

Jörn Müller und Bernd Mertschenk

## Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe mit siebengliedrigen cyclischen Liganden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Über das System Metallhalogenid/Cycloheptatrien bzw. Cycloheptadien-(1.3)/Isopropyl-Grignard/Äther wurden Komplexe der Zusammensetzung  $VC_{14}H_{16}$ ,  $CrC_{14}H_{17}$ ,  $FeC_{14}H_{18}$  und  $CoC_{14}H_{19}$  sowie bereits bekanntes  $TiC_{14}H_{16}$  synthetisiert, die ausschließlich  $\pi$ -gebundene Siebenring-Liganden enthalten. Die chemischen, spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen weisen auf das Vorliegen von Dicycloheptatrienvanadin(0) (1), Cycloheptatrienyl-cycloheptadien-(1.3)-chrom(-I) (6), Dicycloheptadienyleisen(II) (9) und Cycloheptadienyl-cycloheptadien-(1.3)-kobalt(I) (10) hin.

### Transition Metal $\pi$ -Complexes with Seven-Membered Cyclic Ligands

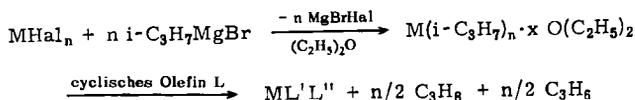
By use of the system metal halide / cycloheptatriene or 1.3-cycloheptadiene / isopropyl Grignard / ether complexes with the compositions  $VC_{14}H_{16}$ ,  $CrC_{14}H_{17}$ ,  $FeC_{14}H_{18}$ , and  $CoC_{14}H_{19}$  as well as the known  $TiC_{14}H_{16}$  have been synthesized which only contain  $\pi$ -bonded seven-membered ring ligands. From their chemical, spectroscopic, and magnetic properties these compounds have been identified as dicycloheptatrienevanadium(0) (1), cycloheptatrienyl-(1.3-cycloheptadiene)chromium(-I) (6), dicycloheptadienyliron(II) (9), and cycloheptadienyl-(1.3-cycloheptadiene)cobalt(I) (10).

Cycloheptatrien stellt zusammen mit seinen hydrierten Derivaten Cycloheptadien-(1.3) und Cyclohepten ein sehr flexibles Ligandensystem dar. Während jedoch „Sandwich“-Verbindungen mit fünf- und sechsgliedrigen cyclischen  $\pi$ -Liganden, etwa vom Typ des Ferrocens oder des Dibenzolchroms, in großer Zahl dargestellt wurden, waren bislang kaum Komplexe bekannt, die ausschließlich  $\pi$ -gebundene Siebenringe enthielten. Diese Umstände veranlaßten uns, nach derartigen Verbindungen zu suchen.

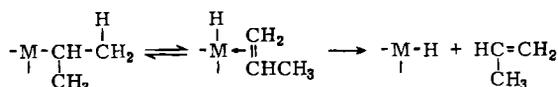
Zur Lösung des Problems bot sich ein Syntheseverfahren an, das wir entwickelt und wiederholt erfolgreich zur Darstellung von Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen angewandt hatten<sup>1,2</sup>. Die Methode besteht in der Umsetzung eines Metallhalogenids mit Isopropyl-Grignard-Reagens in Diäthyläther in Gegenwart eines cyclischen Olefins gemäß nachstehendem idealisiertem Reaktionsschema:

<sup>1</sup>) J. Müller und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. 5, 275 (1966), dort weitere Zitate.

<sup>2</sup>) J. Müller und P. Göser, Angew. Chem. 79, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 364 (1967).



Die zunächst gebildete Metallalkylverbindung zerfällt auf recht komplizierte Weise, die Alkylreste werden dabei als Gemisch der betreffenden Alkane und Alkene eliminiert. Die hierbei erzeugten, hochreaktiven, koordinativ ungesättigten Zwischenstufen niedriger Oxydationszahl können mit dem eingesetzten Olefin unter  $\pi$ -Komplexbildung reagieren, wobei der Ligand nicht selten partielle Hydrierungen oder Dehydrierungen erfährt (Bildung von  $\text{ML'L''}$ ). Wir nehmen an, daß diese Begleitreaktionen unter Beteiligung von gemäß



erzeugten Metallhydrid-Spezies ablaufen, die wiederholt als Zwischenstufen des Metallalkyl-Zerfalls postuliert wurden<sup>3,4</sup>). Dieser kann in manchen Fällen durch UV-Licht beschleunigt werden.

Zur Synthese von Siebenring- $\pi$ -Sandwichkomplexen setzten wir Halogenide des Titans, Vanadins, Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels sowie einiger höherer Homologer zusammen mit Cycloheptatrien oder Cycloheptadien-(1,3) in die Grignard-Reaktion ein. Über die bislang erzielten Ergebnisse sei hier zusammenfassend berichtet.

## 1. Präparative Ergebnisse

Vanadin(IV)-chlorid reagiert mit Cycloheptatrien in Gegenwart von  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in Äther unter Bildung eines braungrünen, in Nadeln kristallisierenden, luftempfindlichen Komplexes der Zusammensetzung  $\text{VC}_{14}\text{H}_{16}^5$ ). Das gemessene magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  der Verbindung beträgt  $1.76 \pm 0.1$  BM, was das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons beweist. Im Einklang damit liefert der Komplex ein ESR-Spektrum; in *n*-Hexan erscheinen aufgrund der Wechselwirkung des Elektrons mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern (Kernspin 7/2) acht Linien mit einer Aufspaltung von 80 G ( $g = 1.992$ ); eine weitere Hyperfeinaufspaltung dieser Linien ist nicht erkennbar.

