

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.

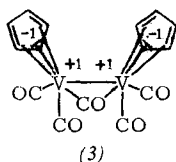
Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ läßt sich auch analog $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[2] durch UV-Bestrahlung einer Lösung von (2) und Tri-n-butylphosphin in Benzol bei etwa 10 °C darstellen.

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.

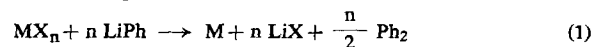
VERSAMMLUNGSBERICHTE

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 Feuchtigkeitsschutz 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: