben worden.

Wir fanden für die Darstellung von Ca(C₅H₅)₂ eine sehr gute und einfache Methode in der in der Wärme glatt verlaufenden Umsetzung des Metalls mit dem freien Kohlenwasserstoff in Tetrahydrofuran. Während in Diäthyläther und Benzol auch mit frischen Ca-Spänen keine Reaktion zu beobachten ist, setzt sich das Metall in diesem Solvens beim Erhitzen bereitwillig nahezu quantitativ um. Es schließt sich damit im Verhalten den Alkalimetallen an.

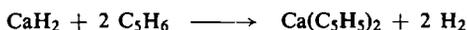


Die Möglichkeit einer Sekundärhydrierung überschüssigen Cyclopentadiens durch den freigesetzten Wasserstoff bleibt dabei offen.

Beim Abziehen des Solvens erhält man ein zumeist etwas rötlich gefärbtes Produkt, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran schließlich farblos anfällt. Das nach Analyse darin vorliegende Di-ätherat Ca(C₅H₅)₂ · 2 C₄H₈O ist wenig stabil und zeigt bereits beim Trocknen im Hochvakuum Abspaltung des Äthers. Diese wird beim Erwärmen auf 110° rasch vollständig.

Erhitzt man das Rohprodukt auf 265°, so kann unter teilweiser Zersetzung unmittelbar analysenreines Ca(C₅H₅)₂ in farblosen Kristallen als Sublimat erhalten werden. Eine Resublimation bei ~260° gelingt stets nur mehr unter erneuten starken Verlusten.

Gegenüber dieser sehr einfachen Methode tritt die nach unseren Untersuchungen gleichfalls mögliche Darstellung aus CaH₂ und C₅H₆, die nach



bei 400° gelingt, in ihrer präparativen Bedeutung zurück. Wir setzten hier die Ausgangskomponenten unmittelbar miteinander um; in Tetrahydrofuran erfolgte z. B. selbst bei 20stdg. Rühren in der Wärme keine Reaktion.

³⁾ H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

⁴⁾ K. ZIEGLER, Angew. Chem. 66, 239 [1954].

Ein drittes, nur eben noch als Bildungsweise zu bezeichnendes Verfahren fanden wir schließlich noch in der Gasphasenreaktion des Metalls mit dem freien Kohlenwasserstoff bei 300–400°, die in sehr geringer Menge zu einem weißen Sublimat von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ führte. Die für die Synthese des $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vorzüglich anwendbare Methode ^{2c)} tritt bei Ca demnach bereits weit in den Hintergrund.

STRONTIUM-DI-CYCLOPENTADIENYL

Hatte sich für die Darstellung von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine ganze Reihe von präparativen Wegen auffinden lassen, so traten bei Strontium erheblich größere Hindernisse auf. Alle Versuche, das Metall etwa in feinsten Verteilung, z. B. in Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Äther, Dimethylglykoläther mit dem freien Kohlenwasserstoff in Reaktion zu bringen, scheiterten. Als geeignetes Solvens hierfür erwies sich jedoch schließlich peinlichst wasserfreies, gereinigtes Dimethylformamid. Hier konnte beim unbedingt erforderlichen, raschen Aufarbeiten durch Zugabe von Diäthyläther zunächst wieder ein Addukt des $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ als Rohprodukt ausgefällt werden. Dieses ergab dann bei Sublimationstemperaturen von 360–440° (die wesentlich höher als bei der Ca-Verbindung liegen) farbloses reines $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Sehr starke Verluste, die bei einer Resublimation stets auftreten, sind auch hier unvermeidlich.

Während sich das freie Metall bei Temperaturen bis 600° mit C_5H_6 nicht mehr umsetzte, bildete sich mit Strontiumhydrid, wie schon bei Calcium beobachtet, im Sinne von



bei Temperaturen ab 350° wenig farbloses $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; dieses wurde durch Extraktion des Reaktionsguts mit Dimethylformamid, Ausfällen mit Äther und nachfolgende Sublimation bei 360–440° gereinigt.

