

Hermann Wolfgang Wehner, Ernst Otto Fischer und Jörn Müller

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CXII¹⁾

Über Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl- π -Komplexe von Molybdän(0) und Wolfram(0), ihre einwertigen Kationen sowie ein Cyclopentadienyl-benzol-wolfram(II)-hydrid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 26. Februar 1970)

Die Synthese der diamagnetischen, sublimierbaren Fünfring-Siebenring-Aromaten-Metall- π -Komplexe des Molybdäns $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ und Wolframs $C_5H_5W^0C_7H_7$ mittels der Systeme $MoCl_5/iso-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_7H_8/\text{Äther}$ bzw. $WCl_6/C_2H_5Li/C_5H_5Li/C_7H_8/\text{Äther}$ wird beschrieben. Beide Verbindungen reagieren in Benzol mit I_2 im Unterschluß zu paramagnetischen Monojodiden $[C_5H_5M^I C_7H_7]^+ J^-$ ($M = Mo, W$). Ein neues Verfahren zur Darstellung von $C_5H_5Mo^I C_6H_6$ wird angegeben. Abschließend wird über Versuche zur Darstellung von diamagnetischem $C_5H_5W^{II}HC_6H_6$ im System $WCl_6/iso-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_6H_8(1.3)/\text{Äther}$ berichtet.

Complexes Between Metals and Aromatic Compounds, CXII¹⁾

Cyclopentadienylcycloheptatrienyl π -Complexes of Molybdenum(0) and Tungsten(0), their Monovalent Cations and a Cyclopentadienylbenzenetungsten(II) Hydride

The synthesis of the diamagnetic, sublimable five-ring seven-ring aromatic metal π -complexes of molybdenum $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ and tungsten $C_5H_5W^0C_7H_7$ via the systems $MoCl_5/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/ether$ or $WCl_6/C_2H_5Li/C_5H_5Li/C_7H_8/ether$ is described. Both compounds react in benzene with a deficit of iodine to give the paramagnetic monoiodides $[C_5H_5M^I C_7H_7]^+ I^-$ ($M = Mo, W$). A new procedure is given for the preparation of $C_5H_5Mo^I C_6H_6$. Finally experiments to prepare diamagnetic $C_5H_5W^{II}HC_6H_6$ via the system $WCl_6/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/1.3-C_6H_8/ether$ are reported.

Bisher ist es noch nicht gelungen, Verbindungen des Typs $C_6H_6M^I C_7H_7$ und $M^{II}(C_7H_7)_2$ zu synthetisieren, obwohl die Metall-Ring-Bindung nach theoretischen Überlegungen z. B. in $Ti^{II}(C_7H_7)_2$ stabil sein sollte²⁾. Ein kürzlich dargestelltes $(C_7H_7)_2Pd^{II}Br_4$ ³⁾ dürfte unseres Erachtens wohl echte Salzstruktur mit $C_7H_7^+$ -Kationen und $[PdBr_4]^{2-}$ -Anionen aufweisen. Gemischte Ringverbindungen $C_5H_5M^0-C_7H_7$ sind bisher nur mit Vanadin⁴⁾ und Chrom^{5,6)} als Zentralatom ausführlich be-

¹⁾ CXI. Mittel.: E. O. Fischer und C. Elschenbroich, Chem. Ber. 103, 162 (1970).

²⁾ R. D. Fischer, Theoret. chim. Acta [Berlin] 1, 418 (1963).

³⁾ A. E. Kempainen und E. L. Compere, jr., J. inorg. nuclear Chem. 29, 588 (1967).

⁴⁾ R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 (1959).

⁵⁾ E. O. Fischer und S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 44 (1963); Chem. Ber. 99, 2905 (1966).

⁶⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1137.

schrieben worden. Von Molybdän und Wolfram wurden ferner aus $C_7H_7M^0(CO)_2J$ und NaC_5H_5 in „THF“ die Komplexe $C_5H_5M^0(CO)_2C_7H_7$ ($M = Mo, W$) zugänglich^{7,8)}. In ihnen ist der Siebenring jedoch nicht planar, sondern π -allyl-artig an das Metall gebunden anzunehmen. Ein homologes $C_5H_5Cr^0(CO)_2C_7H_7$ ist demgegenüber nicht bekannt⁹⁾. Die CO-freien Verbindungen $C_5H_5M^0C_7H_7$ ($M = Mo, W$), die aufgrund der Edelgasregel stabil sein sollten, konnten früher weder aus den entsprechenden Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Derivaten noch über eine Grignard-Reaktion dargestellt werden⁷⁾. Nachdem wir vor einiger Zeit über das System $ReCl_5/iso-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/Cyclohexadien-(1.3)/\text{Äther}$ ein $C_5H_5Re^I C_6H_6$ erhalten hatten¹⁰⁾, erschien uns die Grignard-Methode mit Metallhalogenid und entsprechenden Olefinen bei besonders schonenden Reaktionsbedingungen auch hier als ein aussichtsreicher Syntheseweg.

Cyclopentadienyl-molybdän(0)-cycloheptatrienyl und Cyclopentadienyl-wolfram(0)-cycloheptatrienyl

I. Darstellungsverfahren

Cyclopentadienyl-molybdän(0)-cycloheptatrienyl

Durch zweistündige Umsetzung des Systems $MoCl_5/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_7H_8/\text{Äther}$ bei Raumtemp. wurde nach Methanolyse und Abpumpen flüchtiger Bestandteile ein viskoser Rückstand erhalten, der sich chromatographisch mittels Benzol in zwei Komponenten auftrennen ließ. Die schneller wandernde, hellbraune Zone I ergab ein zähes, durch polymere Öle verunreinigtes Produkt. Erhöhte man die Temperatur bei guter Wärmeisolierung auf 120° , so sublimierten aus diesem i. Hochvak. in ca. 1–2proz. Ausb. dunkelbraune, violettstichige Kristalle. Mitdestillierende Flüssigkeit ließ sich in einer geeigneten Vorlage abfangen. Nach Reinigung in Äther konnte die Verbindung $C_5H_5Mo^0C_7H_7$, wie schon kurz mitgeteilt¹¹⁾, als Strukturisomeres von $Mo^0(C_6H_6)_2$ ¹²⁾ identifiziert werden.

