

ERNST OTTO FISCHER, HUBERT P. KÖGLER und PETER KUZEL

## Über neue $\pi$ -Komplexe des Butadiens mit einfachen und substituierten Metallcarbonylresten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

*Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet*

Durch Umsetzung UV-angeregter aliphatischer und cyclischer Diene, wie Butadien-(1.3), 2,3-Dimethyl-butadien-(1.3), Cyclohexadien-(1.3), mit Aromaten-metallcarbonylen der 5., 6. und 7. Nebengruppe sowie mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wurden als neue leichtflüchtige Dienkomplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}[\text{C}_4\text{H}_4(\text{CH}_3)_2](\text{CO})_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_6\text{H}_8(\text{CO})_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_4\text{H}_6(\text{CO})$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_4\text{H}_6(\text{CO})_2$  und  $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  erhalten. Der Zusatz von metallischem Hg verbesserte in zahlreichen Fällen die Ausbeute.

Übergangsmetallkomplexe konjugierter Diene waren bisher im wesentlichen auf Metalle der 8. Nebengruppe beschränkt. So kennt man z. B. seit langem ein aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und Butadien erhältliches Butadien-eisen-tricarbonyl,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3^{1,2)}$ , ferner ein mit Cyclohexadien-(1.3) entstehendes Cyclohexadien-(1.3)-eisen-tricarbonyl,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3^{2)}$ . Vor kurzem beschrieben wir im gelben Bis-cyclopentadien-chrom(0)-dicarbonyl,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2^{3)}$ , und Bis-cyclohexadien-(1.3)-molybdändicarbonyl,  $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^{4)}$ , derartige Komplexe konjugierter, cyclischer Diene nun auch in der 6. Nebengruppe.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir seither die Möglichkeit einer Ausdehnung der Komplexbildung von 1.3-Dienen auch auf Metalle der 5. und 7. Nebengruppe. Da sich die  $\pi$ -Komplexe cyclischer 1.3-Diene bei geeigneter Ringgröße durch besonders gute Stabilität auszeichnen, begannen wir unsere Versuche mit der Umsetzung von Cyclohexadien-(1.3) mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ . Es hatte seine Eignung zur CO-Substitution durch Polyolefine schon früher bei der Darstellung des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$  gezeigt<sup>5)</sup>. Nachdem in diesem Falle  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  mit Cycloheptatrien unter Abspaltung aller CO-Liganden reagiert, schien es denkbar, daß ein  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{C}_6\text{H}_8)_2$  entstehen könnte.

Bei der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  mit Cyclohexadien in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhielten wir zunächst neben unverändertem Ausgangsprodukt nur wenige rote, leicht sublimierbare Nadeln, die sich als Cyclopentadienyl-vanadin-cyclohexadien-dicarbonyl erwiesen:



Eine Totalsubstitution des Kohlenmonoxyds war demnach nicht eingetreten.

<sup>1)</sup> H. REIHLEN, A. GRUHL, G. HESSLING und O. PFRENGLE, Liebigs Ann. Chem. **482**, 161 [1930].

<sup>2)</sup> B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 642.

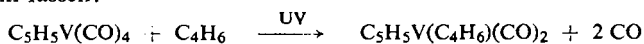
<sup>3)</sup> E. O. FISCHER und K. ULM, Z. Naturforsch. **15b**, 59 [1960].

<sup>4)</sup> E. O. FISCHER und W. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **15b**, 266 [1960].

<sup>5)</sup> R. B. KING und F. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5263 [1959].

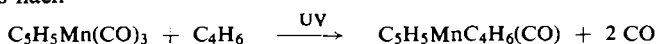
Da die Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Steigerung der Ausbeuten ohne Erfolg blieb, wandten wir als Anregungsmittel UV-Bestrahlung an, die sich schon früher des öfteren bei Umsetzungen von Metallcarbonylen als wirksam erwiesen hatte<sup>6-8)</sup>. Nach Zusatz von einigen Tropfen elementaren Quecksilbers, welches bei Olefinen die katalytische Wirkung der UV-Anregung zu unterstützen vermag, konnte schließlich die Ausbeute bis auf 26% d. Th. gesteigert werden.