BARIUM-DI-CYCLOPENTADIENYL

Den größten Schwierigkeiten begegneten wir bei der Darstellung von Barium-di-cyclopentadienyl $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Es gelang uns bisher nicht, für die Umsetzung des Metalls mit C_5H_6 ein geeignetes Solvens ausfindig zu machen. Alle früher erwähnten Lösungsmittel einschließlich Dimethylformamid versagten. Der nur mehr IR-spektroskopisch geführte Nachweis der Verbindung gelang lediglich noch an einem über die Umsetzung des Hydrids mit C_5H_6 in äußerst geringer Menge erhaltenen Produkt.

Das im Sinne von



entstehende $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bildete sich erst ab 400°. Durch Extraktion mit Dimethylformamid und Sublimation bei 420–460° wurde es in farblosen Kristallen erhalten.

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Alle drei Metall-di-cyclopentadienyle, die zugleich die ersten flüchtigen Erdalkaliorganyle des Ca, Sr und Ba überhaupt darstellen, zeigen ausgesprochenen Salzcharakter. Sie werden demgemäß durch Wasser augenblicklich zersetzt.

Das Ergebnis ihrer infrarotspektroskopischen Untersuchung, in welche zum Vergleich auch $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ einbezogen wurde, gibt die Tabelle wieder⁵⁾.

Charakteristische IR-Banden (in cm^{-1}) (in Nujol/Hostaflon aufgeschlämmt)

$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
3063 m	3049 m	3054 m	3065 m
1629 m	1590 m	1616 m	1613 m
		1590 sh	
1428 w	1433 w	1433 w	1435 w
1364 m	1362 m	1362 m	1363 m
1108 w	1119 w	1119 w	—
1004 s	1006 s	1006 s	1009 s
891 w	889	891	891
799 ss	778 ss	758 ss	748 ss
758 ss	750 ss	744 ss	736 ss
524 m	—	—	—
441 m	—	—	—

Die Di-cyclopentadienyle des Ca, Sr und Ba schließen sich hinsichtlich der Spektren der C_5H_5 -Ringe eng an $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ an, so daß weitgehend symmetrisierte Fünfringe vorliegen müssen. Ein wesentlicher Unterschied tritt jedoch bezüglich der Bindung derselben an das jeweilige Zentralmetall auf.

Deutet schon die Verschiebung der ν_{CH} -Schwingung bei 799 und 758/cm in $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach 748 bzw. 736/cm bei $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auf eine Zunahme des salzartigen Charakters in dieser Richtung bei den Verbindungen hin⁶⁾, so ergibt sich auch noch, daß bei $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 524 und 441/cm Banden, die dem Gesamtmolekülgerüst zuzuschreiben sind, erscheinen, während bei $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bis 270/cm keine vergleichbaren Absorptionen mehr auftreten. Die Ring-Metall-Bindung in letzteren muß also weitgehendst ionogen sein.

Debyeogramme von $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zeigten, daß das bei $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ noch auftretende monokline Gitter der Raumgruppe C_{2h}^5 , wie es auch $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und die meisten ungeladenen Übergangsmetall-di-cyclopentadienyle der ersten Achterperiode aufweisen, nicht mehr vorliegt. Eine eingehendere röntgenographische Untersuchung ist im Gange⁷⁾. Auf Grund der IR-Spektren, der gegenseitigen Abstoßung der beiden negativ polarisierten Ringe in den einzelnen Molekeln sowie deren Sublimierbarkeit nehmen wir jedoch gleichwohl eine hochsymmetrische dipollose ferrocenanalogue Molekelgestalt zumindest im Dampfzustand an.

Wir sind der SÜDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFFWERKE AG, Trostberg, Obb., für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (G. S.) sehr zu Dank verbunden. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte uns mit einer großzügigen Sachbeihilfe und stellte eine Röntgenapparatur zur Verfügung.

⁵⁾ nach Untersuchungen von H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER.

