

## ERNST OTTO FISCHER und SIEGFRIED VIGOUREUX

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XVI<sup>1)</sup>**Cyclopentadienyl-vanadin-oxy-dichlorid**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 8. April 1958)

Durch Umsetzung von  $C_5H_5V(CO)_4$  mit HCl und  $O_2$  im Gasstrom oder besser in Benzol gelang im Sinne von



die Darstellung von monomerem, sublimierbarem, diamagnetischem, blauschwarzem  $C_5H_5VOCl_2$ .

Schon vor längerer Zeit war beobachtet worden, daß das orangefarbene diamagnetische  $C_5H_5V(CO)_4$  beim Schütteln seiner benzolischen Lösung mit  $AlCl_3$  an Luft in einen tiefblauen, ebenfalls löslichen Vanadinkomplex überging<sup>2)</sup>. Diese Methode hatte seinerzeit jedoch stets nur äußerst geringe Ausbeuten an einer flüchtigen, nie völlig rein erhaltenen Verbindung geliefert, die nach dem IR-Spektrum kein CO mehr enthielt. Dieser Befund sprach für das Vorliegen eines neuartigen gemischten Verbindungstyps im System der Metall-cyclopentadienyle. So wurden seither verschiedentlich wieder Versuche unternommen, die Substanz in besserer Ausbeute völlig rein zu erhalten und ihre Zusammensetzung eindeutig zu klären.

Ein Erfolg wurde erreicht, als  $C_5H_5V(CO)_4$  unter wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen im Gasstrom oder besser in flüssig benzolischer Phase mit trockenem HCl und  $O_2$  behandelt wurde. Die bei letzterem Verfahren sich bildende tiefblaue Lösung, welche zweckmäßig abschließend nochmals mit einem starken Überschuß an  $O_2$  zu behandeln ist, ergab nach dem Abziehen des Solvens unter schonenden Bedingungen einen dunklen Rückstand, aus dem die gesuchte Vanadinverbindung durch Sublimation bei  $100-150^\circ$  in tief blauschwarzen Kristallen in Ausbeuten bis zu 40 bis 50 % erhalten werden konnte.

Die Gesamtwerte für den Gehalt an V, C, H und Cl ließen noch einen erheblichen Fehlbetrag offen, so daß nicht etwa ein dimeres Cyclopentadienyl-vanadin-halogenid vorliegen konnte. Eine Überprüfung bestätigte die Anwesenheit von Sauerstoff, und eine Totalanalyse ergab schließlich die Formel  $C_5H_5VOCl_2$ . Damit ist nun auch eine zwanglose Deutung der Entstehungsreaktion im Sinne von



möglich.

## EIGENSCHAFTEN

Die Verbindung, welche in kristallinem Zustand an Luft verhältnismäßig gut beständig ist, löst sich vorzüglich in Benzol sowie in organischen Solvenzien etwas polarerer Natur wie z. B. Chloroform, Methylenchlorid, Äther, Tetrahydrofuran und

<sup>1)</sup> XV. Mittel.: E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Z. Naturforsch., im Erscheinen [1958].

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Untersuchungen von W. HAFNER.

Äthylenglykoldimethyläther; Petroläther löst nur wenig. Auch diese Lösungen sind ziemlich luftbeständig. In Wasser erfolgt langsam Hydrolyse der ungelöst bleibenden Substanz. Reines  $C_5H_5VOCl_2$  ist ohne wesentliche Verluste bei Temperaturen von  $100-130^\circ$  sublimierbar. Es läßt sich kein gesicherter Schmp. beobachten.

Eine kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab ein Mol.-Gew. von 203 (ber. 203); die Substanz löst sich also monomer. Das Dipolmoment wurde im nämlichen Lösungsmittel entsprechend den drei dem Fünfring an der Gegenseite des Metalls gegenüberstehenden stark elektronegativen Liganden mit  $4.93 \pm 0.09$  Debye erwartungsgemäß sehr hoch gefunden<sup>3)</sup>. Die Dichte ergab sich nach der Schwebemethode in  $ZnCl_2/H_2O$  zu  $d^{21}_4$  1.75.

Entsprechend der magnetischen Untersuchung ist  $C_5H_5VOCl_2$  mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = -59 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol} \text{ bzw. } \chi_{Mol}^{203^{\circ}K} = -53 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

$$\text{und } \chi_{Mol}^{77^{\circ}K} = -52 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

diamagnetisch.

Wir nehmen im Komplex zentrales Vanadin(V) an, welches auf der einen Seite zentrisch den Cyclopentadienylring bindet, auf der anderen 2 Cl-Atome und das O-Atom. Legen wir für den aromatischen Liganden Durchdringungskomplexbindung mit drei koordinativen Kovalenzen zugrunde, so resultiert für die Gesamtmolekel eine Koordinationszahl 6 des Metalls. In diesem Fall könnte man an eine  $d^5s$ -Hybridisierung desselben denken. Jedoch erscheint auch eine Koordinationszahl 4 mit einer Einfachbindung des Vanadins(V) zum Ring denkbar.

