

sichtige Nebenreaktionen, welche die Bildung des gewünschten Carbonyl-Derivats **1** stark zurückdrängen, in den meisten Fällen sogar vollständig verhindern.

Die in Gl. (2) skizzierte oxidative Cyclopentadienylierungs-Reaktion soll zwar zu immerhin 50–80% verlaufen^{3,9)}, erfordert aber die aufwendige, schwierige und wenig ergiebige Synthese der Hexacarbonylniobat(–I)-Vorstufe¹⁰⁾.

Eine einfache und übersichtliche Darstellungsmethode von **1** war folglich nur unter Verwendung einer Ausgangsverbindung zu erwarten, die bereits einen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}$ -Baustein enthält und unter reduktiven Bedingungen zur Carbonylierung bereit ist. Unsere Wahl fiel auf Dichlorobis- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{niob}$ (**2**), weil es als einzige metallorganische Cyclopentadienyl-Niob-Verbindung alle Voraussetzungen für eine Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (**1**) gleichzeitig zu erfüllen verspricht: So ist für **2** seit kurzem ein ausgezeichnetes Syntheseverfahren bekannt, das die Gewinnung praktisch unbegrenzter Produktmengen erlaubt¹¹⁾. Ferner ist der Komplex **2** unter milden Bedingungen zu koordinativ ungesättigten Spezies reduzierbar, die mit Kohlenmonoxid rasch zu carbonylhaltigen Derivaten reagieren^{12–14)}: Je nach den Reaktionsbedingungen ließen sich bisher z.B. die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}$ ^{12,13)}, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_2]\text{BF}_4$ ¹⁴⁾ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}(\text{CO})$ ¹³⁾ nachweisen. Auch $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (**1**) konnte auf diese Weise im präparativ unbefriedigenden 0.2–0.4-g-Maßstab erhalten werden^{13,15)}.

In Serienversuchen zur Hochdruckcarbonylierung von **2** haben wir nun die nach Gl. (3) verlaufende Synthese von Tetracarbonyl $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{niob}$ (**1**) für Ansatzgrößen von 10–40 g Startmaterial optimiert: Mit überschüssigem Natriumsand als Reduktionsmittel $[\text{Nb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{I}}]$ und Cu/Al-Pulver als Halogenakzeptor-System erzielten wir beim Arbeiten in Benzol-Suspension, einer Reaktionstemperatur von $135 \pm 3^\circ\text{C}$, Reaktionszeiten von 50–125 h (je nach Ansatzgröße) und 330 bar CO-Startdruck reproduzierbare Produktausbeuten von $53 \pm 3\%$, was die Synthese von 5–20 g **1** in einem einzigen Arbeitsgang erlaubt. Der Einsatz von Hg/Na-Amalgam ist der Verwendung von Na/Cu/Al-Mischung hinsichtlich der Produktausbeuten sowie der Aufarbeitbarkeit des Rohprodukts knapp unterlegen. Die Verwendung von Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium ergibt geringfügig niedrigere Ausbeuten für **1**. Aufgrund des hier beschriebenen Syntheseverfahrens gehört **1** jetzt zu den leicht zugänglichen Metallcarbonyl-Verbindungen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *NATO* (Grant No. 1888) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *Barbara Reiter*, *Sabine Bistram* und *Manfred Muschiol*)

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten in trockener N_2 -Atmosphäre sowie unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ (**2**) wurde im 40-g-Maßstab nach *Lucas*¹¹⁾ aus absolut trockenem (!) NaC_5H_5 und frisch sublimiertem, feinstgepulvertem (!) NbCl_5 (99proz., Ventron; Subl.-Temp. $120\text{--}140^\circ\text{C}/\approx 5 \cdot 10^{-4}$ Torr) bereitet und vor seiner Verwendung im Hochvakuum sublimiert (Ofentemp. $290\text{--}380^\circ\text{C}$).

Die Synthesen von **1** wurden in senkrechtstehenden, beheizbaren 500-ml- und 1-l-Autoklaven der Fa. Ernst Haage, Mülheim/Ruhr, aus CrNiMo-Stahl durchgeführt (Druckkapazität 550 bar), die mit stopfbuchslosen Permanentmagnet-Rührwerken ausgerüstet waren (Mischkreisel-Kopf, max. 2000 Upm). Das verwendete CO-Gas hatte einen Reinheitsgrad von 98.8–99.2% ($\leq 0.4\%$ H_2). Bei der Aufarbeitung des Rohprodukts wurde wegen der Photolabilität von **1** auf Lichtausschluß geachtet.

