

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, XLV<sup>1)</sup>

### 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  $\sigma$ -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 worden<sup>2)</sup>. 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 blauviolett bzw. rotviolett Lösungen reagierten, die sehr luftempfindlich waren. Aus den dunkel

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

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

gefärbten Reaktionsrückständen waren jedoch durch Sublimation keine flüchtigen Metallverbindungen zu gewinnen; beim Erhitzen trat Zersetzung ein. Die extractive Aufarbeitung mit *n*-Pentan (Sdp. 36°), das eben schwach zu lösen vermochte, stärker polare Reaktionsprodukte jedoch zurückließ, eröffnete schließlich einen geeigneten schonenden Weg. Die im Rückflußkolben sich anreichernden, praktisch schwarzen Kristallkrusten wurden auf dieselbe Weise nochmals gereinigt und in der anschließenden Analyse als völlig halogenfreies Niob(IV)-tetracyclopentadienyl, Nb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, und Tantal (IV)-tetracyclopentadienyl, Ta(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, erkannt.

#### EIGENSCHAFTEN

Das leichter zugängliche und beständigere Ta(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ist sehr oxydationsempfindlich und verbrennt in fein verteiltem Zustand unter Aufglühen an der Luft. Beim Erhitzen unter N<sub>2</sub> ist bis 360° kein Schmp. zu beobachten, es tritt statt dessen langsame Zersetzung ein. Eine Sublimation der reinen Verbindung ist im Hochvakuum bis 200° nicht mehr zu erzwingen. Der Komplex ist mit rötlicher Farbe in Pentan, Cyclohexan und Diäthyläther mäßig, in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran mit tief dunkelroter bis rotvioletter Farbe besser löslich. Kristalle reagieren mit Wasser nicht, da offensichtlich keine Benetzung eintritt. Erst beim Schütteln einer benzolischen Lösung von Ta(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> mit Wasser erfolgt Hydrolyse in kurzer Zeit. In Aceton wird der Komplex langsam, in Methylenchlorid oder Methanol sehr rasch unter Verfärbung verändert.

Das gegen Oxydation noch weit empfindlichere Nb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> zersetzt sich ebenfalls, bevor ein Schmp. zu erkennen ist, und ist gleichfalls nicht sublimierbar. Es ist wiederum in *n*-Pentan, Cyclohexan und Äther mit violetter bis violetter Farbe sehr wenig, in Benzol oder Toluol mit tief blau- bzw. rotvioletter Farbe besser löslich, Aceton, Methylenchlorid und Methanol zersetzen.

#### MOLEKELGESTALT UND BINDUNGSPROBLEM

Da die neuen Tetracyclopentadienyle neben einem schon früher erwähnten, allerdings bisher nicht eingehender untersuchten Th(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>3)</sup> die ersten Komplexe darstellen, welche ein Zentralmetall mit vier koordinierten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen enthalten, zogen wir zur Klärung ihres Strukturproblems verschiedene physikalisch-chemische Untersuchungen heran.

Beide in Benzol monomer löslichen Verbindungen sind paramagnetisch. Es fanden sich bei der Untersuchung der kristallinen Komplexe die nachfolgenden molaren Suszeptibilitäten in cm<sup>3</sup>/Mol<sup>4)</sup>:

Nb(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ta(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = (+ 681 \pm 34) \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (+ 1200 \pm 100) \cdot 10^{-6}$
$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = (+ 1145 \pm 57) \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = (+ 1710 \pm 90) \cdot 10^{-6}$
$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (+ 2810 \pm 140) \cdot 10^{-6}$	$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (+ 3330 \pm 150) \cdot 10^{-6}$

<sup>3)</sup> L. T. REYNOLDS und G. WILKINSON, *J. inorg. nucl. Chem.* **2**, 246 [1956].

<sup>4)</sup> Nach Messungen von H. OLF und A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München.

Damit ergibt sich für  $Ta(C_5H_5)_4$  ein Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \pm 0.05$  B. M., für  $Nb(C_5H_5)_4$  ein solches von  $\mu_{\text{eff}} = 1.41 \pm 0.07$  B. M. In beiden Komplexen ist ein ungepaartes Elektron anzunehmen.