Der diamagnetische Komplex zeigt unter Stickstoff keinen definierten Schmp., er beginnt im geschlossenen Röhrchen ab 250° unter Dunkelfärbung zu sublimieren. $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ ist damit thermisch beträchtlich stabiler als $Mo^0(C_6H_6)_2$. Es bildet bei Sublimation i. Hochvak. auch bei erhöhten Temperaturen keinen Metallspiegel, während bei Di-benzol-molybdän(0) hierfür bereits eine geringfügige Überschreitung der Sublimationstemperatur von $\sim 110^\circ$ genügt. Letzteres dürfte unseres Erachtens ganz wesentlich auf die große Bildungstendenz des freien Benzolmoleküls mit seiner hohen Mesomerieenergie zurückzuführen sein. Das äußerst luftempfindliche $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ ist in Äther und Benzol nur mäßig, in Hexan dagegen schwer löslich; in Schwefelkohlenstoff, Methanol oder Aceton gelöst, zersetzt es sich allmählich.

⁷⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **3**, 785 (1964).

⁸⁾ R. B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem. **5**, 1837 (1966).

⁹⁾ R. B. King, J. organomet. Chem. **8**, 129 (1967).

¹⁰⁾ E. O. Fischer und H. W. Wehner, Chem. Ber. **101**, 454 (1968).

¹¹⁾ E. O. Fischer und H. W. Wehner, J. organomet. Chem. **11**, 29 (1968).

¹²⁾ E. O. Fischer und H. O. Stahl, Chem. Ber. **89**, 1805 (1956).

Aus der langsamer wandernden gelbgrünen Zone II ließ sich nach Umkristallisieren in geringer Ausb. die metallorganische Base $(C_5H_5)_2Mo^{IV}H_2$ ^{13,14)} gewinnen. Entsprechend früheren Versuchen¹⁰⁾ weist auch dieser Reaktionsverlauf damit auf das Auftreten von Metall-hydrid-Zwischenstufen hin.

Cyclopentadienyl-wolfram(0)-cycloheptatrienyl

Die Isolierung des isosteren $C_5H_5W^0C_7H_7$ versuchten wir zunächst sinngemäß über das System $WCl_6/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_7H_8/\text{Äther}$. Nach mehrstündiger Umsetzung bei Raumtemp. fiel hier bei der chromatographischen Aufarbeitung eine gelbbraune Zone an, die $(C_5H_5)_2W^{IV}H_2$ ^{13,14)} enthielt. In ihrem Vorlauf trat jedoch noch ein dunkles, luftempfindliches Öl auf, aus dem sich nach seiner Abtrennung bei 140° i. Hochvak. einige wenige violette Kriställchen verflüchtigen und am Kühlfinger abfangen ließen. Ihr Massenspektrum bewies das Vorliegen von $C_5H_5W^0C_7H_7$. Zur Verbesserung der Ausb. versuchten wir dann wegen der außerordentlich stark bevorzugten Bildungstendenz von $(C_5H_5)_2W^{IV}H_2$ die Konzentration an gelöstem Cyclopentadienylligand möglichst gering zu halten, wozu LiC_5H_5 in Äther dienen sollte. Bei Einsatz des kombinierten Systems $Li-i-C_3H_7/Hexan/LiC_5H_5/C_7H_8/\text{Äther}$ bei Temperaturen unter +5° und UV-Bestrahlung sank die Ausb. an $(C_5H_5)_2W^{IV}H_2$ in der Tat um mehr als die Hälfte. Dennoch stieg diejenige an $C_5H_5W^0C_7H_7$ nur geringfügig an. Vermutlich ist die Wolfram-Kohlenstoff-Bindung im intermediär auftretenden Cyclopentadienyl-wolfram-isopropyl-Komplex schon zu stabil, um im gewünschten Maß weiter zu reagieren. Ein solches Verhalten – geringe Reaktionsfähigkeit von länger- bzw. verzweigt-kettigen, an ein schweres Metallatom gebundenen Alkylresten – steht auch mit *Kings*⁷⁾ Befunden in Einklang, der bei seinen Versuchen einen braunen, Isopropylgruppen enthaltenden Festkörper ungeklärter Konstitution erhalten hatte. Die Auswechslung des in Hexan gelösten Isopropyl-lithiums gegen Äthyl-lithium in Äther ermöglichte schließlich im vorerwähnten System bei Einhaltung einer nur sehr kurzen Bestrahlungszeit die Isolierung von $C_5H_5W^0C_7H_7$ in etwa 1.5proz. Ausbeute.

Die diamagnetische violetschwarze Verbindung zeigt unter N_2 keinen definierten Schmp. Sie beginnt im geschlossenen Röhrchen ab 290° zu sublimieren. In reinem Zustand ist sie weniger luftempfindlich als $W^0(C_6H_6)_2$, das nur bis 160° thermisch stabil ist. Äther, Benzol und Xylol lösen $C_5H_5W^0C_7H_7$ nur schlecht.

II. Physikalisch-chemische Untersuchungen

IR-Spektren

Tab. 1. gibt einen Überblick über die IR-Spektren der nunmehr vollständig bekannten drei $C_5H_5M^0C_7H_7$ -Komplexe ($M = Cr, Mo, W$) mit Versuch der Zuordnung. Man findet die Absorptionen für π -gebundene C_5H_5 - und C_7H_7 -Liganden. Die starke Intensität der Ringdehnungsschwingung um 1100/cm läßt in allen drei Komplexen den eindeutig kovalenten Charakter der Metall-Fünfring-Bindung erkennen, der – wie aus den Verschiebungen der γE_1 -CH-Frequenzen von 822 nach 835/cm (also nach höheren Wellenzahlen) und der ωE_1 - bzw. ωA_1 -CC-Schwingungen von 1423

¹³⁾ E. O. Fischer und Y. Hristidu, Z. Naturforsch. **15b**, 135 (1960).

¹⁴⁾ M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4854.

nach 1416/cm und von 1110 nach 1103/cm (also nach tieferen Wellenzahlen) ersichtlich — vom Chrom zum Wolfram hin zunimmt. Aus der Bandenverschiebung der ωA_1 -CC-Schwingung von 1244 nach 1235 und der CH-Deformationsschwingungen von 970 nach 961/cm („in plane“) bzw. von 799 nach 812/cm („out of plane“) — also nach tieferen bzw. höheren Frequenzen — ergibt sich auch eine Verstärkung der kovalenten Metall-cycloheptatrienyl-Bindung zum schwereren Metall hin. Alle IR-spektroskopischen Befunde lassen sich so interpretieren, daß bei Verbindungen des Typs $C_5H_5M^0C_7H_7$ ($M = Cr, Mo, W$) die negative bzw. positive Aufladung der Ringe zum schwereren Zentralatom hin stetig abnimmt, wodurch eine bessere Rückbindung in die antibindenden Aromaten- π -Orbitale ermöglicht und damit eine verstärkte Bindung an das Metall bewirkt wird.

