

*Epimerisierung von XVIII, XX und von 13-Hydroxy-sparteïn aus Hydroxy-lupanin:* Die Alkohole wurden jeweils in 1 Tl. Pyridin mit 2 Tln. *p*-Toluolsulfochlorid in 5 Tln. Benzol 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Anschließend zersetzte man mit Eis und Natriumhydrogencarbonat, nahm in Chloroform auf und filtrierte den Eindampfrückstand, in Benzol gelöst, über Aluminiumoxyd (WOELM, neutral, Akt.-St. III). Mit Benzol/Äther (1:1) erhielt man in 50–60-proz. Ausb. die Tosylate. Die Tosylate wurden jeweils in der 100fachen Menge wasserfreien Eisessigs unter Zusatz der 4fachen Menge Natriumacetat 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Eisessigs i. Vak. nahm man in Wasser auf, neutralisierte mit Kaliumcarbonat, extrahierte mit Chloroform und verseifte den Eindampfrückstand mit 10-proz. methanol. Kalilauge. Die erhaltenen Alkohole wurden im Kugelrohr bei 0.01 Torr destilliert und anschließend aus Äther umkristallisiert. Die charakteristischen Banden in den IR-Spektren sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

(–)-13-Epi-hydroxy-sparteïn bildet farblose Nadeln vom Schmp. 163–164°, Misch-Schmp. mit XIX 156°. IR-Spektrum s. Abbild. 3.

12.13- bzw. 13.14-Dehydro-sparteïn: Nach der Methode von F. GALINOVSKY und Mitarb.<sup>2)</sup> wurden 200 mg Hydroxy-lupanin in die Anhydroverbindung übergeführt, die chromatographisch gereinigt wurde. Das IR-Spektrum zeigt eine normale Lactam Bande. Durch Reduktion mit Lithiumalanat wurde das entsprechende Dehydro-sparteïn dargestellt, das nach der üblichen Aufarbeitung i. Vak. destilliert wurde, Sdp.<sub>0,91</sub> 100–120°. IR-Spektrum:  $\text{>C=C<} 1630 \text{ cm}^{-1}$  (sehr schwach). Das Spektrum zeigte große Ähnlichkeit mit dem des Sparteïns. Das Perchlorat schmolz bei 241–243°.

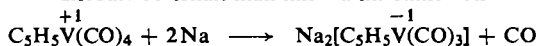
## ERNST OTTO FISCHER und SIEGFRIED VIGOUREUX

### Über Aromatenkomplexe von Metallen, XIX<sup>1)</sup>

### Über Alkali-cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Salze mit –1-wertigem Vanadin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München  
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 6. Juni 1958)

Das schon länger bekannte  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  ist in flüss.  $\text{NH}_3$  mit Alkalimetall reduzierbar. So erhält man mit Na im Sinne von



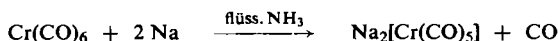
mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^\ominus$  isoelektronisches, gelbes sekundäres  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$ -Anion. Aus dem löslichen  $\text{Na}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$  sind durch Fällung mit KJ, RbJ und CsJ die entsprechenden höheren Alkalisalze im Ammonosystem zugänglich. Der mit der Durchdringungskomplexstruktur des Anions in Übereinstimmung stehende Diamagnetismus wurde an  $\text{K}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$  nachgewiesen.

Vor einigen Jahren berichteten wir kurz über die Darstellung des ungeladenen, blauviolettten  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , welches wir durch Umsetzung von  $\text{VCl}_4$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$  im

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Z. Naturforsch. 13b, 458 [1958].

Überschuß und nachfolgende Abtrennung des mitentstandenen  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mittels  $\text{CO}_2$  erstmals zugänglich machen konnten<sup>2)</sup>. Durch eine Druckreaktion mit  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  hatte sich dieses dann weiter zu orangem, diamagnetischem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ <sup>2)</sup>, der bisher einzigen Kohlenoxydverbindung des Vanadins umsetzen lassen, die zugleich zeigte, daß die Oxydationszahl +1 auch bei diesem Metall durch Stabilisierung mit geeigneten Komplexliganden erreichbar war. Ihr Vorliegen wurde seither auch im violettrotten  $[\text{VDipy}_3]\text{J}$ <sup>3)</sup> sowie im orangen  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]\text{AlCl}_4$ <sup>4)</sup> nachgewiesen.