Die Methode wurde nun auf die Darstellung neuer stabiler  $\pi$ -Komplexe des in dieser Hinsicht recht reaktionsträgen Butadiens-(1.3) angewendet. Eine einfache Umsetzung des Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls,  $C_5H_5V(CO)_4$ , mit dem Dien in Lösung bei erhöhter Temperatur bzw. im Einschlußrohr war früher erfolglos geblieben und hatte höchstens zu Dimerisierungsprodukten des letzteren geführt. Bei der Bestrahlung beider Komponenten in n-Heptan ließ sich jedoch Cyclopentadienyl-vanadin-butadien-dicarbonyl,  $C_5H_5V(C_4H_6)(CO)_2$ , als Sublimat in dunkelroten Nadeln fassen:



Die Abtrennung von leichter flüchtigem  $C_5H_5V(CO)_4$  bereitete keine Schwierigkeiten. 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) ergab in analoger Reaktion gleichfalls rotes Cyclopentadienyl-vanadin-2.3-dimethyl-butadien-(1.3)-dicarbonyl,  $C_5H_5V[C_4H_4(CH_3)_2](CO)_2$ .

Die Ausweitung der  $\pi$ -Komplexbildung des Butadiens-(1.3) auf neue Metalle mittels der UV-Bestrahlung gelang auch mit dem gegenüber  $C_5H_5V(CO)_4$  wesentlich stabileren  $C_5H_5Mn(CO)_3$ . Wir setzten dieses in olefinfreiem Kohlenwasserstoff um und verbesserten den Butadieneinsatz zunächst durch Aufsetzen eines tiefgeköhlten Rückflußkühlers. Nach einigen Stunden ließ sich aus dem weinrot verfärbten Reaktionsgemisch das nach



entstandene leichtflüchtige, granatrote Cyclopentadienyl-mangan-butadien-monocarbonyl,  $C_5H_5MnC_4H_6(CO)$ , isolieren. Der Zusatz von metallischem Quecksilber verbesserte auch hier die Ausbeute.

Wir dehnten unsere Versuche nun auf den dimeren Chromkomplex  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$  aus. Bei einem solchen war der Gang der Substitutionsreaktion nicht unbedingt voraussehen. So ließ sich z. B. bei einer Brückenfunktion des Diens an die Bildung eines zweikernigen Verbindungstyps denken, bei monomerer Struktur des Endkomplexes war die Entstehung eines Radikals nicht ausgeschlossen.

Wir fanden, daß sich bei der UV-Bestrahlung unter Zusatz von metallischem Quecksilber  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$  mit Butadien-(1.3) zu einem olivbraunen Reaktionsprodukt umsetzte, aus dem im Hochvakuum bereits ab 60° orangefarbene Kristalle sublimierten. Sie erwiesen sich als monomeres Cyclopentadien-chrom-butadien-dicarbonyl,  $C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$ . Die wohl unter photolytischen Einfluß unter Wasseraufnahme abgelaufene Umwandlung des  $C_5H_5$ -Ringes in den freien Dienliganden  $C_5H_6$  erscheint dabei als besonders bemerkenswert. Bereits kürzlich hatten wir im

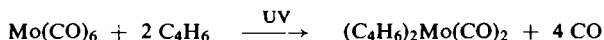
<sup>6)</sup> E. SPEYER und K. WOLF, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1424 [1927].

<sup>7)</sup> M. D. RAUSCH und G. N. SCHRAUZER, Chem. and Ind. **1959**, 957.

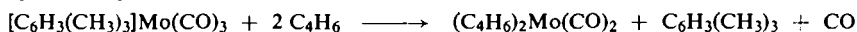
<sup>8)</sup> W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15b**, 413 [1960].