Tab. 1. IR-Spektren der $C_5H_5M^0C_7H_7$ -Komplexe ($M = Cr, Mo, W$) (KBr-Preßling, Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer Modell 21)

$C_5H_5Cr^0C_7H_7$	$C_5H_5Mo^0C_7H_7$	$C_5H_5W^0C_7H_7$	Zuordnung
3030 s	3030 m		
2976 m	2976 w	2959 w	(νA_1 -CH-5,7)
2933 sw	2933 sh	2917 sw	(νE_1 -CH-5,7)
1706 w	1695 sw	1698 sw	(5,7)
1623 w	1623 sw	1637 sw	(5,7)
1433 sh	1428 sh	1433 sw	(ωE_1 -CC-7)
1423 s	1418 s	1416 s	(ωE_1 -CC-5)
1244 m	1238 w	1235 sw	(ωA_1 -CC-7)
1110 ss	1104 ss	1103 s	(ωA_1 -CC-5)
1014 ss	1008 s	1008 s	(δE_1 -CH-5)
1004 ss	1001 s	1000 s	
970 s	962 m	961 m	(δE_1 -CH-7)
863 ss	865 sw	871 m	(γE_1 -CH-7)
833 m	835 sh	839 sh	(5)
822 s	829 ss	835 ss	(γE_1 -CH-5)
808 ss	805 s	818 s	(γA_1 -CH-5)
	799 ss	812 ss	(γA_1 -CH-7)

Intensitätsbezeichnungen: sw = sehr schwach, s = stark, w = schwach, ss = sehr stark, m = mittel, sh = Schulter.

1H -NMR-Spektren

Das 1H -NMR-Spektrum von $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ zeigt in C_6D_6 (Varian A 60) zwei Resonanzsignale, deren Auflösung sich durch Temperatursteigerung merklich verbessern ließ. Wurde die Messung in *p*-Xylol bei 100° vorgenommen, so fand sich nur mehr im unteren Teil der beiden „peaks“ bei $\delta = 2.02$ und 2.17 ppm, bezogen auf das Kern-H-Aromaten-Signal des Solvens, eine Überlappung. Die graphische Integration ergab ein Intensitätsverhältnis von 5 : 7. Durch weitere Temperaturerhöhung konnte keine vollständige Trennung der beiden Absorptionen mehr erreicht werden, vielmehr wurden diese zusehends breiter und unschärfer. Möglicherweise liegt hier ein ähnliches Verhalten wie in $C_7H_7V^{-I}(CO)_3$ vor, das bekanntlich bei tiefen Temperaturen ein scharfes, bei höheren jedoch ein breites Signal liefert¹⁵⁾. Die im Vergleich zum

¹⁵⁾ H. P. Fritz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 97, 1389 (1964).

homologen $C_5H_5Cr^0C_7H_7^5)$ (Fünfring $\tau = 6.25$, Siebenring $\tau = 4.42$ ppm, in CS_2) eingetretene Signalinversion dürfte vermutlich von einer anderen Ladungsverteilung der Liganden herrühren.

Die geringe Löslichkeit von $C_5H_5W^0C_7H_7$ in herkömmlichen organischen Solventien erlaubte keine 1H -NMR-Untersuchungen.

Massenspektren

Die Massenspektren der Mo- und W-Verbindung sind in Tab. 2 aufgeführt (Atlas CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV). Bei einer nominalen Elektronenenergie von 10 eV treten nur die Peakgruppen der Molekülionen $MC_{12}H_{12}^+$ auf, die jeweils die berechnete Intensitätsverteilung zeigen. Die Art der Fragmentierung bei 50 eV ist nur

Tab. 2. Massenspektren der $C_5H_5M^0C_7H_7$ -Komplexe (50 eV) (M = Mo, W)

Ion	relat. Intensität für	
	M = Mo	M = W
$MC_{12}H_{10-12}^+$	100	100
$MC_{10}H_{6-10}^+$	9.6	45
$MC_8H_{4-8}^+$	12	24
$MC_6H_{2-6}^+$	15	9.3
$MC_4H_{1-2}^+$	4.8	2.1
M^+	15	< 1
$MC_{12}H_{10-12}^{2+}$	13	20
$MC_{10}H_{6-10}^{2+}$	< 1	14
$MC_8H_{4-8}^{2+}$	—	5.8

wenig charakteristisch für die Konstitution der Komplexe. Die Bruchstückbildung erfolgt nämlich überwiegend durch partiellen Abbau der Ringliganden unter Eliminierung von C_2H_2 -Einheiten und H_2 -Molekülen und nicht durch einfache Ringablösung wie etwa im Falle des homologen $C_5H_5Cr^0C_7H_7^{16)}$. Das Massenspektrum des letzteren zeigt neben dem Molekülpeak ($I_r = 100$) hauptsächlich die Fragmente $CrC_5H_5^+$ ($I_r = 18$) und Cr^+ ($I_r = 80$) sowie u. a. die weniger intensiven Ionen $CrC_{10}H_{10}^+$ ($I_r = 4.1$), $CrC_6H_6^+$ ($I_r = 1.2$) und $CrC_{12}H_{12}^{2+}$ ($I_r = 2.0$). Analoge Abweichungen der Fragmentierung von Metallkomplexen der 1. zu solchen der 2. und 3. Übergangsreihe weisen u. a. auch die Dicyclopentadienyle der Chrom-, Mangan- und Eisengruppe auf¹⁷⁾. Die zunehmende Teilfragmentierung der Liganden beim Übergang zu höheren Homologen legt im Einklang mit IR-spektroskopischen Befunden eine zunehmende Verschiebung der Elektronendichte von den Liganden zum Zentralatom hin nahe, wodurch die C—C-Bindungen in den Ringen relativ zur kovalenten Metall-Ring-Bindung geschwächt werden. Die von der Cr- zur W-Verbindung hin wachsende Intensität doppelt geladener Ionen spiegelt die Zunahme der Beständigkeit höherer Oxidationsstufen der Zentralmetallatome wider.

