

## ERNST OTTO FISCHER und YANI HRISTIDU

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LIV<sup>1)</sup>

## Molybdän-tetra-cyclopentadienyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Juli 1961)

Durch Umsetzung von  $\text{MoCl}_5$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  im Verhältnis 1:8 in Diäthyläther bzw. Benzol unter  $\text{N}_2$ -Schutz wurde rotviolettes  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  erhalten. Die extrem oxydationsempfindliche Verbindung ist diamagnetisch, in Benzol monomer löslich und weist in diesem ein Dipolmoment von 2.61 Debye auf. Nach IR- und NMR-Untersuchungen ist eine Molekelgestalt mit einem zentrisch gebundenen, symmetrisierten Ring und drei  $\sigma$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden mit Dienstruktur anzunehmen.

Vor kurzem berichteten wir über Tetracyclopentadienyle des Niobs und Tantals,  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ , die wir durch Umsetzung von  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in starkem Überschuß in Benzol bzw. Diäthyläther und Extraktion der trocknen Reaktionsrückstände mit n-Pentan erhalten konnten<sup>2)</sup>. Nachdem wir bereits vor längerer Zeit aus den Systemen  $\text{MoCl}_5/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{OC}_4\text{H}_8$  und  $\text{WCl}_6/\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{OC}_4\text{H}_8$  unter scharfen thermischen Bedingungen flüchtiges  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$  isoliert hatten<sup>3)</sup>, bemühten wir uns seit geraumer Zeit nun auch um eine schonendere Aufarbeitung derartiger Ansätze. Über ein dabei gefaßtes Molybdän-tetracyclopentadienyl,  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ , sei nach der Klärung seiner Struktur kurz berichtet.

Ähnlich wie bei der Darstellung von  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  setzt man zu seiner Synthese am besten  $\text{MoCl}_5$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  im Molverhältnis 1:8 in Diäthyläther oder auch Benzol um und extrahiert das zur Trockne gebrachte Reaktionsgemisch wiederum unter peinlichstem Luftausschluß mit n-Pentan. Man erhält dann im Rückflußkolben in guten Ausbeuten bis zu 40%  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  in tief rotvioletten Kristallen als Rohprodukt. Die Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens führt zum analysenreinen Metallorganyl.

Die an Luft rasch unter Aufhellung der Farbe sich oxydierenden Kristalle des neuen Metall-tetracyclopentadienyls sind unter  $\text{N}_2$  in Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran gut, in Diäthyläther, Cyclohexan oder n-Pentan nur wenig mit roter Farbe löslich. Chlorhaltige oder stark polare Medien zersetzen rasch.  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  ist im Hochvakuum bis 220° nicht flüchtig und zeigt keinen Schmelzpunkt; ab etwa 120° beobachtet man langsames Sintern. In Benzol wurde das Molekulargewicht monomer gefunden.

1) LIII. Mitteil.: E. O. FISCHER und K. BITTLER, Z. Naturforsch. im Erscheinen.

2) E. O. FISCHER und A. TREIBER, Chem. Ber. 94, 2193 [1961].

3) E. O. FISCHER und Y. HRISTIDU, Z. Naturforsch. 15b, 135 [1960]; vgl. auch M. H. L. GREEN, C. H. STREET und G. WILKINSON, ebenda 14b, 738 [1959].

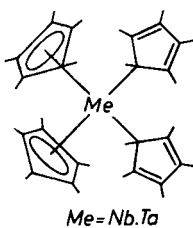
Eingehende Untersuchungen galten der Klärung der Molekelgestalt. Zunächst ergab sich auf der Guy'schen Waage für die feste Verbindung Diamagnetismus gemäß einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-30 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^4).$$

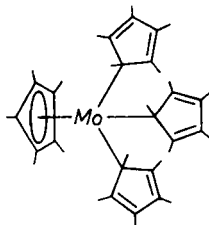
Das Dipolmoment wurde in Benzol zu  $\mu_{25^\circ} = 2.61 \pm 0.15$  Debye ermittelt<sup>5)</sup>.

