

Ernst Otto Fischer und Robert J. J. Schneider

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CXIV¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Dicyclopentadienyl-divanadin-pentacarbonyl, $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 15. Juli 1970)



$Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$, durch Schütteln von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Na-Amalgam in Tetrahydrofuran erhalten, ergibt mit $2n$ HCl statt eines Hydrids grünes, zweikerniges, diamagnetisches $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$. Dessen Struktur wird anhand von IR-, 1H -NMR- und Massenspektren diskutiert. Mit n -Donoren D können daraus entweder $C_5H_5V(CO)_3D$ - und $C_5H_5V(CO)_2D_2$ - oder aber $(C_5H_5)_2V_2(CO)_4D$ -Komplexe entstehen. NO ergibt $C_5H_5V(NO)_2CO$.

Complexes between Metals and Aromatic Compounds, CXIV¹⁾

Preparation and Reactions of Dicyclopentadienyldivanadiumpentacarbonyl, $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$

$Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$, obtained by shaking $C_5H_5V(CO)_4$ with Na amalgam in tetrahydrofuran, yields with $2n$ HCl green binuclear diamagnetic $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ instead of a hydride. Its structure is discussed on the basis of i. r., 1H n. m. r. and mass spectra. It reacts with n -donors D to form either $C_5H_5V(CO)_3D$ and $C_5H_5V(CO)_2D_2$ or $(C_5H_5)_2V_2(CO)_4D$ complexes. NO yields $C_5H_5V(NO)_2CO$.



In einer Zuschrift²⁾ hatten wir vor einiger Zeit die Isolierung und einige Reaktionen von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ mitgeteilt. Nachfolgend wird ausführlicher hierüber berichtet.

Dicyclopentadienyl-divanadin-pentacarbonyl

Darstellung

Die Ausgangsverbindung, $Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$ (1), läßt sich gegenüber früher³⁾ wesentlich vereinfacht durch Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ (3) mit Natriumamalgam in absol. Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Bereits Spuren von Wasser färben das schwerlösliche gelbe Metallat meist graugrün. 1 bildet mit $2n$ HCl unter lebhafter Gasentwicklung das dunkelgrüne, mit Hexan extrahierbare $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (2) neben rotem 3. Eine Trennung gelingt an Silicagel. Das durch Totalanalyse gesicherte 2 läßt sich aus Benzol/Pentan gut umkristallisieren.

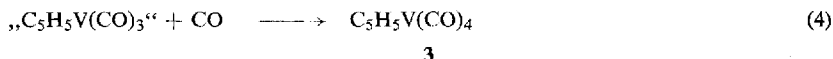
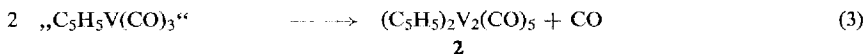
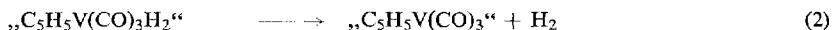
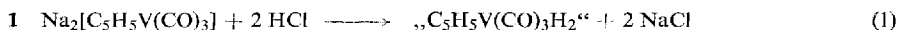
¹⁾ CXIII. Mitteil.: R. A. Bauer, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. **24**, 737 (1970).

²⁾ E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **79**, 537 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 569 (1967).

³⁾ E. O. Fischer und S. Vigoureux, Chem. Ber. **91**, 2205 (1958).

⁴⁾ E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. **9b**, 503 (1954).

Der zweikernige Komplex entsteht vermutlich nach den Gleichungen (1)–(4).



Danach würde das primär gebildete Hydrid zum hochreaktiven „C₅H₅V(CO)₃“ zerfallen und dieses einerseits zu 2, andererseits durch teilweisen Einbau des bei seiner Bildung abgespaltenen CO zum stets mitaufgefundenen 3 reagieren.

Eigenschaften, Spektren und Strukturvorstellung

Der sich bei 99° unter N₂ unter Schmelzen zersetzende Komplex 2 ist in allen üblichen organischen Solventien mit tiefgrüner Farbe gut löslich. Diese Lösungen zersetzen sich jedoch auch unter N₂ ab 45–50°. In Gegenwart von Spuren Sauerstoff scheiden sich sehr rasch braune Flocken unter gleichzeitiger Bildung von 3 ab. Kristallines 2 zeigt bei –20°, unter Schutzgas aufbewahrt, keine Veränderung.

In Cyclohexan fand sich bei 25° ein Dipolmoment von $\mu = 1.0 \pm 0.1$ Debye.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 2 in C₆D₆ tritt ein einziges scharfes Protonensignal bei τ 5.41 auf. Die Protonen der beiden Fünfringe müssen daher magnetisch äquivalent sein. Es fand sich keinerlei Anzeichen von am Metall gebundenem Hydridwasserstoff, so daß die Formel von 2 trotz der Entstehung aus nicht faßbarem „C₅H₅V(CO)₃H₂“ unabhängig nochmals gesichert ist.

Das IR-Spektrum (KBr) von 2 zeigte mit Absorptionen bei 3095 w, 2920 $\bar{\text{m}}$ (ν_{CH}), 1429 m (ω_{CC}), 1014 m und 1006 m (δ_{CH}) sowie 840 s und 814/cm (s) (γ_{CH}) das Vorliegen symmetrischer, am Metall π -gebundener Cyclopentadienyl-Ringe⁵⁾, im ν_{CO} -Bereich mit Banden bei 1997 m, 1946 s, 1926 s und 1893/cm (m) vier ν_{CO} -Absorptionen im Bereich endständiger CO-Liganden und eine bei 1815/cm (s) in dem von Brücken-CO. In n-Hexan liegen diese bei 2006 m, 1953 s, 1893 s, 1869 m bzw. 1826/cm (s).