Es war nun durch Arbeiten von H. BEHRENS seit längerem bekannt, daß sich reine Metallcarbonyle mit Alkalimetallen in flüss. Ammoniak reduktiv zu Aniontypen umsetzen lassen, so daß etwa auf diesem Wege aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gemäß



$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  als Cr-Komplex mit der extrem niedrigen Oxydationszahl -2 erhalten wurde<sup>5)</sup>. Bei reinen Übergangsmetall-cyclopentadienylen wie z. B.  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  hatten demgegenüber früher eigene Versuche ergeben, daß bei entsprechenden Reduktionsversuchen statt des erhofften komplexen Anions -  $[\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_x]^{y\ominus}$ -Typen sind bisher überhaupt noch niemals erhalten worden - lediglich Metallabscheidung eintrat. So wurde nun die Frage aufgegriffen, ob etwa gemischte Cyclopentadienylmetall-carbonyle sich in ihrem Verhalten gegenüber starken Reduktionsmitteln mehr den reinen Metallcarbonylen oder eher den Metallocyclopentadienylen anschließen würden.

Für eine solche Problemstellung bot sich vor allem  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  an. Im Falle eines carbonylanalogen Verhaltens war ein Komplextyp  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$  zu erwarten, isoelektronisch mit dem bereits bekannten Anion des Cyclopentadienyl-chromtricarboxylwasserstoffs,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ <sup>6)</sup>, sowie dem ungeladenen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ <sup>7)</sup>. Beim Vanadin war entsprechend der von uns vertretenen Auffassung einer Durchdringungskomplexbetätigung des aromatisierten Ringes mit drei koordinativen Kovalenzen gegenüber Übergangsmetallen der Übergang von dessen Koordinationszahl 7 im  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  in die wesentlich bevorzugte 6-Bindigkeit im  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]^{2\ominus}$  zu erwarten, was einen gewissen Stabilisierungseffekt versprach. Für die bei einem Gelingen der Reduktion dann zu folgernde extrem tiefe Oxydationszahl -1 des Vanadins lag zudem ein erster Beweis ihrer Existenzfähigkeit bereits in dem dunkelviolettrotten Tris-dipyridyl-Komplex des Vanadins  $[\text{VDipy}_3]^\ominus$  vor, der als  $\text{Li}[\text{VDipy}_3] \cdot 4 \text{THF}$  isoliert wurde<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **9b**, 503 [1954].

<sup>3)</sup> S. HERZOG und R. TAUB, Naturwissenschaften **43**, 349 [1956]; S. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 155 [1958].

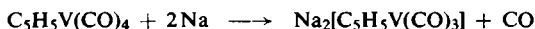
<sup>4)</sup> E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, Chem. Ber. **90**, 250 [1954]; H. P. KÖGLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958.

<sup>5)</sup> H. BEHRENS, Angew. Chem. **67**, 521 [1955]; H. BEHRENS und R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 190 [1955], **291**, 122 [1957]; H. BEHRENS und W. KLEK, ebenda **292**, 151 [1957].

<sup>6)</sup> E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **10b**, 140 [1955]; E. O. FISCHER, W. HAFNER und H. O. STAHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955]; T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. **3**, 104 [1956].

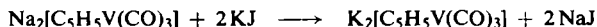
<sup>7)</sup> E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **9b**, 618 [1954]; T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. **1**, 165 [1955].

Die in flüss. Ammoniak zunächst mit Natrium durchgeführten Versuche gaben rasch eine erste Aufklärung. Das ursprünglich im Medium unlösliche  $C_5H_5V(CO)_4$  setzte sich bei geeigneten Mengenverhältnissen unter allmählicher Aufhellung der blauen Farbe des gelösten Alkalimetalls zu einer orangefarbenen Lösung um. Die als zweite Möglichkeit bestehende Abscheidung von Vanadinmetall trat nicht ein. Es bildete sich mit dem Fortschreiten der Reaktion jedoch allmählich ein grauweißer Niederschlag, der entsprechend dem etwa 50-proz. Mehrverbrauch an Na gegenüber der bereits anzunehmenden Umsetzung



wohl aus Kohlenoxydnatrium und möglicherweise auch katalytisch in einer weiteren Nebenreaktion entstandenem  $NaNH_2$  bestehen mußte. Die nach seinem Abfiltrieren erhaltene gelborange Lösung erlaubte schließlich nach mehreren zuerst erfolglosen Einengungsversuchen, welche nur zu verkohlten, schmierigen schwarzen Massen geführt hatten, bei peinlichster Trocknung des verwendeten Lösungsmittels die Isolierung des bei der Reaktion entstandenen gelben Komplexsalzes. Es erwies sich als praktisch analysenreines  $Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$ <sup>8)</sup>, bei welchem jedoch ein geringer Ferromagnetismus noch auf Spuren von eingeschlossenen Nebenprodukten schließen ließ.

