

NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen, XVI<sup>1)</sup>**<sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von neuen Vanadocen-monohalogeniden**

Frank H. Köhler\* und Wolfram Pröbldorf

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 3. Februar 1978

Vanadocen-monohalogenide ergeben gut aufgelöste paramagnetische <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Testmoleküle sind neben (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>VCl (1) die bisher unbekanntenen Vertreter (RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>VX [R = CH<sub>3</sub> (2) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3) mit X = Cl sowie R = CH<sub>3</sub> mit X = Br (4) und I (5)], die aus entsprechenden Vanadocenen und Alkylhalogenid oder Iod hergestellt werden. Es wird eine Systematik von NMR-Verschiebungen gewonnen, die eine schnelle Strukturaufklärung in Lösung ermöglicht. Aus den Verschiebungen wird die Elektronenspindichteverteilung abgeleitet und auf vorwiegend π-Delokalisierung zweiter Ordnung zurückgeführt. Die NMR-Spektren von 3 bei variiertem Temperatur zeigen, daß im Gegensatz zu (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl keine Neigung zu Dimerisierung in Lösung besteht.

**NMR Spectroscopy on Paramagnetic Complexes, XVI<sup>1)</sup>****<sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR Data from New Vanadocene Monohalides**

Vanadocene monohalides give well resolved paramagnetic <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectra. Test molecules are (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>VCl (1) and the hitherto unknown (RC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>VX [R = CH<sub>3</sub> (2) and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (3) with X = Cl and R = CH<sub>3</sub> with X = Br (4) and I (5)] which are prepared from corresponding vanadocenes and alkyl halide or iodine. A system of NMR shifts is obtained which enables rapid structural determination in solution. From the shifts the electron spin delocalisation is deduced and explained by predominant second order π-delocalisation. The NMR spectra of 3 at varied temperatures show that in contrast to (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl there exists no tendency to dimerize in solution.

Vanadocen-monohalogenide des Typs A sind Organometall-Radikale mit zwei ungepaarten Elektronen. Zu ihrer Charakterisierung wurden UV-Spektren<sup>2)</sup>, magnetisches Moment<sup>2)</sup>, Elementaranalyse<sup>3,4)</sup>, IR-Spektrum<sup>5)</sup> und die ESCA-Spektroskopie<sup>6)</sup> herangezogen. Diese Methoden sind teilweise aufwendig, teilweise ist ihre Aussage zum Molekülbau beschränkt. EPR- oder NMR-spektroskopische Untersuchungen sind bisher nicht geglückt.

<sup>1)</sup> XV. Mittell.: F. H. Köhler und W. Pröbldorf, Abstr. VIIIth International Conf. on Organomet. Chem., Kyoto 1977.

<sup>2)</sup> G. Wilkinson und J. M. Birmingham, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4281 (1954).

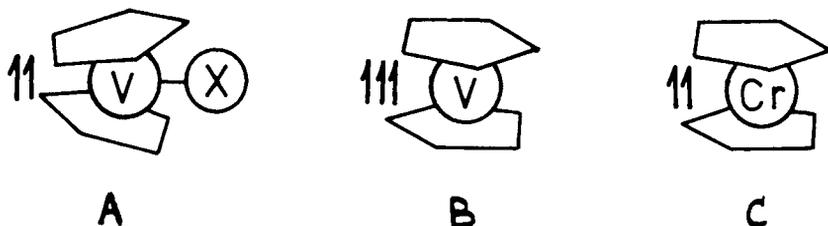
<sup>3)</sup> E. O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, Chem. Ber. **93**, 701 (1960).

<sup>4)</sup> H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk, Chem. Ind. (London) **1960**, 119.

<sup>5)</sup> H. P. Fritz und R. Schneider, Chem. Ber. **93**, 1171 (1960).

<sup>6)</sup> C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. de Liefde Meijer und F. Jellinek, J. Organomet. Chem. **76**, C 4 (1974).