Die Zusammensetzung, der Paramagnetismus und das Massenspektrum (vgl. Abschnitt 3) lassen prinzipiell zwei Strukturmöglichkeiten zu: Dicycloheptatrienvanadin(0) (1) und Cycloheptatrienyl-cycloheptadienyl-vanadin(0) (2). In beiden Strukturtypen erreicht das Zentralmetall lediglich eine 17-Elektronenvalenzschale, obwohl das angewandte Syntheseverfahren auch die Bildung von edelgaskonfiguriertem Cycloheptatrienyl-cycloheptatrien-vanadin(-I),  $\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_7\text{H}_8$ , erlauben würde. Die Existenz von Vanadinkomplexen wie Hexacarbonylvanadin<sup>6</sup>), Dibenzolvanadin<sup>7</sup>) und Cyclo-

<sup>3</sup>) R. P. A. Sneedon und H. H. Zeiss, *J. organomet. Chem.* **22**, 713 (1970).

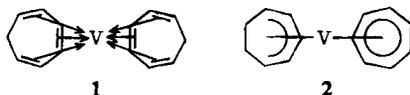
<sup>4</sup>) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland und G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1970**, 1369.

<sup>5</sup>) J. Müller und B. Mertschenk, *J. organomet. Chem.* **34**, C41 (1972).

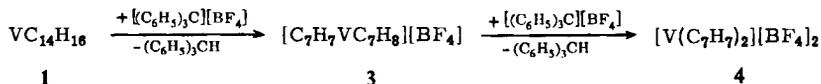
<sup>6</sup>) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, P. Corradini und G. Allegra, *Atti accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis. mat. e nat.* **27**, 107 (1959), *C. A.* **54**, 16252h (1960).

<sup>7</sup>) E. O. Fischer und H. P. Kögler, *Chem. Ber.* **90**, 250 (1957).

pentadienyl-cycloheptatrienyl-vanadin<sup>8)</sup> beweist jedoch, daß die 17-Elektronenschale bei diesem Element keinesfalls ungewöhnlich ist.



Der Vanadinkomplex reagiert mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Dichlormethan unter Hydridentzug; es fällt das doppelt geladene Dicycloheptatrienylvanadin(0)-Kation als feinkristallines, ockerfarbenes Tetrafluoroborat **4** aus:



Trotz vielfältiger Variation der Fällungsbedingungen war es nicht möglich, das einfach geladene Kation **3** zu fassen, obwohl dieses bereits bekannt war; es entsteht in Form der Verbindung  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_7\text{H}_8][\text{V}(\text{CO})_6]$  als Nebenprodukt bei der Synthese von Cycloheptatrienyl-tricarbonylvandin(-I) aus  $\text{V}(\text{CO})_6$  und Cycloheptatrien<sup>9)</sup>. Das Salz **4** wurde anhand der Analyse und des IR-Spektrums identifiziert; neben der sehr breiten B-F-Bande um 1090/cm erscheinen für  $\pi$ -gebundene symmetrische Siebenringe charakteristische Absorptionen bei 3030, 2940, 1438, 1302, 860 und 810/cm.

Ausgehend von Titan(III)-chlorid hatten bereits *van Oven* und *de Liefde Meijer*<sup>10)</sup> unter Anwendung unseres Syntheseverfahrens dunkelolivgrünes, diamagnetisches Cycloheptatrienyl-cycloheptadienyl-titan(0) (**5**) erhalten, eine Verbindung mit einer 16-Elektronenschale am Titan und einer Struktur analog Vorschlag **2**. Der Vanadin(**1** bzw. **2**) und der Titankomplex (**5**) zeigen zwar ähnliche Massenspektren (vgl. Abschnitt 3), ihre IR-Spektren weichen jedoch stark voneinander ab. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß **5** mit  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][\text{BF}_4]$  nicht unter Hydridentzug zu einem 4-analogen Kation reagiert; es entsteht zwar eine Fällung, doch weder das IR-Spektrum noch die Analyse geben Hinweise auf die gewünschte Verbindung  $[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_7)_2][\text{BF}_4]_2$ . Diese Befunde veranlassen uns, der Struktur **1** des Vanadinkomplexes den Vorzug zu geben. Zur endgültigen Klärung des Problems wurde eine Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen.

Im System Chrom(III)-chlorid/Cyclohexadien-(1.3)/i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr/Äther wird edelgaskonfiguriertes Dibenzolchrom(0) gebildet<sup>11)</sup>. Beim Ersatz des Diens durch Cycloheptatrien rechneten wir entsprechend mit der Bildung von Dicycloheptatrienchrom(0), CrC<sub>14</sub>H<sub>16</sub>. Entgegen der Erwartung wurde jedoch rotbraunes, kristallines, sehr luftempfindliches und auch thermisch wenig stabiles CrC<sub>14</sub>H<sub>17</sub> isoliert und als Cycloheptatrienyl-cycloheptadien-(1.3)-chrom(-I) (**6**) identifiziert<sup>12)</sup>. In diesem paramagnetischen Komplex ( $\mu_{\text{eff}} = 1.67 \pm 0.05$  BM) erreicht das Zentralmetall wie im Falle der Vanadinverbindung **1** lediglich eine 17-Elektronenschale. Im ESR-Spektrum in

<sup>8)</sup> R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5263 (1959).