Im Massenspektrum (Atlas CH 4, 50 eV) trat der oberste Massenpeak bei m/e 372 auf, was dem Molekülpeak (C₅H₅)₂V₂(CO)₅⁺ exakt entspricht. Auch bei 15 eV fanden sich keine höheren Massen. Tab. 1 faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

Neben den durch schrittweise Abspaltung aller CO-Liganden auftretenden Fragmenten verdienen das bei m/e 232 auftretende (C₅H₅)₂V₂⁺ und das bei m/e 90 liegende C₃H₃V⁺ als typisches Bruchstück einer Metall-C₅H₅-Einheit Beachtung⁶⁾. Die geringe Intensität des Peaks bei m/e 181 = (C₅H₅)₂V⁺ läßt vermuten, daß dieses Ion durch eine Umlagerung entstanden ist. Zusätzlich zeigt das Massenspektrum auch eine ganze Reihe metastabiler Peaks (m^*) (Tab. 2).

⁵⁾ H. P. Fritz, Habilitationsschrift, Univ. München 1961.

⁶⁾ J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

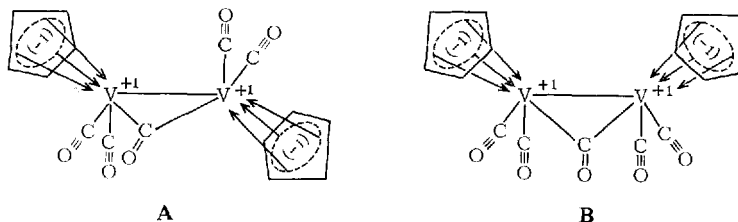
Tab. 1. Massenspektrum von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (2)

m/e	Intensität	Formel
372	stark	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_5^+$
344	stark	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4^+$
316	stark	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_3^+$
288	stark	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_2^+$
260	stark	$(C_5H_5)_2V_2(CO)^+$
232	stark	$(C_5H_5)_2V_2^+$
228	mittel	$C_5H_5V(CO)_4^+$
200	sehr schwach	$C_5H_5V(CO)_3^+$
181	schwach	$(C_5H_5)_2V^+$
172	mittel	$C_5H_5V(CO)_2^+$
144	schwach	$C_5H_5V(CO)^+$
116	mittel	$C_5H_5V^+$
90	mittel	$C_3H_3V^+$
51	schwach	V^+
28	mittel	CO^+

Tab. 2. Metastabile Peaks bei $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$

m^*	m^+	\longrightarrow	$m'^+ \leftarrow (m^+ - m'^+)$
318	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_5^+$	\longrightarrow	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4^+ \leftarrow CO$
290	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4^+$	\longrightarrow	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_3^+ \leftarrow CO$
262.5	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_3^+$	\longrightarrow	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_2^+ \leftarrow CO$
235	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_2^+$	\longrightarrow	$(C_5H_5)_2V_2(CO)^+ \leftarrow CO$
207	$(C_5H_5)_2V_2(CO)^+$	\longrightarrow	$(C_5H_5)_2V_2^+ \leftarrow CO$

Im Hinblick auf die Struktur von **2** kommt dem überraschend kleinen Dipolmoment von nur 1.0 D und dem Auftreten von insgesamt fünf IR-aktiven ν_{CO} -Absorptionen besondere Bedeutung zu: Die höchstsymmetrische hier denkbare C_{2v} -Anordnung **B** mit jeweils *cis*-ständigen C_5H_5 - und terminalen CO-Liganden sollte entgegen den Befunden nur vier IR-aktive ν_{CO} -Absorptionen und ein Dipolmoment von mindestens 3 D aufweisen*). Ein zentrosymmetrischer Bau ist wegen der ungeraden Anzahl von CO-Gruppen erst recht auszuschließen. Wir erwarten mithin eine Anordnung mit nicht mehr koplanaren Ringnormalen und Winkelhalbierenden zwischen den endständigen CO-Paaren, die sowohl durch eine entsprechende „Verdrillung“ der Struktur **A** als auch der Struktur **B** zu erreichen wäre.

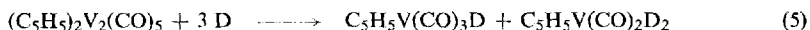


*) R. D. Fischer und K. Noack, J. organomet. Chem. **16**, 125 (1969).

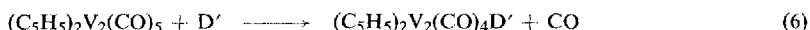
Zur Elektronenbilanz der beiden formalen V^{+1} -Zentren in **2** ergibt sich bei Annahme einer Metall-Metall-Einfachbindung jeweils eine „34 Elektronen“-Konfiguration, die mit dem Diamagnetismus der Verbindung durchaus verträglich ist. Jedoch ist auch eine Dreifachbindung zwischen den Metallatomen denkbar, wie sie bereits bei anderen Komplexen heute angenommen wird^{7,8)}. Sie würde Krypton-Konfiguration der Metallatome bedeuten.

Reaktionen von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ mit n-Donoren

Die Reaktionen von **2** mit n-Donoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Einmal reagiert 1 Mol des Komplexes unter Spaltung mit 3 Mol eines n-Donors D zu gelb-orangefarbenen bis roten mono- und disubstituierten $C_5H_5V(CO)_4$ -Derivaten (Gleichung (5)). Diese Umsetzungen verlaufen meist sehr rasch.



Zum anderen bleiben die zweikernige Struktur und die dunkelgrüne Farbe erhalten, es wird lediglich eine endständige Carbonylgruppe von **2** langsam substituiert (Gleichung (6)).