⁶⁾ Vgl. H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

⁷⁾ K. JELLINEK, Univ. Groningen (Niederlande).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Tetrahydrofuran

In einen 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Tropftrichter versehen ist, gibt man unter N_2 2 g (0.05 Mol) fein geraspelt *Ca-Metall* und überschichtet mit 100 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach Erwärmen auf $\sim 50^\circ$ läßt man 10 ccm (8.0 g, 0.12 Mol) frisch dest. *Cyclopentadien* langsam zutropfen. Man läßt die Reaktion, deren Beginn an einer Gelbfärbung der Lösung zu erkennen ist, ca. 3–4 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler ablaufen und trennt dann über eine G4-Fritte vom Ungelösten, zumeist Metallflittern, ab. Das rot gefärbte, klare Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum auf ~ 40 ccm eingeengt und nun im Methanol/Trockeneis-Kältebad $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ zur Auskristallisation gebracht. Zwecks völliger Reinigung kann das oft noch etwas rötliche Produkt nach Isolierung auf einer G3-Fritte durch evtl. mehrmaliges Lösen in 30 ccm N_2 -gesättigtem absol. Tetrahydrofuran und jeweiliges Wiederausfrieren wie zuvor völlig farblos erhalten werden. Ausb. 4.3 g (27% d. Th., bez. auf Ca).

$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (314.5) Ber. Ca 12.74 Gef. Ca 12.99

Zur Abspaltung des Äthers wird das nicht weiter gereinigte rötliche Rohprodukt i. Hochvak. in einem Sublimationsgefäß zunächst 1 Stde. auf 100° erhitzt. Anschließend wird unter Erhöhung der Temperatur auf 265° das farblose $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ absublimiert. Die Zersetzung eines großen Teils des Sublimationsgutes ist dabei nicht zu vermeiden. Ausb. 1.4 g ($\sim 17\%$ d. Th., bez. auf eingesetztes Ca-Metall).

$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (170.3) Ber. Ca 23.54 Gef. Ca 23.78

2. $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Dimethylformamid

In einem, wie unter 1. ausgerüsteten 500-ccm-Dreihalskolben werden 1.5 g (0.017 Mol) *Sr-Metall* und 100 ccm reines, über CaH_2 absol. Dimethylformamid eingesetzt. Man erwärmt auf 50° und läßt wiederum 10 ccm (8.0 g, 0.12 Mol) frisch dest. *Cyclopentadien* langsam in 20 Min. zutropfen. Die hier durch eine stetig sich vertiefende Rotfärbung zu erkennende Reaktion ist nach Lösung des gesamten Metalls bis auf kleine Flitter in 3 Stdn. beendet. Man trennt unter N_2 vom Ungelösten über eine G4-Fritte, die sich allerdings leicht verlegt und daher zumeist mehrmals gewechselt werden muß. Das Filtrat wird mit dem 3.5fachen seines Volumens an absol. N_2 -gesättigtem Diäthyläther versetzt. Das dabei sich ausscheidende Rohprodukt wird auf einer G3-Fritte abgetrennt, mit 50 ccm Äther nachgewaschen und i. Vak. trocken gesaugt.

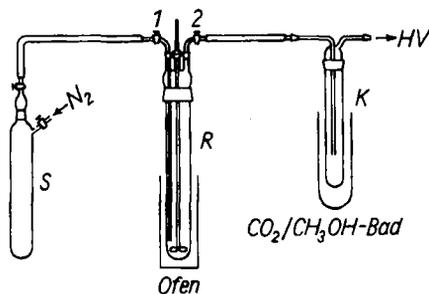
Zur Gewinnung des wasserfreien Metallorganyls wird die farblose bis rötliche Substanz in einem Sublimationsgefäß zunächst 1 Stde. auf $\sim 250^\circ$ erhitzt. Nach Spaltung des Addukts erhält man bei $360\text{--}440^\circ$ rein weißes $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in sehr geringer Ausbeute als farbloses Sublimat. Der größte Teil des Rohprodukts unterliegt dabei der Zersetzung. Ausb. 159.4 mg (4.1% d. Th., bez. auf eingesetztes Sr-Metall).