Reaktionssystem  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{CO}/\text{H}_2$  neben  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$  gelbes  $(\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$  aufgefunden<sup>9)</sup>. Die Fähigkeit des Chroms zur Kombination sowohl mit  $\text{C}_5\text{H}_5$ - wie auch mit  $\text{C}_5\text{H}_6$ -Liganden ist nunmehr erneut erwiesen.

Als reines Metallcarbonyl wurde nunmehr  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  der UV-katalysierten Substitutionsreaktion unterworfen, um deren Anwendungsbereich kennenzulernen. Die Suspension des Hexacarbonyls in n-Heptan, in dem Butadien-(1.3) gelöst war, färbte sich bereits nach kurzer Bestrahlung gelb; es resultierte eine homogene Lösung. Aus dieser konnten nach 5 Stdn. durch Erhitzen des Rückstandes neben unverändertem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  das bernsteingelbe, gegenüber  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  etwas schwerer flüchtige Bis-butadien-molybdän-dicarbonyl,  $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ , erhalten werden:



Ein geeigneterer Weg zur Darstellung der zunächst nur in minimaler Menge erhaltenen Verbindung ergab sich dann überraschend bei Umsetzung von Mesitylen-molybdän-tricarbonyl,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ , mit Butadien-(1.3). Es war als Beispiel eines Sechsring-Aromaten-metall-carbonyls für die Substitutionsreaktion ausgewählt worden. Hierbei wird neben einem CO-Liganden auch der aromatische Sechsring verdrängt:



Die unterschiedliche Bindungsfestigkeit des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Restes gegenüber  $\text{C}_6\text{H}_6$  und dessen Derivaten ist am substitutiven Verhalten der eingesetzten beiden Typen von gemischten Ring-Metallcarbonylen eindrucksvoll zu erkennen. Schon früher hatten wir beobachtet, daß bei der Behandlung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ <sup>9)</sup> mit CO unter Druck der Sechsring zuerst verdrängt wird und dimeres  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  entsteht.

Die einen weiten Anwendungsbereich besitzende Methode zur Darstellung von  $\pi$ -Komplexen des Butadiens-(1.3) ließ sich auch auf Äthylen übertragen. So konnten wir das gelbe, leicht flüchtige Cyclopentadienyl-mangan-äthylen-dicarbonyl,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_2\text{H}_4(\text{CO})_2$ <sup>10)</sup>, sowie das orangefarbene Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{CrC}_2\text{H}_4(\text{CO})_2$ <sup>11)</sup>, erhalten.

Zum Reaktionsablauf mit Butadien-(1.3) liegt uns die Vorstellung nahe, daß die UV-Anregung im Sinne einer Erhöhung der Konzentration der *cis*-Form wirksam wird, die zur Ausbildung von Dien-metall-Komplexen weit geeigneter sein dürfte. Im Falle der cyclischen konjugierten Diene, wie  $\text{C}_5\text{H}_6$  und 1.3- $\text{C}_6\text{H}_8$ , ist diese präformiert. Es kann jedoch auch die Anregung der Ausgangsmetallkomplexe selbst eine wichtige Rolle bei der Komplexbildung spielen. Vorteilhaft für die Anwendung der Methode scheinen uns die niederen Reaktionstemperaturen zu sein, bei denen die Polymerisationstendenz der Olefine noch hintangehalten bleibt.

#### *Eigenschaften, Molekülgestalt und Bindungsverhältnisse*

Die neuen 1.3-Dienkomplexe des Vanadins, Chroms, Molybdäns und Mangans sind in organischen Medien wie Benzol, Cyclohexan, n-Pentan, Äther, Tetrahydrofuran, Aceton und Äthanol leicht löslich. Unter Stickstoff sind sie darin völlig be-

<sup>9)</sup> H. P. KÖGLER, Dissertat., Techn. Hochschule München 1958.

