

ERNST OTTO FISCHER und KLAUS PLESSKE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXVI¹⁾

Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 31. Dezember 1959)

Durch Friedel-Crafts-Reaktion mit Acetylchlorid bzw. Acetanhydrid und AlCl_3 konnte durch Ringsubstitution des Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls das gut beständige Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl erhalten werden. Es wird über Darstellungsweise, Eigenschaften und das IR-Spektrum dieser neuartigen Verbindung berichtet.

Im Zusammenhang mit unseren bisherigen Arbeiten über die Ringsubstitutionsreaktionen²⁾ und die Darstellung einiger neuer Derivate³⁾ des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls haben wir uns nun auch mit dem Verhalten des vor einigen Jahren von uns erstmalig dargestellten Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls, $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ⁴⁾, bei der Friedel-Crafts-Reaktion befaßt. Der Fünfring dieser Verbindung ist nach unserer Auffassung über alle 6 π -Elektronen an das zentrale Vanadin(I) gebunden, während die auf der Gegenseite befindlichen 4 CO-Gruppen insgesamt 8 Elektronen zur Vervollständigung der Krypton-Schale des damit diamagnetischen Komplexes beitragen. Bisher sind typisch aromatische Substitutionsreaktionen nur bei den Metall-Dicyclopentadienylen Ferrocen⁵⁾, Ruthenocen und Osmocen⁶⁾ sowie den Aromaten-Metall-Carbonylen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ^{2,7)} und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ⁸⁾ und ihren Derivaten beschrieben worden. Bei allen diesen Verbindungen sind die Ringe über jeweils 6 π -Elektronen an das entsprechende, nach unserer Auffassung 6-bindige Zentralmetall gebunden, während das Vanadin im $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ bei analoger π -Ring-Metall-Bindung als 7-bindiges Übergangsmetall fungiert. Es war daher bei Beginn unserer Untersuchungen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl von besonderem Interesse, inwiefern diese aus dem bisherigen Rahmen fallende Koordinationszahl das reaktive Verhalten des Fünfringes beeinflußt; nahmen wir doch bisher an, daß gerade bei Friedel-Crafts-Reaktionen mit AlCl_3 der dreizähligen Symmetrie der

1) XXXV. Mittel.: E. O. FISCHER und YANI HRISTIDU, Z. Naturforsch., i. Ersch.

2) E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **91**, 2719 [1958].

3) E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. **92**, 2841 [1959].

4) E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **9b**, 503 [1954].

5) Erstmalig von R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM und M. C. WHITING, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3458 [1952].

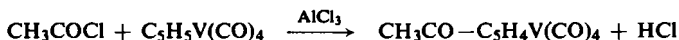
6) M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Chem. and Ind. **1958**, 756.

7) F. A. COTTON und J. R. LETO, Chem. and Ind. **1958**, 1368; R. RIEMSCHEIDER und H.-G. KASSAHN, Z. Naturforsch. **14b**, 348 [1959]; J. KOZIKOWSKI, R. E. MAGINN und M. S. KLOVE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2995 [1959].

8) G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Chim. e Ind. [Milano] **40**, 287 [1958]; R. RIEMSCHEIDER, O. BECKER und K. FRANZ, Mh. Chem. **90**, 571 [1959].

CO-Liganden oder des zweiten Fünfringes auf der Gegenseite in den erwähnten Verbindungstypen zusammen mit den drei noch freien Koordinationsstellen am Al eine reaktionsbestimmende Rolle zukomme.

Es ist nunmehr mittels dieser Acylierungsreaktion gelungen, den Fünfring des $C_5H_5V(CO)_4$ nach der Gleichung:



zu substituieren, wobei wir das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl als gut beständige Verbindung darstellen konnten. Zur optimalen Reaktionsführung erhitzen wir die Komponenten im Mol.-Verhältnis



mehrere Stunden in siedendem Methylenchlorid und konnten das Acetylderivat nach Hydrolyse in 56-proz. Ausbeute erhalten. In ähnlicher Weise ließ sich das Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl mit Acetanhydrid und $AlCl_3$ umsetzen, wobei das $CH_3CO-C_5H_4V(CO)_4$ in 65-proz. Ausbeute entstand. Bei dieser Variante hat sich das Mol.-Verhältnis



am besten bewährt.

Das auf diesen Wegen zugängliche Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl ist sublimierbar und kristallisiert in schönen roten monoklinen Prismen vom Schmp. 98° ; diese sind überraschenderweise erheblich luftstabiler als die unsubstituierte Ausgangsverbindung, während sich die Lösungen in den üblichen organischen Solvenzien unter Lufteinfluß recht schnell zersetzen. Es ist daher in jedem Fall ein Arbeiten unter peinlichem Luftausschluß und O_2 -freiem Stickstoff als Schutzgas zu empfehlen. Die relativ geringe Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich während der Aufarbeitung bei der Sublimation ein Teil der Verbindung thermisch zersetzt. Dieser Verlust läßt sich vermutlich bei Umstellung auf chromatographische Reinigungsmethoden oder durch Umkristallisation weitgehend vermeiden.