Vorläufige Versuche zeigen im übrigen bereits, daß ganz entsprechend durch Umsetzung von  $C_5H_5V(CO)_4$  mit HBr und  $O_2$  auch ein tief schwarzgrünes, ebenfalls sublimierbares  $C_5H_5VOBr_2$  zugänglich ist. Hierüber wie auch über weitere Variationen der Halogene und des Sauerstoffatoms sowie reduktive Umsetzungen von  $C_5H_5VOCl_2$  und die Übertragung des Darstellungsverfahrens auf andere Monocyclopentadienyl-metall-carbonyle wird später wieder berichtet werden.

Wir danken Herrn cand. phys. E. RIEGER, Physikal. Inst. der Technischen Hochschule München, für die Durchführung der magnetischen Untersuchung sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. für die Gewährung einer wertvollen Sachbeihilfe.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.00 g (0.013 Mol) fein zerriebenes  $C_5H_5V(CO)_4$  werden in einem 1-l-Rundkolben in 200 ccm Benzol gelöst. In die orangefarbene Lösung leitet man sogleich einen lebhaften Strom mit konz.  $H_2SO_4$  getrockneten Chlorwasserstoffs ein. Die Farbe der Lösung hellt sich dabei etwas auf. Nach ungefähr 10 Min. drosselt man den HCl-Strom und mischt ihm über ein eingebautes T-Stück einen kräftigen, mit konz.  $H_2SO_4$  getrockneten  $O_2$ -Strom bei. Die Farbe beginnt sich sofort zu vertiefen. Nach einigen Min. wird eine tiefe Violettfärbung erreicht, die allmählich in ein tiefes Blau übergeht. Nach weiteren 10–15 Min. stellt man den HCl-Strom völlig ab und leitet noch weitere 10 Min. kräftig reinen Sauerstoff ein.

Die so erhaltene tiefblaue Lösung wird nun über ein großes Faltenfilter in ein geräumiges Schlenk-Rohr filtriert und das Lösungsmittel i. Wasserstrahlpumpenvak. bei  $30-40^\circ$  Wasser-

<sup>3)</sup> Nach Untersuchungen von S. SCHREINER.

badtemperatur völlig abgezogen. Der blauschwarze Rückstand wird in 2–3 Portionen in einem kleinen Sublimationsgefäß von etwa 1.5 cm Durchmesser i. Hochvak. aufsteigend sublimiert. Man läßt dabei das Gefäß nur soweit in die Heizbadflüssigkeit eintauchen, daß der Wattebausch, mit dem man zweckmäßig die Rohsubstanz zum Schutz gegen Verstäubung abdeckt, gerade unterhalb des Flüssigkeitsspiegels liegt. Während 1–2 Stdn. wird die Temperatur langsam von 100° auf 150° gesteigert. Die Verbindung scheidet sich als tief blauschwarzes Sublimat in teils drusenförmigen, teils rautenförmigen Kristallen ab. Der beträchtliche Rückstand an Rohgut wird verworfen. Bei der Resublimation ist der Rückstand nur mehr sehr gering. Ausb. 0.8–1.2 g  $C_5H_5VOCl_2$  (30–48 % d. Th.).

$C_5H_5VOCl_2$  (203.0) Ber. V 25.10 C 29.59 H 2.48 Cl 34.94 O 7.89  
Gef. V 25.20 C 29.59 H 2.56 Cl 34.60 O 8.00

## HERMANN STETTER und KLAUS HOEHNE

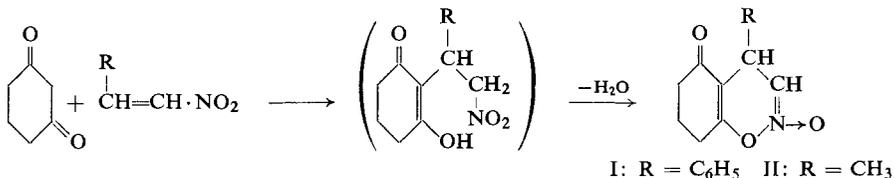
### Über den Verlauf der Michael-Addition von Dihydroresorcin an Nitroolefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 14. April 1958)

Bei der Michael-Addition von Dihydroresorcin an  $\omega$ -Nitrostyrol und 1-Nitro-2-methyl-äthylen wurden Derivate des 5.6.7.8-Tetrahydro-benzoxazin-oxyds erhalten, während mit Nitroäthylen als einziges Reaktionsprodukt 1.1-Bis-[2-nitro-äthyl]-cyclohexandion-(2.6) isoliert wurde. Das Reaktionsprodukt aus  $\omega$ -Nitrostyrol und Dihydroresorcin ergab bei der Hydrolyse mit Salzsäure  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -keto-korksäure. Die katalytische Hydrierung führte zu 3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indolon-(4) und der entsprechenden Hexahydroverbindung.

In Hinblick auf eine mögliche Synthese von langkettigen Aminocarbonsäuren wurde die Michael-Addition von Dihydroresorcin an Nitroolefine näher untersucht.

Bei der alkalikatalysierten Addition an  $\omega$ -Nitrostyrol konnte ein kristallisiertes Reaktionsprodukt glatt erhalten werden. Die Analyse dieser Verbindung zeigte jedoch, daß sie ein Mol. Wasser weniger enthält als das zu erwartende Addukt. Das primär gebildete Addukt erleidet eine spontane Wasserabspaltung, die nur dann erklärt werden



kann, wenn hierbei eine Cyclisierung zu 4-Phenyl-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-(1.2.4)-benzoxazin-*N*-oxyd (I) stattgefunden hat. Dieser Befund ist um so überraschender, als