<sup>10)</sup> H. P. KÖGLER und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

<sup>11)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von P. KUZEL.

ständig, an der Luft zersetzen sie sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung brauner Flocken. Die kristallinen Stoffe können an der Luft kurze Zeit ohne merkliche Oxydation gehandhabt werden. Alle Komplexe sind leichtflüchtig. Ihr monomerer Charakter wurde bei  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  und  $C_5H_5MnC_4H_6(CO)$  durch kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol gesichert.

Mit Ausnahme von  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  und  $C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$  tritt beim Erwärmen unter  $N_2$  vor Erreichung des Schmp. Dunkelfärbung, zuweilen bereits Zersetzung ein; trotzdem schmelzen dann die schon dunklen Produkte noch verhältnismäßig scharf. Die wichtigsten Eigenschaften zeigt Tab. 1, die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchung<sup>12)</sup> Tab. 2.

Tab. 1. Eigenschaften der neuen Komplexe

Verbindung	Farbe	Sublimationstemp. Hochvak.	Schmp. u. Zers.-P.
$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$	dunkelrot	90–110°	Schmp. 98–100° Zers.-P. $\sim$ 140°
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	rot	60–80°	Dunkelfärbg. ab 110° Schmp. (Zers.) 135–140°
$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$	rot	60–90°	Dunkelfärbg. ab 100° Schmp. (Zers.) 135–136°
$C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$	orangegelb	60–80°	Schmp. 118–121° Zers. ab 180°
$(C_4H_6)_2Mo^0(CO)_2$	bernsteingelb	40–45°	ab 110° Zers. Bildg. von $Mo(CO)_6$
$C_5H_5MnC_4H_6(CO)$	granatrot	40–55°	Schmp. (Zers.) 134–136°

Tab. 2. Typische Ligandenfrequenzen (in  $cm^{-1}$ )

Verbindung	aufgenommen in	$C_5H_5$	$C_5H_6$	$C_6H_8$	$C_4H_6$	$C_4H_4(CH_3)_2$	CO
$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$	KBr	1426		2904			1890
		1118		2870			1816
		1001		2825			
				1468			
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	KBr	1426			1483		1894
		1116					1818
		1016					
		1008					
$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$	KBr	1420				2967	1895
		1117				2899	1880
		1018				1473	1822
						1381	(1808)
$C_5H_5MnC_4H_6(CO)$	KBr	1406			1466		1883
		1108			1422		
		1009			1353		
		995					
$C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$	KBr		2890		1503		1983
			1375		1363		1872
$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	Nujol/Hostaflon				1466		1980
					1417		1938
					1362		

<sup>12)</sup> Für die Durchführung danken wir H. P. FRITZ verbindlichst.

Das Vorliegen symmetrisierter, über alle  $\pi$ -Elektronen gebundener  $C_5H_5$ -Ringe in den ersten vier Komplexen ist eindeutig zu folgern. Die Bindung des  $C_5H_6$ -Restes in  $C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$  bzw. des  $C_6H_8$ -Liganden in  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  ist der in  $(C_5H_5)_2Cr(CO)_2^{3)}$  bzw.  $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2^{4)}$  sehr ähnlich. Das komplex gebundene Butadien-(1.3) zeigt durch eine Verschiebung seiner Doppelbindungsbanden bis in den Bereich von 1503–1466/cm gegenüber 1595 und 1577/cm bei dem freien Dien und das Fehlen von freien  $C=C$ -Banden die  $\pi$ -Bindungsfunktion beider Elektronenpaare gegenüber dem jeweiligen Metall. Im Falle von  $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$  ist aus dem Vorliegen von mehr als einer CO-Bande auf eine *cis*-Stellung der beiden CO-Liganden zu schließen. Schon früher waren bei  $(C_5H_6)_2Cr(CO)_2^{3)}$  und  $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2^{4)}$  dieselben Verhältnisse gefunden worden.

