

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°C bereitet) wird bei -15°C mit 11.41 g (63.0 mmol) Vanadocen versetzt. Nach Röhren bei 20°C (2 h) und Abkühlen auf -78°C filtriert man nach 8 h vom KCP ab. Sodann engt man das Filtrat bis zur Trockne ein und entfernt bei 20°C das nicht komplexgebundene Naphthalin durch Sublimation im Hochvakuum. Der Rückstand wird in THF gelöst und die Lösung bei 0°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°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°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°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°C vom KCP ab. Anschließend wird das Filtrat bei 0°C mit 2.88 mL (36.0 mmol) Dichlorethan versetzt. Die nun tiefrote Lösung engt man bei 20°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°C in 2 d violette Kristalle ab. Diese werden mit Pentan gewaschen und bei 20°C im Ölumpenvakuum getrocknet (11.05 g, 69%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 15. Mai 1986 [Z 1778]

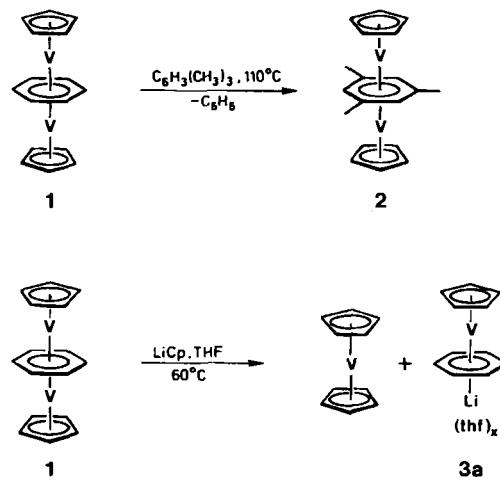
- Übersicht: J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 197.
- J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 475.
- J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* 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 Cp^{*} -Komplex, den wir analog zur Synthese von **1** ausgehend von **5** hergestellt haben [12], sind geeignete Quellen für CpV - bzw. Cp^{*}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

μ -Benzol(dicyclopentadienyl)divanadium **1**^[1], der erste Tripeldeckersandwich-Komplex mit Benzol als „Mitteldeck“, kann durch Erhitzen in Mesitylen in das Mesitylen-Analogon **2** überführt werden^[1,2]. 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 C_5H_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°C noch beständig und übertrifft damit deutlich diejenigen Vanadiumverbindungen, die anstelle des C_6H_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 $\text{M}[\text{Cp}_2\text{Co}]$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$)^[2,4] 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.

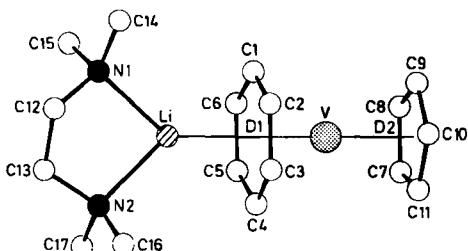
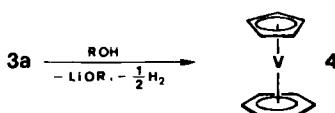


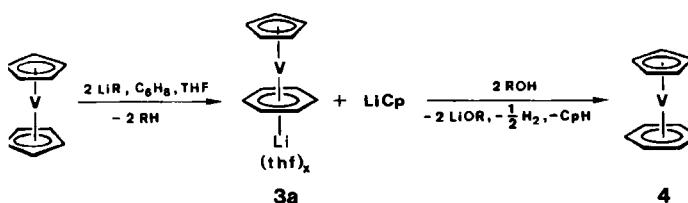
Abb. 1. Struktur von 3b im Kristall [5].