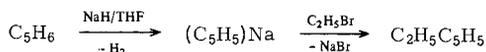
Seit einiger Zeit bemühen wir uns, die NMR-Spektroskopie für radikalische  $\pi$ -Komplexe zu erschließen. Unter anderem konnten wir dabei die  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Spektren von Vanadocenen **B** und Chromocenen **C** aufnehmen<sup>7)</sup>. Die ersten enthalten ein ungepaartes Elektron mehr als ihre Halogenderivate, Chromocene erhält man formal aus **A** durch Ersatz von  $\text{V}-\text{X}$  durch  $\text{Cr}$ . Diese Analogien legten NMR-Versuche am System **A** nahe und veranlaßten uns, neue Vertreter  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{VX}$  darzustellen.



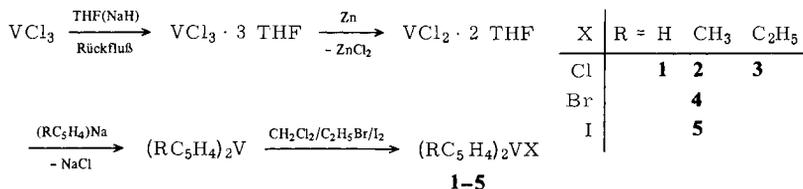
### Präparative Ergebnisse

Zu Vanadocen-monohalogeniden gelangt man durch Vereinigung von wahlweise den folgenden Reaktionspartnern:  $\text{VCl}_4/(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ <sup>3)</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ <sup>8)</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}/\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ <sup>8)</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}/\text{I}_2$ <sup>8)</sup>,  $\text{VCl}_3/(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$ <sup>9)</sup>. Auf diesen Wegen sind bisher die Stammverbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VX}$  dargestellt worden. Für die Untersuchung mit paramagnetischer Kernresonanz haben wir jetzt zur Verbesserung der Löslichkeit und aus systematischen Gründen im Fünfring alkylierte Moleküle hergestellt.

Die Einführung einer Methylgruppe gelingt bequem, wenn man von dimerem Methylcyclopentadien ausgeht. Der Ethylrest wird nach folgendem Prinzip eingeführt<sup>7)</sup>:



Anschließend bietet sich die Umsetzung zu  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}$  an, nachdem die beste Ausbeute an **1** durch Reaktion von  $\text{VCl}_3$  mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$  erzielt wurde<sup>9)</sup>. Wie unsere Versuche zeigen, löst sich  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}$  jedoch – anders als  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}$  – so gut in organischen Lösungsmitteln, daß die vollständige Abtrennung vom gewünschten **3** sehr erschwert ist. Wegen der hohen Molmasse stören selbst geringe Beimengungen von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ti}$  das Ergebnis der Elementaranalyse erheblich. Nachdem wir eine ertragreiche Synthese



Ausb. 43–70%

<sup>7)</sup> F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **110**, 235 (1976).

<sup>8)</sup> H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 831 (1961).

<sup>9)</sup> L. Manzer, J. Organomet. Chem. **110**, 291 (1976).

für Vanadocene entwickeln konnten<sup>10)</sup>, haben wir diese analog *de Liefde Meijer et al.*<sup>8)</sup> mit Alkylhalogeniden oder Iod zu gut isolierbaren Vanadocen-monohalogeniden umgesetzt.

Von den bisher nicht beschriebenen Verbindungen ist **3** bei Raumtemperatur flüssig, **2**, **4** und **5** sind in Pentan mäßig, in Ethern sehr gut löslich. Außer dem grünen **5** sind alle Verbindungen tiefblau, bei Luftzutritt erfolgt sofort Braunfärbung.

