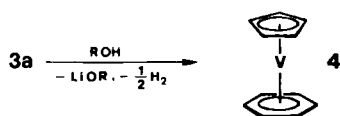


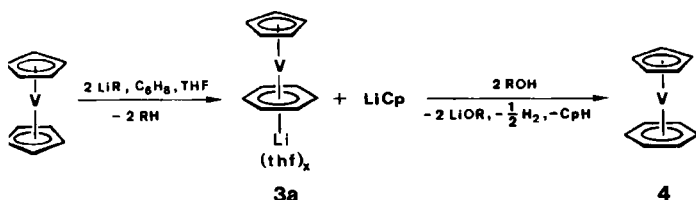
Abb. 1. Struktur von 3b im Kristall [5].

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 $M = \text{Li}$ und 0.6° für $M = \text{V}$); der Abstand zwischen dem Benzolmittelpunkt und dem Lithium- bzw. Vanadiumatom beträgt 1.938 \AA bzw. 1.590 \AA . Berücksichtigt man die unterschiedlichen Ionenradien von Lithium und Kalium, so zeigt sich, daß der Lithium-Benzol-Abstand in 3b etwa 0.5 \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 C_6H_6 -Liganden und vom Cp-Ring umgeben (Winkel Cp-V-Benzol: 179.3°). Der Abstand V-Cp (1.920 \AA) ist genauso groß und der Abstand V-Benzol ist 0.11 \AA kürzer als die entsprechenden Abstände im Tripeldeckersandwich-Komplex 1.

Die Delithiierung 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 $[\text{CpVCl}_3]$ 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^[7].



Sehr viel 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 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Bu}$) [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: $0.14, 0.54, 0.32 \text{ mm}$, $P\bar{1}$ (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 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 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 $n\text{BuLi}$ 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 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°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 ($36^\circ\text{C} \rightarrow -30^\circ\text{C}$) 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

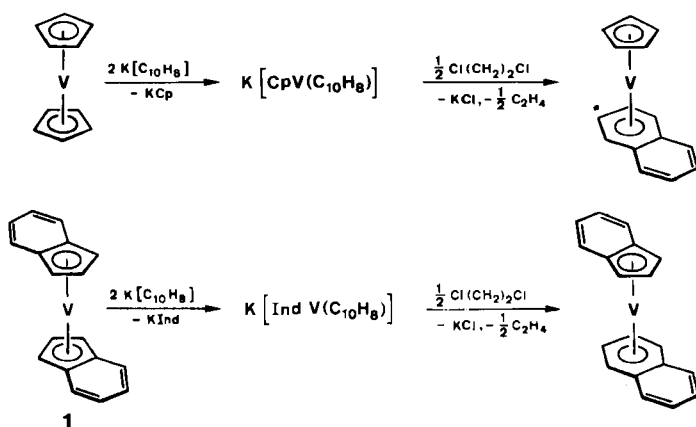
Durch Teil- oder Totalabbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen mit Alkalimetall in Gegenwart von Komplexbildnern wie Olefinen („reduktive Fünfringligandablösung“) können Organometallverbindungen mit leicht verdrängbaren Liganden, z. B. Ethenübergangsmetall-Komplexe, synthetisiert werden^[1–3]. 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.

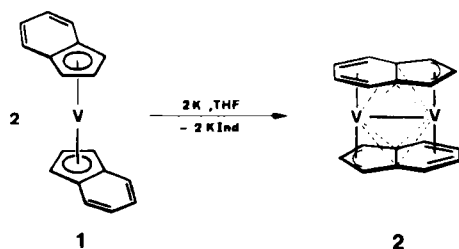
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Arene (z. B. Naphthalin) zu π -koordinierten Übergangsmetall-Liganden werden können. Schema 1 zeigt zwei Beispiele^[4,5].



Schema 1. Die Doppelrolle von Naphthalin bei der Synthese reaktiver Vanadiumkomplexe durch reduktive Fünfringablösung: Alkalimetallträger und π -gebundener Übergangsmetall-Ligand.

Wir haben nun gefunden, daß sich die Alkalimetallreduktion des von uns erstmals dargestellten Diindenylvanadiums 1 [(Ind)₂V]^[6] sehr einfach in eine Diindenyldivanadium-Synthese umlenken läßt, indem man ohne Zusatz eines Komplexbildners mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) reduziert. Auf diese Weise nutzt man die im Einkernkomplex 1 nicht koordinierten Sechsringskohlenstoffatome eines Indenylliganden ebenfalls zur Vanadiumstabilisierung. Andere Zweikernkomplexe mit einer oder wie beim dunkelvioletten Diindenyldivanadium 2^[7] (Schema 2 und Abb. 1) mit zwei Indenylbrücken sind bisher nicht bekannt.



Schema 2. Synthese von Diindenyldivanadium 2 [7].

Im paramagnetischen V₂-Komplex 2, der ein Inversionszentrum aufweist, sind die V-Atome (V-V* 2.351(1) Å) jeweils von einem Fünfring und einem Sechsring umgeben. Die Brückenatome C5 und C9 stehen mit beiden V-Atomen in Bindungsbeziehung, wobei die Abstände V-C5 und V-C9 (Mittelwert: 2.274(6) Å) größer sind als alle anderen V-C-Abstände. Entsprechendes gilt für die Abstände zwischen C5/C9 und den benachbarten C-Atomen. Während im Fünfring die Bindungen C6-C7 (1.417(3) Å) und C7-C8 (1.411(2) Å) um 0.03 Å kürzer sind als die drei anderen C-C-Bindungen, wird im Sechsring für die Atome C1-C4 eine lang-kurz-lang-Abfolge der C-C-Bindungslängen beobachtet. Die planare und wie ein Dien an Vanadium gebundene Einheit C1-C4 (V-C_{terminal} 2.166(2) Å, V-C_{zentral} 2.236(2) bzw. 2.239(2) Å) bildet mit der Ebene C1-C4-C5-C9 einen Winkel von 13.5°.

