

Synthese von Pentacarbonyl-dicyclopentadienyl

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(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5 (3), $\text{Fp} = 99^\circ\text{C}$ (Zers.), mit 78 % Ausbeute. Ein Hydrid wurde nicht gefunden.

Röhrt 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 gelborange-farbene Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (4) ($\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$) und rote Kristalle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{I}_2$ (5) ($\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$), mit jeweils 34 % Ausbeute. Durch IR-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen^[3] wurden die Strukturen beider Verbindungen gesichert.

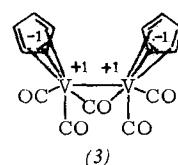
Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ lässt sich auch analog $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^[2] durch UV-Bestrahlung einer Lösung von (2) und Tri-n-butylphosphin in Benzol bei etwa 10°C darstellen.

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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{I}_2$ (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]	$J_{\text{P}-\text{V}-\text{C}_2\text{H}_5}$ (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 [c]	8,60	9,15	—	1	1951, 1874, 1854	
(5) $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{I}_2$	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 [c]	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 [c]	—	—	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 [c]	—	—	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] Triplet. — [e] Signalmitte. — [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 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2^+$].

Röhrt man dagegen (3) in Benzol 70 Stunden mit Tri-phenylphosphin (PPh_3), chromatographiert mit Hexan an Aluminiumoxid 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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}_2$ 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. Hagiwara, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1901 (1965).

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

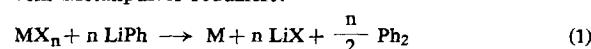
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Kenntnis von metallorganischen und Wasserstoff-Verbindungen einiger Übergangsmetalle

Von B. Sarry^[*]

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

Nickel- und Kobalthalogenide werden zu katalytisch aktivem Metallpulver reduziert:



[*] Prof. Dr. Brigitte Sarry
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: