

Die Kristallstrukturanalyse von **8** ergab eine mit **3** vergleichbare Konstitution; die Fehlordnung der Brückenkohlenstoffatome verbietet aber die Angabe von Bindungslängen und -winkeln.

### Arbeitsvorschriften

**1**: 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  $-15^{\circ}\text{C}$  bereit) wird bei  $-15^{\circ}\text{C}$  mit 11.41 g (63.0 mmol) Vanadocen versetzt. Nach Rühren 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%).

**3**: 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%).

**4**: 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 Ölpumpenvakuum getrocknet (11.05 g, 69%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 15. Mai 1986 [Z 1778]

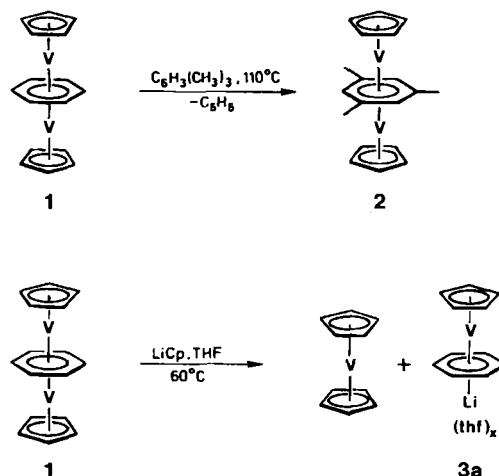
- [1] Übersicht: J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135.  
 [2] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 197.  
 [3] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 475.  
 [4] J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* **1971**, 911, zit. Lit.  
 [5] B. Bogdanović, H. Bönemann, 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.  
 [6] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 10.  
 [7] Die deutlich leichtere Verdrängbarkeit von Naphthalin im Vergleich zu koordiniertem Benzol ist bei Arenchrom(o)-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 (Ind =  $\eta^5$ -Indenyl, cod = 1,5-Cyclooctadien).  
 [8] 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.  
 [9] K. Jonas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 295, zit. Lit.  
 [10] J. Krause, G. Schödl, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 59.  
 [11] Kristallstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe  $P2_1/n$ , Nr. 14,  $a = 6.8649(8)$ ,  $b = 16.457(2)$ ,  $c = 7.3057(7)$  Å,  $\beta = 102.47(1)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 11.11 \text{ cm}^{-1}$ ; Strukturlösung mit der Patterson-Methode aus 1577 unabhängigen Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.042$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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.  
 [12] K. Jonas, W. Rüsseler, unveröffentlicht.

- [13] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.  
 [14] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Ruffinska, *Organometallics* **4** (1985) 2214.  
 [15] 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 auszutauschen. Es zeigte sich jedoch, daß dabei die Tripeldeckersandwich-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 Benzolli-ganden 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:  $\text{K}[\text{Cp}_2\text{V}]$ <sup>[2,3]</sup> und  $\text{K}[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{VCp}]$ <sup>[2]</sup>, 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.

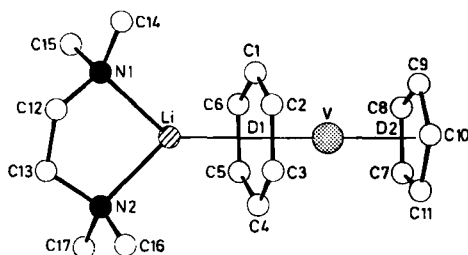
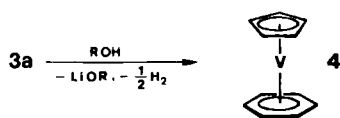


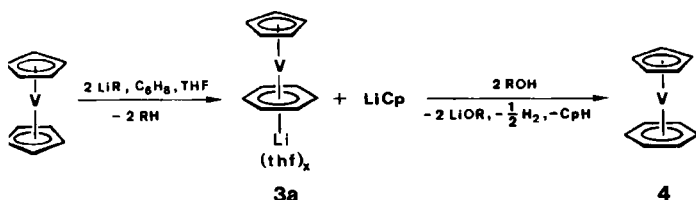
Abb. 1. Struktur von 3b im Kristall [5].

verbrückt sind. Brückenligand und der am Vanadiumatom gebundene Fünfring sind parallel angeordnet (Winkel zwischen den Ausgleichsebenen durch die Kohlenstoffatome C1-C6 (Ebene E1) und C7-C11 (E2):  $1.1^\circ$ ); mit der Geraden durch die beiden Metallatome bilden sie Winkel von  $89.0$  bzw.  $88.6^\circ$ . Der Benzolligand ist sowohl an das Lithium- als auch das Vanadiumatom  $\eta^6$ -koordiniert (Winkel zwischen der Normalen von E1 und der Geraden durch das Metallatom M und den Mittelpunkt des Benzolrings:  $1.4^\circ$  für  $M = \text{Li}$  und  $0.6^\circ$  für  $M = \text{V}$ ); der Abstand zwischen dem Benzolmittelpunkt und dem Lithium- bzw. Vanadiumatom beträgt  $1.938 \text{ \AA}$  bzw.  $1.590 \text{ \AA}$ . Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionenradien von Lithium und Kalium, so zeigt sich, daß der Lithium-Benzol-Abstand in 3b etwa  $0.5 \text{ \AA}$  kürzer ist als der Kalium-Benzol-Abstand in  $[\text{K}(\text{C}_6\text{H}_6)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3\}]^{[6]}$ . Das Li-Atom ist verzerrt pseudo-trigonal-planar koordiniert. Das V-Atom ist sandwich-artig vom  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Liganden und vom Cp-Ring umgeben (Winkel Cp-V-Benzol:  $179.3^\circ$ ). Der Abstand V-Cp ( $1.920 \text{ \AA}$ ) ist genauso groß und der Abstand V-Benzol ist  $0.11 \text{ \AA}$  kürzer als die entsprechenden Abstände im Tripeldeckersandwich-Komplex 1.