Alle in der Folge unternommenen Reinigungsversuche blieben erfolglos, so daß unter Ausnutzung seiner vorzüglichen Löslichkeit im Ammonosystem nach Fällungsreaktionen gesucht werden mußte. Ein zunächst aussichtsreich erscheinendes derartiges Produkt aus der Umsetzung mit  $Ba(SCN)_2$  erwies sich als hartnäckig mit Stickstoff verunreinigtes  $Ba[C_5H_5V(CO)_3]$ . Jedoch fand sich bald, ausgehend von der Beobachtung, daß Kalium in flüss.  $NH_3$  mit  $C_5H_5V(CO)_4$  im Gegensatz zu Na nicht völlig durchreagiert, daß mit dem in flüss.  $NH_3$  vorzüglich löslichen KJ eine Fällung nach



möglich war. Das gelbe  $K_2[C_5H_5V(CO)_3]$  ließ sich nun im Gegensatz zum Na-Salz völlig rein erhalten, da hier die störenden Nebenprodukte auf Grund ausreichender Löslichkeit ausgewaschen werden konnten.

Die bereits zu vermutende zunehmende Schwerlöslichkeit mit wachsender Größe des Alkalimetalls wurde in der Folge dann auch noch zur ganz entsprechenden Ausfällung von  $Rb_2[C_5H_5V(CO)_3]$  und  $Cs_2[C_5H_5V(CO)_3]$  mittels RbJ und CsJ ausgenutzt. Von K über Rb zu Cs ansteigende Ausbeuten bestätigten die Vorstellung.

#### EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

Das eingehender untersuchte gelbe Kaliumsalz  $K_2[C_5H_5V(CO)_3]$ , dem sich auch das Rb- und Cs-Analoga eng anschließen, ist entsprechend der tiefen Oxydationszahl des Metalls äußerst luftempfindlich und wird bereits mit Spuren  $O_2$  sofort bräunlich. Es zersetzt sich bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum unter Dunkelfärbung, bei Lichtausschluß ist keine merkliche Veränderung zu beobachten.

Die wäßrige Lösung des Salzes ist gelb, sie färbt sich an der Luft gleichfalls rasch braun. Dasselbe tritt auch unter Inertgas bei Verwendung von  $N_2$ -gesättigtem Wasser

<sup>8)</sup> S. VIGOUREUX, Diplomarb., Techn. Hochschule München 1957.



Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER für wertvolle Hilfe mit Geräten des Instituts sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Herr Dipl.-phys. W. MEER, Physikal. Institut der Technischen Hochschule München, führte freundlicherweise die magnetischen Untersuchungen durch.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

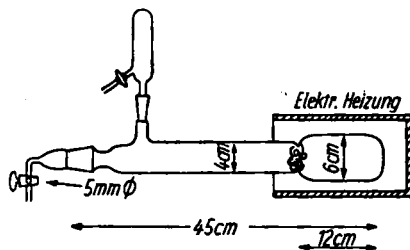
### 1. $V(C_5H_5)_2$

#### a) Grignard-Methode<sup>9)</sup>

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Schlifflen, auf welchen ein KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit seitlichem Hahn (Abbild. 3) aufgesetzt sind, werden in der üblichen Weise 8 g (0.33 Mol) Mg-Späne mit 36.0 g (24.7 ccm, 0.33 Mol)  $C_2H_5Br$  in 250 ccm absol. Äther umgesetzt und hierauf 24.0 g (30 ccm, 0.36 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugegeben. Man kocht etwa 3 Stdn. unter Rückfluß, bis die Äthanabspaltung beendet ist.