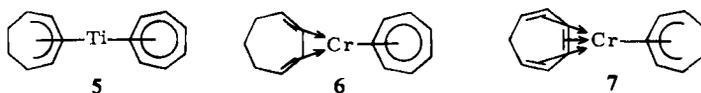
<sup>9)</sup> F. Calderazzo und P. L. Calvi, Chim. e Ind. [Milano] **44**, 1217 (1962).

<sup>10)</sup> H. O. van Oven und J. H. de Liefde Meijer, J. organomet. Chem. **31**, 71 (1971).

<sup>11)</sup> E. O. Fischer, J. Müller und P. Kuzel, Rev. Chim. [Bukarest] **7**, 827 (1962).

<sup>12)</sup> E. O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **11**, P13 (1968).

n-Hexan gibt **6** ein Signal mit  $g = 1.998$ , das auch bei starker Verdünnung und Abkühlung nur Andeutungen einer Hyperfeinstruktur zeigt. In der ausgefrorenen Lösung beobachtet man ein Signal mit  $g = 2.008$  ( $g^{\perp}$ ) und  $1.979$  ( $g^{\parallel}$ ).



Der Strukturvorschlag **6** gründet sich in erster Linie auf das Massenspektrum (vgl. Abschnitt 3), wird aber auch durch sonstige chemische Eigenschaften gestützt. Setzt man in die Grignard-Reaktion anstelle von reinem Cycloheptatrien ein Gemisch von Cycloheptatrien und Cycloheptadien-(1.3) ein, so steigert sich die Ausbeute von ursprünglich **5** auf etwa 11%. Bei der schonenden oxydativen Zersetzung des Komplexes in n-Hexan entsteht neben höhermolekularen Folgeprodukten des  $C_7H_7$ -Radikals Cycloheptadien-(1.3), welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Dieser Ligand wird auch durch partiellen thermischen Zerfall von **6** im Massenspektrometer freigesetzt. Das Dipolmoment von **6** liegt unter 1 Debye; eine etwaige partielle Polarisierung im Sinne von  $(C_7H_7)^{\delta+}(CrC_7H_{10})^{\delta-}$  ist daher auszuschließen.

Eine Strukturalternative zu **6** wäre Cycloheptadienyl-cycloheptatrien-chrom(I) (**7**); diese Alternative würde ein Analogon zum früher von uns synthetisierten Cyclopentadienyl-cycloheptatrien-chrom(I),  $C_7H_8CrC_5H_5$  (**8**), darstellen<sup>13</sup>). Während jedoch **8** durch Platin oder Raney-Nickel schnell und quantitativ zu edelgaskonfiguriertem  $C_7H_7CrC_5H_5$  dehydriert wird und mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat unter Hydridabspaltung in glatter Reaktion das  $[C_7H_7CrC_5H_5]^+$ -Kation liefert, ist **7** bzw. **6** gegenüber den genannten Agentien völlig inert. Die Struktur **7** erscheint daher als wenig plausibel.

Versuche, über das System  $MnCl_2/Cycloheptatrien/i-C_3H_7MgBr/\text{Äther}$  einen Siebenring- $\pi$ -Sandwichkomplex des Mangans zu synthetisieren, blieben bislang ergebnislos. Erst beim Nachbarlement Eisen brachte das Verfahren wieder Erfolg. Die Umsetzung von Eisen(III)-chlorid mit Cycloheptatrien in Gegenwart von  $i-C_3H_7MgBr$  lieferte eine rotbraune, kristalline, wenig luftempfindliche, diamagnetische Verbindung der Zusammensetzung  $FeC_{14}H_{18}$ . Als Nebenprodukt wurde Bitropyl,  $C_7H_7-C_7H_7$ , gebildet. Der Komplex fiel zunächst nur in einer Ausbeute von 2.5% an, sie steigerte sich jedoch bei Anwesenheit von Cycloheptadien-(1.3) im Reaktionsgemisch auf 31%.

Die Tatsache, daß Eisen(III)-chlorid mit Cyclohexadien-(1.3) in der Grignard-Reaktion Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0)<sup>14</sup>) und mit Cyclooctadien-(1.5) entsprechend Cyclooctatrien-(1.3.5)-cyclooctadien-(1.5)-eisen(0)<sup>15</sup>) ergab, veranlaßte uns zunächst zu der Annahme, daß die Verbindung  $FeC_{14}H_{18}$  als Cycloheptatrien-cycloheptadien-(1.3)-eisen(0) anzusehen sei<sup>16</sup>). Auch das Massenspektrum schien eine derartige Struktur zu stützen. Eine genaue Analyse des  $^1H$ -NMR-Spektrums (vgl. Abschnitt 2) und Vergleiche mit den Spektren von Cycloheptadienylmetall-Komplexen

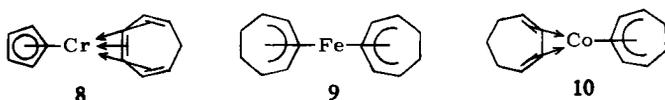
<sup>13</sup>) E. O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. **18b**, 1137 (1963).

<sup>14</sup>) E. O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. **17b**, 776 (1962).