### <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen

Von den Verbindungen **1**–**5** lassen sich bereits in ca. 0.05 M Lösung unschwer <sup>1</sup>H-Spektren erhalten. Voraussetzung ist ein Spektrometer mit einem Bereich von 150 ppm. Die

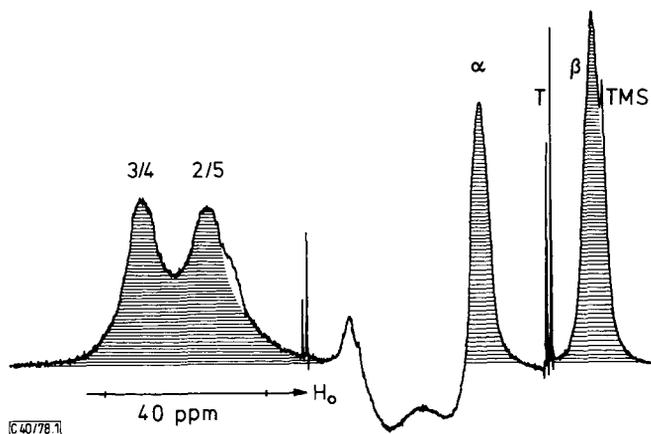


Abb. 1. <sup>1</sup>H-CW-NMR-Spektrum von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>VCl (**3**) in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 347 K. T = Temperaturstandard. Erläuterung siehe Text

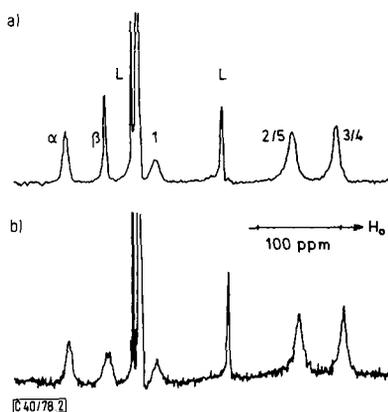


Abb. 2. a) <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-PFT-NMR-Spektrum von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>VCl (**3**) in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 353 K. L = Lösungsmittel

b) Wie a), aber ohne Protonenentkopplung

<sup>10)</sup> F. H. Köhler und W. Pröbldorf, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1026 (1977).

$^1\text{H}$ -Spektren dieser Arbeit wurden mit einem Jeol C 60 HL-Gerät aufgenommen; technische Einzelheiten haben wir früher beschrieben<sup>11)</sup>. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel. Für die Information notwendig sind nur die schraffierten Signale, bei nicht schraffierten handelt es sich um Modulationsseitenbanden (4000 Hz); diese dienen zu Kalibrierung der Spektren. Die zu erwartenden Rest- $^1\text{H}$ -Signale von  $[\text{D}_8]$ Toluol werden vom breiten  $\beta$ -H-Signal überdeckt.

Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren erfolgte mit einem Bruker HX 90-Spektrometer. Typische Bedingungen sind: Pulsbreite 15  $\mu\text{s}$ , Wiederholrate 24.4  $\text{s}^{-1}$ , Aufnahmezeit 11 min; es ergeben sich Spektren wie in Abb. 2.

Mangels strukturgleicher diamagnetischer Referenzmoleküle ist die Bestimmung rein paramagnetischer Verschiebungen nur genähert möglich. Titanocen-dihalogenide und Ferrocene erscheinen als Standard tauglich. Wir geben Ferrocenen den Vorzug. Für die  $^1\text{H}$ -Ergebnisse ist der mögliche Fehler sehr klein. Das geht aus dem Vergleich von dia- und paramagnetischem Verschiebungsbereich hervor. Hingegen dürften die Verschiebungen der Fünfring-C-Atome noch  $-20$  bis  $-30$  ppm diamagnetischen Anteil enthalten, wenn man mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 67.8$ <sup>12)</sup>, und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 121.3$ <sup>13)</sup>, vergleicht. Zu diesem Schluß gelangen wir unabhängig über die weiter unten beschriebene Analyse der Spektren von **3** bei variiertem Temperatur: die Achsenabschnitte der Geraden für C-1 bis C-5 liegen 20 bis 30 ppm unter dem Koordinatenursprung.

