

Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) 250 mg (15 %) analysenreines (2) ergibt.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86a]

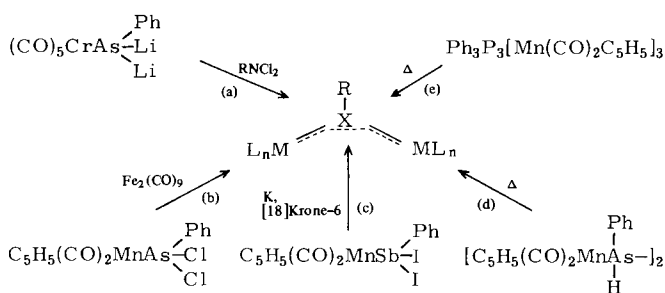
- [1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975).  
 [2] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 433 (1975); G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *ibid.* 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975).  
 [3] Raumgruppe P $\bar{1}$ , Z=2; *a*=793.4, *b*=971.1, *c*=1337.3 pm,  $\alpha$ =108.7,  $\beta$ =92.5,  $\gamma$ =81.8°; 1340 unabhängige Reflexe, R<sub>1</sub> derzeit=0.13.

## Neue einfache Synthese von Chlorarsiniden-Komplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von Joachim von Seyerl, Ute Moering, Adalbert Wagner, Albin Frank und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen waren bisher die Verfahren (a)<sup>[1]</sup>, (b)<sup>[2]</sup>, (c)<sup>[3]</sup>, (d)<sup>[4]</sup> und (e)<sup>[5]</sup> entwickelt worden.



Alle diese Synthesewege sind mehrstufig und wegen der komplizierten Aufarbeitung umständlich; sie ermöglichen außerdem nur die Darstellung von Komplexen, in denen R ein organischer Rest ist.

Wir fanden nun, daß Arsiniden-Komplexe mit R=Cl überraschend einfach zugänglich sind: Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF mit AsCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran (THF) entsteht eine intensiv violette Lösung, aus der chromatographisch der Chlorarsiniden-Komplex ClAs[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (1) in metallisch glänzenden schwarzen Kristallen, Fp=123–124°C, isoliert werden kann.

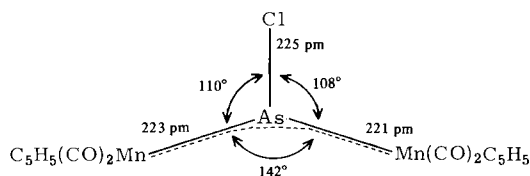
Im IR-Spektrum von (1) (*n*-Pentan) erscheint das für RX[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (X=P<sup>[5]</sup>, As<sup>[1]</sup>, Sb<sup>[3]</sup>) charakteristische Bandenmuster, das mit vier Banden bei 2002 (m), 1963 (s), 1950 (m), 1920 (m) cm<sup>-1</sup> ein Rotamerengleichgewicht andeutet. – Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der Cyclopentadienylprotonen tritt bei  $\delta$ =4.25 rel. TMS ext. auf. – Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülion (*m/e*=462 bez. <sup>35</sup>Cl) insbesondere zwei Fragmentserien, die durch primäre Abspaltung des Cl-Atoms oder der CO-Gruppen eingeleitet werden; die Basislinie entspricht As(MnC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (*m/e*=315).

Die für die Verbindung (1) erwartete trigonal-planare Koordination des Arsens wird durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigt.

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, cand. chem. U. Moering, cand. chem. A. Wagner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl  
 Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz  
 Dr. A. Frank  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ebenso findet man die den Bindungsvorstellungen<sup>[7]</sup> entsprechende Verkürzung der Mn—As-Abstände, die in (1) wegen des elektronegativen Chlorsubstituenten noch kürzer sind als im analogen Phenylarsiniden-Komplex (227 pm<sup>[4]</sup>).