<sup>15</sup>) E. O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. **18b**, 413 (1963).

<sup>16</sup>) E. O. Fischer und J. Müller, J. organomet. Chem. **1**, 89 (1963).

zeigten jedoch eindeutig, daß Dicycloheptadienyleisen(II) (**9**) vorliegt. Der edelgas-konfigurierte Komplex kann als Analogon zu Ferrocen aufgefaßt werden. Zusammen mit den zitierten mit Sechsring- und Achtringolefinen erzielten Ergebnissen zeigt dieses Beispiel deutlich, wie nachhaltig der Verlauf einer  $\pi$ -Komplexbildung von scheinbar kleinen Änderungen der Liganden beeinflusst werden kann.



Beim nächsten Nachbarn Kobalt brachten Umsetzungen von  $\text{CoCl}_2$  mit Cycloheptatrien in der Grignard-Reaktion zunächst wenig befriedigende Ergebnisse. Neben einem Komplex der Zusammensetzung  $\text{CoC}_{14}\text{H}_{19}$  (**10**) entstanden die nicht näher definierten Verbindungen  $\text{CoC}_{14}\text{H}_{17}$  und  $\text{CoC}_{14}\text{H}_{15}$  sowie polymere Olefine. Wurde dagegen Cycloheptadien-(1.3) in die Synthese eingesetzt, so unterblieb die Bildung größerer Mengen schwer abtrennbarer Nebenprodukte, und **10** konnte in Gestalt roter, niedrigschmelzender (Schmp.  $28-29^\circ$ ) Kristalle gewonnen werden. Die Verbindung ist in kristalliner Form wenig luftempfindlich. Eine eindeutige Strukturzuordnung des diamagnetischen, edelgaskonfigurierten Komplexes erfolgte anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (vgl. Abschnitt 2), welches das Vorliegen von Cycloheptadienyl-cycloheptadien-(1.3)-kobalt(I) bewies. Ein Cycloheptadienyl-Komplex des Kobalts ist bereits in Gestalt von Tetraphenylcyclobutadien-cycloheptadienyl-kobalt(I) bekannt geworden<sup>17)</sup>. Der Versuch einer Hydridabspaltung aus **10** mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat blieb erfolglos.

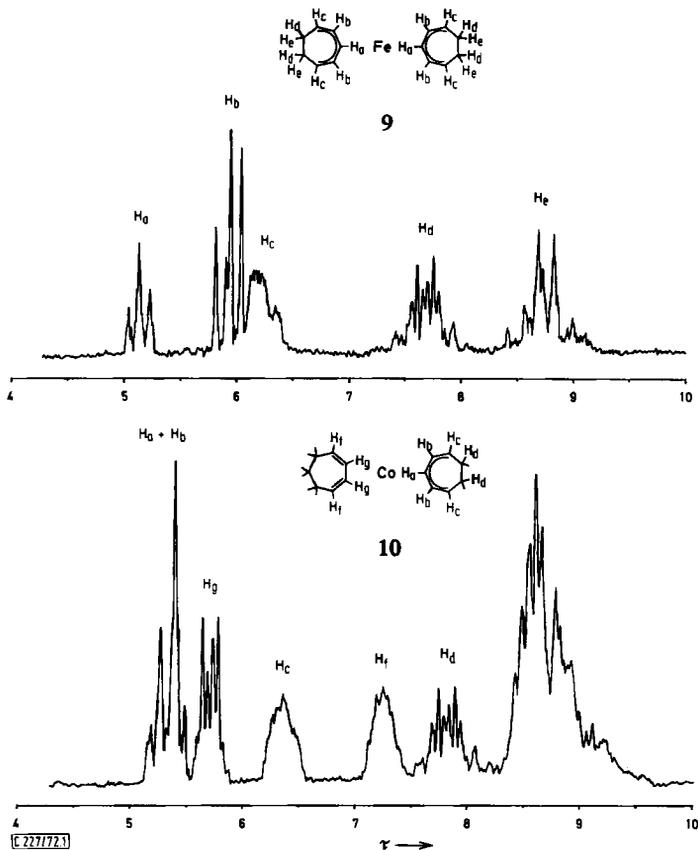
Beim Nickel ergab die Umsetzung von  $\text{NiCl}_2$  mit Cycloheptadien-(1.3) in Gegenwart von  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  nur Andeutungen einer  $\pi$ -Komplexbildung. Die massenspektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches lieferte Hinweise darauf, daß  $\text{NiC}_{14}\text{H}_{20}$  vorlag (wahrscheinlich als Dicycloheptadiennickel(0)), die geringen Mengen erlaubten jedoch keine Reinisolierung. Schließlich wurden Umsetzungen von Halogeniden des Niobs, Tantals, Molybdäns und Wolframs mit Cycloheptatrien in Gegenwart von Isopropyl-Grignard durchgeführt, ohne daß hierbei  $\pi$ -Komplexe isoliert werden konnten.

## 2. Kernresonanzspektren

Das Protonenresonanzspektrum von **5** wurde bereits beschrieben<sup>10)</sup>. Ein ungewöhnliches Verhalten zeigt der Komplex **1**. Erwartungsgemäß liefert diese paramagnetische Verbindung im üblichen Meßbereich kein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; andererseits wird jedoch das Restprotonensignal des Lösungsmittels Perdeuteriobenzol weder verbreitert noch verschoben. Ähnliches gilt für die Signale anderer Lösungsmittel. Es ist deshalb auch nicht möglich, das magnetische Moment nach der NMR-Methode zu bestimmen. Eine Deutung für diese Erscheinung steht aus.

