

liegen einer Co-Mg-Bindung ist in Einklang damit, daß cobalthaltige 18e-Halbsandwich-Komplexe wie  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  und  $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2]$  über basische Metallzentren verfügen und mit Metallhalogeniden, z.B.  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , zu 1:1-Addukten wie  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2\text{HgCl}_2]$  und  $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2\text{HgCl}_2]$  mit Metall-Metall-Bindungen reagieren<sup>[12]</sup>. **6b** kann also als Zweikernkomplex aufgefaßt werden, der durch Verknüpfung des einfach negativ geladenen 18e-Anions  $[\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}]^\ominus$  mit dem elektrophilen ( $\text{tmmeda}$ ) $\text{BrMg}^\oplus$ -Ion entsteht (Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt mit  $\text{Co} \rightarrow \text{Mg}$ -Bindung).

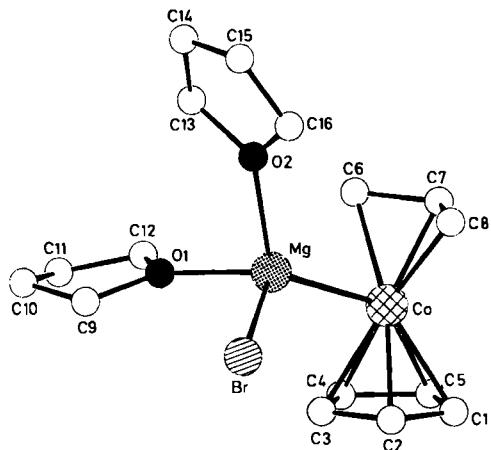
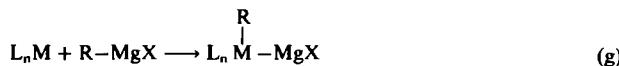


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall [13, 15].

Deutlich länger als der  $\text{Mg}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ -Abstand in **6b** sind in 7 (Abb. 2) die (unterschiedlichen) Abstände des Mg-Atoms zu den endständigen C-Atomen der Allylgruppe ( $\text{Mg}-\text{C}_6$  2.89(2) Å,  $\text{Mg}-\text{C}_8$  3.06(1) Å). In 7 besteht also zwischen der von der Grignard-Verbindung eingebrachten Allylgruppe und dem Mg-Atom keine Bindungsbeziehung mehr; die  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe ist lediglich an das Co-Atom  $\eta^3$ -koordiniert. Als Folge ist der Abstand zwischen dem tetrakoordinierten Mg- und dem Co-Atom verkürzt (2.480(4) Å).



Für die zu stabilen Heterometall-Zweikernkomplexen mit  $\text{RMgX}$ -Einheiten führende Einschiebung von Ligandübergangsmetall-Fragmenten  $\text{L}_n\text{M}$  in die  $\text{Mg}-\text{C}$ -Bindung von Grignard-Verbindungen [Gl. (g)] gibt es keinen Präzedenzfall. Die von Green et al. beschriebenen Reaktionen von  $\text{RMgX}$  mit  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  oder  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ <sup>[14]</sup> führen zu den cyclischen Sechskernkomplexen  $[(\text{Cp}_2\text{MHMgR}(\mu-\text{Br}_2)\text{Mg}(\text{Et}_2\text{O}))_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), die zwar ebenfalls Magnesium-Übergangsmetall-Bindungen (Mg-Mo bzw. Mg-W) enthalten, in denen jedoch die Reste R an Magnesium und nicht wie in **6b** und 7 an das Übergangsmetall gebunden sind.

Eingegangen am 15. Mai,  
ergänzte Fassung am 2. Juli 1986 [Z 1777]

- [1] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [2] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [3] R. Benn, K. Cibura, P. Hoffmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* 4 (1985) 2214.
- [4] Neuere Literatur: W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943; R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 266; B.

