

Synthese von Pentacarbonyl-dicyclopentadienyl-divanadin und neuen Carbonyl-phosphin-cyclopentadienyl-vanadin-Verbindungen

Von E. O. Fischer und R. J. J. Schneider^[*]

Versetzt man das gelbe $\text{Na}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$ (1) [1], das wir jetzt einfacher durch Schütteln einer Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ (2) [1] in Tetrahydrofuran mit 1-proz. Natriumamalgam mit 83 % Ausbeute darstellen, mit 2 N Salzsäure, so fällt unter lebhafter Gasentwicklung ein flockiger grüner Niederschlag aus. Durch Extraktion mit Hexan, Chromatographie an Silicagel und Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1:1) erhält man aus ihm dunkelgrüne Kristalle von Pentacarbonyl-dicyclopentadienyl-divanadin, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ (3), Fp = 99 °C (Zers.), mit 78 % Ausbeute. Ein Hydrid wurde nicht gefunden.

Rührt man (3) bei Raumtemperatur etwa 20 min mit Tri-n-butylphosphin, so erhält man nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phosphins im Hochvakuum und Chromatographie mit Hexan an neutralem Aluminiumoxid gelborangefarbene Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (4) (Fp = 78 °C) und rote Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (5) (Fp = 68 °C), mit jeweils 34 % Ausbeute. Durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen [3] wurden die Strukturen beider Verbindungen gesichert.

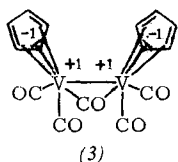
Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ läßt sich auch analog $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [2] durch UV-Bestrahlung einer Lösung von (2) und Tri-n-butylphosphin in Benzol bei etwa 10 °C darstellen.

Auch Diäthyl-phenyl-phosphin spaltet (3) unter Bildung von gelbem $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (6) und rotem $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ (7).

	Verbindung	¹ H-NMR [a]					ν_{CO} (cm ⁻¹) in Hexan
		$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ τ	$-\text{CH}_2-$ τ [e]	$-\text{CH}_3$ τ [e]	$-\text{C}_6\text{H}_5$ τ [e]	$\text{JP-V-C}_2\text{H}_5$ (Hz)	
(2)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	5,70 [b]	—	—	—	—	2031, 1931, 1901
(4)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	5,37 [e]	8,60	9,15	—	1	1951, 1874, 1854
(5)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$	5,20 [d]	8,40	9,00	—	2	1856, 1762
(6)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	5,40 [e]	8,10	9,00	2,70	1	1958, 1880, 1851
(7)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$	5,50 [d]	7,50	8,80	2,67	2	1855, 1762
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [2]	5,50 [e]	—	—	3,03	1	1962, 1884, 1865
(3)	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$	5,43 [b]	—	—	—	—	2006, 1953, 1905, 1869, 1828
(8)	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	5,38 [e]	—	—	2,85	2	1932, 1871, 1819, 1773 [f]
		5,98 [b]					

[a] In C_6D_6 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. — [b] Scharfes Singulett. — [c] Dublett. — [d] Triplett. — [e] Signalmitt. — [f] In Benzol.

Das ¹H-NMR-Spektrum, das IR-Spektrum und das geringe Dipolmoment bei 25 °C, $\mu = 1,0 \pm 0,1$ Debye (in Cyclohexan), sprechen für eine *cis*-konfigurierte, zweikernige Struktur mit einer Vanadin-Vanadin-Bindung, einem verbrückenden und je zwei endständigen CO-Liganden (3).



Das der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{V}_2$ entsprechende Molekül-Ion [3] tritt im Massenspektrum bei $m/e = 372$ eV auf. Man beobachtet ferner die durch schrittweise Abspaltung aller fünf CO-Gruppen entstehenden Fragment-Ionen mit einer intensiven Spitze bei $m/e = 232$ eV $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2]^+$.

Rührt man dagegen (3) in Benzol 70 Stunden mit Triphenylphosphin (PPh_3), chromatographiert mit Hexan an Aluminiumoxid [2] und kristallisiert aus Benzol/Hexan (2:1) um, so erhält man dunkelgrüne Kristalle von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (8). IR- und NMR-Spektren zeigen, daß in (3) eine endständige CO-Gruppe durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ersetzt worden ist. Die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ entstehen daneben nur in Spuren.

Eingegangen am 12. April 1967 [Z 496]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. R. J. J. Schneider
Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer u. S. Vigoureux, Chem. Ber. 91, 2205 (1958).

[2] R. Tsumura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1901 (1965).