Als typisches Keton gibt das Acetylderivat in alkoholischer Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein schwerlösliches, tiefrotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, dessen Eigenschaften wir jedoch noch nicht näher untersuchen konnten.

Das IR-Spektrum der durch mehrfache Sublimation hochgereinigten Substanz zeigte bei 2045/cm und 1941/cm zwei starke Maxima, die zusammen mit einer Schulter bei 1772/cm die charakteristischen Banden der Metallcarbonyl-Gruppen darstellen. Die Ketogruppe der neu eingetretenen Acetylgruppierung wies sich durch zwei starke Banden bei 1683/cm und 1285/cm aus. Der unsubstituierte C_5H_5 -Ring zeigt nach der Vermessung der Spektren einer größeren Anzahl von Cyclopentadienyl-Verbindungen⁹⁾ mit ziemlicher Konstanz eine Bande um 1000/cm, die bei den entsprechenden substituierten Fünfringkomplexen hingegen verschwindet. Das Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl absorbiert tatsächlich in diesem Bereich

⁹⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

nicht mehr, der Eintritt des Acetylrestes erfolgt demnach eindeutig am Ring. Der noch für möglich erachtete Einbau desselben direkt an das Metall ist also mit Sicherheit auszuschließen.

Nach dieser erstmalig nun auch am Fünfring des $C_5H_5V(CO)_4$ durchgeführten und recht glatt verlaufenden Acylierung, die unter den Bedingungen gleichartiger Synthesen der rein organischen Chemie eintritt, kann man dem Cyclopentadienyl-Ring auch dieser Verbindung ein typisch aromatisches Verhalten zuerkennen, das nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen durch die erwähnte innere Unsymmetrie der Substanz keine wesentliche Beeinflussung erfährt.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken dem FONDS DER CHEMIE für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. P.) und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG für wertvolle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

a) *Mit Acetylchlorid:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben, der mit Magnetührer, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und N_2 -Ansatz ausgestattet ist, löst man unter sorgfältigem N_2 -Schutz 2 g (0.0087 Mol) *Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl*¹⁰⁾ in 50 ccm stickstoff-gesättigtem Methylenchlorid. Zur Entfernung des Wassers wird das Lösungsmittel am günstigsten frisch über P_2O_5 destilliert. Dazu werden 2.34 g (0.0175 Mol) feingepulvertes $AlCl_3$ und 1.03 g (0.0131 Mol) *Acetylchlorid* gegeben und die Reaktionslösung für 4 Stdn. unter kräftigem Rühren auf Rückflußtemperatur gehalten. Bald nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner tritt unter HCl-Entwicklung eine Rotfärbung der Lösung auf, die sich mit fortschreitender Reaktion immer weiter vertieft. Anschließend setzt man zur Hydrolyse 25 ccm O_2 -freie 2n HCl zu und beläßt ca. 10 Min. unter Rühren, bis sich zwei klare Schichten gebildet haben. Die tiefrote CH_2Cl_2 -Phase trennt man von der leicht violett gefärbten wäßrigen Schicht ab und schüttelt diese anschließend noch mehrmals mit Methylenchlorid aus. Die organischen Phasen vereinigt man in einem Schlenk-Rohr und zieht das Solvens i. Vak. ab. Es hinterbleibt ein hellroter, kristalliner Rückstand, den man i. Hochvak. sublimiert. Bei $80-90^\circ$ erhält man dabei das *Acetyl-cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl* in schönen, roten Kristallen. Ausb. 1.324 g (55.9 % d. Th.).

Zur weiteren Reinigung kann die Substanz noch mehrmals resublimiert werden und fällt dann in roten monoklinen Prismen vom Schmp. 98° an, die lediglich licht- und luftbeständig sind und sich gut in Benzol, Alkoholen, CCl_4 und anderen organischen Solvenzen lösen.

$C_{11}H_7O_5V$ (270.1) Ber. C 48.91 H 2.61 V 18.86

Gef. C 49.06 H 2.64 V 18.92 Mol.-Gew. 278 (kryoskop. in Benzol)

b) *Mit Acetanhydrid:* In einer Apparatur, wie unter a) beschrieben, gibt man zu 30 ccm N_2 -gesättigtem Methylenchlorid 500 mg (0.0022 Mol) *Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl*, 875 mg (0.0066 Mol) feingepulvertes $AlCl_3$ und 270 mg (0.0026 Mol) *Acetanhydrid* unter sorgfältigem N_2 -Schutz und beläßt die Reaktionsmischung 3 Stdn. bei Rückflußtemperatur. Dabei färbt sich die Lösung bald tiefrot. Anschließend hydrolysiert man mit 20 ccm 2n HCl und arbeitet wie vorher auf. Ausb. 389 mg (65.4 % d. Th.). Die Mischschmelzprobe mit dem nach a) gewonnenen Produkt erwies die Identität.

¹⁰⁾ Darstellung nach E. O. FISCHER und S. VIGOUREUX, Chem. Ber. 91, 2205 [1958].