Messungen in Benzol bei  $25^\circ$  bewiesen für das weniger empfindliche und besser lösliche  $Ta(C_5H_5)_4$  ein starkes Dipolmoment von  $\mu = 4.09 \pm 0.28$  Debye<sup>5)</sup>.

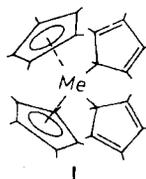
Das IR-Spektrum von  $Nb(C_5H_5)_4$  zeigte bei Aufnahmen mit NaCl- und CsBr-Optik an KPr-Preßlingen bzw. Nujol-Aufschlammungen Absorptionen bei 3068s, 2916s, 2865sw, sh, 1736w, 1709w, 1658w, 1613w, 1580m, 1508w, 1502w, 1433s, 1390w, sh, 1362w, 1292w, 1235w, 1120w, 1089sh, 1075m, 1017sh, 1008s, 967m, 913sh, 890m, 870m, 831ss, 818ss, 747s, 710ss, 617m und 584w/cm.

Dasjenige von  $Ta(C_5H_5)_4$  ähnelt ihm mit Banden bei 3077s, 2924w, 2841w, 1770w, 1730sw, 1709sw, 1661sw, 1600w, 1563w, 1511w, 1433w, sh, 1423s, 1379w, 1362w, 1346w, 1295sw, 1120m, 1107w, 1092w, 1076m, 1044sw, 1016sh, 1006s, 975s, 919w, 898w, 876m, 842sh, 832ss, 819sh, 765ss, 725ss, 708ss, 619m und 581m/cm.

Den IR-Spektren zufolge<sup>6)</sup> sind in den beiden Tetracyclopentadienylen sowohl symmetrisierte  $C_5H_5$ -Ringe anzunehmen (wie die Banden des  $Nb(C_5H_5)_4$  bei 3068, 1433, 1120, 1008, 818 und 747/cm bzw. die des  $Ta(C_5H_5)_4$  bei 3077, 1423, 1120, 1006, 832 und 765/cm zeigen) wie andererseits auch lokalisiert  $\sigma$ -gebundene  $C_5H_5$ -Liganden mit „Dien“-Struktur entsprechend der starken Absorption im C...C-Doppelbindungsbereich bei 1580/cm (Nb) bzw. 1563/cm (Ta).

Für die Molekelgestalt verblieb damit die Frage, ob hier, nachdem vier gleichartig gebundene Liganden auszuschließen waren, das Verhältnis  $\sigma$ -gebundener zu symmetrisierten Ringen in den beiden Verbindungen 1:3, 2:2 oder 3:1 betrug. Röntgenographische Untersuchungen<sup>7)</sup> stellten zunächst sicher, daß  $Nb(C_5H_5)_4$  ein praktisch identisches Debyeogramm wie  $Ta(C_5H_5)_4$  aufwies. Die nachfolgende drucklose Hydrierung wurde daher ausschließlich an dem besser löslichen  $Ta(C_5H_5)_4$  mittels Palladium/Tierkohle in Benzol durchgeführt. Sie zeigte unter Farbaufhellung eine  $H_2$ -Aufnahme, die im Mittel 4.09 Doppelbindungen pro Molekel entsprach, d. h. es mußten zwei  $\sigma$ -gebundene Ringe mit Dien-Struktur vorliegen. Damit stellen nunmehr die beiden Tetracyclopentadienyle zugleich auch die ersten lokalisiert  $\sigma$ -gebundenen Metallorganyllderivate des Niobs und Tantals dar. Ihre Stabilisierung dürfte der weitgehenden Metallschalenauffüllung zuzuschreiben sein, die im äußersten Fall bis auf ein Fehlelektron zur Xenon- bzw. Radonkonfiguration durch die zwei dann über all ihre Ring- $\pi$ -Elektronen an Niob bzw. Tantal gebundenen aromatisierten Fünfringe gehen könnte.