Die 18 Protonen von **9** ergeben 5 Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:4:4:4:4. Die Zuordnung ist aus Abbild. 1 ersichtlich. Bezüglich der Aufspaltungsmuster besteht weitgehende Übereinstimmung mit den NMR-Spektren von anderen Cyclohep-

<sup>17)</sup> A. Efraty und P. M. Maitlis, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3744 (1967).



Abbild. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dicycloheptadienyl- $\text{Fe}(\text{II})$  (**9**) und von Cycloheptadienyl-cycloheptadien-(1,3)- $\text{Co}(\text{I})$  (**10**) (Varian A 60,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

tadienylmetall-Komplexen<sup>10, 17, 18, 19</sup>). Das Dienylsystem dürfte eben gebaut sein, die Methylengruppen ragen aus dieser Ebene zur vom Metall abgewandten Seite heraus. Die Methyleneinheiten sind nicht äquivalent, da sie paarweise in *exo*- und *endo*-Position zum Zentralmetall stehen; man beobachtet also zwei Signalgruppen eines AA'BB'-Systems, die durch Kopplung mit den Protonen  $\text{H}_c$  zusätzlich aufgespalten sind. Nach Winkelbetrachtungen am Modell muß die Kopplung  $\text{H}_c\text{-H}_{endo}$  größer sein als die Kopplung  $\text{H}_c\text{-H}_{exo}$ . In der Tat zeigt das Signal  $\text{H}_d$  eine stärkere Aufspaltung als  $\text{H}_e$ , die Signalgruppe  $\text{H}_d$  ist demnach den *endo*-Protonen zuzuordnen. Von den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Cycloheptatrienmetall-Komplexen her ist bekannt, daß die *endo*-Protonensignale bei niederem, die *exo*-Protonensignale bei höherem Feld erscheinen<sup>20</sup>). Die gleichen Verhältnisse liegen im Spektrum von **9** vor. Die Lage der *exo*-Protonensignale bei höherem Feld ist in erster Linie auf die stärkere Abschirmung durch das Dienyl- $\pi$ -System zurückzuführen. Sie läßt sich darüber hinaus auch durch einen Rück-

<sup>18)</sup> A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4821.

<sup>19)</sup> K. Moseley, J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2875.

<sup>20)</sup> P. L. Pauson, G. H. Smith und J. H. Valentine, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 1061.

bindungseffekt deuten; aus Symmetriegründen ist eine Übertragung von d-Elektronendichte vom Zentralmetall in leere antibindende  $\sigma^*$ -Orbitale der C–H-Bindungen der Methylengruppen nur für die Fälle C–H<sub>exo</sub> möglich, woraus ebenfalls eine stärkere Abschirmung der *exo*-Methylenprotonen relativ zu den *endo*-Protonen resultiert. Über massenspektroskopische Anhaltspunkte für diesen Rückbindungsmechanismus haben wir an anderer Stelle berichtet<sup>21)</sup>.

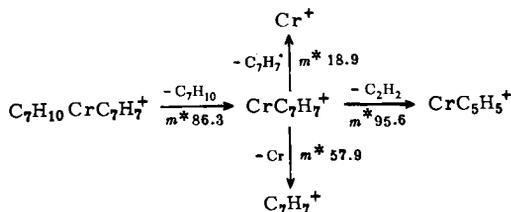
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10** (Abbild. 1) fallen die Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> des Cycloheptadienylliganden in einem komplizierten Signal zusammen. Ähnlich wie in Metall- $\pi$ -allyl-Systemen ist auch die relative Lage der Protonensignale  $\pi$ -gebundener Dienylsysteme nicht konstant; im Spektrum von **5** erscheint das Triplett der H<sub>a</sub>-Protonen sogar bei höherem Feld als das H<sub>c</sub>-Protonensignal<sup>10)</sup>. Die Signalgruppe H<sub>d</sub> entspricht in ihrem Erscheinungsbild genau der entsprechenden Gruppe im Spektrum von **9**, ist also den *endo*-Methylenprotonen des Cycloheptadienylringes zuzuordnen, während die *exo*-Protonen zusammen mit den Methylenprotonen des Cycloheptadien-(1.3)-Liganden das breite Signal der relativen Intensität 8 bei höherem Feld erzeugen. Das Doppeldublett der Protonen H<sub>e</sub> liefert zusammen mit dem Multiplett H<sub>f</sub> das typische Erscheinungsbild eines  $\pi$ -gebundenen 1.3-Diensystems, auch der Abstand dieser Signale von ca. 1.5 ppm kann als charakteristisch bezeichnet werden.

### 3. Massenspektren

Die normale Fragmentierungsweise der  $\pi$ -Komplexe von Metallen der ersten Übergangsreihe mit einfachen Liganden wie Benzol, Cyclopentadienyl, Äthylen oder Butadien besteht überwiegend in Metall-Ligand-Spaltungen. Unter den hier behandelten Komplexen entspricht nur die Chromverbindung **6** dieser einfachen Fragmentierungsregel, der Abbau der übrigen Vertreter der Siebenring- $\pi$ -Sandwichkomplexe ist in stärkerem Maße durch Teilfragmentierungen der Liganden und durch Umlagerungen gekennzeichnet, so daß eine genauere massenspektroskopische Konstitutionsermittlung auf Schwierigkeiten stößt. Abgesehen von einigen weiteren Fragmenten sehr geringer Intensität treten im Massenspektrum von **6** bei 50 eV folgende Ionen auf:

CrC<sub>14</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup> *m/e* 237 (relat. Intensität 40), CrC<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 143 (100), CrC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 117 (3.8), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup> 94 ( $\approx$  5), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91 ( $\approx$  105), Cr<sup>+</sup> 52 (65).

