NOTIZEN

Über ein Cyclopentadienyl-chrom-tetracarbonyl-kation

VON ERNST OTTO FISCHER UND KLAUS ULM

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **16 b**, 757 [1961]; eingeg. am 26. Juli 1961)

Durch Umsetzung von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ in Benzol unter CO-Druck wurde gelbes Cyclopentadienyl-chrom-tetracarbonyl-tetrafluorborat $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ erhalten. Das diamagnetische komplexe Kation zersetzt sich rasch in Wasser und Methanol.

Vor kurzem hatten wir durch Umsetzung der Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogenide $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ und $C_5H_5W(CO)_3Cl$ mit Aluminiumhalogenid unter CO-Druck erstmals die komplexen Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ ¹, $[C_5H_5Mo(CO)_4]^+$ ² und $[C_5H_5W(CO)_4]^+$ ² erhalten. Wir fanden nunmehr für die Darstellung des gleichfalls noch unbekannten gelben $[C_5H_5Cr(CO)_4]^+$ einen weiteren präparativen Weg in der Umsetzung von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ mit Borfluorid-dimethylätherat in Benzol unter 240 Atm. CO-Druck bei 70°. Das dabei als unlösliches Rohprodukt ausfallende $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ ließ sich durch Umkristallisieren aus Aceton analysenrein isolieren.

$[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ (323,97)

Ber. C 34,22 H 1,60 Cr 16,47 F 24,05 B 3,42.

Gef. C 34,18 H 1,75 Cr 16,10 F 24,00 B 3,70.

Das gelbe, mäßig luftempfindliche Salz ist in fast allen üblichen organischen Medien unlöslich, mit Wasser und Methanol tritt rasche Zersetzung ein. Sein Diamagnetismus mit einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{Mol}^{T \rightarrow \infty} = -(155 \pm 49) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^3$ entspricht der

Vorstellung als Durchdringungskomplex mit krypton-konfigurierter Metallschale für das Kation. Das IR-Spektrum⁴ von $[C_5H_5Cr(CO)_4]BF_4$ ist durch CO-Banden bei 2114(ss) und 2037(ss) cm^{-1} charakterisiert. Der symmetrisierte, π -gebundene Fünfring zeigt sich mit Absorptionen bei 3106, 1433, 1121, 1017 und 877 cm^{-1} , BF_4^- mit einer breiten starken Bande bei 1053 cm^{-1} . Der zu

$[C_5H_5Mo(CO)_4]^+$ und $[C_5H_5W(CO)_4]^+$

analoge Aufbau des Komplexions $[C_5H_5Cr(CO)_4]^+$ ist daraus eindeutig zu entnehmen.

Präparative Vorschrift

0,91 g (0,0045 Mol) frisch sublimiertes $C_5H_5Cr(CO)_3H$ ⁵ werden unter Luftausschluß in einem Autoklaven-Glaseinsatz in 5 ml Benzol gelöst und mit 1,5 ml (1,9 g; 0,017 Mol) $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ versetzt. Man preßt nach kräftigem Spülen mit CO 240 Atm. CO im beheizbaren Drehtautklaven auf und erhitzt 20 Stdn. auf 70°. Nach Abbrennen des überschüssigen CO wird der Einsatz unter N_2 -Schutz entnommen und auf einer G 3-Fritte der abgeschiedene dunkelgelbe Bodenkörper vom praktisch farblos gewordenen Benzol abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Benzol gewaschen und im Wasserstrahlpumpen-Vakuum getrocknet. Man löst ihn in möglichst wenig heißem Aceton und filtriert über eine G 3-Fritte in ein untergesetztes Schlenk-Rohr. Beim Abkühlen scheiden sich sofort gelbe Kristalle aus der grünlichen Lösung aus. Sie werden auf einer G 3-Fritte abfiltriert und mit kaltem Aceton gewaschen und getrocknet. Gegebenenfalls wiederholt man diese Reinigung. Größere Mengen Rohprodukt können zweckmäßigerweise in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert werden.

Ausbeute: $\sim 400 \text{ mg}$ entspricht 27% d. Th. bezogen auf $C_5H_5Cr(CO)_3H$.

¹ E. O. FISCHER u. K. FICHEL, Chem. Ber. **94**, 1200 [1961].

² E. O. FISCHER, K. FICHEL u. K. ÖFELE, Chem. Ber., im Erscheinen.

³ Nach Messungen von A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München.

⁴ Nach Untersuchungen von H. P. FRITZ.

⁵ E. O. FISCHER, W. HAFNER u. H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955].