[3] Herrn Dr. J. Müller danken wir für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

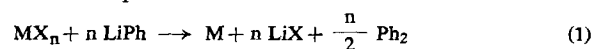
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Kenntnis von metallorganischen und Wasserstoff-Verbindungen einiger Übergangsmetalle

Von B. Sarrry^[*]

Wasserfreie Halogenide von Übergangsmetallen reagieren mit einer ätherischen Lösung von Phenyllithium unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in unterschiedlicher Weise:

Nickel- und Kobalthalogenide werden zu katalytisch aktivem Metallpulver reduziert:



[*] Prof. Dr. Brigitte Sarrry
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

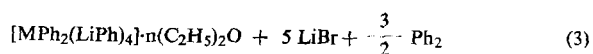
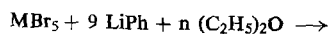
Es entstehen weder metallorganische Verbindungen, noch werden in Gegenwart von Wasserstoff Hydride oder Hydridkomplexe der Metalle gebildet. Wasserstoff führt lediglich zur Bildung von Lithiumhydrid:



Diese Reaktion wird durch Kobalt beschleunigt, während Nickel als Katalysator für parallel verlaufende Hydrierungsreaktionen wirkt.

Die Pentabromide von Wolfram, Niob und Tantal werden durch Phenyllithium nur bis zur Oxydationsstufe +2 reduziert. Es entstehen die Diphenyl-Metall-Verbindungen, die mit überschüssigem Phenyllithium metallorganische Komplexe bilden:

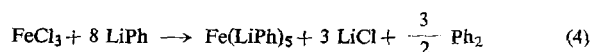
Die Produkte sind schwarzbraune bis schwarze feinkristalline, äußerst oxydations- und hydrolyseempfindliche Substanzen, die in Petroläther unlöslich, in Äther etwas, in Benzol und



Dioxan dagegen gut löslich sind. Der Kristalläther ($n = 3,5$ bis 4) ist so fest gebunden, daß er auch beim Umkristallisieren der Komplexe aus Benzol erhalten bleibt.

Die ätherischen oder benzolischen Lösungen der Verbindungen reagieren mit elementarem Wasserstoff – die Wolfram-Verbindung erheblich rascher als die Niob-Verbindung – unter Bildung von metallorganischen Hydridokomplexen. Dabei entsteht das in Äther zunächst lösliche, nach Ausfällen mit Kohlenwasserstoffen jedoch unlösliche schwarze $\text{WH}(\text{LiPh})_2$. Aus der Niob-Verbindung konnten bisher zwei gleichfalls unlösliche Komplexe isoliert werden mit einem und zwei Hydridwasserstoffatomen pro Niob-Atom.

Eisen(III)-chlorid ist entsprechend der Stellung des Eisens im Periodensystem in der Lage, in beiden Richtungen zu reagieren. Oberhalb 0°C tritt nach Gleichung (1) Reduktion zu sehr fein verteiltem, pyrophorem Metall ein, dem das in Äther unlösliche Lithiumchlorid beigemischt ist. Umsetzung bei etwa -15°C führt zu einem in Äther löslichen Produkt, das nach Abtrennen des gleichzeitig entstandenen Lithiumchlorids und des überschüssigen Phenyllithiums mit Petroläther als dunkel-rotbraunes, überaus empfindliches Pulver ausgefällt werden kann. Das Produkt besitzt bei Verwendung einer lithiumbromid-haltigen Lösung von Phenyllithium (aus Brombenzol) die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{LiPh})_5 \cdot \text{LiBr}$, bei Verwendung einer lithiumbromid-freien Lösung (aus Diphenylquecksilber) die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{LiPh})_5$. Es bildet sich nach



In geringer Menge entsteht daneben ein Hydridokomplex des Eisens, der sich nach der Isolierung nicht mehr in Äther löst. Der Hydridwasserstoff wird durch die Oxydation von Phenyllithium zu Biphenyldilithium geliefert.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 24. November 1966]

[VB 50]

Neuere Ergebnisse in der Chemie des Chroms

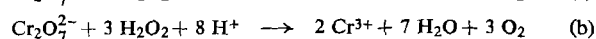
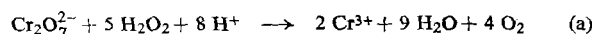
Von H. L. Krauss^[*]

1. Chromperoxide

CrCl_3 oder $\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq}$ reagieren in Tetrahydrofuran[†] mit überschüssigem konzentriertem H_2O_2 nach intermediärer Bildung von $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ zu einem tiefblauen Chrom(VI)peroxid. Spektroskopisch ist die blaue Verbindung identisch mit „ CrO_5 “, das in THF gut haltbar ist. Die Substanz zeigt in Wasser, Äther, Alkohol und THF das gleiche breite Absorptionsmaximum bei 580 nm.