Eaton, J. M. O'Connor, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* 5 (1986) 394; S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 98 (1986) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.

- [5] G. Koepf, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1980.
- [6] NMR-Daten: 2:  $^{13}\text{C-NMR}$  (25.2 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , -30°C):  $\delta = 82.9$  (Cp), 25.1 (Ethen), 55.7, 44.8 (tmmeda 1), 58.3, 46.1 (tmmeda 2), 141.4, 126.3, 119.6 (Phenyl). - 3b:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , +35°C):  $\delta = 2.26$  (Ethen), 3.5 (br. s, meso-Allyl), 1.25 (d,  $^3J = 6.5$  Hz; syn-Allyl), -0.45 (d,  $^3J = 9.5$  Hz; anti-Allyl). - 5:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , -115°C):  $\delta = 4.47$  (s, 5 H; Cp), 4.67 (dd,  $^3J_{\text{syn}} = 4$  Hz,  $^3J_{\text{anti}} = 7$  Hz, 1 H; meso), 0.81 (d, syn, 2 H); -1.27 (d, anti, 2 H);  $\pi$ -Allylgruppe.  $\delta = 0.86$  (d,  $^3J = 9$  Hz, 2 H; H<sub>a</sub>), 6.22 (m,  $^3J_{\text{cis}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{trans}} = 16$  Hz, 1 H; H<sub>b</sub>), 3.6, 3.97 (H<sub>c</sub>, 2 H); dynamische  $\sigma$ -Allylgruppe, Äquilibrierung von H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> mit  $\Delta G_{\text{diss}}^\ddagger = 8.2$  kcal/mol. - 6b:  $^{13}\text{C-NMR}$  (25.2 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , +40°C):  $\delta = 85.0$  (d; Cp), 33.0 (t; Ethen), 18.1 (t; tmmeda), 46.5 (q; tmmeda), 144.9, 125.9, 121.6 (Phenyl). - 7:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , +40°C):  $\delta = 4.74$  (s, 5 H; Cp), 5.39 (m, 1 H; meso-Allyl), 1.40 (2 H; syn-Allyl), -0.72 (d,  $^3J = 8$  Hz, 2 H; anti-Allyl), 3.61, 1.24 (br. s; THF).

- [7] *Arbeitsvorschrift* für 4 und 5: 1 wird in THF bei -78°C mit  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  (1 :  $\text{MgR}_2 = 1 : 1$ ) versetzt; die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wieder abgekühlt. 4 kristallisiert bei -30°C, 5 bei -78°C aus. - 6 und 7: Die Umsetzung von 1 in THF mit einer äquimolaren Menge  $\text{RMgBr}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) bzw. mit  $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$  in THF bei -78°C führt nach Erwärmen auf +20°C jeweils zu einer Reaktionslösung, aus der bei -30°C nach Zusatz von TMEDA 6 bzw. nach Einengen und Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  7 auskristallisiert. - Alle Cobalt-Magnesium-Komplexe werden bei 0°C mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Ölumpenvakuum bei 0°C getrocknet.
- [8] *Kristallstrukturanalyse* von 6b: Kristallgröße: 0.36, 0.36, 0.36 mm; Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.022(2)$ ,  $b = 12.142(2)$ ,  $c = 17.562(3)$  Å,  $\beta = 101.26(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 27.368$  cm $^{-1}$ , ( $\lambda = 0.71069$  Å), 5072 Reflexe gemessen ( $\pm h, +k, +l$ ), 1915 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 225 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0582$ ,  $R_w = 0.0519$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ), max. Restelektronendichte 0.48 eÅ $^{-3}$ , empirische Absorptionskorrektur, max: 1.242, min: 0.655; siehe auch [15].

