

Metallcarbonyl-Synthesen, III¹⁾**Eine ergiebige Hochdrucksynthese von
Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob, (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄**

Wolfgang A. Herrmann * und Helmut Biersack

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

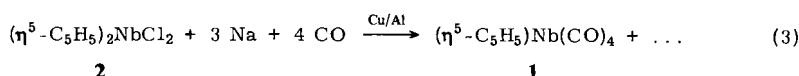
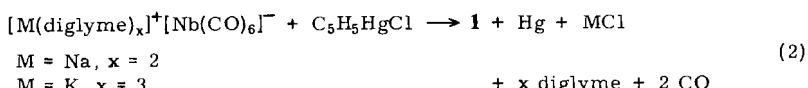
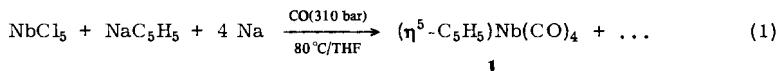
Eingegangen am 18. Juni 1979

Syntheses of Metalcarbonyls, III¹⁾**A Productive High-Pressure Synthesis of Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niobium,
(η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄**

Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niobium (**1**), which could hitherto be prepared only in small amounts, can be synthesized with reproducible yields by reductive high-pressure carbonylation of (η^5 -C₅H₅)₂NbCl₂ (**2**) on a 5–20 g scale.

Obwohl Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium, (η^5 -C₅H₅)V(CO)₄, seit mehr als zwei Jahrzehnten zu den leicht zugänglichen, nach dem Hochdruckverfahren bequem im 60–100-g-Maßstab synthetisierbaren Halbsandwich-Komplexen gehört^{2–4)}, leiden die für die relativ spät entdeckte⁵⁾ homologe Niobverbindung (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄ (**1**) beschriebenen Darstellungsmethoden nicht nur an geringer Ergiebigkeit, sondern auch an stark schwankenden Ausbeuten.

Das bisher am häufigsten eingesetzte, unübersichtliche Eintopfverfahren nach Gl. (1)⁶⁾ liefert aufgrund unserer mit Ergebnissen aus dem Arbeitskreis *Fischer* übereinstimmenden Erfahrungen^{7,8)} nur dann maximale Ausbeuten um 18%, wenn es gelingt, die mit dem Metallhalogenid beschickte, abgeschmolzene Glasampulle erst bei relativ hohem CO-Anfangsdruck zu sprengen, was nicht bei jedem Ansatz erreichbar ist und dann erhebliche Ausbeuteeinbußen verursacht. Der für den synthetisch arbeitenden Metallorganiker hingegen schwerwiegendste Nachteil dieser Methode liegt in der begrenzten Ansatzgröße: So können in einem Arbeitsgang bestenfalls 1–2 g (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄ bereitet werden; größere Mengen der Ausgangskomponenten NbCl₅/NaC₅H₅/Na verursachen wegen der hohen Exothermität des Reaktionssystems undurch-



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 (η^5 -C₅H₅)Nb-Baustein enthält und unter reduktiven Bedingungen zur Carbonylierung bereit ist. Unsere Wahl fiel auf Dichlorobis-(η^5 -cyclopentadienyl)niob (2), weil es als einzige metallorganische Cyclopentadienyl-Niob-Verbindung alle Voraussetzungen für eine Synthese von (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄ (1) gleichzeitig zu erfüllen versprach: 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 (η^5 -C₅H₅)₂Nb(CO)Cl^{12,13)}, [(η^5 -C₅H₅)₂Nb(CO)₂]BF₄¹⁴⁾ und (η^5 -C₅H₅)₃Nb(CO)¹³⁾ nachweisen. Auch (η^5 -C₅H₅)Nb(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(η^5 -cyclopentadienyl)niob (1) für Ansatzgrößen von 10–40 g Startmaterial optimiert: Mit überschüssigem Natriumsand als Reduktionsmittel [Nb^{IV} → Nb^I] und Cu/Al-Pulver als Halogenakzeptor-System erzielten wir beim Arbeiten in Benzol-Suspension, einer Reaktionstemperatur von 135 ± 3 °C, Reaktionszeiten von 50–125 h (je nach Ansatzgröße) und 330 bar CO-Startdruck reproduzierbare Produktausbeuten von 53 ± 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 Bistramp und Manfred Muschiol*)

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten in trockener N₂-Atmosphäre sowie unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

(η^5 -C₅H₅)₂NbCl₂ (2) wurde im 40-g-Maßstab nach *Lucas*¹¹⁾ aus absolut trockenem (!) NaC₅H₅ und frisch sublimiertem, feinstgepulvertem (!) NbCl₅ (99proz., Ventron; Subl.-Temp. 120–140°C/≈ 5 · 10⁻⁴ Torr) bereitet und vor seiner Verwendung im Hochvakuum sublimiert (Ofentemp. 290–380°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% (≤ 0.4% H₂). Bei der Aufarbeitung des Rohproduktes wurde wegen der Photolabilität von **1** auf Lichtauschluß geachtet.

Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)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 röhren. 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 Autoklaveninhalt in einen 1000-ml-Kolben. Nach Filtrieren über eine mit Filterwatte belegte G3-Fritte wird im Rotationsverdampfer (Braunglas-Kolben!) auf ca. 100 ml eingeengt 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 hellgrün abläuft. Das Filtrat (ca. 700 ml) wird im Rotationsverdampfer bei max. 30 °C Badtemp. eingeengt. Der mit wenig Dicyclopentadien verunreinigte, kristalline Rückstand wird dann im Hochvakuum bei 65–100 °C (Badtemp.) an einen mit fließendem Wasser gekühlten Probenfinger sublimiert und anschließend aus Diethylether/n-Pentan umkristallisiert ($-35/-78^\circ\text{C}$). Das hierbei in roten Spießen und/oder Rauten anfallende Präparat wird kurzzeitig vakuumgetrocknet und ist dann analysenrein. Ausb. 19.6 g (53%), Schmp. 145–148 °C unter teilweiser Sublimation (abgeschmolzene Kapillare) (Lit.⁶⁾ Schmp. 144–145 °C; Lit.⁹⁾ 144–146 °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 Durchführung im 500-ml-Rührautoklaven 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 Durchführung der Hochdruckreaktion sowie die Aufarbeitung des Produkts erfolgen unter sinngemäßer Anwendung der oben ausgeführten 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 -35°C (Kühltruhe) über Monate unzersetzt aufbewahrt werden, verändert sich jedoch selbst im kristallinen Zustand bei Einwirkung von diffusem Tageslicht langsam unter Schwarzfärbung, insbesondere in Lösung¹⁷⁾. Kristallisierte oder sublimierte Präparate sind an Luft kurze Zeit ohne Zersetzung handhabbar.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_4$ wandelt sich bei Photolyse in Tetrahydrofuran (+20 °C) in den grasgrünen Solvens-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ um¹⁸⁾ [vCO: 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⁾ [vCO: 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 tief schwarzen, an der Luft kurzzeitig handhabbaren Nadeln (Zers. ca. 100 °C), die in aliphatischen Solventien nahezu unlöslich, in Benzol, Diethylether, Methylenechlorid 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. Viogoureaux, 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. Manastyrskyj, 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.

[218/79]