Das IR-Spektrum von  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ <sup>6)</sup> zeigt die intensivsten Absorptionen bei 3067, 2907, 2849, 1560, 1423, 1359, 1102, 1054, 1012, 986, 894, 826 und 756/cm. Die Banden bei 3067, 1423, 1102, 1012 und 756/cm sichern das Vorliegen von symmetrisierten  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden in der Verbindung; die Absorptionen bei 2907, 2849, 1560, 1359, 1054, 894 und 826/cm sind stark konjugierten C=C-Bindungsfrequenzen lokalisiert  $\sigma$ -gebundener Ringe und ihren CH-Valenz- bzw. Deformationsschwingungen plausibel zuzuordnen. Das Vorliegen sowohl zentrisch gebundener wie auch  $\sigma$ -gebundener Ringe mit Dienstruktur ist daraus eindeutig zu folgern.

Während bei  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  das Verhältnis beider Ringarten durch Hydrierversuche an  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und die röntgenographisch gesicherte Gitteranalogie desselben mit  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  im Sinne eines Verhältnisses 2:2 und damit einer Gesamtstruktur beider Metallorganyle nach Formel I befriedigend geklärt werden konnte, brachte die Hydrierung von  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  keine eindeutige Entscheidung. Mit Palladium-Tierkohle fand sich in Benzol kein gesicherter Endpunkt der Wasserstoffaufnahme. Offensichtlich treten Sekundärreaktionen neben der Ringhydrierung auf. Qualitativ ließ sich das Vorliegen von  $\sigma$ -gebundenen Ringen mit Dienstruktur aus Umsetzungen mit Maleinsäure-anhydrid folgern; das entstehende schwerlösliche Addukt war jedoch nicht analysenrein zu erhalten. Schließlich wurde auch, allerdings erfolglos, versucht, eine Strukturanalogie von  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  mit  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  mittels Debyeogramm nachzuweisen.



I. Molekelgestalt von  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$



II. Strukturvorschlag für  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$

So wurde schließlich eine Klärung der Molekelgestalt von  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  mittels NMR-Messungen angestrebt. In Benzollösung und gegen Benzol als äußeren Standard ließen sich bei einer Feldstärke von 60 MHz drei Signalzüge feststellen.

<sup>4)</sup> Nach Messungen von Dipl.-Phys. A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München.

<sup>5)</sup> Frl. Dipl.-Chem. H. SPEISER sei für die Bestimmung herzlich gedankt.

<sup>6)</sup> Für Aufnahme des IR-Spektrums sei Frl. HUMMEL, für seine Diskussion Dr. H. P. FRITZ besonders gedankt.

Ein scharfes Signal wurde bei +2.87 ppm gefunden. Es liegt in dem von anderen  $\pi$ -Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen her bekannten Bereich und darf somit Protonen zugeordnet werden, die am zentrisch  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Ring sitzen. Ferner ergab sich ein Bandenkomplex bei +3.4 ppm, der sicher den „olefinischen“ Protonen der lokalisiert  $\sigma$ -gebundenen Ringe entspricht. Schließlich war noch ein sehr schwacher Signalzug um +6 ppm zu erkennen, der keine einwandfreie Intensitätsmessung zuließ und wohl den Protonen zuzuschreiben sein dürfte, die an den am Metall gebundenen C-Atomen der „Dien“-Ringe sitzen. Die sehr breite Kontur des letzteren Signals könnte dabei möglicherweise dadurch bedingt sein, daß nicht alle drei Protonen und damit alle drei lokalisiert  $\sigma$ -gebundenen Ringe sterisch streng gleichartig angeordnet sind.

Ein Intensitätsvergleich der beiden ersten Signale ergab in guter Näherung das Verhältnis 5:12 für „zentrische“ und „olefinische“ Protonen, so daß mit Sicherheit auf das Vorhandensein eines  $\pi$ - und dreier  $\sigma$ -gebundener  $C_5H_5$ -Ringe im Komplex zu schließen sein dürfte. Die beiden anderen Möglichkeiten — 2  $\pi$ - und 2  $\sigma$ - bzw. 3  $\pi$ - und 1  $\sigma$ -gebundener Ring — sind auf Grund der Kernresonanzmessungen auszuschließen. Im Einklang mit der zunächst vielleicht überraschenden Tatsache, daß damit  $Mo(C_5H_5)_4$  eine andere Anordnung der Ringe aufweist als  $Ta(C_5H_5)_4$  und  $Nb(C_5H_5)_4$  steht auch das Dipolmoment von 2.61 Debye, das von dem des  $Ta(C_5H_5)_4$  mit 4.09 Debye beträchtlich abweicht. Insgesamt dürfte nach unserer Auffassung eine Molekelgestalt nach II für  $Mo(C_5H_5)_4$  wohl am besten den gesamten Befunden gerecht werden. Ihre Ausbildung könnte im Sinne einer Bindungsdeutung möglicherweise durch eine  $d^4sp$ -Hybridisierung, die trigonal prismatische Bindungsrichtungen für das Metall bedingen würde, begünstigt sein.