¹⁶⁾ J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

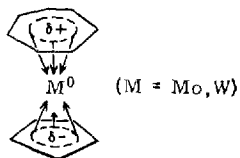
¹⁷⁾ J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen beschränkten sich auf die Ermittlung der Gitterparameter¹⁸⁾ von $C_5H_5Mo^0C_7H_7$. Wie $C_5H_5V^0C_7H_7$ ¹⁹⁾ und $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ ²⁰⁾ weist auch die Mo-Verbindung ein ortho-rhombisches Gitter auf ($a = 10.88$, $b = 10.52$, $c = 8.10$ Å, $V_z = 927$ Å³). Vermutlich ist die Anordnung der Ringe ähnlich wie im Vanadin- und Chromkomplex. Auffällig ist der kleinere Wert des Zellvolumens V_z ($C_5H_5V^0C_7H_7$: $V_z = 953$ Å³, $C_5H_5Cr^0C_7H_7$: $V_z = 950$ Å³).

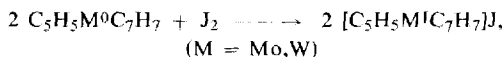
III. Molekelgestalt von $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ und $C_5H_5W^0C_7H_7$

Wir folgern aus den gesamten vorstehenden Untersuchungen für $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ wie $C_5H_5W^0C_7H_7$ eine zum schon früher eingehend beschriebenen $C_5H_5Cr^0C_7H_7$ analoge Molekelgestalt mit zwei einander parallel gegenüberstehenden C_5H_5 - und C_7H_7 -Ring, die durch Einbeziehung ihrer π -Elektronensysteme in die zentralen Metallatome deren Edelgaskonfiguration und damit den Diamagnetismus der Moleküle bedingen. Es liegen zu $Mo^0(C_6H_6)_2$ und $W^0(C_6H_6)_2$ elektronenischere Metallorganyle gesteigerter Stabilität vor.



Cyclopentadienyl-molybdän(I)-cycloheptatrienyl-Kation und Cyclopentadienyl-wolfram(I)-cycloheptatrienyl-Kation

$C_5H_5Mo^0C_7H_7$ wie $C_5H_5W^0C_7H_7$ ließen sich mit J_2 im Unterschub in Benzol nach



ähnlich wie früher $C_5H_5Cr^0C_7H_7$, in ihre komplexen Kationen überführen. Der Paramagnetismus wurde an dem goldgelben, lichtempfindlichen $[C_5H_5Mo^I C_7H_7]J$ mit $\mu_{\text{eff}} = 2.2$ BM nachgewiesen, was recht gut einem ungepaarten Elektron entspricht. Mit Jodüberschuß entstehen braune Produkte, vermutlich Trijodide, die mit alkoholischer SO_2 - oder Thiosulfat-Lösung zum Monojodid reduziert werden können. Das besser zugängliche $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ ließ sich mit HCl in Benzol nicht protonieren, statt dessen erfolgte Oxydation zum Kation. In halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Methylenechlorid oder Chloroform wird es wie $Mo^0(C_6H_6)_2$ augenblicklich oxydativ zersetzt.

Der Konstitutionsbeweis für die komplexen Kationen folgt aus der Ähnlichkeit der IR-Spektren der Jodide mit dem in Tab. 3 (S. 2264) zum Vergleich mit aufgeführten $[C_5H_5Cr^I C_7H_7]J$. Man erkennt zunächst, daß die Absorptionen der drei Jodide in Intensität und Lage denen der Neutralverbindungen recht ähnlich sind.

¹⁸⁾ Nach Untersuchungen von Dr. P. F. Lindley.

¹⁹⁾ G. Engebretson und R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. **85**, 481 (1963).

²⁰⁾ Persönl. Mitteil.: D. R. Russel, University of Leicester.

Tab. 3. IR-Spektren der $[C_5H_5M^1C_7H_7]J$ -Komplexe ($M = Cr, Mo, W$) (KBr-Preßling)

$[C_5H_5Cr^1C_7H_7]J$	$[C_5H_5Mo^1C_7H_7]J$	$[C_5H_5W^1C_7H_7]J$
3021 s	3021 s	3021 m
2926 w	2916 w	2899 w
1776 m	1775 sw	
1669 w		1629 w
1451 sw		1471 m
1433 s	1425 s	1425 s
		1412 s
		1379 w
1248 s	1242 m	1241 sw
1111 s	1106 s	1117 s
		1060 m
1008 ss	1005 s	1014 s
968 s	960 s	951 s
862 ss	860 m	866 m
831 s		838 s
810 ss	816 ss	824 ss

Die Kationen zeigen sonst gegenüber den $C_5H_5M^0C_7H_7$ -Komplexen eine geringfügige Verschiebung der γ_{CH} -Schwingung („out of plane“) bei $\sim 820/cm$ und der ω_{CC} -Frequenz bei $\sim 1420/cm$ nach höheren Wellenzahlen. Sie könnte vielleicht auf die verringerte Elektronendichte am Zentralatom der Oxydationsstufe $+1$ zurückzuführen sein.

Zur Existenz von Cyclopentadienyl-benzol-wolfram(II)-hydrid

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen versuchten wir auch, die bisher noch unbekanntenen Hydridkomplexe des Typs $C_5H_5M^1HC_6H_6$ ($M = Mo, W$) darzustellen. Sie lassen durch die Edelgaskonfiguration der Metalle eine gewisse Stabilität erwarten. Für die zunächst mit Molybdän ausgeführten Versuche verwandten wir das System $MoCl_5/i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_6H_8-(1.3)$. Cyclohexadien-(1.3) war schon früher bei der Synthese von $C_5H_5Re^1C_6H_6$ mit Erfolg verwendet worden¹⁰⁾. Wir erhielten nach der üblichen Aufarbeitung ein dunkles öliges Produkt, aus dem sich $(C_5H_5)_2Mo^{IV}H_2$ ^{13,14)} sowie in sehr geringer Menge das rotbraune, paramagnetische $C_5H_5Mo^1C_6H_6$ ²¹⁾ isolieren ließen. Letztere Verbindung ist damit nun in einer Einstufensynthese zugänglich. Das erhoffte $C_5H_5Mo^1HC_6H_6$ war nicht zu beobachten.

Da die $W-H$ -Bindung größere Stabilität verspricht, versuchten wir anschließend bei $C_5H_5W^1HC_6H_6$ mit einer Umsetzung von WCl_6 mit $i-C_3H_7MgBr/C_5H_5MgBr/C_6H_8-(1.3)$ zum Ziel zu kommen. Bei sehr schonender Reaktionsführung in der Kälte mit nur sehr kurzer UV-Bestrahlung erhielten wir im Zuge der chromatographischen Aufarbeitung eine einheitliche, gelbbraune Zone, in der sich IR-spektroskopisch $(C_5H_5)_2W^{IV}H_2$ ^{13,14)} nachweisen ließ. Nach der Aufarbeitung zeigte jedoch die massenspektrometrische Untersuchung, daß in den gelben Kristallen zu etwa 8–10% noch ein weiterer Komplex mit m/e 330 vorlag. Dieses Mol.-Gewicht entsprach genau dem erhofften $C_5H_5W^1HC_6H_6$.