Die Zuordnung der Signale orientiert sich am Liganden-Modell in Abb. 3. Sie folgt aus Vorzeichen und Ausmaß der Verschiebungen, relativen Intensitäten, C-H-Kopplungen und Vergleich der Spektren von **1**–**5**. Die Unterscheidung der Positionen 2/5 und 3/4 stützt sich auf vorläufige Messungen an der analogen 1,1',3,3'-Tetramethyl-Verbindung, in der  $\delta(2\text{-H}) < \delta(4\text{-}/5\text{-H})$ . Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Paramagnetische  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen<sup>a)</sup> von Vanadocen-monohalogeniden bei 298 K

Verbindung	Solvens	Kern	1	2/5	Position 3/4	$\alpha$	$\beta$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ <b>1</b>	$\text{C}_7\text{D}_8$	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$			$-118$ $+141$		
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VCl}$ <b>2</b>	$\text{C}_7\text{D}_8$	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$	$+59.0$	$-117$ $+166.0$	$-141$ $+189.0$	$-32.0$ $-239.5$	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VCl}$ <b>3</b>	$\text{C}_7\text{D}_8$	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$	$-6.9$	$-122$ $+164.2$	$-139$ $+228.7$	$-34.5$ $-213.7$	$-1.2$ $-176.3$
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VBr}$ <b>4</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$	$+39.3$	$-121$ $+153.1$	$-143$ $+235.2$	$-50.7$ $-280.7$	
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VI}$ <b>5</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$	$+39.3$	$-116$ $+134.1$	$-144$ $+278.5$	$-63.2$ $-313.0$	

<sup>a)</sup> In ppm, gemessen rel. zum Solvens und umgerechnet rel. zu  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ,  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ <sup>12)</sup>. Verschiebungen nach tiefem Feld sind negativ. Fehler:  $\pm 1$  ppm für  $\delta(^1\text{H}) > 100$ ,  $\pm 0.2$  ppm für  $\delta(^1\text{H}) < 100$ ,  $0.54$  ppm für  $\delta(^{13}\text{C})$ .

<sup>11)</sup> F. H. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 649 (1975).

<sup>12)</sup> F. H. Köhler und G. Matsubayashi, J. Organomet. Chem. **96**, 391 (1975).

<sup>13)</sup> L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. D **1971**, 1078.

## Diskussion

*Paramagnetische NMR-Signale.* Bei den Ergebnissen handelt es sich um die ersten hochaufgelösten NMR-Spektren von gewinkelten paramagnetischen Metallocenen. Wie Abb. 1 und 2 zeigen, liegen typische Merkmale für Organometall- $\pi$ -Radikale vor: große Signalverschiebungen und -halbwertsbreiten. Letztere lassen eine Beobachtung von C-H-Kopplungen nur für die Substituenten zu. Während in Abb. 2b das Quartett von C- $\beta$  gerade noch aufgelöst wird, gibt sich das Triplet von C- $\alpha$  nur durch Zunahme der Signalintensität bei Protonenentkopplung (vgl. Abb. 2a) zu erkennen. Ähnliche Beobachtungen haben wir an nicht gewinkelten Metallocenen gemacht<sup>14)</sup>.

Die NMR-Signale der Vanadocen-monohalogenide liegen in charakteristischen Verschiebungsbereichen. Das verdeutlicht die Gegenüberstellung mit Vanadocenen und Chromocenen<sup>7)</sup> in Abb. 3. Aus der Verschiebung der Ring-C-Signale nach hohem und der Ring-H-Signale nach tiefem Feld schließen wir, daß bei der Delokalisierung ungepaarter Elektronen auf die Liganden die  $\pi$ -Delokalisierung zweiter Ordnung<sup>15)</sup> dominiert. Für die  $\alpha$ -H-Signale wäre dann eine Hochfeldverschiebung zu erwarten, während das Experiment Tieffeldverschiebungen ergibt. Dies weist auf Beteiligung von Delokalisierung im  $\sigma$ -Bindungssystem hin und zeigt die enge Verwandtschaft zu Vanadocenen und Chromocenen<sup>7)</sup>. Schließlich muß noch ein dipolarer Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung erwogen werden. Seine Größe läßt sich nicht genau bestimmen, da die  $g$ -Faktor-Anisotropie in Vanadocen-monohalogeniden unbekannt ist.

