

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXIV*. ZUR FRAGE EINES CYCLOPENTADIENYL-KATIONS

H. P. FRITZ UND L. SCHÄFER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Juli 1963)

Seit der grundlegenden theoretischen Behandlung aromatischer Verbindungen durch E. Hückel² stellt sich immer wieder die Frage nach ungewöhnlichen π -Elektronen-Systemen. Unter anderem ist die Existenz des Cyclopentadienyl-Kations, für das sich nach dem einfachen MO-Verfahren ein Triplett-Grundzustand und eine Elektronendelokalisierungsenergie von 1.24β errechnet, experimentell noch unbewiesen, obwohl dieses spezielle Problem sowie das substituierter Kationen mehrfach bearbeitet wurde.

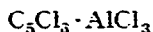
Ziegler und Schnell³ beschreiben eine violett gefärbte Lösung, die bei der Umsetzung von Pentaphenyl-cyclopentadienol mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird. Physikalische Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Bloom und Krapcho⁴ setzten deshalb diese Arbeiten mit einigen Veränderungen fort und schlossen auf Grund der UV-Spektren auf das Vorliegen eines den MO-Berechnungen entsprechenden Kations. Wenn dieser Arbeit auch in wesentlichen Punkten von Breslow und Chang⁵ widersprochen wurde, so lassen sich doch aus der schwefelsauren Lösung des Pentaphenyl-cyclopentadienols nach Hydrolyse organische Folgeprodukte isolieren, deren Bildung gut über ein intermediäres Cyclopentadienyl-Kation zu formulieren ist.

Später konnten sowohl Klages und Hoheise⁶ das Auftreten einer solchen Lösung beobachten, wenn sie konzentrierte Schwefelsäure auf Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien einwirken liessen, als auch Kurreck⁷, der mit amino-substituierten Pentaphenylcyclopentadienyl-bromiden arbeitete, die bei Basenzusatz ebenfalls eine bis -50°C beständige rote Lösung ergeben. Kurreck erklärte die Färbung mit dem Vorliegen eines Cyclopentadienyl-Kations, das durch heterolytische Abspaltung des Halogens infolge des Elektronendruckes der Aminsubstituenten entsteht.

Dieser Ansicht schien entgegengustehen⁷, dass je Molekül Cyclopentadienyl-Kation im ESR-Spektrum statt des Spins von 2 ungepaarten Elektronen nur 10^{-2} "Mol Elektronenspin" nachgewiesen werden konnten. Bekanntlich sind jedoch an Lösungen Triplett-Zustände mittels ESR-Messungen bislang nicht feststellbar gewesen. Lediglich an Kristallen wurden wenige positive Messergebnisse bekannt. (Vgl. etwa Ref. 8.) Die rote bis violette Farbe der Lösungen, entsprechend Absorptionen zwischen 500 und 600 $m\mu$, wird auch für das rotviolette Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikal beschrieben³. Nach allem ist somit die Frage nach der Existenz

* XXIII. Mittlg. Ref. 7.

eines Cyclopentadienyl-Kations unseres Erachtens bisher nicht befriedigend beantwortet.



Eigene Arbeiten hatten das Ziel, durch Abspalten eines Chlorid-Ions aus Hexachlorcyclopentadien mittels Aluminiumchlorid den kationischen Fünfring zu erhalten. Dabei sollte die Bildungstendenz des Tetrachlor-aluminat-Ions, $[\text{AlCl}_4]^-$, als "Triebkraft" der Reaktion verwertet werden.

Dazu wurde C_5Cl_6 mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 2:1 unter Luftausschluss unter Rühren innerhalb von 5 Minuten auf 120°C erhitzt. Unter Auflösen des Al_2Cl_6 färbte sich die Reaktionsmischung dunkelrot, bis sie bei 120°C plötzlich erstarrte. Sublimationsversuche des so erhaltenen Produktes bei 150°C ergaben unter anderem ein rotes Harz, das nach einigen Stunden kristallisierte und dann einen Schmp. von $81\text{--}84^\circ\text{C}$ aufwies. Die Analysen entsprachen einer Zusammensetzung $\text{C}_5\text{Cl}_6 \cdot \text{AlCl}_3$. (Gef.: C, 14.81; Al, 6.52; Cl, 78.1. C_5AlCl_7 ber.: C, 14.78; Al, 6.64; Cl, 78.54 %.)