²¹⁾ E. O. Fischer und F. J. Kohl, Chem. Ber. **98**, 2134 (1965).

Die chromatographische Anreicherung des Hydrids bereitete größte Schwierigkeiten. Sie ließ sich schließlich durch mehrmaliges Adsorbieren an Al_2O_3 und Eluieren mit Benzol/Hexan (1 : 1) bis zu einem Gemisch $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}\text{HC}_6\text{H}_6$: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2$ von etwa 2 : 1 steigern. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte für dieses Verhältnis im Gemisch und bei Annahme eines Zusammenfallens der „Chemischen Verschiebungen“ der C_5H_5 -Protonen plausibel interpretiert werden. Es zeigte in C_6D_6 bei $\tau = 5.98$ und 6.13 ppm — gemessen gegen internes TMS — zwei scharfe Signale im Intensitätsverhältnis 3 : 5, die sich den Benzol- und den Cyclopentadienyl-Protonen zuordnen ließen. Vergleichsweise findet sich die Resonanzlinie der Aromatenprotonen in reinem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2$ in C_6D_6 bei $\tau = 5.76$ ppm. Die Signalverschiebung der C_5H_5 -Protonen um 0.37 ppm könnte durch Ligandenaustausch in einer Gleichgewichtsreaktion bewirkt werden, wie sie schon früher an anderen Systemen beobachtet worden ist ²²⁾.

Durch Sublimation über eine Frittenplatte gelang schließlich noch eine weitere Auftrennung des Substanzgemisches. Winzige eigelbe Nadelchen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}\text{HC}_6\text{H}_6$ schlugen sich am darübergesetzten Kühlfinger nieder, während noch vorhandenes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2$ an der Frittenplatte abgeschieden blieb.

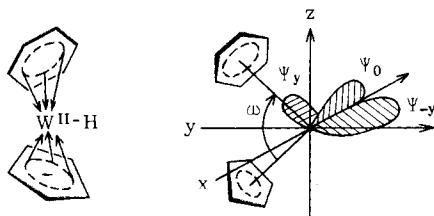
Das IR-Spektrum des nur noch ganz schwach verunreinigten $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}\text{HC}_6\text{H}_6$ zeigte im KBr-Preßling eindeutig zuzuordnende Banden bei 1405 s ($\omega_{\text{E}_1\text{-CC}}$), 1104 s ($\omega_{\text{A}_1\text{-CC}}$), 1005 s ($\delta_{\text{E}_1\text{-CH}}$), 876 m ($\gamma_{\text{E}_1\text{-CH}}$) und $816/\text{cm}$ s ($\gamma_{\text{A}_1\text{-CH}}$) für den π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring sowie solche bei 1416 s ($\omega_{\text{E}_1\text{-CC}}$), 992 ss ($\delta_{\text{E}_1\text{-CH}}$), 963 s ($\omega_{\text{A}_1\text{-CC}}$), 903 w ($\gamma_{\text{E}_1\text{-CH}}$) und $782/\text{cm}$ ss ($\gamma_{\text{A}_1\text{-CH}}$) für den Benzolring. Vergleicht man diese mit den IR-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), so ergibt sich aus der Verschiebung der tiefer liegenden $\gamma_{\text{A}_1\text{-CH}}$ -Schwingung (wahrscheinlich auf den sterischen Einfluß des Zentralatoms zurückzuführen) von 779 für die Chrom- über 789 für die Molybdänverbindung nach $816/\text{cm}$ für den Wolfram-Komplex eine Verstärkung der überwiegend kovalenten Metallcyclopentadienyl-Bindung vom niederen zum höheren Homologen hin. Hierfür spricht auch die Frequenzänderung der $\omega_{\text{E}_1\text{-CC}}$ -Schwingung. Die Absorption der langwelligen $\gamma_{\text{A}_1\text{-CH}}$ -Schwingung des π -gebundenen Benzols liegt für $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}\text{HC}_6\text{H}_6$ bei $782/\text{cm}$ um 20 bzw. 22 Wellenzahlen höher als für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_6$ und deutet damit ebenfalls auf eine etwas festere Wolfram-Sechsring-Bindung hin. Eine intensive Bande bei $1822/\text{cm}$ — für eine weit schwächere bei $1905/\text{cm}$ sind Spuren des Dihydrids verantwortlich — ordnen wir der ν_{WH} -Schwingung zu. Sie ist damit gegenüber der im $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2$ um $80/\text{cm}$ nach niedrigeren Frequenzen verschoben, liegt aber immer noch erheblich kürzerwellig als die ν_{MH} -Schwingungen in den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^{\text{III}}\text{HC}_6\text{H}_6]^{+10}$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{\text{IV}}\text{H}]^{+23}$, die bei 1705 bzw. $1645/\text{cm}$ gefunden wurden. Ein gutes Maß für die Bindungsstärke bilden die Kraftkonstanten, die sich in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}\text{HC}_6\text{H}_6$ zu 1.96 mdyne/Å und in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}^{\text{IV}}\text{H}_2$ vergleichsweise zu 2.15 mdyne/Å errechnen. Die außerordentlich starke Intensität der MH-Valenzschwingung läßt die WH-Bindung des Monohydrids als stark polarisiert erscheinen.

Im Cyclopentadienyl-benzol-wolfram(II)-hydrid, das dem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}^{\text{III}}\text{HC}_6\text{H}_6]^{+10}$ -Kation ¹⁰⁾ isoster ist und das fehlende Bindeglied in der isoelektronischen Reihe

²²⁾ Persönl. Mitteil. Dr. C. G. Kreiter.

²³⁾ I. Pavlik und J. Subrt, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 76 (1967).

$(C_5H_5)_2W^{IV}H_2 - W^0(C_6H_6)_2$ darstellt, vermuten wir einen „Doppelkegel“-Komplex mit π -gebundenen symmetrischen Liganden, in dem die Ringe gegeneinander abgewinkelt sind. Wegen der energetisch günstiger liegenden antibindenden e_2 -Niveaus des Benzols ist der Winkel zwischen den Ringebenen in $C_5H_5W^{II}HC_6H_6$ wahrscheinlich kleiner als etwa derjenige in $(C_5H_5)_2Mo^{IV}H_2$, der röntgenographisch zu $34 \pm 1^\circ$ bestimmt wurde^{24, 25)}.