Schreibt man im Sinne der von uns vertretenen Vorstellungen den Metallen die koordinativ kovalente Miteinbeziehung der bindenden  $\pi$ -Elektronenpaare in ihre Schale zu, so resultieren für sie ausnahmslos Edelgaskonfigurationen. Der dann zu fordernde Diamagnetismus wurde im Falle des  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  überprüft und mit molaren Suszeptibilitäten von

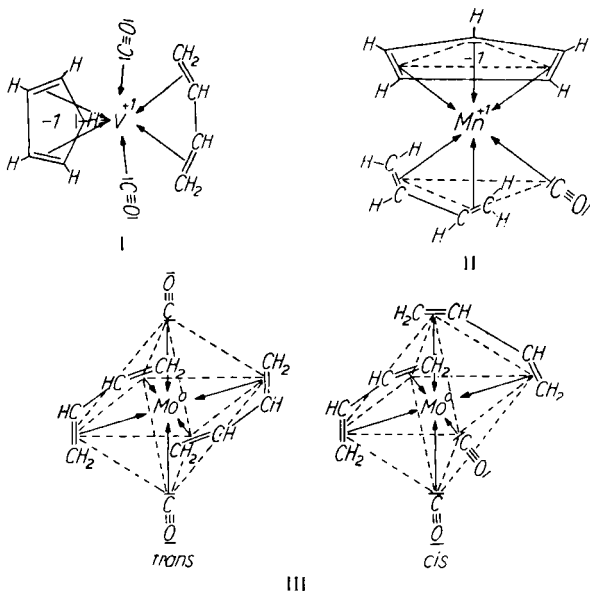
$$\chi_{Mol}^{293^\circ K} \approx -147.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{193^\circ K} = -148.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -148.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

erwartungsgemäß bestätigt gefunden<sup>13)</sup>.

Die Strukturformeln I–III geben unsere Vorstellungen über die Molekelgestalt von  $C_5H_5VC_4H_6$ ,  $C_5H_5MnC_4H_6(CO)_2$  sowie die Möglichkeit zur *cis*- und *trans*-Isomerie am Beispiel des  $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$  wieder.



<sup>13)</sup> Nach Messungen von A. SEPP, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München.

Erwähnt sei abschließend, daß wir im Vanadinkomplex den ungeladenen Cyclohexadien-(1.3)-Rest  $C_6H_8$  als Liganden annehmen. Ein pseudoaromatisches  $C_6H_7^{\ominus}$ -Anion ist inzwischen im  $C_6H_7Mn(CO)_3$  (erhalten durch Umsetzung von  $Mn_2(CO)_{10}$  mit 1.3- $C_6H_8$ <sup>14)</sup>), oder den Salzen  $[C_6H_7Fe(CO)_3]^{\oplus}X^{\ominus}$  (dargestellt aus 1.3- $C_6H_8Fe(CO)_3$  und  $[(C_6H_5)_3C]BF_4$ <sup>15)</sup>), aufgefunden worden. Ein weiterhin ein Allylsystem enthaltendes  $C_6H_9^{\ominus}$ -Anion scheint nach unseren Untersuchungen in dem früher als  $C_6H_8$ -Komplex aufgefaßten dimeren  $[C_6H_9PdCl]_2$ <sup>16)</sup> vorzuliegen.

Über unsere in dieser Richtung wie auch an offenkettigen Dienen auf breiter Basis laufenden Arbeiten werden wir demnächst eingehender berichten.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein großzügiges Stipendium für den einen von uns (H.P.K.). Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG und die CHEMISCHEN WERKE HÜLS AG unterstützten unsere Arbeiten durch freundliche Überlassung von Cyclohexadien-(1.3), Butadien-(1.3) sowie 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3), der CLIMAX MOLYBDENUM COMPANY, New York, verdanken wir  $Mo(CO)_6$ .