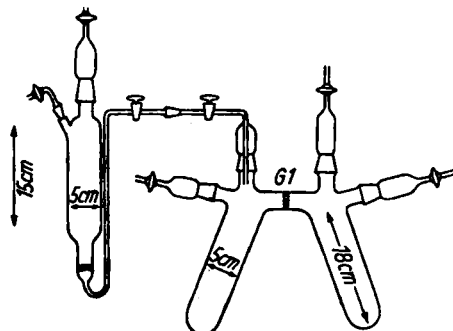
Abbild. 3



Abbild. 4

Anschließend wird die Apparatur mit  $N_2$  gefüllt, mit einem Hg-Ventil abgeschlossen und unter Kühlung 13.5 g (7.4 ccm, 0.07 Mol)  $VCl_4$  tropfenweise zugegeben. Man läßt 8–10 Stdn. unter Rückfluß reagieren und zieht dann das Lösungsmittel bei einer Wasserbadtemperatur von 30° ab. Der noch eben etwas feuchte Rückstand wird unter Luftausschluß mit einem Spatel aufgelockert und in ein Sublimationsgefäß (Abbild. 4) übergeführt. Man bedeckt das Rohprodukt mit einem Glaswollebausch und zieht i. Vak. den Rest des Äthers ab. Anschließend sublimiert man bei Steigerung der Temperatur das blauviolette Gemisch von  $V(C_5H_5)_2$  und  $Mg(C_5H_5)_2$  heraus. Man schüttelt dabei das Rohprodukt öfters auf, legt schließlich noch Hochvakuum an und erhitzt auf 200°. Mit einem langen Spatel wird das Sublimat unter  $N_2$  in das seitlich angeschlossene Schlenkrohr übergeführt.

Zur Abtrennung von mitgebildetem  $Mg(C_5H_5)_2$  wird das so erhaltene Kristallgemisch unter  $N_2$  in einem Frittengefäß (Abbild. 5) in 175 ccm  $N_2$ -gesättigtem absol. Äther gelöst und im  $N_2$ -Gegenstrom in die Lösung dann



Abbild. 5

<sup>9)</sup> Dissertat. W. HAFNER, Techn. Hochschule München 1956.

trockenes  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Es fällt bald cyclopentadienyl-carbonsaures Magnesium aus. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. filtriert man die tiefviolette Lösung in das  $\text{N}_2$ -gefüllte Zweischenkel-Gefäß und wäscht noch 3 mal mit 25 ccm  $\text{N}_2$ -gesätt. Äther nach. Dann werden  $\frac{4}{5}$  des Lösungsmittels abgezogen. Man läßt aus der konzentrierten Lösung  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  durch Kühlung auf  $-80^\circ$  auskristallisieren, filtriert ab und wäscht mit wenig zurückkondensiertem Äther. Durch Resublimation i. Hochvak. bei  $80-100^\circ$  erhält man etwa 5 g reines  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  vom Schmp.  $167-168^\circ$  (unter  $\text{N}_2$ ), während aus der Mutterlauge noch weitere 1–2 g mit organischer Substanz verunreinigtes Produkt gewonnen werden können. Ausb. 47–55 % (0.033 bis 0.039 Mol), bez. auf  $\text{VCl}_4$ .

An der Luft erfolgt schnell Oxydation, größere Mengen entzünden sich manchmal. Da Lösungen in organischen Medien augenblicklich mit Sauerstoff reagieren, ist bei der gesamten Darstellung sorgfältigster Stickstoffschutz unbedingt erforderlich. Ebenso ist auf völlige Wasserfreiheit aller zur Verwendung kommenden Lösungsmittel zu achten.

#### b) Natrium-cyclopentadienyl-Verfahren

$\text{NaC}_5\text{H}_5$  reagiert, im Überschuß angewandt, sowohl mit  $\text{VCl}_3$  als auch mit  $\text{VCl}_4$  zu ungeladenem  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Als Lösungsmittel eignen sich Dioxan, Äthylenglykol-dimethyläther und Tetrahydrofuran in der angegebenen Reihenfolge.

$\alpha$ ) Aus  $\text{VCl}_3$ <sup>10)</sup>: In der unter a) beschriebenen Apparatur werden unter  $\text{N}_2$  4.6 g (0.2 Mol) in Xylol zerteiltes Na mit 20 g (25 ccm, 0.3 Mol) frisch destilliertem  $\text{C}_5\text{H}_6$  in 200 ccm Dioxan über Nacht bei Zimmertemperatur zu  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  umgesetzt. Am nächsten Tag rührt man 10 g (0.06 Mol)  $\text{VCl}_3$  zu und läßt 3–4 Stdn. bei  $100^\circ$  reagieren, worauf das Lösungsmittel i. Vak. erschöpfend abgezogen wird. Der Rückstand wird 10–12 Stdn. i. Hochvak. getrocknet, im Kolben unter Luftausschluß zerkleinert und in ein Sublimationsgefäß (Abbild. 4) übergeführt. Durch Sublimation bei  $100-150^\circ$  erhält man etwa 6 g (0.032–0.035 Mol)  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , entspr. 50–55 % d. Th.