- [9] Im Unterschied dazu gehört die Umsetzung halogenhaltiger Übergangsmetallverbindungen mit Grignard-Verbindungen zu den klassischen Methoden, mit denen sich der Austausch von Halogenatomen an Übergangsmetallatomen gegen organische Reste erreichen läßt. Weil dabei  $\text{MgX}_2$ -Salze entstehen, führen diese metathetischen Reaktionen zu magnesiumfreien Organoübergangsmetallverbindungen und nicht zu solchen, die wie 6b alle Teile einer Grignard-Verbindung enthalten.
- [10] Der Mg-Fe-Abstand in  $[\text{CpFe}(\text{diphos})\text{MgBr}(\text{thf})_2]$  · THF (diphos = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) beträgt 2.593(7) Å: H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 44.
- [11] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520.
- [12] H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 927, zit. Lit.
- [13] *Kristallstrukturanalyse* von 7: Kristallgröße: 0.40, 0.11, 0.54 mm; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.552(1)$ ,  $b = 11.003(2)$ ,  $c = 11.805(2)$  Å,  $\alpha = 80.20(1)$ ,  $\beta = 82.26(1)$ ,  $\gamma = 76.46(1)^\circ$ ,  $V = 935.18$  Å $^3$ ;  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 30.65$  cm $^{-1}$  ( $\lambda = 0.71069$  Å), 4201 Reflexe gemessen ( $\pm h, +k, +l$ ), 1919 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 190 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0797$ ,  $R_w = 0.106$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ), max. Restelektronendichte 1.15 eÅ $^{-3}$ , analytische Absorptionskorrektur, max: 0.775, min: 0.536; siehe auch [15].

- [14] M. L. H. Green, N.-T. Luong-thi, G. A. Moser, J. Packer, F. Pettit, D. M. Roe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1988.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51933, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Erste Zweikernkomplexe mit vierfacher Alkylverbrückung

Von Klaus Jonas\*, Wolfgang Rüsseler, Carl Krüger und Eleonore Raabe

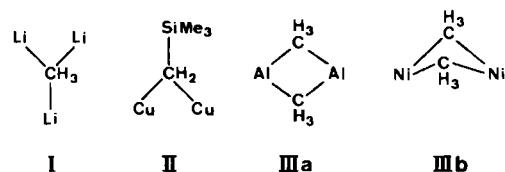
Die Metallatomverknüpfung über Alkyl- oder Arylbrücken im Sinne von Mehrzentrenbindungen ist ein grundle-

[\*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. W. Rüsseler, Prof. Dr. C. Krüger [\*], Dr. E. Raabe [\*]

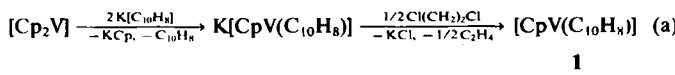
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Kristallstrukturanalyse

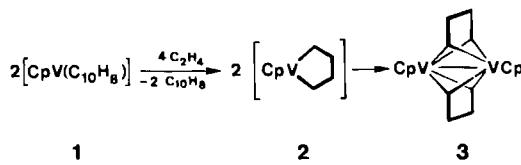
gendes Stabilisierungsprinzip für Organometallverbindungen mit Elektronenmangel<sup>[1]</sup>. Methylolithium z. B. liegt im festen Zustand als Tetramer vor<sup>[2]</sup>, wobei jede der vier Methylgruppen an drei Lithiumatome gebunden ist (Strukturtyp I).  $[(\text{Cu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4)]$ <sup>[3]</sup> war das erste Beispiel einer Organometallverbindung, in der benachbarte Metallatome als einfach alkylverbrückte Zentren vorliegen und jeder Organoligand mit nur zwei Metallatomen in einer Bindungsbeziehung steht (Strukturtyp II). Prototypen zweikerniger Verbindungen mit doppelter Alkylierbrückung sind bei Hauptgruppenmetallen das strukturreichlich mehrfach untersuchte<sup>[4]</sup> Hexamethyldialuminium (Strukturtyp IIIa) und bei Übergangsmetallen der Nickel(II)-Komplex  $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_3\text{Me}_2)\text{NiCH}_3]_2$  (Strukturtyp IIIb)<sup>[5]</sup>. Wir berichten nun über die ersten Zweikernkomplexe, deren Metallatome über mehr als zwei Alkylierbrücken verknüpft sind.