Die funktionelle Gruppe am Arsenatom prädestiniert (1) für weitere Umsetzungen. Daß die noch nicht optimierten Ausbeuten sich wesentlich verbessern lassen, deutet das Beispiel der Synthese von ClAs[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> an (Ausbeute derzeit 20 %).

## Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N<sub>2</sub>-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparat; Struktur: Syntax P3].

5 g (24 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn werden in 400 ml THF 2 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF wird zusammen mit 2 ml (4.32 g, 24 mmol) AsCl<sub>3</sub> 10 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei 20°C wird in 20 ml Toluol aufgenommen und über 3 cm Silicagel filtriert. Das aus dieser Lösung auf 3 g Silicagel aufgezugene violette Reaktionsprodukt wird bei –30°C chromatographiert (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule 2.5 × 30 cm). C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Mn wird mit *n*-Pentan ausgewaschen; danach folgt mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) eine breite rotviolette Zone von (1), aus der durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) 500 mg (6.6 %) analysenreines (1) als schwarze Kristalle erhalten werden.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86b]

- [1] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 433 (1975).  
 [2] G. Mohr, Dissertation, Technische Universität München 1978.  
 [3] J. v. Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.* 90, 911 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 11 (1978).  
 [4] H.-G. Schmid, Dissertation, Technische Universität München 1976.  
 [5] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975).  
 [6] Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z=4; *a*=899.2, *b*=1513.8, *c*=1178.9 pm,  $\beta$ =80.02°; 1112 unabhängige Reflexe ( $\geq 3\sigma$ ), R<sub>1</sub>=0.053.  
 [7] G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 455 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 434 (1975).

## Ein stabiles $\sigma/\pi$ -Organometallradikal des Vanadiums: ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>V—C $\equiv$ C—C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Frank H. Köhler, Wolfram Pröbldorf, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer<sup>[\*]</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Vanadocenen, die am Metall einen weiteren  $\sigma$ -gebundenen Organylrest tragen, waren wichtige Informationen zur

[\*] Doz. Dr. F. H. Köhler, Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. W. Pröbldorf, D. Neugebauer  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

noch unbekannten<sup>[1,11]</sup> V—C-Bindungslänge, zur Beständigkeit dieser Bindung, zu Hoffmanns MO-Konzept gewinkelter Metallocene<sup>[2]</sup> und zum paramagnetischen NMR-Verhalten zu erwarten, falls es nur gelingt, die als meist unbeständig und schlecht charakterisierbar beschriebenen<sup>[3]</sup> Moleküle gegen thermische Zersetzung ausreichend zu stabilisieren.

Die Stabilisierung ist uns jetzt durch vollständige Alkylierung der Cyclopentadienyl-Liganden gelungen. Ausgehend von 3-Ethyl-1,2,4,5-tetramethylcyclopentadien (1)<sup>[4]</sup> sind unter geringfügiger Änderung unserer früheren Synthesen<sup>[5]</sup> peralkyliertes Vanadocen (2) und Vanadocenbromid (3) erhältlich. Die Umsetzung von (3) mit dem Natriumsalz von Mesitylacetylen (4) ergibt olivgrünes, luftempfindliches Bis(ethyltetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mesitylethynylvanadium (5). Während sich die nicht alkylierte Verbindung bei 25°C schnell zersetzt<sup>[6]</sup>, schmilzt (5) bei 83–84°C, läßt sich unter Bildung eines Rückstandes sublimieren und mehrere Stunden ohne Zersetzung in siedendem Toluol erhitzen.