Als zweikerniger Sandwichkomplex mit zwei anellierten Arenen als Liganden erinnert 2 einzig an zwei Komplexe, die man aus NiCl₂ bzw. CoCl₂ und Dilithiumpentalendiid erhält^[9,10]. Bei diesen Verbindungen, die in nur geringen Ausbeuten (4% bzw. 4–10%) entstehen, handelt es sich den

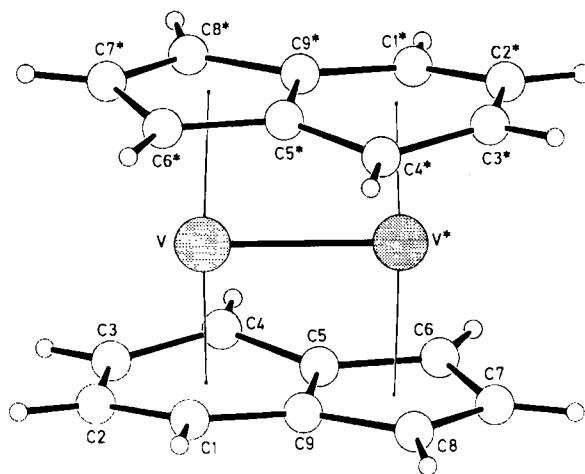


Abb. 1. Struktur von Diindenyldivanadium 2 im Kristall [8]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] (siehe auch Text): C1-C2 1.425(3), C2-C3 1.403(2), C3-C4 1.430(2), C5-C9 1.457(2); V-C6* 2.212(2), V-C7* 2.252(2), V-C8* 2.223(2).

Elementaranalysen sowie den ¹H-NMR- und Massenspektren zufolge um [(C₈H₆)₂Ni₂] und [(C₈H₆)₂Co₂]. Katz et al. haben für beide Zweikernkomplexe eine dinucleare Sandwichstruktur vorgeschlagen, jedoch ist diese nicht durch eine Kristallstrukturanalyse belegt.

Eingegangen am 15. Mai,
veränderte Fassung am 2. Juli 1986 [Z 1780]

- [1] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1984) 295, zit. Lit.
- [2] R. Benn, K. Cibura, P. Hofmann, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* 4 (1985) 2214.
- [3] K. Cibura, *Dissertation*, Universität Bochum 1985.
- [4] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 10.
- [5] K. Jonas, W. Rüsseler, unveröffentlicht.
- [6] *Arbeitsvorschrift* für 1: 20.31 g (43.1 mmol V, gef. 10.82% V) des blaßgrünen Produktes, das man durch Umsetzung von VCl₃ mit Zink in THF erhält [11], werden bei 0°C unter Rühren zu 16.62 g (136.1 mmol) LiInd (aus Inden und *n*-BuLi in Hexan) in 300 mL THF gegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluß (15 h) wird zur Trockne eingengt und der Rückstand im Hochvakuum bei 120–140°C sublimiert. Umkristallisieren des Sublimats aus Toluol/Hexan ergibt dunkelgrüne Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet werden (Ausbeute: 10.34 g, 85%). Korrekte Elementaranalyse. MS: *m/z* 281 (*M*⁺, 100%). IR [cm⁻¹] (KBr): $\tilde{\nu}$ (CH)=3095 (w), 3074 (w), 3050 (m), 3008 (w); $\tilde{\nu}$ (CC)=1446 (m), 1326 (s), 1208 (m), 1149 (m); $\tilde{\nu}$ (Fünfring)=1031 (s); π (CH)=770 (vs), 730 (vs).
- [7] *Arbeitsvorschrift* für 2: Zu einer Lösung von 17.48 g (62.2 mmol) 1 in 300 mL THF gibt man bei 0°C unter Rühren im Verlauf von 3 h 2.41 g (61.6 mmol) Kaliumkugeln. Nach Rühren bei 20°C (10 h) engt man zur Trockne ein, nimmt in siedendem Toluol auf und filtriert die heiße Lösung. Beim Abkühlen des Filtrats auf 20°C fallen dunkelvioletten Kristalle von 2 aus (4.74 g, 46%). Korrekte Elementaranalyse. MS: *m/z* 332 (*M*⁺, 100%). IR [cm⁻¹] (KBr): $\tilde{\nu}$ (CH)=3038 (m), 3049 (w), 3039 (w); $\tilde{\nu}$ (CC)=1457 (m), 1375 (m), 1294 (s), 1138 (m); $\tilde{\nu}$ (Fünfring)=1030 (s); π (CH)=736 (vs).
- [8] *Kristallstrukturanalyse* von 2: Raumgruppe P2₁/n, Nr. 14, Z=2, $\rho_{\text{ber}} = 1.71 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.86 \text{ cm}^{-1}$, $a = 7.7537(9)$, $b = 8.1145(7)$, $c = 10.8774(6)$ Å, $\beta = 109.541(6)^\circ$. Strukturlösung mit der Patterson-Methode. 1654 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.025$, $R_w = 0.034$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51932, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3281; T. J. Katz, N. Acton, J. McGinnis, *ibid.* 94 (1972) 6205.
- [10] Eine Arbeit über di- und polynucleare Sandwichkomplexe, in der fast nur hypothetische Moleküle theoretisch behandelt werden, ist 1985 erschienen: J. K. Burdett, E. Cannadell, *Organometallics* 4 (1985) 805.
- [11] R. J. Bouma, J. H. Teuben, W. R. Buekema, R. L. Bansemer, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2715; F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *ibid.* 23 (1984) 4113, zit. Lit.