Die Polymerisation des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyds

VON ALFONS KRAUSE

(mitbearbeitet von M. RYCHLEWSKA)

Institut für anorganische Chemie der Universität und Institut für allgemeine Chemie der landwirtschaftlichen Hochschule, Poznań (Polen)

(Z. Naturforschg. **16 b**, 757—759 [1961]; eingeg. am 27. März 1961)

Das röntgenamorphe dunkelbraune Eisen(III)-hydroxydgel, das durch Fällung von Eisen(III)-Salzlösungen

mit überschüssigem Alkali bei Raumtemperatur entsteht, ist sehr veränderlich und altert¹ unter Schrumpfung und Farbänderung bei der Lagerung unter Wasser oder noch schneller in einer NaOH-Lösung. Da das amorphe (wasserreiche) Gel als „unterkühlte Flüssigkeit“ zu betrachten ist, so kann die Alterung als Entglasung gedeutet werden, die mit dem Auftreten von (wasserärmeren) röntgenkristallinen Produkten, wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n endet, was vom p_H -Wert der Außenflüssigkeit abhängig ist, wodurch ferner noch die Alterungsgeschwindigkeit beeinflusst wird². Dennoch kann diese Alterung, die auch von kolloidchemi-

¹ R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Hydroxyde u. Oxyhydrate, Leipzig 1937.

² A. KRAUSE u. Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. **206**, 328 [1932]; **219**, 213 [1934]; **306**, 223 [1960]; Bull. Soc. amis Sci. lettres de Poznań **B. 13**, 91 [1956].

schen Veränderungen (hydrophil $\rightarrow$ hydrophob und Teilchenvergrößerung) begleitet wird, nicht als ein gewöhnlicher physikalischer Kristallisations-Vorgang angesehen werden, da in ihrem Verlauf eine Anzahl definierter, immer höhermolekularer Zwischenprodukte nacheinander auftreten, die sich sowohl physikalisch als auch chemisch von dem röntgenamorphen Ausgangsprodukt unterscheiden, bis schließlich die genannten kristallinen, energieärmeren Endprodukte die Reihe beenden³. Der erste Schritt der Alterung beruht auf der Polymerisation⁴ des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxydgels, genannt auch Orthohydroxyd (I), unter Bildung von Polyorthohydroxyd (II). Später erfolgt dann der Zusammenschluß der Molekeln infolge Aggregation und Verolung (Goethitbildung), oder auch durch Kondensation (α -Fe₂O₃-Bildung)³.

Die erwähnte Polymerisation findet besonders schnell bei kurzfristigem *Kochen* von (I) in 1-n. NaOH statt. Dieses Polyorthohydroxyd (III) ist sogar beständig und alterungsunfähig, obwohl es wie (I) und (II) röntgenamorph und dunkelbraun bleibt. Bisher wurde als Beweis für die Polymerisation von (I) die Zunahme der Ag-Bindung (Silberferritbildung) geltend gemacht, die durch das Mol.-Verh. Ag₂O : Fe₂O₃ ausgedrückt wird, das bei (I) 1 : 1,28 beträgt und bei (II) und (III) auf $\sim 1 : 1$ ansteigt⁴. Das hat nach Ansicht des Verfassers seinen Grund darin, daß beim Übergang von (I) in (II) oder (III) aus den kurzkettingen Molekeln des ersten langkettigen Molekeln innerhalb eines Primärteilchens entstehen, wobei die Zahl derjenigen OH-Gruppen, die im Besitz von gegen Ag austauschbaren H-Atomen sind, im Laufe der Polymerisation relativ größer wird und sich allmählich dem Verhältnis Fe : OH = 1 : 1 nähert⁴.

Neu ist in diesem Zusammenhang, daß die Polymerisation von (I) auch direkt gemessen werden kann, und zwar unter Zuhilfenahme der Hydrosole von (I) und (III) und Bestimmung ihrer Viskosität mit Hilfe des Ostwaldschen Viskosimeters. Die betr. dunkelroten Hydrosole wurden durch Peptisation der gründlich ausgewaschenen Gele von (I) und (III) in verd. FeCl₃-Lösung hergestellt und nach sorgfältiger Dialyse auf den gleichen Fe-Gehalt abgestimmt (0,02 g Fe₂O₃ in 1 cm³). Auch der Cl-Gehalt ist in beiden Fällen fast derselbe (0,00107 g bei (I) resp. 0,00128 g bei (III) in 1 cm³). Wie aus den Angaben der nachstehenden Ta-