$\beta$ ) Aus  $\text{VCl}_4$ : Wie oben wird aus 18 g (0.78 Mol) Na und 78 g (95 ccm, 1.18 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 200 ccm Tetrahydrofuran  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  hergestellt und unter Eiskühlung 25 g (14 ccm, 0.137 Mol)  $\text{VCl}_4$  in 80 ccm absol. Benzol gelöst, in einer Portion zugerührt. Anschließend wird 3–4 Stdn. gekocht, dann das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wie oben sublimiert. Man erhält etwa 10.9 g (ca. 0.060 Mol)  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , entspr. ~ 47 % d. Th.

Die letztgenannte Methode erschließt wohl den kürzesten, wenn auch ausbeutemäßig etwas ungünstigeren Weg zur Darstellung von  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

## 2. $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ <sup>11)</sup>

Man bringt 10 g (0.055 Mol)  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  unter  $\text{N}_2$  in einen gläsernen Autoklaveneinsatz, setzt diesen in das aufrechtstehende Gefäß eines beheizbaren Rotierautoklaven mit ~200 ccm Druckraum ein, aus dem die Luft mit Hilfe eines Stückchens Trockeneis verdrängt wurde, und verschließt möglichst rasch. Nun werden sofort  $70-80$  at  $\text{H}_2$  aufgepreßt. Man brennt noch einmal zur Entfernung von Fremdgasen ab, füllt ebenso mit  $\text{H}_2$  und preßt dann noch weitere  $200-250$  at  $\text{CO}$  zu, bis etwa ein Gesamtdruck von  $300-320$  at vorliegt. Unter Rotieren läßt man bei  $140^\circ$  ca. 15 Stdn. reagieren.

Nach dem Abkühlen werden die überschüssigen Gase abgebrannt, man bringt das Reaktionsprodukt rasch in ein  $\text{N}_2$ -gefülltes Sublimationsgefäß (Abbild. 4) und sublimiert das

<sup>10)</sup> Vgl. G. WILKINSON, F. A. COTTON und J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nucl. Chem. 2, 95 [1956].

<sup>11)</sup> In Anlehnung an eine Vorschrift von W. HAFNER (Dissertat. Techn. Hochschule München 1956).

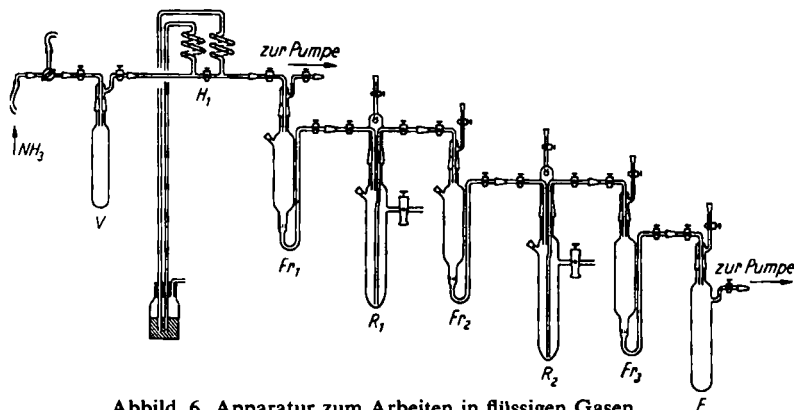
entstandene  $C_5H_5V(CO)_4$  i. Hochvak. bei  $80-100^\circ$  ab. Wesentlich höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da bei  $\sim 120^\circ$  dessen CO-Abspaltung beginnt. Mitentstehendes gelbes Öl wird mit einem Wattebausch säuberlich herausgewischt. Ausb. 12.4 g (0.054 Mol)  $C_5H_5V(CO)_4$ , entspr. 97 % d. Th.

Wenn die Substanz für präparative Zwecke weiterverwendet wird, ist eine zusätzliche Reinigung nicht notwendig, nur ist dann sorgfältiger  $N_2$ -Schutz angezeigt. Nach Umkristallisieren aus Äthanol in einem Zweischenkel-Gefäß (wie in Abbild. 5) unter  $N_2$  schmelzen die orangefarbenen Kristalle unter  $N_2$  bei  $138^\circ$ .

Liegt  $V(C_5H_5)_2$  aus der Darstellung nach dem Grignard-Verfahren noch mit  $Mg(C_5H_5)_2$  vermischt als Rohprodukt vor, so kann es auch direkt der Druckreaktion unterworfen werden. Das Reaktionsgemisch der CO-Umsetzung wird in diesem Falle zur Hydrolyse von  $Mg(C_5H_5)_2$  mit Wasser verrieben und nochmals sublimiert.