In Anlehnung an eine von *Ballhausen* und *Dahl* gegebene Bindungsvorstellung für Aromaten-Metall-Komplexe mit zwei gleichartigen, nicht parallelen Ringliganden²⁶⁾, sind auch in unserem Falle drei nicht bindende Metall-Hybrid-Orbitale zu erwarten, von denen zwei nichtbindend sind und das dritte die Bindung zum Hydridwasserstoff eingeht. Angesichts zweier verschiedener Ringliganden müssen diese Orbitale nicht mehr notwendigerweise streng koplanar liegen. Auch der Hydridwasserstoff muß dann nicht mehr unbedingt auf der Winkelhalbierenden der beiden Ringnormalen sitzen.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* sind wir für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *C. G. Kreiter* für Diskussionen über die 1H -NMR-Spektren sehr zu Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Operationen sind unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff auszuführen. Alle Lösungsmittel müssen absolut wasserfrei und N_2 -gesättigt sein.

1. *Cyclopentadienyl-molybdän(0)-cycloheptatrienyl*: In einem 0.5-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter befinden sich 250 ccm Äther und 6 g (250 mg-Atom) *Magnesiumspäne*. Man läßt unter Rühren 25 ccm (270 mMol) *Isopropylbromid* zutropfen. Nach vollständiger Umsetzung werden unter Stickstoff langsam 12 ccm (147 mMol) frisch dest. *Cyclopentadien*, das zuvor noch über $CaCl_2$ getrocknet worden ist, zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt.

In einem 1-l-Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz, Tropftrichter, Rückflußkühler und Quecksilberventil werden 5.8 g (20.3 mMol) $MoCl_5$ unter magnetischem Rühren in 400 ccm Äther gelöst. Nach Abkühlung auf -30° werden 25 ccm (270 mMol) *Cycloheptatrien* zugegeben. Man läßt unter intensivem Rühren die zuvor bereitete Grignard-Mischung zutropfen, wobei sich die Lösung unter langsamer Gasentwicklung dunkelbraun färbt. Nach Vereinigung der Reaktionspartner entfernt man das Kältebad, rührt 2 Stdn. bei Raumtemp., kühlt wiederum auf -30° und zersetzt noch vorhandene Grignard-Komponente mit ca. 30 ccm (750 mMol) CH_3OH unter kräftigem Rühren. Das ausgefallene Methylat wird über Glaswolle und Filterflocken auf einer G3-Fritte abgesaugt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Ölpumpenvak.

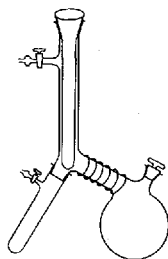
²⁴⁾ *M. Gerloch* und *R. Mason*, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 296.

²⁵⁾ *S. C. Abrahams* und *A. P. Ginsberg*, *Inorg. Chem.* **5**, 500 (1966).

²⁶⁾ *C. J. Ballhausen* und *J. P. Dahl*, *Acta chem. scand.* **15**, 1333 (1961).

abgezogen. Um polymere Öle möglichst zu entfernen, trocknet man 2 Stdn. i. Hochvak. bei 40–50°. Der noch zähflüssige Rückstand wird in 200 ccm Benzol aufgenommen und erneut filtriert. Man chromatographiert die auf ca. 10 ccm eingeeengte dunkelbraune Lösung auf einer Säule (1.5 m × 2 cm) an neutralem Al₂O₃ (Fa. Woelm, 4% H₂O). Das Chromatogramm trennt bald in eine schneller wandernde gelbbraune (I) und in eine langsamer laufende gelbgrüne (II) Komponente auf, die beide mit Benzol eluiert werden.

Die nach Einengen von Zone I erhaltene konz. Lösung wird in ein Sublimationsgefäß (s. Abbild.) übergeführt. Nach Abziehen der restlichen flüchtigen Bestandteile trocknet man den viskosen Rückstand bei 50° i. Hochvak. und führt einen schräg nach oben versetzten wassergekühlten Finger ein. Bei guter Wärmeisolierung (Umwicklung mit Asbestschnur) wird bis 120° i. Hochvak. sublimiert, wobei sich ein Großteil des C₅H₅Mo⁰C₇H₇ in dunkelbraunen, violettstichigen Kristallen am Finger niederschlägt, während die leichter flüchtigen Bestandteile des Öls und der Rest des Produktes in die Vorlage ablaufen. Das Öl wird mit wenig Hexan versetzt und auf -78° abgekühlt. Man vereinigt den ausgefallenen braunen Niederschlag (ca. 5–10 mg) mit der am Kühlfinger befindlichen Substanz und kristallisiert mehrmals aus Äther unter Tiefkühlung um. Ausb. 48 mg C₅H₅Mo⁰C₇H₇ (1.8%, bez. auf MoCl₅), Zers.-P. (N₂) ca. 250° unter teilweiser Verflüchtigung.



[C 74/70.1]

Sublimationsgefäß zur Reingewinnung von C₅H₅Mo⁰C₇H₇

Das Absorptionsspektrum wurde im sichtbaren Bereich in Benzol und im ultravioletten in Hexan aufgenommen: 14700, 18500, 24600, 30400, 39200, 41200 (log ε = 4.0), 45200/cm.

MoC₁₂H₁₂ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Mo 38.04

Gef. C 57.02 H 4.73 Mo 38.01

Mol.-Gew. 254 (massenspektrometr., bez. auf ⁹⁸Mo)

Di-cyclopentadienyl-molybdän(IV)-dihydrid: Von dem unter 1. beschriebenen Ansatz verbleibt aus der gelbgrünen Zone II nach Abpumpen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen i. Hochvak. ein graugelbes Produkt, das mehrmals aus Hexan unter Tiefkühlung umkristallisiert wird. Ausb. 115 mg (C₅H₅)₂Mo^{IV}H₂ (4.8%, bez. auf MoCl₅), Schmp. 182–184° (Zers.).

MoC₁₀H₁₂ (228.2) Ber. C 52.62 H 5.30 Gef. C 53.06 H 5.33

2. *Cyclopentadienyl-wolfram(0)-cycloheptatrienyl*: Die Darstellung erfolgt ähnlich wie bei 1. In Abänderung wird jedoch die Grignard-Mischung durch das System LiC₂H₅/Hexan/LiC₅H₅/Äther ersetzt. LiC₂H₅ erhält man aus C₂H₅Br und Lithium²⁷⁾; seine Gehaltsbestimmung erfolgt nach Hydrolyse durch Titration mit n/10 HCl. Verwendet man zur Synthese von LiC₅H₅ feinverteiltes Lithium, so kann das aufwendige Arbeiten in flüssigem Ammoniak vermieden werden.