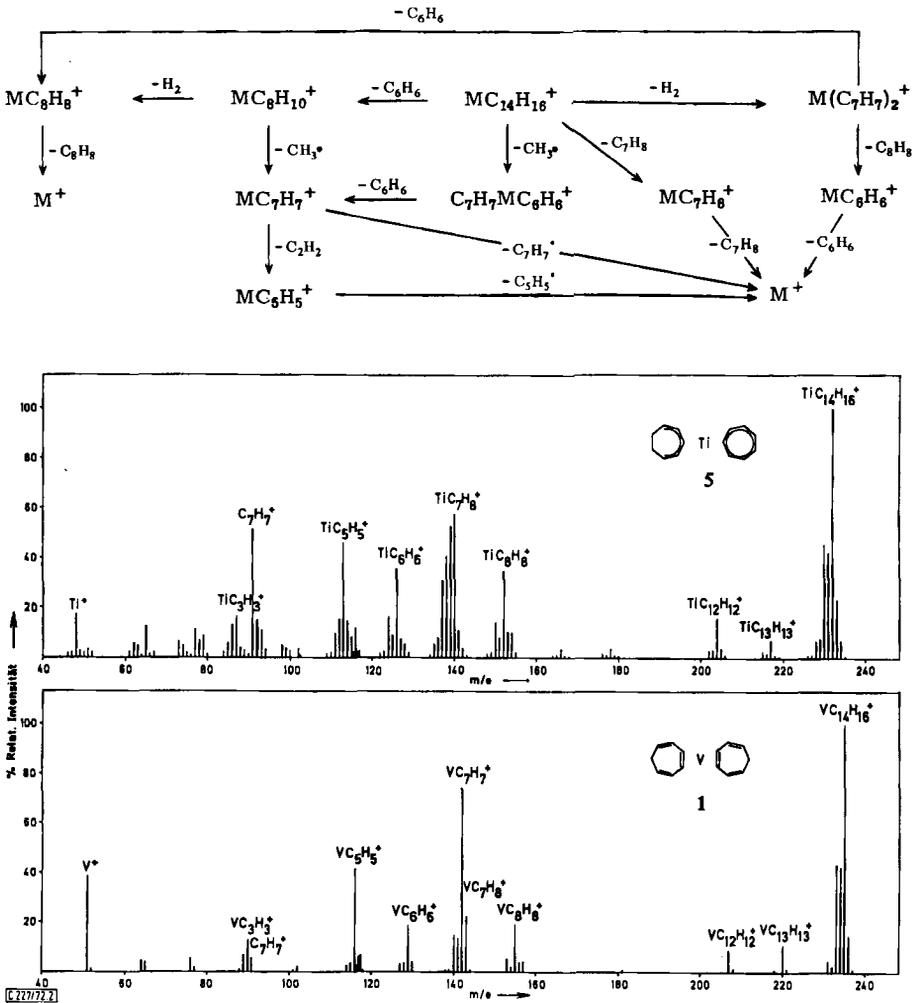
Die Entstehung des Ions C<sub>7</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, welches schwankende Intensität zeigt, dürfte auf partielle thermische Zersetzung von **6** zurückzuführen sein. Aufgrund metastabiler Banden (*m\**) lassen sich folgende Abbauschritte formulieren:



Beim Zerfall des CrC<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>-Ions kann die positive Ladung also sowohl am Metallatom als auch am Liganden verbleiben<sup>21)</sup>.

<sup>21)</sup> J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **103**, 3128 (1970).

Abgesehen von der unterschiedlichen Isotopenverteilung besteht eine weitgehende Analogie zwischen den Massenspektren der Titan- (5) und der Vanadinverbindung (1) (Abbild. 2). Neben einfachen Metall-Ligand-Spaltungen herrschen hier Abbauprozesse vor, die im Verlust von H-Atomen oder in gegenseitigen Ringverengungs-Ringerweiterungs-Reaktionen der Liganden bestehen. Einige der durch metastabile Banden gesicherten Abbaureaktionen sind in nachstehendem unvollständigem Fragmentierungsschema zusammengefaßt ( $M = \text{Ti, V}$ ). Der gleichartige Abbau beider Verbindungen ist sicher darauf zurückzuführen, daß es lediglich einer transannularen Wasserstoffübertragung bedarf, um die Molekül-Ionen von 1 und 5 in analoge Strukturen zu überführen.