Beide Reaktionsweisen von **2** wurden anhand einiger n-Donoren analytisch und spektroskopisch gesichert. Ob weitere n-Donoren dann nach Schema (5) oder (6) reagieren, wurde durch IR-Spektren festgelegt. Da manche Komplexe nur in sehr geringen Ausbeuten entstehen, mußte bisweilen auf eine Analyse verzichtet werden.

Reaktionen unter Spaltung von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$

Von den untersuchten n-Donoren reagieren $P(n-C_4H_9)_3$, $P(C_2H_5)_2C_6H_5$ und PH_3 , aber auch CN^- mit **2** in homogener Lösung bei Raumtemp. nach Gleichung (5) unter Spaltung des zweikernigen Komplexes. Das Ende der Reaktion ist im allgemeinen nach wenigen Min. an der Farbänderung von grün nach rot zu erkennen. Die lange, 6stdg. Reaktionszeit bei der Umsetzung mit PH_3 dürfte wohl durch dessen geringe Konzentration im Lösungsmittel bedingt sein.

Reaktionen unter Substitution einer endständigen CO-Gruppe von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$

Die n-Donoren $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und zum Teil auch $P(i-C_3H_7)_3$ reagieren mit **2** nach Gleichung (6). Hier wird also lediglich eine terminale CO-Gruppe ersetzt. Diese Substitution erfolgt beim Rühren der benzolischen Lösung des Komplexes mit dem entsprechenden n-Donor sehr langsam (30–70 Std.). Längere Reaktionszeit erhöht die Ausb. nicht, da sich der Ausgangskomplex schon bei 20–30° zu zersetzen beginnt. Auch Erwärmen ist daher zwecklos. UV-Bestrahlung beschleunigt über-raschenderweise die Substitution nicht.

⁷⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, J. organomet. Chem. **8**, 287 (1967).

⁸⁾ R. B. King, Chem. Commun. **1967**, 986.

Deutung der Reaktion von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ mit n-Donoren

Daß hauptsächlich wohl sterische Gründe das reaktive Verhalten eines n-Donors gegenüber **2** bestimmen, kommt besonders deutlich bei der Umsetzung mit $P(i-C_3H_7)_3$ zum Ausdruck. Obwohl letzteres noch basischer ist als $P(n-C_4H_9)_3$, das in ganz kurzer Zeit die Spaltung von **2** bewirkt, war erst nach etwa 30 Stdn. eine teilweise Farbveränderung von grün nach rot zu verzeichnen. Unabhängig von der eingesetzten Menge des Phosphins konnten die in Tab. 3 angegebenen Komplexe nachgewiesen werden. Die Konzentrationen (in Gew.-%, bez. auf **2**) wurden nach chromatographischer Aufarbeitung bestimmt.

Tab. 3. Komplexe und deren %-Anteil bei der Reaktion von **2** mit $P(i-C_3H_7)_3$

	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (2)	~ 5 %
4	$C_5H_5V(CO)_3P(i-C_3H_7)_3$	~40 %
5	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4P(i-C_3H_7)_3$	~ 3 %
	$C_5H_5V(CO)_2[P(i-C_3H_7)_3]_2$	0 %
	$C_5H_5V(CO)_4$ (3)	~40 %

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, reagiert $P(i-C_3H_7)_3$ mit **2** sowohl nach Gleichung (5) als auch nach (6). Aufgrund der sperrigen Struktur des Moleküls $P(i-C_3H_7)_3$ erfolgt anscheinend die Spaltung von **2** nicht mehr so spontan. Die Bildung von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_4P(i-C_3H_7)_3$ nach Gleichung (6) kann also in Konkurrenz dazu treten. Sterisch bedingt sein dürfte auch, daß Bildung von $C_5H_5V(CO)_2[P(i-C_3H_7)_3]_2$ nicht mehr eintritt. Damit ist aber zugleich auch die hohe Ausb. an Monosubstitutionsprodukt, die Bildung von viel **3** und braunem Zersetzungsprodukt zu erklären. Die bei der Spaltung des Ausgangsproduktes zwangsläufig mit auftretenden radikalähnlichen Teilchen „ $C_5H_5V(CO)_2$ “ könnten nämlich folgendermaßen reagieren:



IR-Spektroskopische Untersuchungen

Über die Klassifizierung phosphorhaltiger Liganden in Metallcarbonyl-Derivaten nach der π -Akzeptorstärke bzw. σ -Donorstärke wurde bereits verschiedentlich ausführlich berichtet⁹⁻¹³⁾. Wie *Bigorgne*^{14,15)} für Derivate reiner Metallcarbonyle, z. B. $Ni(CO)_4$ oder $Mo(CO)_6$, zeigte, besteht zwischen der Frequenzabnahme der symmetrischen CO-Streckschwingung und dem Grad der Substitution ein linearer Zusammenhang. So bewirkt z. B. der Ersatz einer CO-Gruppe in $Ni(CO)_4$ durch

⁹⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).

¹⁰⁾ G. Wilke, Angew. Chem. **75**, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 105 (1963).

¹¹⁾ W. D. Horrocks jr. und R. Craig Taylor, Inorg. Chem. **2**, 723 (1963).

¹²⁾ E. O. Fischer und L. Knauf, Chem. Ber. **102**, 223 (1969).

¹³⁾ E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **80**, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 136 (1968).

¹⁴⁾ M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1986.

¹⁵⁾ R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1301.