Edukt für die Synthese des neuen Divanadium-Komplexes **3** ist der gemäß (a) durch Fünfring-Sechsring-Austausch hergestellte Vanadium(I)-Komplex **1**, in dem Naphthalin deutlich lockerer gebunden ist als Benzol im analogen  $[\text{CpV}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ <sup>[6,7]</sup>.



Für die mit ca. 30% Ausbeute zum Zweikernkomplex **3** führende Reaktion von **1** mit Ethen (Tetrahydrofuran (THF), 20°C, 15 bar) nehmen wir an, daß zunächst der Metallacyclus **2** entsteht. Dieser stabilisiert sich als koordinativ ungesättigter 12e-Komplex unter Dimerisierung. Die terminalen Methylenkohlenstoffatome gehen dabei in Brückenpositionen über.



Mit dem neuen Divanadium-Komplex **3** liegt nicht nur der erste Zweikernkomplex mit vier pentakoordinierten Brückenkohlenstoffatomen vor, er demonstriert auch, daß durch Verknüpfung von Ethenmolekülen zustande gekommene  $\text{C}_2\text{H}_8$ -Liganden als Brückenliganden fungieren können. In allen anderen bis heute bekannten Übergangsmetallkomplexen mit aus Ethenmolekülen entstandenen  $\text{C}_2\text{H}_8$ -Liganden sind die Butadiyl-Liganden terminal gebunden<sup>[8,9]</sup>, und in dem aus  $\text{CrCl}_2$  und Dilithiobutan erhältlichen Sechskekernkomplex  $[\text{Li}_4\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4(\text{thf})_4]$  findet sich lediglich doppelte Alkylierbrückung zwischen jedem Li- und einem einzelnen Cr-Atom<sup>[10]</sup>.

Im  $\text{V}_2$ -Komplex **3**, der über ein Inversionszentrum verfügt, verbrücken die vier Methylenkohlenstoffatome die beiden Vanadiumatome. Von jedem der beiden Metallatome gehen zwei kürzere und zwei längere V-C-Bindun-

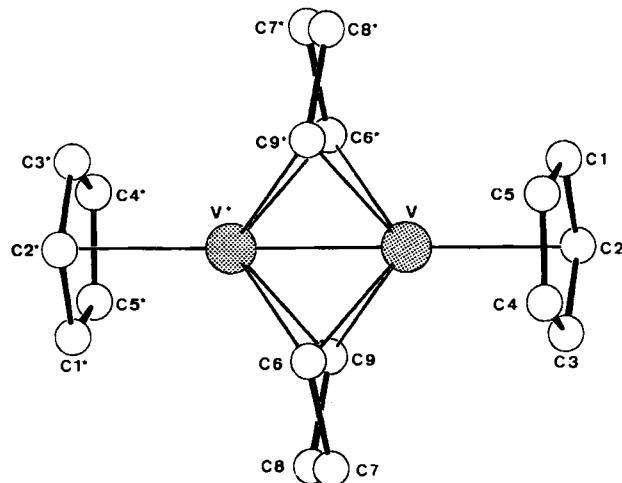
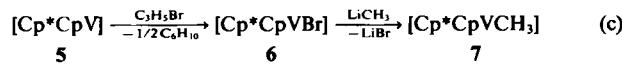
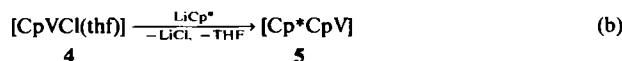


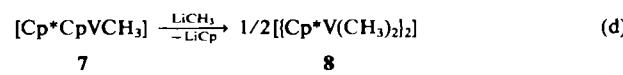
Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [11].