Die Substanz ist äusserst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft rasch. Sie ist unlöslich in Solventien wie CCl_4 und C_6H_{12} , unter Reaktion mit dem Lösungsmittel bzw. Zersetzung löslich in Benzol, HCCl_2 , HSiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder Al_2Br_6 . Dadurch war keine Molegewicht-Bestimmung mittels Gefrierpunkts-Erniedrigung oder Siedepunkts-Erhöhung möglich. Eine Dampfdruckbestimmung im HV liess sich ebenfalls nicht durchführen, da die Substanz nicht ohne Rückstand sublimierbar ist.

Daher kam den Ergebnissen physikalisch-chemischer Messungen besondere Bedeutung zu:

1. Die Verbindung zeigt auf der Gouy'schen Waage eindeutig Diamagnetismus*. Nach den MO-Berechnungen müsste sie jedoch im Triplett-Zustand des pentagonalsymmetrischen Kations 2 ungepaarte Elektronen aufweisen und damit paramagnetisch sein.

2. Das UV-Spektrum zeigt für eine dünne auf ein Küvettenfenster unter N_2 aufsublimierte Schicht Maxima bei 560, 523 und $370\text{ m}\mu$; die Extinktionskoeffizienten liessen sich nicht bestimmen. Die zweite Bande dürfte eine schwach verschobene "Dien-Bande" des C_5Cl_6 sein, für die sie bei $325\text{ m}\mu$ beobachtet wird.

3. Das IR-Spektrum konnte an einer dünnen Schicht des $\text{C}_5\text{Cl}_6 \cdot \text{AlCl}_3$ in Polyäthylenbeutel zwischen NaCl- und CsBr-Fenstern unter N_2 aufgenommen werden. Von Interesse war ein Vergleich mit den Spektren von C_5Cl_6 und verschiedenen Aluminiumchlorid-Verbindungen (Tab. 1).

Dabei zeigte sich, dass zahlreiche Banden des C_5Cl_6 mit geringfügigen Verschiebungen im Spektrum des $\text{C}_5\text{Cl}_6 \cdot \text{AlCl}_3$ auftreten. So erscheinen etwa die beiden ω_{CC} des C_5Cl_6 bei 1608 und 1576 cm^{-1} als eine Absorption bei 1580 cm^{-1} , die totalsymmetrische ω_{CC} bei 966 cm^{-1} im Addukt bei 960 cm^{-1} . Daraus kann geschlossen werden, dass noch immer eine Dien-Ring-Struktur vorhanden ist. Aus der Lage der asymmetrischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen kann eine π -Komplexbildung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen verneint werden, ebenso ein pentagonal-symmetrisches C_5Cl_5^+ -Kation, da dessen höchste ω_{CC} sicher unterhalb ca. 1430 cm^{-1} liegen müsste.

Die intensiven IR-Banden des C_5Cl_6 bei 804 , 707 und 680 cm^{-1} entsprechen

* Herrn Dipl. chem. K. E. SCHWARZHANS danken wir für die Ausführung der magnetischen Messung. Da das Molegewicht nicht bestimmt werden konnte, lässt sich χ_{Mol} nicht angeben.

TABELLE I
 IR- UND RAMAN-SPEKTREN

C_5Cl_6, β		$C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$	$Al_2Cl_6, Schmelze$	$AlCl_3, Krist.$	$K[AlCl_4]$
Raman ^b	IR	IR	Raman ¹⁰	IR	IR
		1709 w			
1606 4	1608 s	1580 w			
1572 10	1576 m				
1280 2					
1229 8	1234 s	1207 w			
	1209 w				
	1188 m				
	1161 w				
1139 4	1140 s	1150 w			
1035 1	1025 m				
	975 m				
961 5	966 m	960 m			
	939 w	922 w			
908 1					
		882 m			
875 0					
	860 m				
845 0		856 w			
806 6	804 ss				
	755 w	752 w			
710 1	707 ss				
683 2	680 ss			672 w	
		610 w	606 2		
599 1		505 w	506 3	580 sw	
			438 1	495 sw	490 s. br
394 8				462 w	
301 1	n.u.				
		319 m	340 10	328 m	
		307 m			
282 1					
260 0					
238 5					

Es bedeutet: ss sehr starke, s starke, m mittelstarke, w schwache und sw sehr schwache Absorption, br breite Bandenform, n.u. nicht untersucht.