Die Elektrophorese von „ CrO_5 “ in THF/ H_2O / H_2O_2 mit LiClO_4 als Leitsalz ergab überraschenderweise, daß es sich bei der blauen Verbindung um ein Anion handelt. Es wird angenommen, daß hier die Ionen CrO_6H^- oder CrO_5X^- (1, 2) vorliegen, deren Absorption mit der des „ CrO_5 “ (bei gleichem pH) identisch ist.

Die Zersetzung von „ CrO_5 “ in Wasser (pH = 1) liefert bei H_2O_2 - (Gl. (a)) oder Chromat-Überschuß (Gl. (b)) verschiedene Mengen Sauerstoff bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit:



Geschwindigkeitsbestimmend für Gl. (a) und Gl. (b) ist der Angriff der Protonen, von deren Konzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit in erster Ordnung abhängt. Die scheinbare katalytische Zersetzung von H_2O_2 in Gl. (a) erklärt sich durch eine Redoxreaktion zwischen dem Chromperoxid und dem Wasserstoffperoxid.

2. Oberflächenchemie des Chroms

In Fortführung der Arbeiten über Chrom(VI)- und Chrom(III)-Verbindungen an der Oberfläche amorpher Aluminiumsilicate mit verschiedenem Si/Al-Verhältnis wurden das magnetische und das optische Verhalten bei verschiedenen Temperaturen, Sauerstoffpartialdrücken und Konzentrationen untersucht. In allen Fällen war eine Unterscheidung zwischen dem an der Oberfläche chemisorbierten und dem kapillar festgehaltenen Chrom möglich.

Nur das Oberflächen-Chrom zeigt katalytische Aktivität, etwa bei der Äthylen-Polymerisation. Die Oxidationszahl des Oberflächen-Chroms liegt bei entsprechendem Sauerstoffangebot und einer „Aktivierung“ bei 400 bis 600°C stets zwischen 5 und 6, wobei die höchsten Oxidationszahlen (5,95) auf reinem $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ erreicht werden. Ein Vergleich quantitativer ESR-Messungen mit den analytischen Ergebnissen zeigt, daß die im Oberflächen-Chrom auftretende paramagnetische Komponente nicht mit Chrom(V) identisch sein kann. Es wird angenommen, daß es sich bei der ESR-aktiven Spezies um Chrom(III)-Ionen in spezieller Kristallumgebung handelt; auch die Bandenform läßt diesen Schluß zu.

In einer Hochtemperatur-Küvette für Reflexionsmessungen im Sichtbaren und im nahen IR-Bereich wurden die Redoxreaktionen optisch untersucht. Es zeigt sich dabei eine vollkommene Übereinstimmung mit den analytisch erhaltenen Ergebnissen bezüglich der Abfolge Reduktion-Reoxidation beim Aktivierungsprozeß. Im aktiven Material liegt Cr(VI) in Form von Bichromat vor. Die katalytische Reaktion mit Äthylen wurde gleichfalls optisch untersucht. Der Startschritt besteht offenbar in einer Reduktion des Oberflächen-Chroms(VI), die zur Bildung der katalytisch aktiven Zentren führt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 15. Dezember 1966] [VB 63]

[*] Prof. Dr. H. L. Krauss
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

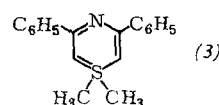
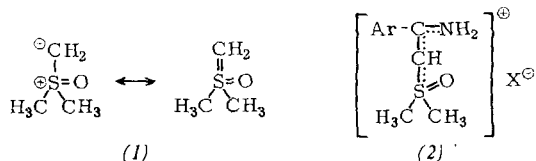
[1] W. P. Griffith, J. chem. Soc. (London) 1962, 3948.

[2] D. G. Tuck u. B. D. Faithful, J. chem. Soc. (London) 1965 5753.

Zur Chemie der Schwefel-Ylide

Von H. König^[*]

Während Zimtsäurenitril analog den α, β -ungesättigten Ketonen durch Dimethyloxosulfonium-methylid (1) in Phenylcyclopropancarbonitril umgewandelt wird, entsteht aus Zimtsäureanilid nur wenig Cyclopropan-Derivat neben viel 1,3-Diphenylpyrrolidon. Nebenprodukte aus anderen α, β -



[*] Dr. H. König
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen/Rhein