Formel I gibt unsere Vorstellung der Molekelgestalt mit zwei etwas zueinander geneigten, zentrisch gebundenen  $C_5H_5$ -Liganden wieder; seitlich in der Öffnung des Neigungswinkels der letzteren nehmen wir die „Dien“-Ringe an. Dies stünde in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen beträchtlichen Dipolmoment und



<sup>5)</sup> Frl. H. SPEISER sei für die Messung des Dipolmoments herzlich gedankt.

<sup>6)</sup> Wir danken Frl. H. HUMMEL für Aufnahme und Dr. H. P. FRITZ für Diskussion der IR-Spektren.

<sup>7)</sup> Nach Untersuchungen von R. SCHNEIDER.

entspräche Verhältnissen wie sie etwa bei  $(C_5H_5)_2MoH_2$ <sup>8)</sup> und  $(C_5H_5)_2WH_2$ <sup>8)</sup> IR-spektroskopisch<sup>9)</sup> oder bei  $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ <sup>10)</sup> röntgenographisch<sup>11)</sup> bewiesen wurden.

Durch ein ganz ähnliches präparatives Verfahren gelang es im übrigen, aus den Umsetzungsprodukten von  $MoCl_5$  mit  $NaC_5H_5$  in Benzol bzw. Diäthyläther auch ein violettes, diamagnetisches Molybdän(IV)-tetracyclopentadienyl,  $Mo(C_5H_5)_4$ <sup>12)</sup> zu isolieren. Hierüber, wie auch über ein aus  $WCl_6$  und  $NaC_5H_5$  überraschend erhaltenes rotbraunes Wolfram(VI)-hexacyclopentadienyl,  $W(C_5H_5)_6$ <sup>12)</sup>, wird nach Klärung ihrer Struktur demnächst gesondert berichtet werden.

Wir danken der HERMANN-SCHLOSSER-STIFTUNG, Frankfurt a. Main, für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (A. T.). Der Fa. UNION CARBIDE CORPORATION, New York, sind wir für die Schenkung von Niob, der Fa. HERMANN C. STARCK, Berlin, für kostenlose Überlassung von Tantalmetall besonders verbunden. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte uns mit einer großzügigen Gerätebeihilfe.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Vorbemerkung:* Alle nachfolgenden präparativen Arbeiten sind unter  $N_2$  bei peinlichem Luftausschluß durchzuführen, verwendete Lösungsmittel sind sorgfältig zu absolutieren.

1.  $Nb(C_5H_5)_4$ : In einem 500-ccm-Dreihalskolben, mit Rührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil,  $N_2$ -Ansatz und Tropftrichter ausgestattet, werden 2.3 g (0.1 Mol) fein zerteiltes *Natrium* mit 10 g (0.15 Mol) trockenem, monomerem *Cyclopentadien* in 200 ccm Diäthyläther zu  $NaC_5H_5$  umgesetzt. Anschließend wird das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen, der Rückstand von  $NaC_5H_5$  an der Ölpumpe getrocknet und in 200 ccm Benzol suspendiert. Unter kräftigem Rühren läßt man dazu eine Suspension von 2.7 g (0.01 Mol)  $NbCl_5$ <sup>13)</sup> in 150 ccm Benzol langsam eintropfen. Die Reaktionsmischung färbt sich zunächst sofort braun, nach etwa  $1/2$ —1 Stde. tief blauviolett. Nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung von  $Nb(C_5H_5)_4$  vom unlöslichen Rückstand über eine G-2-Fritte abfiltriert, das Benzol abgezogen und das rohe  $Nb(C_5H_5)_4$  durch zweimalige Extraktion über einer G-2-Fritte mit n-Pentan gereinigt. Schwarzblaue Kristalle! Ausb. 0.33 g (9.3 % d. Th., bez. auf  $NbCl_5$ ).