Es bleibt vorerst offen, ob die als erste  $\pi$ -Cyclopentadienyle des Molybdäns beschriebenen Komplexe wie  $(C_5H_5)_2MoCl_2$ <sup>7)</sup> und  $[(C_5H_5)_2MoCl_2]^{2+}$ <sup>7)</sup> zwei  $\pi$ -gebundene Ringe tragen, was zunächst als weit wahrscheinlicher zu erachten ist, oder ob etwa auch hier eine unterschiedliche Ringbindung existiert.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine wertvolle Sachbeihilfe sowie Dr. W. BRÜGEL, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, und H. KELLER im eigenen Arbeitskreis für die Durchführung der Kernresonanzuntersuchungen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Tetra-cyclopentadienyl-molybdän*

a) *Darstellung in Diäthyläther*: In einem 1-l-Drehhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Hg-Ventil und  $N_2$ -Ansatz versehen ist, werden in 400 ccm absol.  $N_2$ -gesätt. Diäthyläther über Nacht 4.6 g (0.2 Mol) unter Xylol fein gekörntes Natrium mit 24.8 ccm (20.0 g; 0.30 Mol) trockenem, monomerem *Cyclopentadien* bei Raumtemperatur unter  $N_2$ -Schutz zu  $NaC_5H_5$  umgesetzt. Eine Lösung von 6 g (0.021 Mol) feingepulvertem *Molybdän(V)-chlorid* in 200 ccm Diäthyläther wird am nächsten Tag der  $NaC_5H_5$ -Suspension zugefügt, wobei der Kolbeninhalt dünnflüssig wird und gleichzeitig seine Farbe nach Rotviolett umschlägt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Std. unter  $N_2$  bei Raumtemperatur gerührt, dann i. Wasserstrahlvak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Das rotviolette

<sup>7)</sup> F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. 9b, 417 [1954].

Produkt wird nachfolgend mit n-Pentan (Sdp. 36–40°) auf einem Glaswollebausch unter sorgfältigem Luftausschluß ~36 Stdn. auf einer G2-Siebglasfritte extrahiert.  $Mo(C_5H_5)_4$  scheidet sich an der Wand des Extraktionskolbens in intensiv rotvioletten Kristallen ab. Das Rohprodukt wird unter  $N_2$ -Schutz auf einer G3-Fritte abgefangen und im  $N_2$ -Strom getrocknet. Zur weiteren Reinigung wiederholt man die Extraktion mit n-Pentan. Die rotvioletten Kristalle werden zuletzt abfiltriert und noch dreimal mit n-Pentan gewaschen. Ausb. roh: 3.04 g (39% d. Th.), rein: 1.90 g (24% d. Th., bez. auf Mo).

$Mo(C_5H_5)_4$  (356.3) Ber. Mo 26.93 C 67.41 H 5.66

Gef. Mo 27.10 C 67.28 H 5.93 Mol.-Gew. 371 (kryoskop. in Benzol)

b) *Darstellung in Benzol*: In einem wie oben ausgerüsteten 500-ccm-Dreihalskolben versetzt man unter Luftausschluß eine Suspension von 8.8 g (0.1 Mol)  $NaC_5H_5$  in 250 ccm absol.,  $N_2$ -gesätt. Benzol mit 3.0 g (0.01 Mol)  $MoCl_5$  in fester Form oder in 80 ccm Benzol gelöst und rührt das Gemisch ~15 Stdn. bei Raumtemperatur, wobei es zunächst braun, bald aber rotviolett wird. Anschließend filtriert man die Lösung über eine G2-Fritte von überschüssigem, ungelöstem  $NaC_5H_5$  ab, entfernt das Solvens i. Wasserstrahlvak. unter gelindem Erwärmen auf 40° und extrahiert den Rückstand wie bei a) mit n-Pentan. Ausb. 20% d. Th. an Reinprodukt.