Abbild. 2. Massenspektren von Cycloheptatrienyl-cycloheptadienyl-titan(0) (5) und von Dicycloheptatrienylvanadin(0) (1) (Atlas-CH 4, Ionenquelle TO 4, 50 eV)

Das massenspektroskopisch ermittelte Ionisierungspotential von **1** beträgt  $6.79 \pm 0.1$  eV, die Auftretensenergie des Fragment-Ions  $VC_7H_8^+$   $10.4 \pm 0.2$  eV. Für den Prozeß

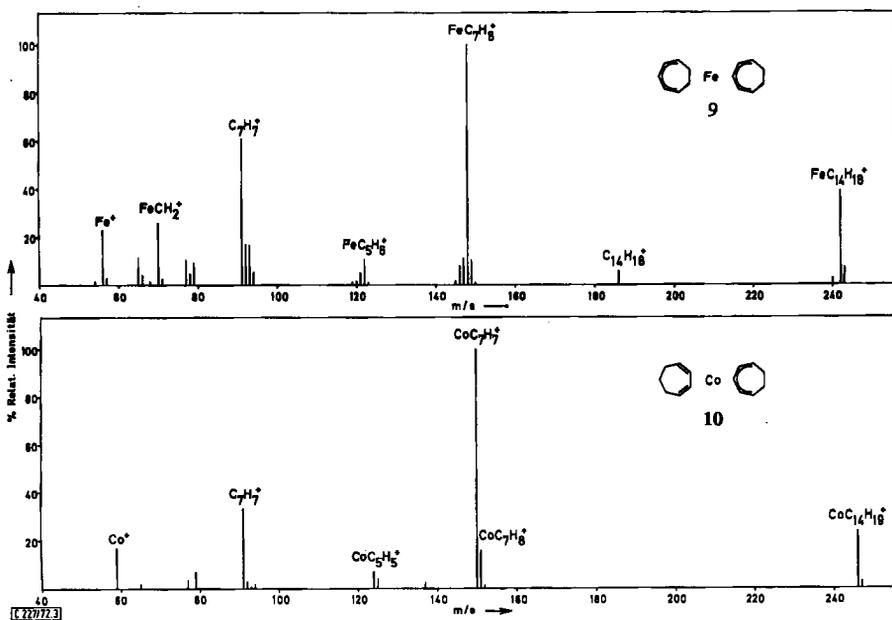
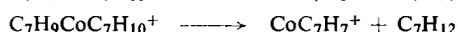
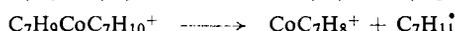
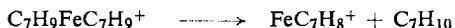


errechnet sich daraus eine Dissoziationsenergie von 3.6 eV. Zum Vergleich sei angeführt, daß das Ionisierungspotential von Dibenzolvanadin  $6.26 \pm 0.1$  eV, das Auftretenspotential von  $VC_6H_6^+$   $10.5 \pm 0.2$  eV beträgt<sup>22)</sup>. Die Dissoziationsenergie für den Prozeß



liegt mit 4.2 eV also etwas höher.

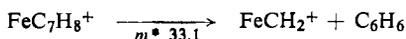
Die Massenspektren von **9** und **10** (Abbild. 3) sind zwar wesentlich einfacher als die von **1** und **5**, bergen jedoch die Gefahr von Fehlinterpretationen der den Komplexen zugrundeliegenden Strukturen in sich. In beiden Fällen läuft der erste Metall-Ligand-Spaltungsprozeß unter transannularer Wasserstoffübertragung ab:



Abbild. 3. Massenspektren von Dicycloheptadienyleisen(II) (**9**) und von Cycloheptadienyl-cycloheptadien-(1.3)-kobalt(I) (**10**) (Atlas-CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV)

22) J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968).

Aufgrund der Massenspektren läge es also nahe, den Eisenkomplex als Cycloheptatrien-cycloheptadien-eisen(0), die Kobaltverbindung als Cycloheptatrienyl-cyclohepten-kobalt(-I) oder als Cycloheptatrien-cycloheptenyl-kobalt(-I) anzusehen. Beim Zerfall der Ionen  $MC_7H_7^+$  ( $M = Fe, Co$ ) kann, wie bereits im Fall der Chromverbindung **6** beschrieben, die Ladung entweder am  $C_7H_7$ -Liganden oder am Metallatom verbleiben, da beide Teile vergleichbare Ionisierungspotentiale aufweisen. Besonders hinzuweisen ist schließlich auf den ungewöhnlichen Prozeß



bei dem unter Eliminierung eines stabilen Benzolmoleküls ein Eisencarben-Ion gebildet wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas und unter Verwendung absoluter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt werden.

a) *Cycloheptatrienyl-cycloheptadienyl-titan(0)* (**5**): Die Synthese dieses Komplexes erfolgte nach Literaturangaben<sup>10</sup>.

b) *Dicycloheptatrienvanadin(0)* (**1**): Zu einer Mischung aus 6 g (31 mMol)  $VCl_4$ , 100 ccm Diäthyläther und 25 ccm Cycloheptatrien läßt man bei  $-40^\circ$  eine Grignard-Lösung aus 9 g Mg und 32 ccm  $i-C_3H_7Br$  in 100 ccm Äther unter starkem Rühren im Verlaufe von 10 Min. zutropfen. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird 6 Stdn. von außen mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Heraeus/Hanau). Die erhaltene dunkelbraune Lösung wird anschließend bei  $-50^\circ$  mit 150 ccm Methanol und 150 ccm Äther methanolysiert. Das Gemisch wird über eine mit Glaswolle beschichtete G 3-Fritte abgesaugt und die Lösung i. Hochvak. eingedampft. Man nimmt den öligen Rückstand in n-Hexan auf und filtriert über  $Al_2O_3$  (Woelm, 5%  $H_2O$ ). Die Lösung wird nach Einengen an  $Al_2O_3$  (5%  $H_2O$ ) mit n-Hexan chromatographiert, der Komplex wandert als gelbgrüne Zone. Zweimalige Umkristallisation des eluierten Produktes aus n-Hexan unter Tiefkühlung liefert analysenreines **1**. Ausb. 1.0 g (4.25 mMol; 13.7%, bez. auf  $VCl_4$ ) braungrüne luftempfindliche Nadeln, Schmp. ab  $132^\circ$  (Zers.).