$P(C_6H_5)_3$ ein Absinken um etwa 65/cm. Die bei der Substitution einer Carbonylgruppe in $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch $P(C_6H_5)_3$ beobachtete Frequenzerniedrigung beträgt dagegen etwa 100/cm¹⁶⁾. Dieser höhere Wert erscheint verständlich, da bei der Mn-Verbindung nur zwei CO-Liganden zur Ladungsübernahme zur Verfügung stehen, während der Ni-Komplex hierfür deren drei aufweist. Wie Tab. 4, die die CO-Valenzschwingungen der neu dargestellten Komplexe zusammenfaßt, zeigt, finden sich bei diesen ganz ähnliche Verhältnisse. $C_5H_5V(CO)_3D$ -Komplexe weisen gegenüber $C_5H_5V(CO)_4$ (3) recht konstant eine Verschiebung des jeweiligen Schwerpunkts der ν_{CO} -Banden um $\sim 60-70$ /cm auf. Dagegen erhöht sich diese Schwerpunktsdifferenz für $C_5H_5V(CO)_2D_2$ -Verbindungen mit $D = P(n-C_4H_9)_3$ (13) oder $P(C_2H_5)_2C_6H_5$ (14) auf etwa 150/cm, weil bei letzteren ebenfalls statt drei nur mehr zwei CO-Liganden die Ladungsübernahme zu tragen haben.

Die Schwingungen des π -gebundenen, symmetrisierten C_5H_5 -Ringes, die nach früheren Erfahrungen bei der Substitution eines CO-Liganden in $C_5H_5Mn(CO)_3$ ^{5,17)} nur wenig beeinflusst werden, zeigen auch hier keine charakteristischen Veränderungen, so daß auf ihre Angabe verzichtet wurde.

Tab. 4. ν_{CO} -Valenzfrequenzen von Cyclopentadienyl-vanadin-carbonyl-Komplexen der Art $C_5H_5V(CO)_3D$, $C_5H_5V(CO)_2D_2$ und $(C_5H_5)_2V_2(CO)_4D$, aufgenommen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 21, LiF-Prisma

	Verbindung	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Lösungs- mittel
	$C_5H_5V(CO)_4$ (3)	2031 s, 1931 vs	Hexan
6	$C_5H_5V(CO)_3P(n-C_4H_9)_3$	1951 s, 1874 m, 1854 s	Hexan
7	$C_5H_5V(CO)_3P(C_2H_5)_2C_6H_5$	1958 s, 1880 m, 1851 s	Hexan
	$C_5H_5V(CO)_3P(i-C_3H_7)_3$ (4)	1951 s, 1873 m, 1855 vs	Hexan
8	$C_5H_5V(CO)_3PH_3$ ¹³⁾	1975 s, 1901 s, 1876 vs	Hexan
9	$C_5H_5V(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ¹⁸⁾	1962 s, 1884 m, 1865 s	Hexan
		1953 s, 1858 vs	Benzol
10	$C_5H_5V(CO)_3As(C_6H_5)_3$	1949 m, 1853 vs	Benzol
11	$C_5H_5V(CO)_3Sb(C_6H_5)_3$	1947 m, 1876 m (sh), 1852 s	Benzol
12	$C_5H_5V(CO)_3P_2(C_6H_5)_4$	1954 m, 1856 vs	Benzol
13	$C_5H_5V(CO)_2[P(n-C_4H_9)_3]_2$	1856 s, 1762 vs	Hexan
14	$C_5H_5V(CO)_2[P(C_2H_5)_2C_6H_5]_2$	1855 m, 1762 s	Hexan
15	$C_5H_5V(CO)_2(PH_3)_2$	2000 s, 1964 s	Hexan
	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (2)	2006 m, 1953 s, 1893 s, 1869 m, 1826 s	Hexan
		1996 m, 1943 s, 1893 s, 1825 m, 1815 m	Benzol
16	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4P(C_6H_5)_3$	1932 s, 1871 s, 1819 m, 1773 s	Benzol
17	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4As(C_6H_5)_3$	1929 s, 1869 s, 1818 m, 1775 s	Benzol
	$(C_5H_5)_2V_2(CO)_4P(i-C_3H_7)_3$ (5)	1932 s, 1867 s, 1823 m, 1776 s	Benzol
18	$[C_5H_5V(CO)_3CN]Na$	1942 s, 1842 vs; ν_{CN} : 2079 m	Diglyme
19	$[C_5H_5V(CO)_2(CN)_2]Na_2$	1785 s, 1680 s; ν_{CN} : 2096 w, 2057 m	KBr

¹⁶⁾ C. Barbeau, Canad. J. Chem. **45**, 161 (1967).

¹⁷⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, Experientia [Basel] Supl. IX, 259 (1964).

¹⁸⁾ R. Tsumura und N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 1901 (1965).

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Während die IR-Frequenzen der π -gebundenen Cyclopentadienylringe in den Komplexen keine auswertbaren Veränderungen erkennen lassen, zeigen die NMR-Spektren für den symmetrisierten Fünfring Verschiebungen, die als Folge seiner unterschiedlichen π -Elektronendichte in den Verbindungen gedeutet werden können. Das stets scharfe Signal der fünf magnetisch äquivalenten Ringprotonen variiert über einen Bereich von etwa 1.5 ppm (siehe Tab. 5).