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°); mit der Geraden durch die beiden Metallatome bilden sie Winkel von 89.0 bzw. 88.6°. Der Benzolligand ist sowohl an das Lithium- als auch das Vanadiumatom η^6 -koordiniert (Winkel zwischen der Normalen von E1 und der Geraden durch das Metallatom M und den Mittelpunkt des Benzolrings: 1.4° für M = Li und 0.6° für M = V); der Abstand zwischen dem Benzolmittelpunkt und dem Lithium- bzw. Vanadiumatom beträgt 1.938 Å bzw. 1.590 Å. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionenradien von Lithium und Kalium, so zeigt sich, daß der Lithium-Benzol-Abstand in 3b etwa 0.5 Å kürzer ist als der Kalium-Benzol-Abstand in $[K(C_6H_6)Al(CH_3)_3NO_3]^{[6]}$. Das Li-Atom ist verzerrt pseudo-trigonally-planar koordiniert. Das V-Atom ist sandwichartig vom C_6H_6 -Liganden und vom Cp-Ring umgeben (Winkel Cp-V-Benzol: 179.3°). Der Abstand V-Cp (1.920 Å) ist genauso groß und der Abstand V-Benzol ist 0.11 Å kürzer als die entsprechenden Abstände im Tripeldeckersandwich-Komplex 1.

Die Delithierung von 3a oder 3b gelingt durch Alkoholyse. Sie führt jeweils unter H_2 -Entwicklung zum paramagnetischen Benzol(cyclopentadienyl)vanadium 4, das so erstmals rein dargestellt werden konnte. Die von Müller und Goll beschriebene Umsetzung von $[CpVCl_3]$ mit Isopropylmagnesiumbromid und Cyclohexadien liefert dagegen ein Produktgemisch, in dem 4 zwar massenspektrometrisch nachgewiesen wurde, dessen Abtrennung aber von $[Cp_2V]$ und $[(C_6H_6)_2V]$ nicht gelang^[7].



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



Schema 1. Eintopfsynthese von 4 aus Vanadocen ($R = Me, Et, nBu$) [8].

Es überrascht nicht, daß 4 mit Lithium zu 3 reagiert^[9]. 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 mm, P1 (Nr. 2); a = 6.173(1), b = 11.072(2), c = 13.392(2) Å, $\alpha = 96.53(1)$, $\beta = 93.76(1)$, $\gamma = 99.21(1)$, Z = 2; $\mu(Mo_K\alpha) = 5.3 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$), 4053 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), 2322 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 190 verfeinerte Parameter, $R = 0.054$, $R_w = 0.060$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$), maximale Restelektronendichte 0.26 e^{-3} , keine Absorptionskorrektur, H-Atomanpositionen berechnet und nicht verfeinert. Weitere Angaben zur Kristallstruktureruntersuchung 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 g (72.8 mmol) Vanadocen und 10.4 mL (109.2 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 200 mL THF wird so schnell mit 69 mL einer 2.11 molaren Lösung von $nBuLi$ in Hexan (145.6 mmol) versetzt, daß Erwärmung der Reaktionslösung auf ca. 50°C eintritt. Zusatz von 8.54 mL (145.5 mmol) Ethanol bei 0°C und Einengen bei 20°C im Ölumpenvakuum ergeben einen Rückstand, der im Hochvakuum bei 80–100°C sublimiert wird. Aufnehmen des Sublimats in heißem Hexan führt zu einer Lösung, aus der braunes 4 bei –30°C auskristallisiert (Ausbeute: 11.38 g, 81%). Korrekte Elementaranalyse. MS: m/z 194 (M^+ , 35%).
- [9] *Arbeitsvorschrift für 3b (aus 4):* Eine Lösung von 2.42 g (12.5 mmol) 4 in 50 mL THF wird bei 0°C mit Lithiumsand im Überschuß gerührt. Nach 5 h filtriert man vom nicht umgesetzten Lithium ab, engt zur Trockne ein und gibt zum Rückstand unter starkem Rühren eine Mischung aus Et_2O und TMEDA. Umkristallisieren des festen Produktes aus Et_2O ($36^\circ C \rightarrow -30^\circ C$) liefert rote Nadeln (3.75 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^[1–3]. 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.