ν_{C-Cl} , wobei die dritte von Schwingungen der CCl_2 -Gruppe stammt. Die ersten beiden Frequenzen erscheinen im Spektrum des $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$ nach 882 und wahrscheinlich 753 cm^{-1} verschoben. Die CCl_2 -Schwingungen dagegen finden sich nicht mehr für das Addukt. Da sich auch die Nickschwingung der CCl_2 -Gruppe des C_5Cl_6 bei 394 cm^{-1} (Ref. 9) im $AlCl_3$ -Addukt nicht mehr beobachten lässt, sollte an dieser Stelle des Fünfring-Moleküls bei der Verbindungsbildung eine Veränderung eingetreten sein.

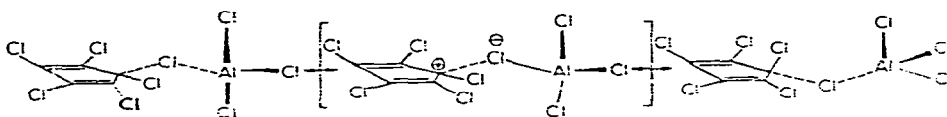
Nach Berücksichtigung der Bindungslängen in $[AlCl_4]^-$ und Al_2Cl_6 von 2.13 Å (Ref. 11) und 2.06 bzw. 2.21 Å (Ref. 12) lässt sich ausgehend von der 490 cm^{-1} -Bande des Tetrachloro-aluminat-Ions und der 606 cm^{-1} -Bande des Aluminiumchlorids, als deren $\nu_{Al-Cl(\text{endst.})}$, die Frequenz der Brücken-Chlor-Bindungen bei 340 cm^{-1} zuweisen. Daraus lässt sich dann weiter folgern, dass im kristallinen $AlCl_3$ wie auch im $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$ Brücken-Chlor-Aluminium-Bindungen vorhanden sein müssen, die etwa die gleiche Länge wie im Al_2Cl_6 haben. Andererseits lässt sich die 610 cm^{-1} -Bande des Adduktes als Valenzfrequenz endständiger Al-Cl-Bindungen deuten. Die beiden längstwelligsten Banden des Adduktes stellen wahrscheinlich zwei koppelnde

Valenzschwingungen eines $C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} Al$ -Vierringes dar, von denen die bei 319 cm^{-1} überwiegenden C-Cl-Charakter haben dürfte, die bei 307 cm^{-1} jedoch mehr einer Al-Cl-Frequenz entsprechen sollte.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Der gefundene Diamagnetismus, das Auftreten der "Dien-Bande" im UV-Spektrum bei $320\text{ m}\mu$, die erhalten gebliebenen C=C-Frequenzen des C_5Cl_5 im IR-Spektrum und das Fehlen einer $[AlCl_4]^-$ -Bande schliessen ein nach der MO-Theorie zu erwartendes, pentagonal-symmetrisches Kation, etwa in der Verbindung $[C_5Cl_5][AlCl_4]$, mit Sicherheit aus. Aus der Lage der C=C- und C-Cl-Valenzfrequenzen darf man folgern, dass nicht nur die Doppelbindungen erhalten blieben, sondern dass der Grad der Konjugation schwach erhöht ist. Das Verschwinden der CCl_2 -Frequenzen zusammen mit dem Auftreten von Brücken-Chlor-Valenzfrequenzen, legt den Schluss nahe, dass das 1-C-Atom mit Aluminium über Cl-Brücken verbunden ist. Dabei erscheint fraglich, ob noch Al-Cl-Al-Brücken im $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$ vorhanden sind, so dass eine dimere Struktur resultieren würde. Die beobachtete Zahl der Brücken-Chlor-Schwingungen scheint dafür zu nieder. Das Fehlen einer Bande bei 340 cm^{-1} , wie sie für geschmolzenes Al_2Cl_6 beschrieben wird¹², zeigt auf jeden Fall, dass in einer dimeren Struktur die Al-Cl-Al-Brücken schwächer als im reinen Aluminiumchlorid sein müssen. Auch müsste in diesem Fall für das Aluminium eine sechs-fache Koordination angenommen werden, wie sie etwa im kristallinen $AlCl_3$ gegeben ist.