$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (217.8) Ber. Sr 40.23 Gef. Sr 40.10

3. $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus CaH_2 , SrH_2 , BaH_2 und C_5H_6

Versuchsanordnung (s. Abbild.): Der abnehmbare Aufsatz des Reaktionsgefäßes R trägt zentrisch einen bis zum Gefäßboden reichenden, in einem Kugelschliff gelagerten Rührer, in einem weiteren, seitlich angebrachten Ansatzstutzen mit Schliff ist ein fast bis zum Boden von R reichendes, mit Hahn 1 verschließbares Einleitungsrohr eingesetzt, ein weiterer Ausgangsstutzen mit Schliff trägt einen Hahn 2. Das Reaktionsgefäß R sitzt zur Hälfte in einem

elektrischen, bis 600° beheizbaren Ofen, ein Thermometer an der Außenseite von R erlaubt die Beobachtung der Temperatur. Das Einleitungsrohr ist über den Hahn H 1 mit einem



Schlenk-Rohr S mit einer N_2 -Einleitung und etwa 50 ccm Fassungsvermögen verbunden, der Ausgangsstutzen ist über den Hahn 2 an eine Kondensationsfalle K angeschlossen, die ihrerseits zum Hochvakuum die Verbindung herstellt.

Man dichtet nun den Kugelschliff auf dem Aufsatz von R mit 2–3 Tropfen Glycerin, evakuiert die gesamte Apparatur mehrmals und füllt jeweils wieder mit N_2 . Dann gibt man in das Schlenk-Rohr S im

N_2 -Gegenstrom 25 ccm frisch dest. C_5H_6 sowie in die Reaktionsfalle R das betreffende Metallhydrid. S und K werden nun mit CH_3OH/CO_2 gekühlt, das Gesamtsystem wird evakuiert und R auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Anschließend entfernt man von S die Kühlung und läßt dadurch C_5H_6 nach R übertreten, das nach K zu verschlossen bleibt. Ist nach der Reaktion zwischen Metallhydrid und C_5H_6 Druckausgleich in R eingetreten, so schließt man Hahn 1, öffnet Hahn 2 und evakuiert R über K. Das Öffnen der Hähne hat vorsichtig zu erfolgen, um ein Aufwirbeln des Reaktionsgutes möglichst zu vermeiden. Durch gelegentliches Rühren mit der Hand erneuert man die Oberfläche desselben und bringt die Umsetzung in ca. 2 Stdn. zum Abschluß. Man führt im Gesamtsystem mit N_2 Druckausgleich herbei und entnimmt die Reaktionsfalle R mit dem Produkt zur weiteren Verarbeitung. Entsprechend der zunehmend schwereren Löslichkeit der Cyclopentadienyle vom Ca zum Ba hin, ist diese etwas verschieden.

$Ca(C_5H_5)_2$: Im N_2 -Gegenstrom wird das Reaktionsgut mit 100 ccm absol. N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran versetzt, kurz erwärmt, durch eine G4-Fritte abgesaugt und zur Trockne eingedampft. Das hierbei anfallende Diätherat wird 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die Sublimation erfolgt wieder wie unter 1. beschrieben.

Ansatz: In $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurden bei 400° 17 ccm (13,6 g, 0,2 Mol) Cyclopentadien über 5,10 g (0,12 Mol) CaH_2 geleitet. Isolierte Menge des Diätherats: 5,8 g.

Ausb. 1,9 g $Ca(C_5H_5)_2$ (9,3% d. Th., bez. auf CaH_2).

$Sr(C_5H_5)_2$: Das Umsetzungsprodukt wird im N_2 -Gegenstrom in einen Extraktor gegeben, der als Bodenplatte eine G3-Fritte trägt und ferner mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil sowie einem 250-ccm-Kolben mit N_2 -Einleitungshahn versehen ist. Man extrahiert mit 180 ccm reinem, über CaH_2 absol. N_2 -gesättigtem Dimethylformamid 7–8 Stdn. Anschließend engt man im Wasserstrahlvakuum auf ca. 40 ccm ein und fällt $Sr(C_5H_5)_2$ als Addukt durch Hinzufügen von 200 ccm absol. N_2 -gesättigtem Diäthyläther aus. Die weitere Aufarbeitung desselben erfolgt durch Sublimation in Mengen von jeweils 300 mg, wie unter 2. beschrieben.

Ansatz: In $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurden bei 400° 14 ccm (11,2 g, 0,17 Mol) Cyclopentadien über 11,45 g (0,127 Mol) SrH_2 geleitet. Isolierte Menge des Adduktes: 1,93g.

Ausb. 390 mg $Sr(C_5H_5)_2$ (1,4% d. Th., bez. auf Sr).