$Nb(C_5H_5)_4$  (353.3) Ber. Nb 26.30 C 67.99 H 5.71

Gef. Nb 26.60 C 67.70 H 5.90 Mol.-Gew. 364 (kryoskop. in Benzol)

#### 2. $Ta(C_5H_5)_4$

a) In Diäthyläther: In einer Anordnung wie unter 1. werden wieder 2.3 g (0.1 Mol) *Natrium* mit 10 g (0.15 Mol) *Cyclopentadien* umgesetzt. Der steifen Suspension von  $NaC_5H_5$  in Diäthyläther läßt man unter kräftigem Rühren sofort eine Suspension von 3.6 g (0.01 Mol)  $TaCl_5$ <sup>13)</sup> in 150 ccm Äther zutropfen. Die Mischung färbt sich erst olivgrün bis braun, nach etwa 1 Stde.

<sup>8)</sup> M. H. L. GREEN, C. N. STREET und G. WILKINSON, Z.<sup>1</sup> Naturforsch. **14b**, 738 [1959]; E. O. FISCHER und Y. HRISTIDU, ebenda **15b**, 135 [1960].

<sup>9)</sup> H. P. FRITZ, Y. HRISTIDU, H. HUMMEL und R. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **15b**, 419 [1960].

<sup>10)</sup> G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI und U. GIANNINI, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2975 [1957]; D. S. BRESLOW und N. R. NEWBURG, ebenda **81**, 81 [1959].

<sup>11)</sup> J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 86 [1959].

<sup>12)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von Y. HRISTIDU.

<sup>13)</sup> G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 979, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

jedoch tief rotviolett. Nach 12 stg. Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens an der Wasserstrahlpumpe abgezogen, der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet und mit n-Pentan wieder über einer G2-Fritte extrahiert. Das dabei erhaltene  $Ta(C_5H_5)_4$  wird durch erneute Extraktion mit Pentan nochmals gereinigt. Schwarzrotviolette Kristalle. Ausb. 0.48 g (10.9% d. Th., bez. auf  $TaCl_5$ ).

$Ta(C_5H_5)_4$  (441.3) Ber. Ta 41.00 C 54.43 H 4.57

Gef. Ta 40.30 C 55.17 H 4.74 Mol.-Gew. 458 (kryoskop. in Benzol)

b) *In Benzol*: Der nach 1. bereiteten Suspension von 0.1 Mol  $NaC_5H_5$  in Benzol läßt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 3.6 g (0.01 Mol)  $TaCl_5$  in 200 ccm Benzol zutropfen. Die zunächst hellbraune, bald jedoch rotviolette Mischung wird wieder 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die  $Ta(C_5H_5)_4$ -Lösung über eine G2-Fritte vom Rückstand abfiltriert, das Benzol abgezogen und das rohe  $Ta(C_5H_5)_4$  durch zweimalige Extraktion wie bei 2a) mit n-Pentan gereinigt. Ausb. 0.46 g (10.4% d. Th., bez. auf  $TaCl_5$ ).

Gef. Ta 40.58 C 54.19 H 4.65

3. *Die Hydrierung von  $Ta(C_5H_5)_4$*  erfolgte in einer gebräuchlichen Schlißapparatur im 100-ccm-Kolben unter peinlichem Luftausschluß. Als Lösungsphase dienten stets 25 ccm Benzol, die Einwaagen betragen jeweils etwa 30–60 mg, als zuvor zugesetzter Katalysator fanden pro Ansatz  $\sim 0.5$  g Pd/Tierkohle<sup>14)</sup> Verwendung.

*Versuche*: 1. Einwaage 33.9 mg  $Ta(C_5H_5)_4$ , verbrauchte Menge  $H_2$  6.73 ccm (0°/760 Torr). Das entspricht 3.91 Doppelbindungen bzw. 1.95  $\sigma$ -gebundenen Ringen.

2. Einwaage 53.2 mg  $Ta(C_5H_5)_4$ , verbrauchte Menge  $H_2$  11.13 ccm (0°/760 Torr), entspr. 4.12 Doppelbindungen bzw. 2.06  $\sigma$ -gebundenen Ringen.

3. Einwaage 52.1 mg  $Ta(C_5H_5)_4$ , verbrauchte Menge  $H_2$  11.21 ccm (0°/760 Torr), entspr. 4.24 Doppelbindungen bzw. 2.12  $\sigma$ -gebundenen Ringen.

<sup>14)</sup> Gattermann-Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, S. 330, 39. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1959.