Elementaranalyse und Massenspektrum (bei 70 eV und 75°C wichtigste metallhaltige Massen:  $M^+$  (32),  $[M+1]^+$  (12),  $[M-4]^+$  (72),  $[M+2-(1)]^+$  (100),  $[M-(1)]^+$  (44),  $[V-C\equiv C-C_6H_2Me_3]^+$  (20)) beweisen die Zusammensetzung von (5); die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> beweist seinen Bau (vgl. Abb. 1). Das Vanadiumatom liegt in der Ebene E1 (C20, M1, M2) und kann als von drei Kohlenwasserstoffresten annähernd trigonal-planar koordiniert betrachtet werden. Die Peralkylierung der Fünfringe bewirkt keine signifikante Vergrößerung der Metall-Ring-Abstände gegenüber bisher strukturell untersuchten ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Vanadiumderivaten<sup>[8]</sup>, stattdessen wird der Winkel M1—V—M2 mit 149.7° erheblich gegenüber ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>VCl mit 139.5°<sup>[8b]</sup> aufgeweitet. Trotz dieser sterischen Entspannung sind die Methylgruppen bis zu 32 pm aus den Fünfringebenen vom Vanadium weg gebogen. Die Bindungswinkel und -längen des Acetylen-Liganden haben typische Werte<sup>[9]</sup>. Keine Vergleichswerte liegen hingegen für den V<sup>III</sup>—C<sub>sp</sub>-Abstand von 203.2 pm vor.

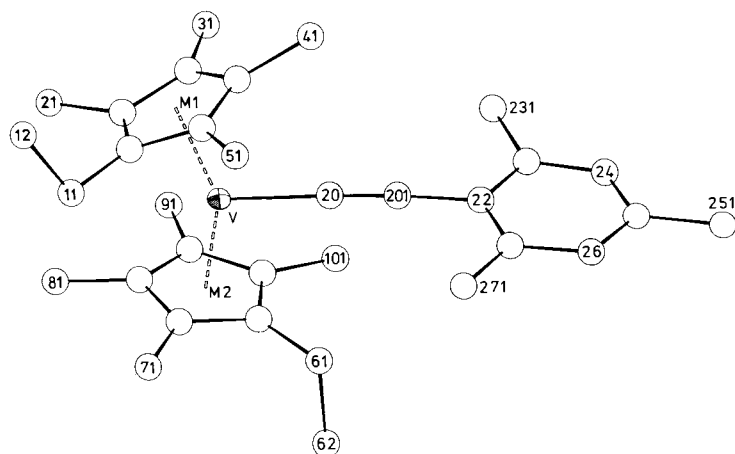


Abb. 1. Molekülstruktur des Organometallradikals (5).

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
V—M1	197.6	M1—V—M2	149.7 (1)
V—M2	197.0	M1—V—C20	105.4 (4)
V—C20	203.2 (13)	M2—V—C20	104.8 (4)
C20—C201	123.4 (17)	V—C20—C201	176.6 (10)
C201—C22	144.7 (14)	C20—C201—C22	175.5 (12)

Besonders interessant war die Frage, wie die Benzolringebene E2 zur Koordinationsebene des Vanadiums E1 steht. Nach

Hoffmann et al.<sup>[12]</sup> ist bei Betrachtung der Metallorbitale, insbesondere b<sub>2</sub>, eine Konjugation vom Vanadium bis zum Benzolring denkbar, welche E1 und E2 parallel anordnen sollte. Im Gegensatz dazu finden wir, daß diese Ebenen einen Winkel von 86.6° einschließen.  $\pi$ -Wechselwirkung liegt also nur zwischen V/C20/C201 einerseits und C20/C201/Mesityl andererseits vor.