²⁷⁾ D. Bryce-Smith und E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1953, 861.

Man suspendiert hierzu in einem 1-*l*-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter 8.33 g (1.20 g-Atom) *Li*-Staub — pulverförmiges Lithium gewinnt man durch „Turraxieren“ (Ultraturrax, Fa. Jahnke & Kunkel, Staufen/Brsg.) von geschmolzenem *Li* in Tetralin bei 180°, Absaugen, Nachwaschen mit Hexan und Trocknen i. Hochvak. — in 500 ccm siedendem Äther. Dann läßt man unter Rühren 200 ccm (2.40 Mol) frisch dest. C_5H_6 zutropfen. Nach 48stdg. Kochen unter Rückfluß hat sich das gesamte Lithium umgesetzt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 76.5 g LiC_5H_5 (89%, bez. auf *Li*).

In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit N_2 -Ansatz, Rückflußkühler, KPG-Rührer und Quecksilberventil werden 6.75 g (16.9 mMol) WCl_6 in 500 ccm Äther gelöst. Nach Abkühlung auf -30° gibt man portionsweise 3.25 g (45 mMol) LiC_5H_5 zu*). Anschließend wird ein Tropftrichter aufgesetzt. Man läßt dann während 1 Stde. unter intensivem Rühren 300 ccm Hexan, die 8.65 g (240 mMol) LiC_2H_5 enthalten, langsam zulaufen. Nach beendeter Zugabe und 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird in der Kälte — die Temp. soll $+5^\circ$ nicht übersteigen — 1 Stde. mit UV-Licht bestrahlt, wobei die anfangs geringe Gasentwicklung zunimmt und eine Verfärbung nach Dunkelbraun eintritt. Die Aufarbeitung folgt der unter 1. angegebenen Vorschrift.

Schließlich chromatographiert man die eingeengte Lösung (5–10 ccm) auf einer Säule (1.5 m \times 2 cm) an neutralem Al_2O_3 (Fa. Woelm, 6% H_2O). Das Chromatogramm, welches in 3 Komponenten aufspaltet, wird mit Benzol entwickelt. Die schneller wandernden Zonen I (hellbraun) und II (gelbgrün) eluiert man mit dem gleichen Lösungsmittel, die langsamer laufende Zone III (rotbraun) dagegen mit Äther.

Die Benzolphase (Zone I) wird nach Einengen auf ca. 5 ccm in ein Sublimationsgefäß übergeführt. Nach Abziehen des restlichen Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. bei 60° führt man den wieder schräg nach oben versetzten, diesmal mit festem CO_2 gekühlten Finger in die unter 1. beschriebene Apparatur ein und sublimiert bei guter Wärmeisolierung bis 160° , wobei sich am unteren Teil des Fingers winzige violette Kriställchen abscheiden. Aus dem Öl, das in die Vorlage abtropft, ist mit Hexan kein Niederschlag mehr erhältlich. Das feuchte Sublimat wird vorsichtig mit wenig Hexan in einem 5-ccm-Schlenk-Rohr gekühlt. Man läßt in der Kälte absitzen und hebert die überstehende Lösung ab. Nach Waschen mit Äther unter Tiefkühlung wird ein lilafarbenes Produkt erhalten. Ausb. 28 mg $C_5H_5W^0C_7H_7$ (1.4%, bez. auf WCl_6), Zers.-P. unter N_2 ab 290° unter teilweiser Verflüchtigung.

$WC_{12}H_{12}$ (340.2) Ber. C 42.37 H 3.55 W 54.07

Gef. C 42.20 H 3.20 W 55.00

Mol.-Gew. 342 (massenspektrometr., bez. auf ^{185}W)

Di-cyclopentadienyl-wolfram(IV)-dihydrid: Von dem unter 2. beschriebenen Ansatz verbleibt nach Abpumpen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen i. Hochvak. aus Zone II ein hellgelbes Pulver, das mehrmals aus Hexan in der Kälte umkristallisiert wird. Ausb. 57 mg $(C_5H_5)_2W^{IV}H_2$ (3.2%, bez. auf WCl_6), Schmp. $161-162^\circ$ (Zers.).

$WC_{10}H_{12}$ (316.1) Ber. C 37.98 H 3.83 Gef. C 37.63 H 3.57

Zone III enthält eine rotbraune Substanz, die wegen zu geringer Menge nicht charakterisiert werden konnte. Das IR-Spektrum deutet ebenfalls auf eine Cyclopentadienyl-wolfram-Verbindung hin.

*) Ein Zusammengeben von trockenem WCl_6 und LiC_5H_5 ist tunlichst zu vermeiden, da unter Flammerscheinung äußerst heftige Verpuffung eintreten kann, die von starker Ruß- und HCl -Entwicklung begleitet ist.

3. *Cyclopentadienyl-molybdän(1)-tropylium-jodid*: In einem 50-ccm-Schlenk-Rohr werden 46 mg (0.18 mMol) $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ in 30 ccm Benzol gelöst. Man läßt portionsweise aus einer Pipette unter magnetischem Rühren 10 ccm einer benzolischen Lösung, die 22 mg (0.08 mMol) resublimiertes *Jod* enthält, vorsichtig zulaufen. An der Eintropfstelle bildet sich sofort ein dunkelbrauner, wahrscheinlich Polyjodide enthaltender Niederschlag, dessen Farbton unter weiterer Umsetzung mit noch vorhandenem $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ alsbald nach Gelb umschlägt. Die braune Lösung entfärbt sich zusehends, bis zuletzt ein nur noch schwacher Farbton anzeigt, daß ein geringer Überschuß an $C_5H_5Mo^0C_7H_7$ unverbraucht übriggeblieben und eine Polyjodidbildung neben der Oxydation nicht eingetreten ist. Nach beendeter Jodzugabe rührt man noch 2 Stdn., läßt absitzen und pipettiert das Lösungsmittel vorsichtig ab. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther und Trocknen i. Hochvak. bei 60° verbleibt ein goldgelbes, lichtempfindliches Pulver. Ausb. 53 mg [$C_5H_5Mo^I C_7H_7$] $^+ J^-$ (89%, bez. auf $C_5H_5Mo^0C_7H_7$).