Die Delithiierung von 3a oder 3b gelingt durch Alkoholyse. Sie führt jeweils unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zum paramagnetischen Benzol(cyclopentadienyl)vanadium 4, das so erstmals rein dargestellt werden konnte. Die von Müller und Goll beschriebene Umsetzung von  $[\text{CpVCl}_3]$  mit Isopropylmagnesiumbromid und Cyclohexadien liefert dagegen ein Produktgemisch, in dem 4 zwar massenspektrometrisch nachgewiesen wurde, dessen Abtrennung aber von  $[\text{Cp}_2\text{V}]$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}]$  nicht gelang<sup>[7]</sup>.



Sehr viel einfacher noch kann 4 im Eintopfverfahren rein und in größerem Maßstab dargestellt werden, wenn man von Vanadocen ausgeht (Schema 1)<sup>[8]</sup>. Außerdem kann anstelle von Cyclohexadien Methylcyclohexadien verwendet werden, womit erstmals Cyclopentadienyl(toluol)vanadium zugänglich wird.



Schema 1. Eintopfverfahren zur Synthese von 4 aus Vanadocen (R = Me, Et, *n*Bu) [8].

Es überrascht nicht, daß 4 mit Lithium zu 3 reagiert<sup>[9]</sup>. Bemerkenswert ist allerdings die Umsetzung mit Magnesium: Sie führt in Tetrahydrofuran zu dem neuen Dreikernkomplex



in dem wahrscheinlich analog zur Struktur von 3b die Benzolliganden Brücken zwischen Vanadium und Magnesium bilden.

Eingegangen am 15. Mai 1986 [Z 1779]

- [1] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5497.
- [2] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [3] K. Jonas, V. Wiskamp, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1113.
- [4] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 63.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 3b: Kristallgröße:  $0.14, 0.54, 0.32 \text{ mm}$ ,  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 6.173(1)$ ,  $b = 11.072(2)$ ,  $c = 13.392(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.53(1)$ ,  $\beta = 93.76(1)$ ,  $\gamma = 99.21(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), 4053 Reflexe gemessen ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), 2322 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 190 verfeinerte Parameter,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.060$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), maximale Restelektronendichte  $0.26 \text{ e \AA}^{-3}$ , keine Absorptionskorrektur, H-Atompositionen berechnet und nicht verfeinert. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51928, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. L. Atwood, K. D. Crissinger, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 1.
- [7] W. Goll, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 257.
- [8] Arbeitsvorschrift für 4: Eine Lösung von  $13.18 \text{ g}$  ( $72.8 \text{ mmol}$ ) Vanadocen und  $10.4 \text{ mL}$  ( $109.2 \text{ mmol}$ ) 1,3-Cyclohexadien in  $200 \text{ mL}$  THF wird so schnell mit  $69 \text{ mL}$  einer  $2.11$  molaren Lösung von *n*BuLi in Hexan ( $145.6 \text{ mmol}$ ) versetzt, daß Erwärmung der Reaktionslösung auf ca.  $50^\circ\text{C}$  eintritt. Zusatz von  $8.54 \text{ mL}$  ( $145.5 \text{ mmol}$ ) Ethanol bei  $0^\circ\text{C}$  und Einengen bei  $20^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum ergeben einen Rückstand, der im Hochvakuum bei  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  sublimiert wird. Aufnehmen des Sublimats in heißem Hexan führt zu einer Lösung, aus der braunes 4 bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisiert (Ausbeute:  $11.38 \text{ g}$ ,  $81\%$ ). Korrekte Elementaranalyse. MS:  $m/z$  194 ( $M^+$ ,  $35\%$ ).
- [9] Arbeitsvorschrift für 3b (aus 4): Eine Lösung von  $2.42 \text{ g}$  ( $12.5 \text{ mmol}$ ) 4 in  $50 \text{ mL}$  THF wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit Lithiumsand im Überschuß gerührt. Nach  $5 \text{ h}$  filtriert man vom nicht umgesetzten Lithium ab, engt zur Trockne ein und gibt zum Rückstand unter starkem Rühren eine Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und TMEDA. Umkristallisieren des festen Produktes aus  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $36^\circ\text{C} \rightarrow -30^\circ\text{C}$ ) liefert rote Nadeln ( $3.75 \text{ g}$ ,  $95\%$ ). Korrekte Elementaranalyse.

## Synthese von Diindenyldivanadium – eine neue Variante des reduktiven Abbaus von Metallocenen und verwandten Verbindungen\*\*

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

Durch Teil- oder Totalabbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen mit Alkalimetall in Gegenwart von Komplexbildnern wie Olefinen („reduktive Fünfringligandablösung“) können Organometallverbindungen mit leicht verdrängbaren Liganden, z. B. Ethenübergangsmetall-Komplexe, synthetisiert werden<sup>[1–3]</sup>. Als Reduktionsmittel bewährt haben sich auch die in Ethern löslichen Aren-Alkalimetall-Komplexe, deren als „Träger“ fungierende

\* 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.

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