

JOHANN F. CORDES

## Notiz über eine einfache Methode zur Darstellung von Niccelocen und Cobaltocen

Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,  
Ludwigshafen a. Rh.

(Eingegangen am 7. Juli 1962)

Die Herstellung von Dicyclopentadienylnickel oder Niccelocen soll nach Literaturangaben<sup>1,2)</sup> nicht -- in Analogie zu einer bewährten Herstellungsmethode für die entsprechende Eisenverbindung<sup>3)</sup>, das Ferrocen -- durch Umsetzung von Cyclopentadienylalkaliverbindungen mit wasserfreiem Nickelchlorid in Tetrahydrofuran möglich sein. Es war nur nach relativ umständlichen Verfahren<sup>4)</sup> mit mäßiger bis guter Ausbeute zugänglich.

Um so überraschender war daher die Feststellung, daß das Niccelocen mit praktisch quantitativer Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man bei der Umsetzung von in Tetrahydrofuran hergestelltem und gelöstem Cyclopentadienylnatrium mit wasserfreiem Nickelchlorid dafür sorgt, daß im Reaktionsgemisch Ammoniak<sup>5)</sup> anwesend ist. Das Ammoniak kann entweder gasförmig eingeleitet oder besser in Form des Nickel(II)-hexamminchlorides gleichzeitig mit dem Nickel eingebracht werden. Der Ammincomplex ist außerdem noch wesentlich leichter zugänglich als das wasserfreie Nickelchlorid.

Derivate des Cyclopentadiens, z. B. Methylcyclopentadien, können in entsprechender Weise zu substituierten Niccelocenen umgesetzt werden.

Diese Ergebnisse lassen sich mit gleichem Erfolg auch auf die Herstellung des Dicyclopentadienylkobalts oder Cobaltocens übertragen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Nickel(II)-hexamminchlorid:** Eine filtrierte Lösung von 475 g *Nickel(II)-chlorid-hexahydrat* (~2 Mol) in 950 ccm Wasser wird auf 60° erwärmt und im Verlauf von 5 Stdn. mit 400 g *Ammoniak* begast. Die tiefblaue Lösung bleibt zum Abkühlen etwa 8 Stdn. stehen; sie kann zur Vervollständigung der Kristallabscheidung anschließend noch 2 Stdn. mit einem Eisbad gekühlt werden. Der Kristallbrei wird abgenutscht, zweimal mit wenig Eiswasser, zweimal mit Äthanol sowie zweimal mit Äther gewaschen und anschließend an der Wasserstrahlpumpe trockengesaugt. Man erhält 380 - 420 g (82 - 91% d. Th.) *Nickelhexamminchlorid*.

**Kobalt(II)-hexamminchlorid:** Eine Lösung von 476 g *Kobalt(II)-chlorid-hexahydrat* (~2 Mol) in 750 ccm Wasser wird kurz aufgekocht, filtriert und bei etwa 60° im Verlauf von 6 Stdn. mit 400 g *Ammoniak* begast. Der anfangs auftretende violette Brei von Kobalt(II)-hydroxyd löst sich langsam wieder auf. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie beim Nickelsalz.

1) E. O. FISCHER, *Angew. Chem.* **67**, 477 [1955].

2) L. T. REYNOLDS und G. WILKINSON, *J. inorg. nuclear Chem.* **9**, 86 [1959].

3) Siehe z. B. G. WILKINSON in *Org. Syntheses* **36**, 31 [1956].

4) E. O. FISCHER und R. JIRA, *Z. Naturforsch.* **8 b**, 217 [1953].

5) Eine abgeschwächte Wirkung zeigen auch verschiedene organische Amine; siehe dazu CALIFORNIA RES. CORP. (Erf. E. G. LINDSTROM und M. R. BARUSCH), *Amer. Pat.* 2920090 C. A. **54**, 9956 e [1960], *Engl. Pat.* 774 529, C. **1959**, 8412; *Franz. Pat.* 1097 071, C. **1958**, 561 sowie G. R. KNOX, J. D. MUNRO, P. L. PAUSON, G. H. SMITH und W. E. WATTS, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 4619.

Man erhält bei dieser Arbeitsweise 360–400 g *Kobalt(II)-hexamminchlorid* (78–86% d. Th.) in groben, fleischfarbenen und luftbeständigen Kristallen. Bei den Fällungsverfahren unter Verwendung von Äthanol entsteht in der Regel ein sehr feinteiliges Produkt, das an der Luft leicht oxydiert wird.

*Dicyclopentadienylnickel (Niccelocen)*: Unter Stickstoff werden 12 g *Natrium* ( $\sim 0.5$  Mol) in 400 ccm Tetrahydrofuran mit frisch dest. *Cyclopentadien* umgesetzt. Wenn sich das Natrium vollständig gelöst hat, wird die Temperatur auf etwa 30° gesenkt. Nach Zugabe von 85 g *Nickel(II)-hexamminchlorid* darf die Temperatur nur langsam gesteigert werden. Bei 35–40° setzt eine Gasentwicklung ein, und die Lösung färbt sich tiefgrün. Unter langsamer Temperatursteigerung wird das Ammoniak vollständig ausgetrieben und die Mischung anschließend etwa 2 Stdn. auf 65° erwärmt.

Der nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende dunkelgefärbte Rückstand wird in eine Sublimationsapparatur übergeführt. I. Hochvak. wird das Niccelocen daraus bei Temperaturen zwischen 60 und 200° in tiefgrünen groben Kristallen analysenrein gewonnen. In zahlreichen Ansätzen wurde nie ein besonders luftempfindliches Rohprodukt erhalten; auch der hellgraue Sublimationsrückstand konnte ohne weiteres an der Luft gehandhabt werden. Nach anderen Methoden hergestellte Rohprodukte sowie deren Sublimationsrückstände erwärmen und entzünden sich oft an Luft. Die Ausb. an reinem *Niccelocen* beträgt regelmäßig zwischen 44 und 47 g (90–96% d. Th.). Das reine *Niccelocen* ist in groben Kristallen, wie sie bei der Sublimation anfallen, über Tage hinaus luftbeständig.

*Dicyclopentadienylkobalt (Cobaltocen)* wird wie *Niccelocen* bereitet, doch werden statt des Nickelkomplexes 75 g *Kobalt(II)-hexamminchlorid* eingesetzt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt ist jedoch luftempfindlich und wird am besten im Reaktionskolben unter Luftausschluß an eine Sublimationsapparatur gebracht. Das *Cobaltocen* wird in violettschwarzen groben Kristallen erhalten. In dieser Form ist es leidlich luftbeständig und kann schnell abgefüllt werden. Vorsicht ist geboten, wenn die groben Kristalle zerkleinert werden sollen; beim Zermörsern an Luft ist in der Regel Selbstentzündung zu beobachten. Die Ausb. an reinem *Cobaltocen* beträgt zwischen 42 und 47 g (86–96% d. Th.).

---