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ : In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Überdruckventil und Stickstoff-Zuleitungsrohr, werden zu 20 ccm Cyclohexadien-(1.3) unter  $N_2$  4.15 g (0.0182 Mol)  $C_5H_5V(CO)_4$  gegeben. Man durchmischt kräftig mit einem Magnetrührer und bestrahlt gleichzeitig 8 Stdn. lang mit einer etwa 1–2 cm unterhalb des Kolbens, zwischen diesem und dem Rührer angebrachten stabförmigen UV-Quarzlampe<sup>17)</sup>. Durch die von der UV-Lampe entwickelte Wärme kommt die Lösung zu schwachem Rückfluß. Die CO-Entwicklung kann während der Reaktion am Hg-Ventil beobachtet werden.

Anschließend bringt man die Reaktionslösung i. Vak. schonend zur Trockne. Der Rückstand wird i. Hochvak. sublimiert. Bei 60–70° Badtemperatur erhält man zuerst nicht umgesetztes  $C_5H_5V(CO)_4$ , das man in den oberen Teil des Sublimationsrohrs treibt. Anschließend steigert man die Temperatur auf 110–120°. Dabei scheidet sich oberhalb der Heizbadflüssigkeit  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  in tiefroten, sternförmigen Kristallen ab. Die Trennung vom Ausgangsmaterial gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeiten. Die Ausbeute an rohem  $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  beträgt 1.2 g (26% d. Th.). Etwa 0.7–0.9 g, 17–20% des eingesetzten  $C_5H_5V(CO)_4$  werden zurückerhalten.

Durch Zusatz von ca. 0.1 ccm metall. Quecksilbers zum Reaktionsgemisch läßt sich eine 26-proz. Ausbeute bereits nach 6½ Stdn. erhalten. Die Verbindung kann durch wiederholte Resublimation in der soeben beschriebenen Weise weiter gereinigt werden. Die dunkelroten Kristalle schmelzen bei 98–100°.

$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$  (252.2) Ber. C 61.91 H 5.19 V 20.20 Gef. C 61.80 H 5.34 V 20.33  
Mol.-Gew. 246 (kryoskop. in Benzol)

2.  $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ : In der unter 1. beschriebenen Apparatur werden unter  $N_2$  2.5 g (0.011 Mol)  $C_5H_5V(CO)_4$  mit 15 ccm 2.3-Dimethyl-butadien vermischt. Mit der UV-Lampe wird 6 Stdn. in der angegebenen Weise bestrahlt, wobei die Reaktionslösung schwach unter Rückfluß siedet. Dann wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand i. Hochvak.

<sup>14)</sup> G. WINKHAUS und G. WILKINSON, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.

<sup>15)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von R. D. FISCHER.

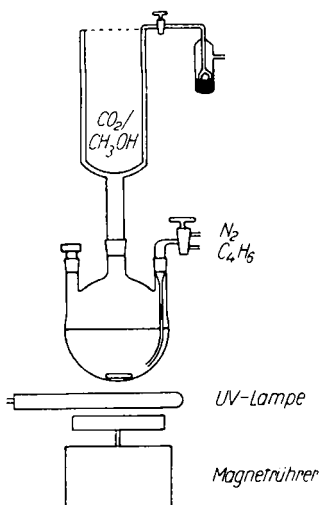
<sup>16)</sup> E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 93, 2075 [1960].

<sup>17)</sup> Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH., Hanau.

sublimiert. Bei 60–90° erhält man neben wenig nicht umgesetztem Ausgangsmaterial schwerer flüchtiges rotes  $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ , das sich unter  $N_2$  ab etwa 110° unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt und bei 135–136° schmilzt. Ausb. 0.6 g (21.5% d. Th.).