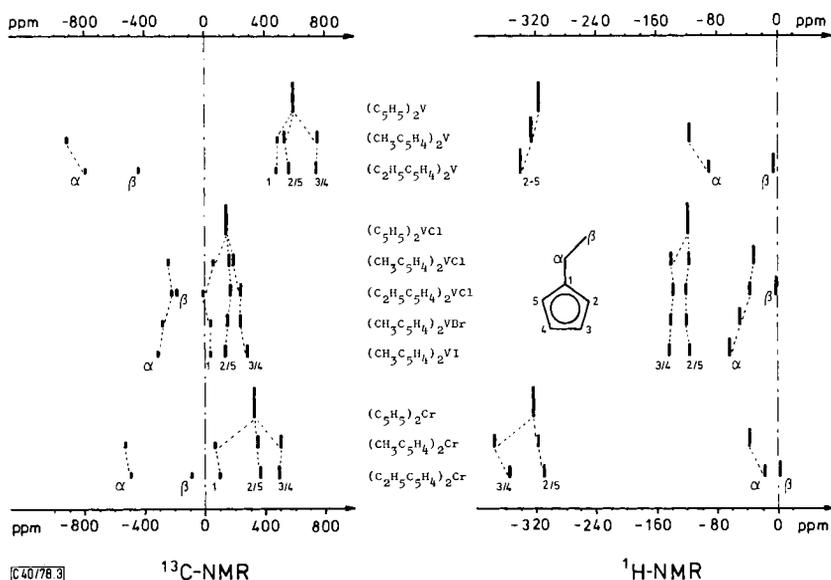


Abb. 3. Systematik der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen von Vanadocen-monohalogeniden im Vergleich mit Vanadocenen und Chromocenen bei 298 K

<sup>14)</sup> F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **91**, 57 (1975).

<sup>15)</sup> D. A. Levy und L. E. Orgel, Mol. Phys. **3**, 583 (1961).

Bei ähnlicher Elektronendelokalisierung in  $(C_5H_5)_2VX$ ,  $(C_5H_5)_2V$  und  $(C_5H_5)_2Cr$  sollte die Verschiebung analoger Signale durch die Zahl der ungepaarten Elektronen im Molekül bestimmt werden. Dieser Trend spiegelt sich besonders gut im  $^{13}C$ -NMR (vgl. Abb. 3) wider. Obwohl Vanadocen-monohalogenide wie Chromocene zwei ungepaarte Elektronen aufweisen, haben sie kleinere NMR-Verschiebungen. Wir führen das darauf zurück, daß hier ein Teil der Spindichte auf den zusätzlichen Halogen-Liganden delokalisiert wird. Zur Überprüfung bietet sich  $^{35}Cl$ -,  $^{78}Br$ - und  $^{127}I$ -NMR an **2**, **4** und **5** an. Versuche mit einem Bruker SXP 100-Spektrometer ergaben jedoch keine Signale; Gründe dürften die ungünstige Kernspinrelaxation in unsymmetrischen Halogenderivaten<sup>16)</sup> sowie die paramagnetische Linienverbreiterung sein.

*Strukturinformationen.* Vanadocen-monohalogenide ergeben für jeden nicht äquivalenten  $^{13}C$ - und  $^1H$ -Kern ein Signal, welches zugeordnet werden kann. Das ermöglicht eine bequeme Strukturbestimmung von Verbindungen gleichen Typs. Darüberhinaus folgt aus den Vorzeichen der Verschiebungen eine qualitative Spindichteverteilung auf dem Liganden wie sie Abb. 4 am Beispiel von **3** zeigt.

