

ERNST OTTO FISCHER und KLAUS ULM

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LV¹⁾**Zur Kenntnis des Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-Kations**

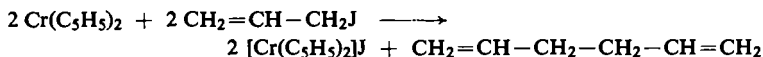
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 18. August 1961)

Durch Umsetzung einer benzolischen Lösung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Allyljodid unter N_2 im Verhältnis 1:1 ließ sich gelbes, wasserlösliches, pyrophores Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$, in sehr guter Ausbeute darstellen. Das in wäßrig neutraler Lösung kurzzeitig beständige, gelbbraune, paramagnetische Kation $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ weist 3 unpaare Elektronen auf. Es kann als Tetraphenylborat und Reineckeat gefällt werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Cyclopentadienyl-chrom-Komplexen²⁾ befaßten wir uns mit dem Verhalten des bisher noch nicht näher charakterisierten Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-Kations.

Schon früher hatten wir bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Jod im Unterschub ein gelbgrünes Fällungsprodukt erhalten, das seiner Analyse zufolge ein weitgehend reines $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ darstellte³⁾. Wir fanden nun ein günstigeres, sehr mildes Jodierungsmittel in Allyljodid, das sich mit $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol im Verhältnis 1:1 praktisch augenblicklich unter Ausfällung eines gelben, voluminösen Niederschlags umsetzt. Wäscht man diesen gründlich mit Benzol und Hexan aus, so erhält man unmittelbar ockergelbes Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$, in vorzüglicher Reinheit. Ähnlich der Reaktion des metallischen Natriums mit Allyljodid, die unter Bildung von Diallyl und Natriumjodid verläuft, nehmen wir auch bei dem stark reduzierend wirkenden $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ einen Reaktionsgang nach



an. Versucht man die Darstellung des Bromids und Chlorids des komplexen Kations auf dem nämlichen Wege mit Allylbromid oder Allylchlorid, so wird bereits ein Ring von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ abgespalten.

Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid ist außerordentlich sauerstoffempfindlich. Es gerät an Luft sofort ins Glimmen. Selbst in stark polaren Medien, wie Aceton oder Tetrahydrofuran ist es fast unlöslich und zersetzt sich darin rasch unter Grünfärbung. Der ausgeprägte Salzcharakter zeigt sich in der vorzüglichen Löslichkeit in Wasser, wobei sofort AgJ gefällt werden kann. Die resultierende, durch Hydrolyse schwach sauer reagierende gelbbraune Lösung des $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ -Kations ist nur wenig bestän-

1) LIV. Mitteil.: E. O. FISCHER und Y. HRISTIDU, Chem. Ber. 95, 253 [1962].

2) E. O. FISCHER, K. ULM und H. P. FRITZ, Chem. Ber. 93, 2167 [1960].

3) Dissertat. W. HAFNER, Techn. Hochschule München 1956; vgl. auch Angew. Chem. 68, 462 [1956].

dig. Während sie von Basen sofort zersetzt wird, gelingt es, sie unter Stickstoff durch sorgfältige Neutralisation etwa 5–10 Min. stabil zu halten. Man beobachtet dann eine allmählich sich verstärkende Blauverfärbung. An Luft tritt diese, vornehmlich im sauren Bereich, nahezu augenblicklich auf. Bei raschem Arbeiten unter Stickstoff erhält man jedoch ohne Schwierigkeiten aus der gelbbraunen Primärlösung mit Reineckeat und Tetraphenylborat Fällungen von gelblichem $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ bzw. gelbem $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Perchlorat-Ion fällt das Kation nicht. Stets entsteht aus dem freien, gelösten $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ -Ion zuletzt unter hydrolytischer Abdrängung aller Ringe eine grüne Chrom(III)-Lösung. Für die blaue Zwischenstufe nehmen wir eine Abspaltung des ersten Ringes an, ihre Konstitutionsklärung ist im Gange.

Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid zeigt keinen Schmp. und zersetzt sich unter N_2 langsam ab $\sim 150^\circ$. Zn- und Cu-Staub reduzieren es bei $170-180^\circ$ im Hochvak. in guter Ausbeute wieder zu rotem, absublimierendem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Auf der magnetischen Waage fand sich für die feste Verbindung entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{296^\circ\text{K}} = + (6060 \pm 600) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = + (9243 \pm 925) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = + (20170 \pm 1000) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Paramagnetismus in Höhe von 3.87 Bohrschen Magnetonen, d. h. es liegen 3 ungepaarte Elektronen vor⁴⁾, die dem zentralen $\text{Cr}^{3\oplus}$ zuzuschreiben sind.