$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$  (254.2) Ber. C 61.42 H 5.95 V 20.04 Gef. C 61.18 H 5.93 V 20.29

3.  $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ : Für die Durchführung der Versuche 3–6 mit Umsetzungen von Butadien-(1.3) wird die in der Abbild. gezeigte Apparatur verwendet. Der 250-ccm-Dreihalskolben trägt einen mit Trockeneis/Methanol beschickten Kühlturm, an dessen Gasableitungsrohr ein Hg-Überdruckventil angebracht ist. Die eine der seitlichen Öffnungen des Kolbens,



Apparatur zur Darstellung von  $\pi$ -Komplexen des Butadiens-(1.3)

durch die zu Beginn die Reaktionskomponenten eingebracht werden, wird mit einem Glasstopfen verschlossen. Die andere wird mit einem tief in die Reaktionslösung eintauchenden Einleitrohr mit Zweizehnhahn versehen, durch welchen man wahlweise Stickstoff oder Butadien einleiten kann. Die UV-Bestrahlung erfolgt wie unter 1. Durch Rühren wird für eine gute Durchmischung des Kolbeninhalts gesorgt. Sämtliche Arbeiten werden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt.

Zur Darstellung von  $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$  wird der Reaktionskolben mit 1.85 g (0.0081 Mol)  $C_5H_5V(CO)_4$  und etwa 80 ccm absol., olefinfreiem n-Heptan beschickt. Nun wird Butadien eingeleitet, das in Heptan mit schwacher Wärmeentwicklung gut löslich ist. Sobald die Volumenzunahme etwa 25 ccm beträgt und das am Kühlturm kondensierte Butadien in steter Tropfenfolge in die Reaktionslösung zurückfließt, wird die Zuleitung geschlossen und die UV-Lampe eingeschaltet. Der Kolbeninhalt behält trotz der von der Quarzlampe ausgestrahlten Wärme durch das ständig zurücktropfende, kalte Butadien Raumtemperatur. Man bestrahlt 4 Stdn. unter Rühren. Verlangsamt sich während der Reaktion, deren Ablauf man am entweichenden CO verfolgen kann, der Rückfluß am Kühlturm, wird neuerlich Butadien einkondensiert. Anschließend zieht man das Lösungsmittel i. Vak. völlig ab. Der erhaltene Rückstand wird bei einer Badtemperatur von 60–80° i. Hochvak. sublimiert. Man erhält neben wenig unverändertem  $C_5H_5V(CO)_4$  als Hauptprodukt dunkelrotes, etwas schwerer flüchtiges  $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ , das durch mehrmalige Resublimation i. Hochvak. gereinigt werden kann. Wenn die Kristalle dabei immer noch feucht anfallen, werden sie mit wenig Petroläther unter Dekantieren gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.5 g (27% d. Th.)  $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ .

$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$  (226.2) Ber. C 58.42 H 4.90 V 22.53 Gef. C 58.38 H 4.97 V 22.62

4.  $C_5H_5MnC_4H_6(CO)$ : Analog 3. aus 0.9 g (0.0044 Mol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und 130 ccm absol., olefinfreiem n-Heptan durch Einkondensieren von etwa 25–30 ccm Butadien (Überschuß) und Bestrahlen mit UV-Licht unter Rühren. Nach 6 Stdn. ist neben einem braunen, amorphen Niederschlag eine weinrote Lösung entstanden. Man filtriert das Reaktionsgemisch unter  $N_2$ -Schutz über eine G3-Fritte. Der braunbeige Rückstand ist pyrophor, während das rote Filtrat völlig klar anfällt. Es wird bei Raumtemperatur i. Vak. völlig zur Trockene gebracht. Den Rückstand überführt man in ein Sublimationsrohr und erwärmt auf 40–60° i. Hochvak. Frei von eingesetztem Ausgangsmaterial sublimieren dabei granatrote, filzige Nadeln des  $C_5H_5MnC_4H_6(CO)$ . Sie werden durch wiederholtes Sublimieren gereinigt. Die Verbindung färbt sich beim Erhitzen unter  $N_2$  über 100° allmählich dunkler und schmilzt

bei 134–136° (Zers.). Ausb. 0.185 g (25% d. Th.). Bei Zusatz von  $\sim 0.2$  ccm metallischem Hg betrug die Ausbeute 38%, bez. auf  $C_5H_5Mn(CO)_3$ .