### 3. $K_2[C_5H_5V(CO)_3]$

Für die Darstellung benützt man die in Abbild. 6 gezeigte Apparatur, deren mit Hg-Manometer abgeschlossene Gefäße je nach Bedarf zusammengesetzt werden können.



Abbild. 6. Apparatur zum Arbeiten in flüssigen Gasen

In der Fritte  $Fr_1$  werden 570 mg (24.9 mMol) krustenfreies Na in flüss.  $NH_3$  gelöst, das zuvor im Vorratsgefäß V 1 Stde. über Na peinlichst getrocknet worden ist. Man reduziert damit im Reaktionsgefäß  $R_1$  1.868 g (8.2 mMol) fein zerriebenes  $C_5H_5V(CO)_4$  unter Absieden des Lösungsmittels bis zur Trockne zu gelbem  $Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$ . Man nimmt dieses nochmals mit der gleichen Menge  $NH_3$  auf und filtriert über die Fritte  $Fr_2$ , um vom mitentstandenen grauen Niederschlag abzutrennen. Zum Entleeren wird derselbe unter  $N_2$  gelockert und vorsichtig in ein Gefäß mit Wasser gegeben.

Nun wird die Fritte  $Fr_1$  durch eine saubere neue ersetzt, deren seitlich angesetzter Vorratsfinger mit 8–10 g wasserfreiem KJ beschickt ist, und an ihr das Reaktionsgefäß  $R_2$  angesetzt, das jetzt die klare orangefarbene Lösung von  $Na_2[C_5H_5V(CO)_3]$  enthält. Aus ihr fällt man mit der filtrierten KJ-Lösung das schwerlösliche hellgelbe  $K_2[C_5H_5V(CO)_3]$  aus, das auf der Fritte  $Fr_3$  abfiltriert und 5–6mal mit aus der Falle F zurückkondensiertem  $NH_3$  gewaschen wird.

Das gelbe Salz wird ca. 1 Stde. bei Zimmertemperatur i. Hochvak. getrocknet, dann unter peinlichem Luftausschluß in ein Schlenk-Rohr übergeführt und unter Lichtausschluß noch weitere 2 Stdn. i. Hochvak. bei  $75^\circ$  gehalten. Ausb. 1.55 g (5.57 mMol)  $K_2[C_5H_5V(CO)_3]$ ,

entspr. 68 % d. Th. Analyse: Die Substanz wurde im geschlossenen System zersetzt, K gravimetrisch und V manganometrisch bestimmt. CO wurde gesondert volumetrisch bestimmt.

$K_2[C_5H_5V(CO)_3]$  (278.3) Ber. K 28.10 V 18.31 CO 30.20  
Gef. K 28.28 V 18.33 CO 30.27

#### 4. $Rb_2[C_5H_5V(CO)_3]$

In der oben angegebenen Weise werden 2.117 g (9.3 mMol)  $C_5H_5V(CO)_4$  mit 676 mg (29.4 mMol) Na reduziert. Man fällt aus der filtrierten Lösung mit 8–10 g wasserfreiem RbJ das hellgelbe Rb-Salz aus, wäscht mehrmals mit flüss.  $NH_3$  und trocknet unter Lichtausschluß mehrere Stunden bei 70° i. Hochvak. Ausb. 2.6 g (7.0 mMol)  $Rb_2[C_5H_5V(CO)_3]$ , entspr. 75 % d. Th.

$Rb_2[C_5H_5V(CO)_3]$  (371.0) Ber. Rb 46.08 V 13.73 Gef. Rb 46.28 V 13.77

#### 5. $Cs_2[C_5H_5V(CO)_3]$

Wie oben angegeben, werden 1.770 g (7.75 mMol)  $C_5H_5V(CO)_4$  mit 536 mg (23.3 mMol) Na reduziert. Man fällt aus der filtrierten Lösung mit 8–10 g wasserfreiem CsJ das gelbe Cs-Salz aus, wäscht einige Male mit flüss.  $NH_3$  und trocknet mehrere Stunden wie zuvor i. Hochvak. Ausb. 3.0 g (6.45 mMol)  $Cs_2[C_5H_5V(CO)_3]$ , entspr. 83 % d. Th.

$Cs_2[C_5H_5V(CO)_3]$  (465.9) Ber. Cs 57.06 V 10.94 Gef. Cs 57.02 V 10.91