$Ba(C_5H_5)_2$: Die Isolierung des $Ba(C_5H_5)_2$ erfolgt durch 16stdg. Extraktion mit Dimethylformamid. Das ausgeschiedene graue, noch etwas unreine Produkt wird mittels einer G3-Fritte abgetrennt und i. Hochvak. bei 50° 2 Stdn. getrocknet. Die anschließende sehr verlustreiche Sublimation desselben ist nicht zu umgehen, wenn man ein völlig reines Produkt erhalten

will. Man erhitzt hierzu kleine Mengen von je 200–400 mg zunächst 1 Stde. im Sublimationsgefäß auf 250°, bei Steigerung auf 420–460° erhält man in äußerst geringer Menge farbloses $Ba(C_5H_5)_2$.

Ansatz: In 1½ Stdn. wurden bei 400° 17 ccm (13,6 g, 0,2 Mol) *Cyclopentadien* über 10,8 g (0,07 Mol) BaH_2 geleitet. Isoliertes Rohprodukt: 1,4 g.

Ausb.: ~50 mg $Ba(C_5H_5)_2$ (0,2% d. Th., bez. auf Ba).

ERNST OTTO FISCHER und ARNO TREIBER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLV¹⁾

Über Tetracyclopentadienyle des Niobs und Tantals

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. Januar 1961)

Durch Umsetzung von $NbCl_5$ und $TaCl_5$ mit NaC_5H_5 in großem Überschuß in Diäthyläther bzw. Benzol unter N_2 -Schutz wurden blauviolett $Nb(C_5H_5)_4$ und rotviolett $Ta(C_5H_5)_4$ erhalten. Die extrem oxydationsempfindlichen, in Benzol monomer löslichen Verbindungen sind nicht sublimierbar und weisen ein ungepaartes Elektron auf. IR-Untersuchungen an den praktisch identische Debyeogramme zeigenden Metallorganen sowie Hydrierungen an $Ta(C_5H_5)_4$ sprechen für das Vorliegen je zweier zentrisch gebundener, symmetrisierter und zweier σ -gebundener, „Dien“-Charakter zeigender C_5H_5 -Ringe in beiden Molekeln. Das an $Ta(C_5H_5)_4$ in Benzol ermittelte starke Dipolmoment von $4,09 \pm 0,28$ Debye stimmt mit einer solchen Strukturvorstellung gut überein.

Im Gegensatz zu den schon länger bekannten Di-cyclopentadienyl-Komplexen des Vanadins mit den Oxydationszahlen +II, +III und +IV sind bisher von dessen höheren Homologen, Niob und Tantal, nur Derivate der fünfwertigen Stufen beschrieben worden²⁾. Man kennt von ihnen Di-cyclopentadienyl-metall-tribromide und Di-cyclopentadienyl-metall-dibromid-hydroxyde; ein unter Purpurfärbung sich im Jones-Reduktor bildendes Reduktionsprodukt von $(C_5H_5)_2NbBr_3$ erwies sich bereits als zu instabil für eine Isolierung. Wengleich die Reduktion bei den höheren Homologen des Vanadins wesentlich schwerer erfolgt, schien uns doch die Existenz von Metall-cyclopentadienylen mit tieferer Oxydationszahl durchaus möglich und die Suche nach ihnen aussichtsreich.

Gute Erfahrungen lagen bereits vor mit dem Einsatz großer Überschüsse an Alkali-cyclopentadienyl gegenüber Metallhalogeniden, wenn diese zu Komplexen niedrigerer Oxydationszahl reduziert werden sollen. Wir beobachteten, daß Niobpentachlorid und Tantalpentachlorid in Äther oder auch Benzol bei Ansätzen $MeCl_5 : NaC_5H_5 = 1 : 10$ bei Raumtemperatur im Laufe etwa einer Stunde zu blauvioletten bzw. rotvioletten Lösungen reagierten, die sehr luftempfindlich waren. Aus den dunkel

¹⁾ XLIV. Mittel.: E. O. FISCHER und G. E. HERBERICH, Chem. Ber. 94, 1517 [1961].

²⁾ G. WILKINSON und J. M. BIRMINGHAM, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 [1954].