$MoC_{12}H_{12}J$ (379.1) Ber. C 38.01 H 3.19 Mo 25.31 Gef. C 38.50 H 3.26 Mo 25.62

4. *Cyclopentadienyl-wolfram(1)-tropylium-jodid*: Die Darstellung geschieht ähnlich wie unter 3. angegeben. 10 ccm einer benzolischen Lösung, die 9 mg (0.03 mMol) $C_5H_5W^0C_7H_7$ enthalten, werden mit 3.3 mg (0.013 mMol) J_2 , gelöst in 5 ccm Benzol, umgesetzt. Nach beendeter Reaktion muß beim Abhebern der Flüssigkeit wegen der geringen Mengen mit großer Vorsicht verfahren werden. Das Aufwirbeln des Niederschlags läßt sich bei Anwendung einer 1-ccm-, „Fortuna“-Pipette, die eine lange dünne Stahlkanüle aufweist, recht gut vermeiden. Nach dem Waschen mit Äther und Trocknen i. Hochvak. ist ein gelborangefarbenes, lichtempfindliches Produkt erhältlich. Ausb. 9 mg [$C_5H_5W^I C_7H_7$] $^+ J^-$ (75%, bez. auf $C_5H_5W^0C_7H_7$).

$WC_{12}H_{12}J$ (467.1) Ber. J 27.27 Gef. J 27.20

5. *Cyclopentadienyl-molybdän(1)-benzol*: Die Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben. Eine Grignard-Mischung, bereitet aus 6 g (250 mg-Atom) *Mg*, 25 ccm (270 mMol) *i-C₃H₇Br* und 10 ccm (122 mMol) C_5H_6 in 250 ccm Äther, wird mit 6.4 g (23 mMol) $MoCl_5$ und 25 ccm (260 mMol) C_6H_8 -(1.3), zuvor in 400 ccm Äther gelöst, 2 Stdn. bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Methanolyse und Trocknung wird in 250 ccm Benzol aufgenommen, erneut filtriert und die eingeeengte dunkle Lösung (5–10 ccm) auf einer Säule (1.5 × 2 cm) an neutralem Al_2O_3 (Fa. Woelm, 4% H_2O) chromatographiert. Das Chromatogramm entwickelt man mit Benzol und wäscht die beiden Zonen (I rotbraun und schneller wandernd, II gelbgrün gefärbt) mit dem gleichen Lösungsmittel aus.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterläßt die rotbraune Zone I einen viskosen Rückstand, der nach Waschen mit wenig Hexan fest wird. Man filtriert das Rohprodukt über eine G3-Kühlfritte und sublimiert es anschließend bei 60° i. Hochvak. Zur Entfernung hartnäckig anhaftender Ölrreste werden die rotbraunen Kristalle aus Hexan unter Tiefkühlung umkristallisiert. Ausb. 34 mg $C_5H_5Mo^I C_6H_6$ (1.2%, bez. auf $MoCl_5$), Schmp. 214–217° (Zers.).

$MoC_{11}H_{11}$ (239.2) Ber. C 55.22 H 4.60 Gef. C 54.93 H 4.78

Aus der gelbgrünen Zone II lassen sich nach entsprechender Reinigung (vgl. 1., 5. Abs.) Nadeln isolieren, die anhand des IR-Spektrums als $(C_5H_5)_2Mo^{IV}H_2$ identifiziert wurden. Ausb. 130 mg (4.9%, bez. auf $MoCl_5$).

6. *Cyclopentadienyl-benzol-wolfram(II)-hydrid*: In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 5 g (12.5 mMol) WCl_6 und 30 ccm (312 mMol) *Cyclohexadien*-(1.3) in 400 ccm Äther gelöst. Bei –30° werden unter intensivem Rühren 250 ccm einer Grignard-Mischung, bereitet nach 1. aus 6 g (250 mg-Atom) *Mg*, 25 ccm

(270 mMol) *i*-C₃H₇Br und 8 ccm (97.5 mMol) C₅H₆, langsam zugetropft. Man läßt 2 Stdn. in der Kälte reagieren und bestrahlt anschließend 1 Stde. mit UV-Licht, wobei die Innentemp. des Kolbens +5° nicht übersteigen soll. Nach schonender Aufarbeitung (wie bei 1.) erhält man durch Chromatographie auf einer Säule (1.5 m × 2 cm) an Al₂O₃ „neutral“ (Fa. Woelm, 5% H₂O) eine einheitlich wandernde Zone, eine diamagnetische Substanz enthaltend, deren IR-Spektrum mit dem von (C₅H₅)₂W^{IV}H₂ übereinstimmt. Das Produkt wurde 3mal an basischem Al₂O₃ (Fa. Woelm, 5% H₂O) adsorbiert, mit Benzol/Hexan (1:1) ausgewaschen und die beiden Hälften des Eluats jeweils getrennt aufgefangen.

Nach Vereinigung der ersten Fraktionen und Abziehen des Lösungsmittels wird der viskose Rückstand mit wenig Benzol in das unter 1. beschriebene Sublimationsgefäß übergeführt. Unter guter Wärmeisolierung destilliert man bei langsamer Steigerung der Temp. von 40° auf 120°, währenddessen ein gelbes Öl vom Finger in die gekühlte Vorlage abtropft. Man nimmt das Öl in der Kälte in wenig Hexan auf und pipettiert die überstehende Lösung vorsichtig vom ausgefallenen Rohprodukt ab, das anschließend aus Hexan umkristallisiert wird: Ausb. 8 mg (0.5%, bez. auf WCl₆). Die CH-Analyse (gef. C 39.03 H 3.81) sowie das PMR-Spektrum sprechen für ein Substanzgemisch, in dem C₅H₅W^{IV}HC₆H₆ und (C₅H₅)₂W^{IV}H₂ im Mengenverhältnis 2 : 1 vorliegen.

Eine weitere Reinigung gelingt mittels Sublimation durch eine G3-Frittenplatte. Bei 60° schlagen sich i. Hochvak. an einem über dieser angebrachten wassergekühlten Finger winzige eigelbe Nadelchen von C₅H₅W^{IV}HC₆H₆ nieder, die laut IR-Spektrum nur mehr Spuren von (C₅H₅)₂W^{IV}H₂ enthalten. Wegen der äußerst geringen Ausb. (0.1%, bez. auf WCl₆) wurde vorerst auf eine weitere Charakterisierung des Komplexes verzichtet.

Aus den gesammelten zweiten Fraktionen lassen sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan unter Tiefkühlung weitere 90 mg (6.8%, bez. auf WCl₆) an (C₅H₅)₂W^{IV}H₂ gewinnen.

[74/70]