Von (5) läßt sich ein gut aufgelöstes paramagnetisches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten. Es weist 300–400 bzw. 120 Hz breite, erheblich verschobene Signale auf, die typisch für Protonen in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung zum Cyclopentadienyl-Ring sind<sup>[5b]</sup>:  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-31/41/81/91})^{[10]} = -22.3$ ,  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-21/51/71/101}) = -18.2$ ,  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-11/61}) = -10.3$  und  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-12/62}) = +0.6$ . Zusätzlich finden sich 20–80 Hz breite Signale für das gebundene Acetylen mit  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-24/26}) = -20.5$ ,  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-231/271}) = -10.1$  und  $\delta^{\text{para}}(^1\text{H-251}) = -8.7$ . Im Vergleich mit Vanadocenhalogeniden<sup>[5b]</sup> weisen diese Daten (5) als ein Organometallradikal mit zwei ungepaarten Elektronen aus und bestätigen, daß das Vanadium auch in Lösung nur von zwei  $\pi$ - und einem  $\sigma$ -gebundenen Kohlenwasserstoffrest umgeben ist. Wie der Vergleich von  $\delta^{\text{para}}$  mit der Entfernung vom Vanadium zeigt, ist die Delokalisierung ungepaarter Elektronen auf das Acetylen wesentlich wirksamer als auf die  $\pi$ -Liganden. Insgesamt wird damit die NMR-Strukturaufklärung und Untersuchung der Elektronenverteilung in Radikalen des Typs ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>V—R möglich.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 1.45 g (3.4 mmol) (3) in 50 ml Diethylether gibt man 0.58 g (3.5 mmol) Natrium-mesitylacetylid und rührt 3 Tage bei 25°C. Nach Abziehen des Ethers wird mit 30 ml Pentan extrahiert, der olivgrüne Extrakt mit 30 ml Ethanol versetzt und das Pentan abgezogen. Aus der Ethanol-Lösung kristallisiert (5) bei –78°C. Umkristallisieren aus Ethanol (2mal) und Pentan (3mal) ergibt 0.35 g (21 %) schwarzglänzende Kristalle von analysenreinem (5).

Eingegangen am 10. August 1978 [Z 87]

- [1] J. L. Atwood, persönliche Mitteilung; J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. Alt, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 98, 2454 (1976).
- [2] J. W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 1729 (1976).
- [3] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 831 (1961).
- [4] D. Feitler, G. M. Whitesides, Inorg. Chem. 15, 466 (1976).
- [5] a) F. H. Köhler, W. Pröbldorf, Z. Naturforsch. B 32, 1026 (1977); b) Chem. Ber., im Druck.
- [6] J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 17, 87 (1969).
- [7] Bei 243 K; Zelle:  $a = 1142.9(10)$ ,  $b = 1595.8(11)$ ,  $c = 1585.4(12)$  pm,  $\beta = 102.21(9)^\circ$ ,  $V = 2826 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.17$  g/cm<sup>3</sup>; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $Z = 4$ . Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $2\theta \leq 45^\circ$ ,  $\lambda = 71.069$  pm (Graphit-Monochromator); 2016 Strukturfaktoren,  $F \geq 5.4$  ( $F_0$ ),  $R_w = 0.092$ .
- [8] a) Vgl. z. B. G. Engebretson, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 85, 481 (1963); E. G. Muller, J. L. Peterson, L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. 111, 91 (1976) und zit. Lit.; b) F. F. Fieselman, G. D. Stucky, J. Organomet. Chem. 137, 43 (1977).
- [9] Vgl. z. B. W. A. Spofford, P. D. Carfanga, E. L. Amma, Inorg. Chem. 6, 1553 (1967); R. G. Davies, R. H. B. Mais, P. G. Owston, J. Chem. Soc. A 1967, 1750; J. L. Atwood, M. Tsutsui, N. Ely, A. G. Gebala, J. Coord. Chem. 5, 209 (1976) und zit. Lit.
- [10] Die Ziffern beziehen sich auf die Protonen an den C-Atomen in Abb. 1. Negatives Vorzeichen von  $\delta^{\text{para}}$  bedeutet Tieffeldverschiebung; Temperatur 307 K; Referenz ist jeweils das analoge Signal von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>-Fe [4] und (4); die Zuordnung folgt [5b].
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (24. 10. 1978): Soeben wurde in Tetramesitylvanadium V—C  $\approx$  208 pm gefunden: T. Glowiak, R. Grobelny, B. Jezowska-Trzebiatowska, G. Kreisel, W. Seidel, E. Uhlig, J. Organomet. Chem. 155, 39 (1978).