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten der neuen Cyclopentadienyl-vanadin-carbonyl-Komplexe, aufgenommen in C₆D₆, TMS innerer Standard, Kopplungskonstanten in Hz (Varian A 60)

n-Donor D	τ (C ₅ H ₅) $J_{PVC_5H_5}$	τ (Protonen des Liganden), Signalmitte
Verbindungen des Typs C ₅ H ₅ V(CO) ₃ D		
CO (3)	5.70 ^{a)}	—
P(n-C ₄ H ₉) ₃ (6)	5.37 ^{b)}	1.0 8.60 (—CH ₂ —); 9.15 (—CH ₃)
P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ (7)	5.40 ^{b)}	1.0 8.10 (—CH ₂ —); 9.00 (—CH ₃); 2.70 (—C ₆ H ₅)
P(i-C ₃ H ₇) ₃ (4)	5.27 ^{a)}	8.06 (\nearrow CH); 9.10 (—CH ₃)
PH ₃ (8)	5.72 ^{b)}	1.5 6.31 (—H);
P(C ₆ H ₅) ₃ (9)	5.50 ^{b)}	1.0 2.70 (—C ₆ H ₅)
As(C ₆ H ₅) ₃ (10)	5.38 ^{a)}	— 2.68 (—C ₆ H ₅)
Sb(C ₆ H ₅) ₃ (11)	5.38 ^{a)}	— 2.72 (—C ₆ H ₅)
P ₂ (C ₆ H ₅) ₄ (12)	5.87 ^{b)}	1.0 3.26 (—C ₆ H ₅)
CN ^{-d)} (18)	5.10 ^{a)}	— —
Verbindungen des Typs C ₅ H ₅ V(CO) ₂ D ₂		
P(n-C ₄ H ₉) ₃ (13)	5.20 ^{c)}	1.0 8.40 (—CH ₂ —); 9.19 (—CH ₃)
P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ (14)	5.50 ^{c)}	1.0 7.50 (—CH ₂ —); 8.80 (—CH ₃); 2.67 (—C ₆ H ₅)
CN ^{-d)} (19)	5.41 ^{a)}	— —
Verbindungen des Typs (C ₅ H ₅) ₂ V ₂ (CO) ₄ D		
CO (2)	5.41 ^{a)}	— —
P(C ₆ H ₅) ₃ (16)	5.38 ^{b)} 5.98 ^{a)}	1.0 — 2.85 (—C ₆ H ₅)
As(C ₆ H ₅) ₃ (17)	5.29 ^{a)} 5.88 ^{a)}	— — 2.81 (—C ₆ H ₅)

a) Singulett. b) Dublett. c) Triplett. d) aufgenommen in DMS.

Bemerkenswerterweise koppelt der Phosphor bei den durch P(C₆H₅)₃, P(n-C₄H₉)₃, P(C₂H₅)₂C₆H₅ bzw. PH₃ substituierten Cyclopentadienyl-vanadin-carbonyl-Komplexen über das Vanadinmetall hinweg mit den Protonen des Cyclopentadienylringes. Durchwegs wurde für die Monosubstitutionsprodukte eine Aufspaltung des Signals der Fünfringprotonen in ein Dublett mit Kopplungskonstanten $J_{PVC_5H_5} = 1-1.5$ Hz beobachtet, bei den Disubstitutionsprodukten ein Triplett mit $J_{PVC_5H_5} = 1$ Hz.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (C₅H₅)₂V₂(CO)₄P(C₆H₅)₃ (16) zeigt zwei verschiedene Signale der Fünfringprotonen (Intensität 1:1). Eines weist wieder eine Aufspaltung in ein Dublett mit $J_{PVC_5H_5} = 1$ Hz auf. Eine an sich schon unwahrscheinliche Kopplung über beide Vanadinatome zum zweiten Cyclopentadienylring ist nicht zu beobachten.

Bei den mit $P(i-C_3H_7)_3$ substituierten Komplexen ist auch bei größter Dehnung keine Aufspaltung der Signale der Fünfringprotonen zu beobachten.

Zur Reaktion von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ mit Stickstoffmonoxid

Auch das von uns erstmals aus $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$ und Stickstoffmonoxid dargestellte Cyclopentadienyl-vanadin-dinitrosyl-carbonyl, $C_5H_5V(NO)_2CO$ ¹⁹⁾, ist, ausgehend von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (**2**) zugänglich. Leitet man durch dessen Lösung in Hexan einen schwachen Strom von NO, fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus. Nach dessen Abfiltrieren und Chromatographieren des Filtrats erhält man 8% $C_5H_5V(NO)_2CO$.

Wir danken Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme und Auswertung des Massenspektrums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Stickstoff. Sämtliche organischen Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und über Calciumhydrid getrocknet. Als Adsorbentien für die Säulenchromatographie wurden Silicagel²⁰⁾ (3 Stdn. bei 140° i. Hochvak. entwässert), Aluminiumoxid²¹⁾ verschiedener Aktivitätsstufen und in Wasser gequollenes Sephadex G 10²²⁾ verwandt.

1. *Dicyclopentadienyl-pentacarbonyl-divanadin* (+ 1) (**2**): 4.00 g (17.5 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$ (**3**)⁴⁾ werden in einem 500-ccm-Zweihalskolben mit N_2 -Ansatz, in dem 1000 g 0.8–1 proz. Natriumamalgam vorgelegt sind, in 250 ccm Tetrahydrofuran gelöst und 30 Min. geschüttelt, wobei langsam die rotorange Farbe verschwindet und ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Das freiwerdende CO wird in einer pneumatischen Wanne, die über ein Hg-Überdruckventil an den Reaktionskolben angeschlossen ist, volumetrisch bestimmt. Nach Freisetzung der ber. Menge (~ 400 ccm CO) entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak., gießt das Natriumamalgam vorsichtig ab und versetzt das zurückbleibende gelbe Salz $Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$ (**1**) (Ausb. praktisch quantitativ) mit 50 ccm 2*n* HCl. Es bildet sich unter Gasentwicklung ein flockiger grüner Niederschlag. Er wird in mehreren Portionen mit insgesamt 500 ccm Hexan extrahiert. Man engt die dunkelgrüne Lösung bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. auf etwa 200 ccm ein und chromatographiert anschließend an einer Kiesegel-Säule (60 cm \times 2.5 cm) mit Hexan unter Wasserkühlung (7–10°). Das schneller laufende **3** läßt sich mit viel Hexan und unter Anwendung eines geringen Überdruckes aus der Säule entfernen, während das grüne **2** am oberen Ende adsorbiert bleibt. Anschließend wird letzteres mit Benzol eluiert. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) und Trocknen i. Hochvak. erhält man dunkelgrüne Kristalle von **2**, Schmp. 99° (Zers.), Ausb. 2.7 g (83 %, bez. auf **3**).

$V_2C_{15}H_{10}O_5$ (372.2) Ber. V 27.38 C 48.41 H 2.71 O 21.50

Gef. V 27.40 C 48.50 H 3.00 O 21.50

Mol.-Gew. 372 (massenspektrometr.)

¹⁹⁾ E. O. Fischer, R. J. J. Schneider und J. Müller, J. organomet. Chem. **14**, P 4–P 6 (1968).

²⁰⁾ Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.2 mm.

²¹⁾ Aluminiumoxid aktiv neutral, Fa. Merck, Darmstadt.

²²⁾ Pharmazia GmbH, Uppsala (Schweden).

Umsetzungen von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ mit *n*-Donoren

a) Mit $P(n-C_4H_9)_3$

Eine dunkelgrüne Lösung von 300 mg (0.8 mMol) **2** in 50 ccm Hexan versetzt man unter magnetischem Rühren mit 500 mg (2.4 mMol) $P(n-C_4H_9)_3$. Es tritt sofort ein Farbumschlag nach dunkelrot ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. chromatographiert man an einer mit Al_2O_3 (Akt.-St. II) gefüllten Säule (1.5 m × 2 cm) mit Hexan. Voraus wandert schnell eine hellgelbe Zone (I) von **3**, dann folgt eine kurze, intensiv rote Zone (II), schließlich eine ausgedehnte, langsam laufende, gelbe (III). Man entfernt aus den beiden letzteren Fraktionen jeweils das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. und kristallisiert die erhaltenen Reaktionsprodukte aus Benzol/Pentan (1 : 1) um.

2. *Cyclopentadienyl-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-vanadin(+I)* (**13**): Aus Zone II erhält man rote Kristalle von **13**, Schmp. 68°, Ausb. 157 mg (34 %, bez. auf **2**).

$VC_{31}H_{59}O_2P_2$ (576.8) Ber. V 8.85 C 64.58 H 10.34

Gef. V 8.00 C 64.84 H 10.52 Mol.-Gew. 576 (massenspektrometr.)

3. *Cyclopentadienyl-tributylphosphin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**6**): Aus Zone III erhält man gelborangefarbene Kristalle von **6**, Schmp. 78°, Ausb. 110 mg (34 %, bez. auf **2**).

$VC_{20}H_{32}O_3P$ (402.5) Ber. V 12.68 C 59.60 H 7.95 P 7.70

Gef. V 11.70 C 59.22 H 7.92 P 7.50

Mol.-Gew. 402 (massenspektrometr.)

b) Mit $P(C_2H_5)_2C_6H_5$

Ansatz: 100 mg (0.27 mMol) **2**, 135 mg (0.81 mMol) $P(C_2H_5)_2C_6H_5$, 30 ccm Hexan. Reaktion und Aufarbeitung analog a). Man erhält:

4. *Cyclopentadienyl-diäthylphenylphosphin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**7**): Aus Zone II gelbe Kristalle, Ausb. 27 mg (28 %, bez. auf **2**).

$VC_{18}H_{20}O_3P$ (366.3) Ber. C 59.02 H 6.95 Gef. C 59.50 H 5.81

5. *Cyclopentadienyl-bis(diäthylphenylphosphin)-dicarbonyl-vanadin(+I)* (**14**): Aus Zone III rote Kristalle, Ausb. 52 mg (24 %, bez. auf **2**).

$VC_{27}H_{35}O_2P_2$ (504.5) Ber. C 64.35 H 6.95 Gef. C 64.75 H 6.95

c) Mit PH_3

400 mg (1.08 mMol) **2** werden in 30 ccm Benzol 6 Stdn. bei Raumtemp. unter *Phosphin*-Atmosphäre gerührt oder geschüttelt²³⁾. Die Farbe ändert sich von grün nach braunrot. Nach Filtrieren über Filterwatte auf einer G 3-Fritte und Trocknen des Filtrates i. Wasserstrahlvak. trennt man an der Säule (Al_2O_3 , Akt.-St. II, Hexan als Laufmittel; Säule 1 m × 2 cm). Zone I (**3**) wird verworfen, dann folgen eine rote Zone (II) und eine schmale gelbe (III). Nach erfolgter Auftrennung werden Zone II und III gesondert mittels einer Saugpipette oben aus der Säule entnommen, in zwei G 3-Fritten übergeführt und die adsorbierten Komplexe jeweils mit Benzol eluiert.

6. *Cyclopentadienyl-phosphin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**8**): Zone II ergibt nach Eindampfen der benzolischen Lösung, zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan und 5stdg. Trocknen i. Hochvak. blättchen- oder nadelförmige Kristalle. Schmp. 110° (Zers.), Ausb. 69 mg (25 %, bez. auf **2**).

$VC_8H_8O_3P$ (234.0) Ber. C 41.05 H 3.44 O 20.51 P 13.24

Gef. C 41.45 H 3.50 O 20.50 P 12.90

Mol.-Gew. 234 (massenspektrometr.)