gen aus ( $\text{V-C}_6$  2.211(2),  $\text{V-C}_9^*$  2.202(2) und  $\text{V-C}_6^*$  2.299(2),  $\text{V-C}_9$  2.301(2) Å). Die Kohlenstoffkette  $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$ , die normale C-C-Abstände (Mittelwert: 1.53 Å) aufweist, ist geringfügig verdrillt (Torsionswinkel 28.4°). Die Abstände zwischen den nicht miteinander verknüpften Kohlenstoffatomen  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_9$  (2.618(3) Å) sowie  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_9^*$  (2.845(3) Å) sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier C-Atome. Dem kurzen  $\text{V-V}^*$ -Abstand von 2.315(1) Å entsprechen die selbst für Dreizentrenbindungen ungewöhnlich spitzen Winkel an den verbrückenden Kohlenstoffatomen ( $\text{V-C}_6\text{-V}^*$  61.7(1)°,  $\text{V-C}_9\text{-V}^*$  61.8(1)°). Nahezu parallel zu der durch die vier Brückenkohlenstoffatome definierten Ebene ist der Cyclopentadienylring angeordnet ( $\text{V-C}$  (Mittelwert) 2.347(3) Å).

Die Stammverbindung zu **3** mit vier verbrückenden Methylgruppen herzustellen, ist uns bisher nicht gelungen<sup>[15]</sup>. Dafür fanden wir aber eine Reaktionsfolge, die den strukturverwandten Zweikernkomplex **8** mit zwei Pentamethylcyclopentadienyl( $\text{Cp}^*$ )-Liganden zugänglich macht. Zur Synthese von **8** haben wir zunächst aus Vanadocen den chlorhaltigen Vanadium(II)-Komplex **4** hergestellt, der auch durch Abbau des Tripeldeckersandwich-Komplexes  $[(\text{CpV})_2\text{C}_6\text{H}_6]$  mit Dichlorethan erhalten werden kann<sup>[9]</sup>. Mit  $\text{LiCp}^*$  reagiert **4** gemäß (b) zu Pentamethylvanadocen **5**, das sich in zwei Stufen in den neuen Vanadium(III)-Komplex **7** überführen läßt [Gl. (c)].



Der Austausch des Cyclopentadienyl-Liganden in **7** gegen andere organische Reste gelingt wie bei vielen Übergangsmetallverbindungen mit  $\text{Cp}$ -Liganden<sup>[9]</sup> durch Reaktion mit Organolithiumverbindungen. Aus **7** und  $\text{LiCH}_3$  erhielten wir in einer Ausbeute von 70% den Divanadium-Komplex **8** [Gl. (d)], dessen Zusammensetzung elementaranalytisch und massenspektrometrisch [ $m/z$  432 ( $M^+$ , 68%)] gesichert ist.



Die Kristallstrukturanalyse von **8** ergab eine mit **3** vergleichbare Konstitution; die Fehlordnung der Brücken-kohlenstoffatome verbietet aber die Angabe von Bindungs-längen und -winkeln.