belle hervorgeht, ist tatsächlich die Viskosität des Hydrosols von (III) größer als die von (I). Selbst sehr verdünnte Sole (0,02% Fe₂O₃) zeigen noch genügende Viskositäts-Unterschiede. Bei der Gelegenheit überzeugten wir uns, daß eine Korrektur wegen des in den Solen vorhandenen Chlors, gemessen an der Viskosität von FeCl₃-Lösungen mit einem Cl-Gehalt der beiden Sole (s. oben), nicht notwendig ist. Hingegen ist, trotz gleichen Fe-Gehalts der beiden Sole, der Unterschied in der Farbintensität sehr bezeichnend, indem verschiedene konzentrierte Hydrosole von (III) erst nach etwa 1,8-facher Verdünnung mit H₂O die gleiche Farbe hatten wie die Hydrosole entsprechender Konzentration von (I), was kolorimetrisch nachgeprüft wurde. Die Sole von (III) sind also dunkler.

Interessant ist schließlich noch das differente Verhalten der Sole bei der Koagulation, die durch 5 Min. langes Ausschütteln mit Kartoffelstärke herbeigeführt wurde⁵. Letztere bringt infolge ihres Amylopektin-gehalts, das negative Ladung hat, die positiv geladene kolloide Phase der Hydrosole von (I) und (III) zur Ausfällung. Wie zu erwarten war, ist das polymerisierte Hydrosol von (III) leichter koagulierbar als Hydrosol von (I). Es wurden zu diesem Zweck je 20 cm³ Sol (= 0,0140 g Fe₂O₃) und 2 g resp. 3 g Stärke verwendet. Man vergleiche hierzu die folgende Tabelle.

Bei der Beurteilung der genannten Hydrosole sollte nicht übersehen werden, daß es sich hierbei um nicht artfremde Sole handelt. Sowohl Hydrosol von (I) als auch Hydrosol von (III) gehören zum Orthohydroxyd-typus. Die Peptisation der betr. röntgenamorphen Gele erfordert eine gewisse Zeit, indem erst nach ihrer Quellung die allmähliche Aufteilung der relativ großen Polyone (der Flocken) stattfindet⁶, wonach aber völlig klare und recht beständige Sole entstehen, die hydrophilähnlich sind und den Kolloidelektrolyten nahe stehen. Diese Orthosole sind von den Hydrosolen der gelben röntgenkristallinen Metaferrihydroxyde (γ -FeOOH, α -FeOOH resp. Goethit) wohl zu unterscheiden, die ohne zu quellen sofort peptisierbar sind (z. B. in verd. Säuren), wobei aber trübelgelbe, grobteilige und weniger beständige Sole gewonnen werden, die ausgesprochen hydrophob und auch leichter koagulierbar sind als die Orthohydrosole⁷. Allerdings können letztere sich infolge Alterung in die Methahydrosole all-

Hydrosol	Viskosität verschieden konzentrierter Sole bei 20°			% Fe ₂ O ₃ koaguliert aus 20 cm ³ Sol (= 0,0140g Fe ₂ O ₃) mit Stärke	
	2,27% Fe ₂ O ₃	2,05% Fe ₂ O ₃	0,02% Fe ₂ O ₃	2g	3g
von (I)	$\eta = 0,609$	$\eta = 0,608$	$\eta = 0,561$	34,3	48,6
von (III)	$\eta = 0,661$	$\eta = 0,658$	$\eta = 0,566$	45,7	54,3

Tab. 1. Hydrosole von polymerisiertem (III) und nichtpolymerisiertem (I) röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyd.

³ A. KRAUSE u. Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. **211**, 98 [1933]; **306**, 223 [1960].

⁴ A. KRAUSE u. M. CIOKÓWNA, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 20 [1932].

⁵ A. KRAUSE u. Mitarbb., Roczniki chem. Ann. Soc. chim. Polonorum **32**, 1397 [1958].

⁶ Vgl. A. KRAUSE, Z. anorg. allg. Chem. **169**, 273 [1928].

⁷ A. KRAUSE u. M. BELZYŃSKA, Roczniki chem. Ann. Soc. chim. Polonorum **32**, 1385 [1958].

mählich umwandeln, auch wenn sie zunächst frei von Metahydroxyd-Beimengungen sein sollten, was bei (I), (II) tatsächlich zutrifft, da diese zum Unterschied vom γ -FeOOH und α -FeOOH resp. Goethit in 32,5-proz. HNO_3 bei 20° glatt löslich sind. Auch Hydrogel (III)

ist in der HNO_3 löslich, im Gegensatz zu (I) und (II) aber bei Raumtemperatur alterungsunfähig⁸.

Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen erneut, daß die amphoteren Metallhydroxyde hochmolekulare Verbindungen sind⁹.

⁸ A. KRAUSE, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1985 [1936].

⁹ Vgl. A. KRAUSE, Z. Naturforschg. **15 b**, 683 [1960].

Manganorganische Verbindungen *

IX. Mitt.: Dihydropentalenyl-mangan-tricarbonyl aus Dihydropentalen^{1,2}

Von R. RIEMSCHEIDER³

Freie Universität Berlin-Dahlem
und Hamburger Privatlaboratorium des Verfassers
(Z. Naturforschg. **16 b**, 759 [1961]; eingeg. am 18. März 1961)

Die Konstitution des aus Acetylen und Mangancarbonyl bzw. Methylmanganpentacarbonyl zugänglichen

π -Dihydropentalenyl-mangan-tricarbonyls (II) haben die ersten Untersucher⁴ durch 8-stufige Synthese seines Dihydroderivates III bewiesen [ausgehend vom Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (IV) über Acetyl-IV, Carbonyl-IV vom Schmp. 196–197°^{1,5} usw.]. Einen verhältnismäßig einfachen Beweis für die Konstitution von II konnten wir durch seine Synthese aus Dihydropentalen (I) erbringen, indem I ähnlich wie Cyclopentadien und Alkylcyclopentadiene zur Gewinnung von IV und Substitutionsprodukten⁶ behandelt wurde.

Das isolierte II-Präparat siedete bei 15 mm zwischen 138 und 140°⁷; zur weiteren Charakterisierung wurde es zu III vom Schmp. 32°⁸ hydriert.

Den Grundkohlenwasserstoff Dihydropentalen (I) haben wir im Rahmen unserer Versuche über Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens² aus Isodicyclopentadienen^{9,10} durch Abspaltung von Äthylen im Vakuum bei 520–530° gewonnen. I addiert momentan 2 Mole Maleinsäureanhydrid unter Bildung von VII vom Schmp. 226–228°. Diese Tatsache sowie die Entstehung von II aus I stützen wiederum die Konstitution von I. Die oben formulierte Isomerisierung des Monoadduktes V zum Isodicyclopentadien-Derivat VI entspricht der Entstehung des Isodicyclopentadiens¹⁰. Dihydropentalen (I): 200 g Isodicyclopentadien¹⁰ wurden tropfenweise im Wasserstrahlvakuum in ein

stehendes enges auf 520–530° geheiztes Glasrohr eingetragen. Das in einer auf –100° gekühlten Falle aufgefangene Produktgemisch wird im Vakuum unter reinstem Stickstoff (99,99%) fraktioniert. Das orange gefärbte I-Präparat vom Sdp.₁₂: 38–40° ist äußerst zersetzlich und luftempfindlich.

I = C_8H_8 (104,1) Ber. C 92,3 H 7,74.
Gef. C 91,9 H 7,91.

VII = $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (300,3) Ber. C 64,0 H 4,03.
Gef. C 64,1 H 4,11.

II = $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{Mn}$ (242,1) Ber. Mn 22,7.
Gef. Mn 22,5.

III = $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{Mn}$ (244,1) Ber. Mn 22,5.
Gef. Mn 22,8.

* Berichtigung: In Z. Naturforschg. **16 b**, 79, linke Spalte, Zeile 5 von unten muß es heißen: Acetyl-I vom Schmp. 42 bis 43° statt 77. Vergleiche auch Z. Naturforschg. **15 b**, 628 [1960].

¹ VIII. Mitt., Z. Naturforschg. **16 b**, 279 [1961].

² Gleichzeitig 12. Mitt. der Reihe „Cyclopentadien-substitutionsprodukte“; 7. Mitt., Mh. Chem. **92**, Heft 6 [1961].

³ Anschrift für den Schriftverkehr: Hamburg-Blankenese, Fach 13 664.

⁴ T. H. COFFIELD, K. G. IHRMAN u. W. BURNS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4209 [1960].

⁵ V. Mitt., Z. Naturforschg. **15 b**, 627 [1960].

⁶ Brit. Pat. 781 065.

⁷ Lit. ⁴: 144 (18).

⁸ Lit. ⁴: 35°.

⁹ Vgl. 7. Mitt., l. c. ².

¹⁰ K. ALDER, F. H. FLOCK u. P. JANSEN, Chem. Ber. **89**, 2694 [1956].