²³⁾ Genaue Versuchsbeschreibung siehe I. c.¹³⁾.

7. *Cyclopentadienyl-bis(phosphin)-dicarbonyl-vanadin(+I)* (**15**): Zone III ergibt nach dem Trocknen hellgelbe Kristalle von IR-spektroskopisch identifiziertem **15**. Ausb. unter 3%.

d) Mit NaCN

Ansatz: 500 mg (1.35 mMol) **2**, 200 mg (4.10 mMol) NaCN, 30 ccm Methanol. Nach einer Reaktionszeit von 15 Min. bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak., nimmt das Rohprodukt in 20 ccm Wasser auf, filtriert die Lösung durch Filterwatte auf einer G 3-Fritte und chromatographiert das Filtrat an einer mit in Wasser gequollenem Sephadex G 10²² gefüllten Säule (40 cm × 2 cm). Voraus läuft eine schmale rote Zone (I), dann folgt eine längere rotorangefarbene (II); beide werden nach Entfernen des Wasser im Rotationsverdampfer i. Hochvak. getrocknet.

8. *Dinatrium-cyclopentadienyl-dicarbonyl-dicyano-vanadat(+I)* (**19**): Aus Zone I erhält man braunrotes $\text{Na}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$. Ausb. 37 mg (11%, bez. auf **2**).

9. *Natrium-cyclopentadienyl-tricarbonyl-cyano-vanadat(+I)* (**18**): Aus Zone II erhält man rotorangefarbenes **18** als Rohprodukt. Ausb. 142 mg (43%, bez. auf **2**).

10. *Tetramethylammonium-cyclopentadienyl-tricarbonyl-cyano-vanadat(+I)*: Zu 50 mg (0.2 mMol) **18** in 10 ccm Wasser wird eine halbkonzentrierte wäßrige Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ getropft. Es fallen orangerote, nadelförmige Kristalle aus, die auf einer G 3-Fritte gesammelt, 3 mal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und schließlich i. Hochvak. getrocknet werden. Zers.-P. 130°.

$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{VC}_9\text{H}_5\text{NO}_3]$ (300.3) Ber. V 16.96 C 52.00 H 5.72 N 9.34 O 16.00

Gef. V 17.10 C 52.18 H 5.88 N 9.29 O 15.90

e) Mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

11. *Dicyclopentadienyl-triphenylphosphin-tetracarbonyl-divanadin(+I)* (**16**): Eine Lösung von 500 mg (1.35 mMol) **2** und 291 mg (1.35 mMol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 50 ccm Benzol wird 70 Stdn. bei Raumtemp. magnetisch gerührt, dann auf etwa 10 ccm eingengt und auf eine mit Al_2O_3 (Akt.-St. II) gefüllte Säule (20 cm × 2.5 cm) aufgegeben. Ist die vorgelegte Lösung adsorbiert, chromatographiert man solange mit Hexan, bis eine schnell laufende gelbe Zone (**3**) eluiert ist und eine zweite (**2**) sich von einer dritten, nicht wandernden, grünen abgetrennt hat. Letztere bringt man mittels einer Saugpipette zusammen mit dem Al_2O_3 auf eine G 3-Fritte, eluiert mit Benzol und erhält nach Umkristallisation aus Benzol/Hexan (2 : 1) dunkelgrüne, luftstabile Kristalle von **16**. Zers.-P. 107°, Ausb. 140 mg (17%, bez. auf **2**).

$\text{V}_2\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ (606.5) Ber. V 16.80 C 63.37 H 4.16 O 10.55

Gef. V 17.50 C 63.81 H 4.41 O 10.60

f) Mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

12. *Dicyclopentadienyl-triphenylarsin-tetracarbonyl-divanadin(+I)* (**17**): Ansatz: 500 mg (1.35 mMol) **2**, 410 mg (1.35 mMol) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 30 ccm Benzol. Reaktion analog 11. Zur Aufarbeitung chromatographiert man an einer mit Wasser gekühlten SiO_2 -²⁰Säule (40 cm × 2 cm) mit Hexan/Benzol (9 : 1). Das Chromatogramm zeigt eine Aufspaltung in 4 Zonen, deren 3 erste (gelbes **3**, grünes **2** und dunkelrotes **10**) verworfen werden, während die letzte nach vollständiger Abtrennung von der dritten wieder oben aus der Säule entnommen wird. Aus Benzol/Pentan (1 : 1) dunkelgrüne, feine Kristalle von **17**. Zersetzung ab 86°, Ausb. 79 mg (9%, bez. auf **2**).

$\text{V}_2\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{AsO}_4$ (650.4) Ber. V 15.66 C 59.10 H 3.88 As 11.60 O 9.84

Gef. V 14.80 C 59.85 H 4.12 As 11.00 O 10.20

g) Mit $P(i-C_3H_7)_3$

Ansatz: 500 mg (1.35 mMol) **2**, 650 mg (4.05 mMol) $P(i-C_3H_7)_3$, 40 ccm Benzol. Reaktionszeit 30 Stdn. bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak., nimmt den Rückstand in 100 ccm Hexan auf, schüttelt die Lösung mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure und filtriert die braungrüne Hexanphase auf einer G 3-Fritte schnell über wasserfreies Natriumsulfat. Nach Einengen des Filtrates chromatographiert man an Al_2O_3 neutral (Akt.-St. III). Nach kurzer Zeit bilden sich bei Elution mit Hexan drei Zonen. Die rotorangefarbene, schnell wandernde Zone (I) enthält nach quantitativer Bestimmung durch Abziehen des Lösungsmittels **3** in ~40% Ausb. (bez. auf **2**). Die orangefarbene Zone (II) trennt sich langsam von der schmalen, grünen Zone (III) ab.