Tetracarbonyl $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{niob}$ (**1**): In einem trockenen 1-l-Rührautoklaven wird unter Argon-Atmosphäre eine Suspension von 10.9 g (0.474 mol) feinem Natriumsand, ca. 10 g Kup-

ferpulver (Korngröße ca. 0.04 mm) und ca. 5 g Aluminium-Staub in 600 ml Benzol zur Synthese mit 40.0 g (0.136 mol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ (**2**) versetzt. Das Drucksystem wird nun dicht verschlossen, mit 100 bar CO gespült und dann mit einem Anfangsdruck von 330 bar CO belastet (Sättigungskaltdruck). Unter kräftigem Rühren steigert man die Reaktionstemp. innerhalb von 3–5 h auf $135 \pm 3^\circ\text{C}$ (Innentemp.) und läßt dann noch 125 h rühren. Der maximale Betriebsdruck beträgt 470 bar. Anschließend läßt man den Autoklaven auf Raumtemp. abkühlen (ca. 8 h; Enddruck 300 bar/ 25°C), brennt unverbrauchtes Reaktionsgas vorsichtig ab und überführt den braunroten Autoklaveneinhalt in einen 1000-ml-Kolben. Nach Filtrieren über eine mit Filterwatte belegte G3-Fritte wird im Rotationsverdampfer (Braunglas-Kolben!) auf ca. 100 ml eingengt und über eine wassergekühlte, lichtgeschützte Kieselgel-Säule¹⁶⁾ (40×3.0 cm) mit Benzol filtriert, wobei man solange mit Benzol nachwäscht, bis das ursprünglich tiefrote Filtrat hellgelb abläuft. Das Filtrat (ca. 700 ml) wird im Rotationsverdampfer bei max. 30°C Badtemp. eingengt. Der mit wenig Dicyclopentadien verunreinigte, kristalline Rückstand wird dann im Hochvakuum bei $65\text{--}100^\circ\text{C}$ (Badtemp.) an einen mit fließendem Wasser gekühlten Probenfinger sublimiert und anschließend aus Diethylether/n-Pentan umkristallisiert ($-35/\text{--}78^\circ\text{C}$). Das hierbei in roten Spießen und/oder Rauten anfallende Präparat wird kurzzeitig vakuumgetrocknet und ist dann analysenrein. Ausb. 19.6 g (53%), Schmp. $145\text{--}148^\circ\text{C}$ unter teilweiser Sublimation (abgeschmolzene Kapillare) (Lit.⁶⁾ Schmp. $144\text{--}145^\circ\text{C}$; Lit.⁹⁾ $144\text{--}146^\circ\text{C}$). Die IR- und Massenspektren stimmen mit den Literaturangaben überein^{5,6,7,9)}.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NbO}_4$ (270.0) Ber. C 40.03 H 1.87 Nb 34.40

Gef. C 41.16 H 2.11 (nach Sublimation)

Gef. C 40.09 H 1.80 Nb 34.23 (nach Kristallisation)

Molmasse 270 (massenspektroskopisch)

Die Synthese von **1** wurde für die Durchföhrung im 500-ml-Röhrautoklaven wie folgt optimiert: 10.0 g (34.0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$, 2.70 g (0.118 mol) Na-Staub, ca. 3 g Cu-Pulver, ca. 2 g Al-Pulver, 180 ml Benzol, Anfangsdruck 330 bar CO, Reaktionszeit 50 h, Reaktionstemp. $135 \pm 3^\circ\text{C}$ (Innentemp.). Die Durchföhrung der Hochdruckreaktion sowie die Aufarbeitung des Produkts erfolgen unter sinngemäßer Anwendung der oben ausgeföhrten Arbeitsvorschrift. Ausb. 4.8–5.1 g **1** (52–55%). Erfahrungen mit Rotier- oder Schüttelautoklaven liegen für die Darstellung von **1** nicht vor.

1 kann unter Licht- und Sauerstoffausschluß bei $\text{--}35^\circ\text{C}$ (Kühltruhe) über Monate unzersetzt aufbewahrt werden, verändert sich jedoch selbst im kristallinen Zustand bei Einwirkung von diffusum Tageslicht langsam unter Schwarzfärbung, insbesondere in Lösung¹⁷⁾. Kristallisierte oder sublimierte Präparate sind an Luft kurze Zeit ohne Zersetzung handhabbar.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ wandelt sich bei Photolyse in Tetrahydrofuran ($+20^\circ\text{C}$) in den grasgrünen Solvens-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ um¹⁸⁾ [νCO : 1961 st-sst und 1840 cm^{-1} sst (THF)¹⁷⁾], der unter Normalbedingungen nur in Lösung begrenzt haltbar ist. Unter denselben Bedingungen, zweckmäßigerweise bei Einwirkung von Sonnenlicht (Ausb. bis 80%), bildet sich in Hexan-Lösung aus **1** der neue Carbonylniob-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ ¹⁷⁾ [νCO : 1982 st-sst, 1961 sst, 1947 sst, 1915 sst, 1885 st, 1850 st-sst, 1330 s-m (KBr); 1994 m, 1971 sst, 1951 m, 1931 st, 1904 st (Diethylether); $^1\text{H-NMR}$: $\tau\text{C}_5\text{H}_5 = 4.43, 4.57$ (CD_2Cl_2 , int. TMS)¹⁷⁾], über dessen ungewöhnliche Struktur in einer gesonderten Arbeit berichtet wird¹⁷⁾. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ kristallisiert aus Hexan bei der Photosynthese in tiefschwarzen, an der Luft kurzzeitig handhabbaren Nadeln (Zers. ca. 100°C), die in aliphatischen Solventien nahezu unlöslich, in Benzol, Diethylether, Methylenchlorid und Aceton gut bis sehr gut löslich sind; die tiefbraunen Lösungen sind luftempfindlich.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_7$ (670.1) Ber. C 39.43 H 2.26 N 0.00 Nb 41.59