### Arbeitsvorschriften

- Eine THF-Lösung von Naphthalinkalium aus 4.89 g (125.1 mmol) Kalium, 16.78 g (130.9 mmol) Naphthalin und 300 mL THF (bei  $-15^{\circ}\text{C}$  bereitet) wird bei  $-15^{\circ}\text{C}$  mit 11.41 g (63.0 mmol) Vanadocen versetzt. Nach Röhren bei  $20^{\circ}\text{C}$  (2 h) und Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  filtriert man nach 8 h vom KCP ab. Sodann engt man das Filtrat bis zur Trockne ein und entfernt bei  $20^{\circ}\text{C}$  das nicht komplexgebundene Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Der Rückstand wird in THF gelöst und die Lösung bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 2.78 mL (34.7 mmol) Dichlorethan versetzt. Man engt zur Trockne ein, nimmt in *n*-Hexan auf und filtriert vom KCl ab. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  fallen dunkelrote Kristalle von **1** aus (Ausbeute: 14.31 g, 93%). Korrekte Elementaranalyse. MS: *m/z* 244 ( $M^{+}$ , 22%).
- 5.35 g (21.9 mmol) **1** in 300 mL THF werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  in einem Autoklaven mit Ethen bei 15 bar umgesetzt. Durch wiederholtes Nachpressen von Ethen wird der Druck annähernd konstant gehalten. Nach 20 h hat sich die Ethenaufnahme deutlich verlangsamt, und nach 72 h werden massenspektrometrisch und gaschromatographisch 229.6 mmol 1-Buten, 45.9 mmol *trans*-2-Buten, 193.9 mmol 1-Hexen und 54.6 mmol *trans*-2-Hexen nachgewiesen. Einengen des Autoklaveninhalts zur Trockne und Entfernen des Naphthalins durch Sublimation liefert einen Rückstand, der in heißem Toluol gelöst wird. Aus dieser Lösung kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$  dunkelbraunes **3** (Ausbeute: 1.22 g, 33%). Korrekte Elementaranalyse. MS: *m/z* 344 ( $M^{+}$ , 28%).
- Zunächst setzt man, wie für **1** beschrieben, 5.71 g (146.0 mmol) Kalium und 19.11 g (149.1 mmol) Naphthalin in 300 mL THF mit 13.02 g (71.9 mmol) Vanadocen um und filtriert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vom KCP ab. Anschließend wird das Filtrat bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 2.88 mL (36.0 mmol) Dichlorethan versetzt. Die nun tiefrote Lösung engt man bei  $20^{\circ}\text{C}$  zur Trockne ein; man nimmt mit *n*-Hexan auf und filtriert vom KCl ab. Nach Versetzen des Filtrats mit 11.7 mL (143.9 mmol) THF und 2.88 mL (36.0 mmol) Dichlorethan scheiden sich bei  $20^{\circ}\text{C}$  in 2 d violette Kristalle ab. Diese werden mit Pentan gewaschen und bei  $20^{\circ}\text{C}$  im Ölumpenvakuum getrocknet (11.05 g, 69%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 15. Mai 1986 [Z 1778]

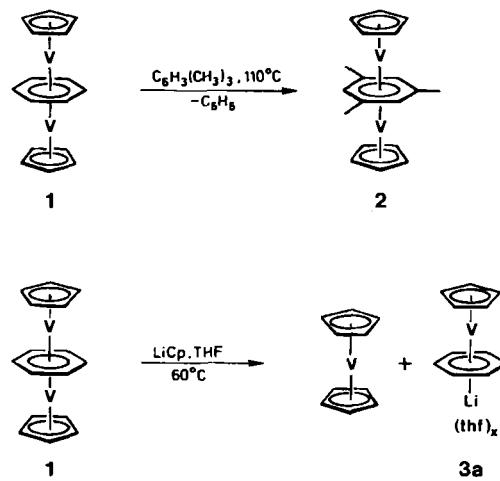
- Übersicht: J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 197.
- J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 475.
- J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* 1971, 911, zit. Lit.
- B. Bogdanović, H. Bönnemann, G. Wilke, *Angew. Chem.* 78 (1966) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 582; C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Berke, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* B33 (1978) 1110.
- K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 10.
- Die deutlich leichtere Verdrängbarkeit von Naphthalin im Vergleich zu koordiniertem Benzol ist bei Arenchrom(0)-Komplexen schon länger bekannt: E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 183, zit. Lit. [ $\text{CpV}(\text{Naphthalin})$ ] **1** und der entsprechende  $\text{Cp}^{*}$ -Komplex, den wir analog zur Synthese von **1** ausgehend von **5** hergestellt haben [12], sind geeignete Quellen für  $\text{CpV}$ - bzw.  $\text{Cp}^{*}\text{V}$ -Fragmente [12] und in dieser Beziehung den reaktiven Halbsandwich-Komplexen  $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  [9, 13],  $[\text{IndCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  [9, 14] und  $[\text{CpFe}(\text{cod})]$  [9] an die Seite zu stellen ( $\text{Ind}=\eta^5\text{-Indenyl}$ , cod = 1,5-Cyclooctadien).
- a) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4558; b) M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3106; c) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716; d) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974.
- K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- J. Krausse, G. Schödl, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 59.
- Kristallstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe  $P_{2_1}/n$ , Nr. 14,  $a=6.8649(8)$ ,  $b=16.457(2)$ ,  $c=7.3057(7)$  Å,  $\beta=102.47(1)^{\circ}$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.42 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=11.11 \text{ cm}^{-1}$ ; Strukturlösung mit der Patterson-Methode aus 1577 unabhängigen Reflexen mit  $I>2\sigma(I)$ ,  $R=0.034$ ,  $R_w=0.042$  ( $w=1/\sigma^2(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- K. Jonas, W. Rüsseler, unveröffentlicht.