13. *Cyclopentadienyl-triisopropylphosphin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**4**): Ist Zone II eluiert und gesammelt, entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. und erhält nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) und Trocknen i. Hochvak. rote Kristalle von **4**, Schmp. 141° (Zers.), Ausb. 194 mg (40%, bez. auf **2**).

$VC_{17}H_{26}O_3P$ (360.3) Ber. V 14.13 C 56.60 H 7.23 O 13.31 P 8.60
Gef. V 14.14 C 56.67 H 7.27 O 13.32 P 8.59

14. *Dicyclopentadienyl-triisopropylphosphin-tetracarbonyl-divanadin(+I)* (**5**)

Zone III wird wieder oben aus der Säule mittels einer Saugpipette entnommen, auf eine G 3-Fritte gegeben und mit Benzol eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Umkristallisieren aus Pentan und Trocknen i. Hochvak. erhält man dunkelgrüne, feine Kristalle von **5**. Zersetzung ab 90°, Ausb. 2 mg (3%, bez. auf **2**).

$V_2C_{23}H_{31}O_4P$ (504.4) Ber. C 54.77 H 6.19 Gef. C 53.60 H 6.10

h) Mit Stickstoffmonoxid

15. *Cyclopentadienyl-dinitrosyl-carbonyl-vanadin(+I)*: Man leitet durch die dunkelgrüne Lösung von 450 mg (1.21 mMol) **2** in 50 ccm Hexan so lange einen schwachen Strom von Stickstoffmonoxid, bis das Solvens eine braunrote Farbe angenommen hat. Der bei der Reaktion mitentstehende schwarze Niederschlag wird auf einer G 3-Fritte gesammelt, das Filtrat auf etwa 10 ccm eingeengt und dann an einer SiO_2 -Säule (1 m × 2 cm) mit Hexan bei -15° chromatographiert. Voraus läuft eine lange, hellgelbe Zone (**3**), die verworfen wird, dann folgt eine langsam wandernde, braunrote Zone, während eine grüne (**2**) am oberen Ende der Säule adsorbiert bleibt. Die beiden letzten Zonen entnimmt man mittels einer Saugpipette oben aus der Säule, sammelt aber nur die braunrote Zone auf einer G 3-Fritte und eluiert den Komplex mit Benzol. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. sublimiert man sofort i. Hochvak. bei 40° unter Verwendung eines mit flüssiger Luft gekühlten Sublimationsfingers. Nach 5 stdg. Trocknen bei 0° i. Hochvak. erhält man die dunkelbraune, feinpulverige Dinitrosyl-Verbindung, Schmp. 50°, Ausb. 19 mg (8%, bez. auf **2**).

$VC_6H_5N_2O_3$ (204.1) Ber. V 24.97 C 35.31 H 2.41 N 13.73 O 23.52
Gef. V 24.60 C 35.30 H 2.45 N 13.75 O 23.40
Mol.-Gew. 204 (massenspektrometr.)

Photochemische Substitution von $C_5H_5V(CO)_4$

16. *Cyclopentadienyl-triphenylarsin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**10**): 1.0 g (4.39 mMol) **3** und 1.3 g (4.39 mMol) $As(C_6H_5)_3$ in 100 ccm Benzol werden bei 10° 15 Stdn. mit UV-Licht²⁴⁾ in einem Zweihalskolben bestrahlt, wobei die freiwerdende Menge Kohlenmonoxid über ein Hg-Überdruckventil in eine pneumatische Wanne geleitet und volumetrisch bestimmt wird.

²⁴⁾ Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH, Hanau.

Nach Beendigung der Reaktion engt man die Lösung ein und chromatographiert an Silicagel (Säule 1.2 m \times 2 cm). Die vorauslaufende gelbe Zone (**3**) wird verworfen, während die zweite Zone nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (1 : 1) dunkelrote, glitzernde Kristalle von **10** ergibt. Schmp. 135° (Zers.), Ausb. 1.2 g (57%, bez. auf **3**).

VC₂₆H₂₀AsO₃ (505.8) Ber. C 61.75 H 3.96 Gef. C 62.22 H 4.31

17. *Cyclopentadienyl-triphenylstibin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**11**): Ansatz: 1.0 g (4.39 mMol) **3**, 1.55 g (4.39 mMol) Sb(C₆H₅)₃, 100 ccm Benzol. Reaktion und Aufarbeitung analog 16. Man erhält **11** in Form von orangegelben, feinen Kriställchen. Schmp. 129° (Zers.), Ausb. 1.1 g (48%, bez. auf **3**).

VC₂₆H₂₀O₃Sb (552.7) Ber. V 9.20 C 56.45 H 3.62 O 8.69 Sb 21.99
Gef. V 9.00 C 56.64 H 3.44 O 8.80 Sb 21.80

18. *Cyclopentadienyl-tetraphenyldiphosphin-tricarbonyl-vanadin(+I)* (**12**): Ansatz: 1.0 g (4.39 mMol) **3**, 1.62 g (4.39 mMol) P₂(C₆H₅)₄, 100 ccm Benzol. Reaktion und Aufarbeitung analog 16. Man erhält **12** in Form ziegelroter, feiner Kristalle. Schmp. 141° (Zers.), Ausb. 50 mg (18%, bez. auf **3**).

VC₃₂H₂₅O₃P₂ (570.5) Ber. V 8.94 C 67.40 H 4.39 O 8.42 P 10.85
Gef. V 8.63 C 67.29 H 4.29 O 8.30 P 10.22

[246/70]