$C_{14}H_{16}V$  (235.2) Ber. C 71.49 H 6.85

Gef. C 71.22 H 6.92

Mol.-Gew. 235 (massenspektrometr.)

221 (kryoskop. in Benzol)

c) *Dicycloheptatrienylvanadin-bis(tetrafluoroborat)* (**4**): Zu einer Lösung von 497 mg (1.51 mMol)  $(C_6H_5)_3CBF_4$  in 20 ccm  $CH_2Cl_2$  wird unter starkem Rühren eine Lösung von 138 mg (0.59 mMol)  $VC_{14}H_{16}$  (**1**) in 20 ccm  $CH_2Cl_2$  getropft. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein zunächst rotbrauner Niederschlag abzuscheiden. Man läßt noch ca. 1 Stde. rühren, filtriert ab und wäscht den Niederschlag unter Aufrühren gründlich mit  $CH_2Cl_2$ , dann mit Äther und schließlich mit Pentan. Das ockerfarbene Produkt wird mehrere Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Versuche, die Substanz umzukristallisieren, scheiterten entweder an ihrer Schwerlöslichkeit in unpolaren oder an ihrer Zersetzlichkeit in polaren Solvenzien. Ausb. 104 mg (44%, bez. auf **1**). Schmp. ab  $240^\circ$  (Zers.).

$C_{14}H_{14}V]B_2F_8$  (406.6) Ber. C 41.33 H 3.47 Gef. C 39.65 H 3.76

d) *Cycloheptatrienyl-cycloheptadien-(1.3)-chrom(-I)* (6): Darstellungsverfahren wie unter b). Ansatz: 10 g (63.1 mMol) wasserfreies, sublimiertes  $\text{CrCl}_3$ , 12 ccm Cycloheptatrien, 12 ccm Cycloheptadien-(1.3), 100 ccm Äther; Grignard-Lösung aus 10 g Mg und 39 ccm  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 100 ccm Äther. Bei der Chromatographie wandert der Komplex als rotbraune Zone; nach zweimaliger Umkristallisation aus *n*-Hexan unter Tiefkühlung erhält man 6 in Form rotbrauner Kristalle, Schmp. ab  $90^\circ$  (Zers.). Ausb. 1.6 g (6.74 mMol; 10.7%, bez. auf  $\text{CrCl}_3$ ). Die Substanz sollte wegen ihrer thermischen Instabilität nicht zu lange i. Hochvak. getrocknet werden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cr}$  (237.3) Ber. C 70.86 H 7.22 Cr 21.92  
 Gef. C 70.43 H 7.25 Cr 21.69  
 Mol.-Gew. 237 (massenspektrometr.)  
 225 (kryoskop. in Cyclohexan)

e) *Dicycloheptadienyleisen(II)* (9): Darstellungsverfahren wie unter b). Ansatz: 6 g (37 mMol) wasserfreies  $\text{FeCl}_3$ , 25 ccm Cycloheptadien-(1.3), 100 ccm Äther; Grignard-Lösung bereitet aus 7 g Mg und 31 ccm  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 100 ccm Äther. Reinigung wie unter b). Ausb. 2.8 g (11.55 mMol; 31%, bez. auf  $\text{FeCl}_3$ ) rotbraune kristalline Verbindung, Schmp.  $90\text{--}92^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}$  (242.1) Ber. C 69.44 H 7.49 Fe 23.07  
 Gef. C 69.45 H 7.71 Fe 22.82  
 Mol.-Gew. 242 (massenspektrometr.)  
 248 (kryoskop. in Benzol)

f) *Cycloheptadienyl-cycloheptadien-(1.3)-kobalt(I)* (10): Darstellungsverfahren weitgehend wie unter b). Ansatz: 4.8 g (37 mMol) wasserfreies  $\text{CoCl}_2$ , 25 ccm Cycloheptadien-(1.3), 100 ccm Äther; Grignard-Lösung aus 7 g Mg und 31 ccm  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 80 ccm Äther. Im Unterschied zu b) wird nach dem langsamen Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp.  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach der Chromatographie zieht man das Lösungsmittel ab und kondensiert den Rückstand i. Hochvak. (unter Vermeidung langer Kondensationswege) bei ca.  $60^\circ$  um; das dabei übergehende rote Öl wird in *n*-Pentan gelöst, bei  $-78^\circ$  fallen rote Kristalle aus. Nochmalige Umkristallisation aus *n*-Pentan unter Tiefkühlung liefert den reinen Komplex 10. Ausb. 428 mg (1.74 mMol; 4.7%, bez. auf  $\text{CoCl}_2$ ), Schmp.  $28\text{--}29^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Co}$  (246.2) Ber. C 68.29 H 7.78 Co 23.93  
 Gef. C 68.26 H 7.49 Co 23.88  
 Mol.-Gew. 246 (massenspektrometr.)

[227/72]