Rasch unter Stickstoff vor Beginn der Zersetzung durchgeführte Lichtabsorptionsmessungen an $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$, gelöst in Wasser, ergaben Maxima bei $224 \text{ m}\mu$ (s) ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^4$), $273 \text{ m}\mu$ (m) ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4$), $370 \text{ m}\mu$ (ss) ($\epsilon = 6.3 \cdot 10^2$), $\sim 400 \text{ m}\mu$ (sh) ($\epsilon = 4.8 \cdot 10^2$), $455 \text{ m}\mu$ (w) ($\epsilon = 2.1 \cdot 10^2$) und $560 \text{ m}\mu$ (m) ($\epsilon = 2.7 \cdot 10^2$).

Das IR-Spektrum von KBr-Preßlingen und Nujolaufschlammungen von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ zeigt im Bereich des NaCl-Prismas Absorptionen bei 3058, 1421, 1112, 1007 und $835/\text{cm}$ und bestätigt mit diesen das Vorliegen zentrisch gebundener Fünfringe⁵⁾. Im langwelligen Infrarot finden sich im CsBr-Prismengebiet zwei typische Banden bei 479 und $381/\text{cm}$, die mit früheren Ergebnissen an weitgehend reinem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}$ gut übereinstimmen⁶⁾ und eindeutig sicherstellen, daß das so hydrolysenempfindliche Kation als echter koordinativ-kovalenter Aromaten-Metall- π -Komplex aufzufassen ist. Durch das größere Elektronendefizit zur Kryptonschale ist $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ im Vergleich zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus}$ jedoch wesentlich empfindlicher gegenüber nucleophilen Agentien.

Vergleichende Versuche zeigten im übrigen, daß auch das früher über die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit J_2 im Unterschuß erhaltene Jodid des Kations die gleichen Fällungen mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\ominus}$ und $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{\ominus}$ in Wasser ergibt. Man beobachtet jedoch bei diesem Produkt, daß stets nur unvollständig Lösung in Wasser eintritt. Die Dar-

⁴⁾ Herrn Dipl.-Phys. A. SEPP, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, sei für die Messungen herzlichst gedankt.

⁵⁾ Vgl. H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

⁶⁾ H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

stellung des Jodids über die Reaktion des $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Allyljodid verdient daher unbedingt den Vorzug.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine wertvolle Sachbeihilfe zur Durchführung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-jodid*: 2.77 g (15.2 mMol) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ werden unter N_2 in einem 150-ccm-Dreihalskolben, der mit Stickstoff-Ansatz, Rührer und Tropftrichter ausgestattet ist, in 50 ccm Benzol gelöst. Anschließend läßt man aus dem Trichter 1.38 ccm (2.55 g, 15.2 mMol) *Allyljodid* (Molverhältnis 1:1) tropfenweise unter Rühren zufließen. Sofort beginnt sich ein dicker gelber Niederschlag aus der braunwerdenden Lösung abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe wird zur Vollendung der Umsetzung am besten noch 1–2 Stdn. weitergerührt. Dabei ist wegen der extremen Luftempfindlichkeit von Lösung und Niederschlag peinlichst auf Dichtheit aller Schläffe und Hähne zu achten. Die Anbringung eines Hg-Überdruckventils empfiehlt sich. Anschließend wird auf einer G3-Fritte der kräftig gelbe Niederschlag sorgfältig von der braungrünen Lösung befreit, ehe er zuerst zweimal mit je 10 ccm Benzol und darauf mit n-Pentan, bis dieses farblos bleibt, gewaschen wird. Man trocknet zuletzt 5 Stdn. i. Hochvak. Die pulvrige, pyrophore ockerfarbene Substanz wird unter N_2 aufbewahrt. Die Ausb. ist praktisch quantitativ.

$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ (309.1) Ber. C 38.86 H 3.26 Cr 16.84 J 41.06
Gef. C 38.83 H 3.36 Cr 16.93 J 40.70

2. *Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-tetraphenylborat*: Eine frisch zubereitete Lösung von $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ in N_2 -gesätt. Wasser wurde mit einer wäßrigen N_2 -gesätt. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Lösung im Überschuß versetzt. Der sofort ausfallende gelbliche Niederschlag wurde rasch auf einer G3-Fritte von der nun grünbläulichen Lösung abgetrennt, mit N_2 -gesätt. Wasser gründlich gewaschen und 10 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Die Ausb. war praktisch quantitativ.

$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (501.4) Ber. C 81.44 H 6.03 Gef. C 81.31 H 6.33

3. *Di-cyclopentadienyl-chrom(III)-reineckeat*: Wie unter 2. wurde aus $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}$ -Lösung mit einer wäßr. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ -Lösung im Überschuß flockiges, gelbes $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ausgefällt, abfiltriert, mit N_2 -gesätt. Wasser gewaschen und 10 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ.

$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (500.4) Ber. C 33.59 H 3.22 N 16.78
Gef. C 33.68 H 3.32 N 16.13