Gef. C 39.46 H 2.11 N 0.00 Nb 41.54

Molmasse 670 (Felddesorptions-Massenspektrometrie; aus Aceton)

Literatur

- ¹⁾ Als vorangehende Mitteilungen über „Metallcarbonyl-Synthesen“ gelten: I. *W. A. Herrmann* und *J. Plank*, Chem. Ber. **112**, 392 (1979); II. *W. A. Herrmann*, *J. Plank* und *B. Reiter*, J. Organomet. Chem. **164**, C25 (1979).
- ²⁾ *E. O. Fischer* und *W. Hafner*, Z. Naturforsch., Teil B **9**, 503 (1954); *E. O. Fischer* und *S. Vigoureux*, Chem. Ber. **91**, 2205 (1958).
- ³⁾ *R. B. King*, Organometallic Syntheses, Vol. I, S. 105 f., Academic Press, New York, London 1965.
- ⁴⁾ *W. P. Fehlhammer*, *W. A. Herrmann* und *K. Öfele*, Metallorganische Komplexverbindungen, in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (*G. Brauer*, Herausgeber), 3. Aufl., 3. Bd., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, im Druck.
- ⁵⁾ *R. B. King*, Z. Naturforsch., Teil B **18**, 157 (1963).
- ⁶⁾ *K. N. Anisimov*, *N. E. Kolobova* und *A. A. Pasynskii*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1969**, 2238; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem. **1969**, 2087 [Chem. Abstr. **72**, 31967 (1970)].
- ⁷⁾ *E. O. Fischer* und *P. Meyer*, unveröffentlichte Ergebnisse 1969–1971; vgl. *P. Meyer*, Dissertation, S. 40–44 und 60–61, Techn. Univ. München 1972.
- ⁸⁾ Die von *Anisimov* et al.⁶⁾ angegebenen Ausbeuten um 40% konnten wir trotz zahlreicher Versuche mit dem Eintopfverfahren nach Gl. (1) nicht erzielen (*W. A. Herrmann*, *H. Biersack* und *S. Bistram*, unveröffentlichte Versuche 1978/1979).
- ⁹⁾ *R. P. M. Werner*, *A. H. Filbey* und *S. A. Manastyrskij*, Inorg. Chem. **3**, 298 (1964). — Von anderen Autoren wird die Ausbeute zu maximal 10% angegeben (vgl. Lit.⁶⁾).
- ¹⁰⁾ *L. E. Ellis* und *A. Davison*, Inorg. Synth. **16**, 68 (1976).
- ¹¹⁾ *C. R. Lucas*, Inorg. Synth. **16**, 107 (1976).
- ¹²⁾ *D. A. Lemenovskii*, *T. V. Bankova* und *V. P. Fedin*, J. Organomet. Chem. **132**, C14 (1977).
- ¹³⁾ *S. Fredericks* und *J. L. Thomas*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 350 (1978).
- ¹⁴⁾ *E. E. H. Otto* und *H. H. Brintzinger*, J. Organomet. Chem. **148**, 29 (1978).
- ¹⁵⁾ *J. L. Thomas*, Persönl. Mitteil. (10. 1. 1979). Hiernach beträgt die in Lit.¹³⁾ angegebene Ausbeute von **1** bei der Normaldruckcarbonylierung von **2** in Gegenwart von Na/Hg nicht 88%, sondern nur 10%.
- ¹⁶⁾ N₂-gesättigtes Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm; Akt. II-III; Merck 7734).
- ¹⁷⁾ *W. A. Herrmann*, *M. L. Ziegler*, *K. Weidenhammer* und *H. Biersack*, Angew. Chem., im Druck.
- ¹⁸⁾ *K. G. Caulton* (Indiana University), persönl. Mitteilung.