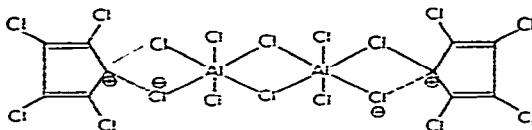
Die Farbe der Substanz stützt die Vermutung, dass es sich bei den roten Kristallen um eine partiell ionisch aufgebaute Verbindung handelt, dass die Farbe also einem Cyclopentadienyl-Kation zuzuschreiben wäre, das allerdings nicht pentagonal-symmetrisch aufgebaut sein kann. Das Absorptionsmaximum von $560\text{ m}\mu$ wäre in diesem Fall wohl deshalb im Vergleich zu dem an der Pentaphenylcyclopentadienyl-Verbindung gemessenen Maximum bei $485\text{ m}\mu$ ⁷ verschoben, da der Ring andere Substituenten trägt. Dabei ist zu bedenken, dass das konjugierte System nach dem Jahn-Teller-Theorem in dieser Verbindung durchaus als solches stabilisiert ist, dass man also nicht die allgemein auf Grund der Hückel-Theorie diskutierte Symmetrie D_{5h} für das Kation fordern muss. Fig. 1 soll schematisch den auf Grund der experimentellen Ergebnisse plausibelsten Strukturvorschlag veranschaulichen. Dabei soll der Anteil der ionischen Form so sein, dass keine vollständige Ionenpaar-Bildung eintritt, sondern dem formalen $AlCl_4$ -Teil noch immer C_{3v} -Symmetrie zukommt.



Die, wenn auch weniger wahrscheinliche, Alternative ist in Fig. 2 wiedergegeben. Eine derartige dimere Struktur mit wiederum partiell ionischem Aufbau kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden.*

* Bei der Korrektur angefügte Fussnote:

Durch Umsetzung von C_5Cl_6 mit C_2H_5MgBr in Äther wird eine rote Substanz erhalten ($\lambda_{\max} = 523$ und $320\text{ m}\mu$). Sie liess sich nicht analysenrein darstellen, da sie oberhalb -50° nur kurze Zeit haltbar ist. Es handelt sich wahrscheinlich um $C_5Cl_6 \cdot MgCl \cdot C_2H_5$. Die Ähnlichkeit ihrer UV-Absorptionen mit denen von $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$ deutet aber auf das Vorliegen eines gleichartigen Ringsystems in beiden Verbindungen.



DANK

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung der IR- und UV-Spektrographen, die die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt hat. Erl. A. BÜHLER sei für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren herzlich gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

C_5Cl_6 und Al_2Cl_6 bilden ein intensiv rot gefärbtes, kristallines Addukt der Bruttoformel $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$. Auf Grund physikalisch-chemischer Messungen lässt sich ein pentagonalesymmetrisches Pentachlor-cyclopentadienyl-Kation ausschliessen. Ein partiell kationisches, konjugiertes Dien-Ringsystem wird vorgeschlagen.

SUMMARY

C_5Cl_6 and Al_2Cl_6 form an intensely red coloured, crystalline adduct of the empirical formula $C_5Cl_6 \cdot AlCl_3$. On the basis of physico-chemical measurements a pentagonal symmetric pentachlor-cyclopentadienyl cation can be excluded. A partially cationic, conjugated diene ring system is suggested.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 297.
- 2 E. HÜCKEL, *Z. Physik.*, 70 (1931) 204.
- 3 K. ZIEGLER UND B. SCHNELL, *Ann. Chem.*, 445 (1925) 266.
- 4 S. M. BLOOM UND A. P. KRAPCHO, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 882.
- 5 R. BRESLOW UND H. W. CHANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3727.
- 6 K. HOHEISEL, Diss., Universität München, 1962.
- 7 H. KURRECK, Diss., Freie Universität Berlin, 1962.
- 8 J. B. FARMER, C. L. GARDNER UND C. A. McDOWELL, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1058.
- 9 H. GERDING, H. J. PRINS UND H. VAN BREDERODE, *Rec. Trav. Chim.*, 65 (1946) 168.
- 10 H. GERDING UND E. SMIT, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 51 (1942) 217.
- 11 N. C. BAENZIGER, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 216.
- 12 K. J. PALMER UND N. ELLIOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1852.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 318-322