- K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufińska, *Organometallics* 4 (1985) 2214.
- Der einkernige Vanadium(III)-Komplex  $[\text{CpV}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_2]$  ist bekannt: B. Hessen, J. H. Teuben, T. H. Lemmen, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* 4 (1985) 946.

### Benzol als Brückenligand in Hauptgruppenmetall-Übergangsmetall-Aren-Komplexen

Von Klaus Jonas\*, Wolfgang Rüsseler, Klaus Angermund und Carl Krüger

$\mu$ -Benzol(dicyclopentadienyl)divanadium **1**<sup>[1]</sup>, der erste Tripeldeckersandwich-Komplex mit Benzol als „Mitteldeck“, kann durch Erhitzen in Mesitylen in das Mesitylen-Analogon **2** überführt werden<sup>[1,2]</sup>. Wir haben **1** nun mit Lithiumcyclopentadienid (LiCp) in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt – mit dem Ziel, den Brückenliganden Benzol gegen das isoelektronische Cyclopentadienyl-Anion auszu tauschen. Es zeigte sich jedoch, daß dabei die Tripeldecksandwich-Struktur verloren geht und der Lithium-Vanadium-Komplex **3a** sowie Vanadocen entstehen. Der vom LiCp eingebrachte  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring wird also von einer CpV-Einheit übernommen und das Li-Atom am Benzolliganden von  $[\text{CpV}(\text{C}_6\text{H}_6)]$  **4** koordiniert.



Der neue Lithium-Vanadium-Komplex **3a** ist in Toluol auch bei  $100^{\circ}\text{C}$  noch beständig und übertrifft damit deutlich diejenigen Vanadiumverbindungen, die anstelle des  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Liganden einen zweiten Fünfringliganden enthalten:  $\text{K}[\text{Cp}_2\text{V}]^{[2,3]}$  und  $\text{K}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{VCp}]^{[2]}$ , die durch Reduktion der entsprechenden Metallocene mit Kalium erhältlich sind und sich als Edukte für die Synthese von Halbsandwich-Komplexen eignen, sind wie  $\text{M}[\text{Cp}_2\text{Co}]$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{K}$ )<sup>[2,4]</sup> nur bei tiefer Temperatur stabil.

Durch Austausch der THF-Liganden in **3a** gegen *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhält man kristallines  $[(\text{tmeda})\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{VCp}$  **3b**. Neuartig an der Struktur von **3b** (Abb. 1) ist, daß ein Übergangs- und ein Hauptgruppenmetallatom durch ein Benzolmolekül

[\*] Prof. Dr. K. Jonas, Dipl.-Chem. W. Rüsseler, Dipl.-Chem. K. Angermund [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] Kristallstrukturanalyse.