$C_5H_5MnCrC_4H_6(CO)$  (202.1) Ber. C 59.42 H 5.49 Mn 27.18 Gef. C 59.01 H 5.47 Mn 26.84  
Mol.-Gew. 209 (kryoskop. in Benzol)

5.  $C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$ : Analog 3. aus 0.75 g (0.0018 Mol)  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ , 125 ccm absol. n-Heptan und ca. 0.2 ccm Hg. Man kondensiert etwa 25 ccm *Butadien* ein und bestrahlt 6 Stdn. mit UV-Licht. Die anfänglich schwer lösliche Cr-Verbindung geht nach kurzer Zeit mit schmutzig braungrüner Farbe in Lösung. Das Reaktionsprodukt wird vom Hg vorsichtig abdekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur abgezogen. Die anschließende Hochvak.-Sublimation bei einer Badtemperatur bis zu 140° gibt orangegelbe Kristalle, die durch 5maliges, vorsichtiges Resublimieren von den mitanfallenden, schmierigen Produkten gereinigt werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 118–121° und zersetzt sich oberhalb von 180°. Ausb. nach einmaliger Sublimation 0.1–0.12 g (12–15% d. Th.).

$C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$  (228.2) Ber. C 57.89 H 5.30 Gef. C 57.50 H 5.30

#### 6. $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$

a) aus  $Mo(CO)_6$ : Analog 3. aus 1.8 g (0.0068 Mol)  $Mo(CO)_6$ , 80–100 ccm absol. n-Heptan und ca. 0.1 ccm Hg mit einkondensiertem *Butadien* unter Rühren und 5stdg. UV-Bestrahlung. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemperatur sublimiert man i. Hochvak.; bei 40–45° erhält man neben einem Großteil unverändertem  $Mo(CO)_6$  bernsteingelbe Kristalle, die sich von ersterem nur schwer trennen lassen. Nach mehreren Stdn. hat sich die Hauptmenge des  $Mo(CO)_6$  mit einem Teil des gelben Produktes im oberen Teil des Sublimationsrohrs gesammelt, während die Hälfte der gelben Kristalle weiter unten zurückbleibt. Die Resublimation dieser unteren Fraktion ergibt ca. 0.05–0.1 g (3–6%) von bernsteinfarbenem  $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ .

$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$  (260.2) Ber. C 46.16 H 4.65 Gef. C 46.58 H 4.75

b) aus  $[C_6H_3(CH_3)_3]Mo(CO)_3$ : In derselben Apparatur bestrahlt man 1.5 g (0.005 Mol)  $[C_6H_3(CH_3)_3]Mo(CO)_3$  in 130 ccm n-Pentan und ca. 30 ccm einkondensiertem *Butadien* unter Rühren mit der UV-Lampe. Nach 8 Stdn. filtriert man die braungelbe Mischung unter  $N_2$ -Schutz über eine G3-Fritte. Der Rückstand auf der Fritte besteht hauptsächlich aus unverändertem Ausgangsmaterial. Das Filtrat bringt man i. Vak. schonend zur Trockene und sublimiert anschließend i. Hochvak. Bei 40–60° erhält man 0.15–0.2 g (11–15%)  $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$  in bernsteingelben, sternförmigen Kristallen, während bei 80–100° schwerer flüchtiges Ausgangsprodukt anfällt. Die Reinigung erfolgt durch wiederholte Hochvak.-Sublimation. Analyse, Schmelzpunkt und IR-spektroskopische Untersuchung bestätigen die Identität mit dem unter 6a) erhaltenen Produkt.