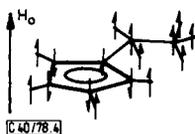


Abb. 4. Qualitative Verteilung des Elektronenspins in  $(C_2H_5C_5H_4)_2VCl$

Die mögliche Dimerisierung über zwei Brücken-Halogenatome zu  $[(C_5H_5)_2VX]_2$  ist ein zusätzliches Strukturproblem. Während das analoge  $(C_5H_5)_2TiCl$  als dimer beschrieben wird<sup>17)</sup>, sollte **1** aufgrund kryoskopischer Molmassebestimmung monomer sein<sup>3)</sup>. Die Aufnahme des Massenspektrums von **2** bestätigt dies. Mit einem Atlas CH 4-Spektrometer werden bei 50 eV und 25°C die in Tab. 2 aufgeführten Ionen, nicht aber  $m/e = 488$  für das Dimere gefunden. Selbst geringe Wechselwirkung im Sinne einer Dimerisierung in Lösung sollte sich an einer Abweichung der paramagnetischen Verschiebungen vom

Tab. 2. Massenspektrum von  $(CH_3C_5H_4)_2VCl$  (**2**)

$m/e$	Ion	rel. Intensität	$m/e$	Ion	rel. Intensität
244	$(C_6H_7)_2VCl^+$	93 <sup>a)</sup>	165	$C_6H_7VCl^+$	20 <sup>a)</sup>
209	$(C_6H_7)_2V^+$	33	164	$C_6H_6VCl^+$	12 <sup>a)</sup>
208	$C_6H_7VC_6H_6^+$	100	130	$C_6H_7V^+$	47
207	$(C_6H_6)_2V^+$	21	129	$C_6H_6V^+$	100
206	$C_6H_6VC_6H_5^+$	38	86	$VCl^+$	24 <sup>a)</sup>
			51	$V^+$	30

<sup>a)</sup> Bezogen auf  $^{35}Cl$ .

<sup>16)</sup> B. Lindmann und S. Forsén in NMR Basic Principles and Progress, Vol. 12, Springer-Verlag, Berlin 1976.

<sup>17)</sup> G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini und S. Cesca, Angew. Chem. **71**, 205 (1959).

Curie-Verhalten ablesen lassen. Wir haben deshalb **3** mit  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR von  $-75$  bis  $+113^\circ\text{C}$  untersucht. Die gefundene Temperaturabhängigkeit in Abb. 5 mit zugehöriger Regressionsanalyse in Tab. 3 weisen im Meßbereich keine Dimerisierungstendenz aus. Auch im Festkörper liegt **1** monomer vor, wie eine soeben veröffentlichte Röntgenstrukturanalyse zeigt<sup>18)</sup>.

Tab. 3. Parameter der Temperaturabhängigkeiten in Abb. 5

Kern	$r^2$	Geradensteigung $\text{ppm} \cdot 10^3 \text{K}$	Nullpunktsabweichung ppm	Verschiebung <sup>a)</sup> bei $25^\circ\text{C}$ ppm
C-1	0.882	+8.9	-36.8	-6.9
C-2/-5	0.998	+57.5	-28.6	+164.2
C-3/-4	0.999	+79.2	-37.1	+228.7
C- $\alpha$	0.995	-45.5	-60.9	-213.7
C- $\beta$	0.999	-53.6	+3.5	-176.3
2-/5-H	0.978	-41.9	+18.7	-121.9
3-/4-H	0.999	-35.9	-18.0	-138.5
$\alpha$ -H	0.996	-9.2	-4.4	-35.4
$\beta$ -H	0.825	-0.3	-2.1	-1.2

a) Rel. zu  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ .

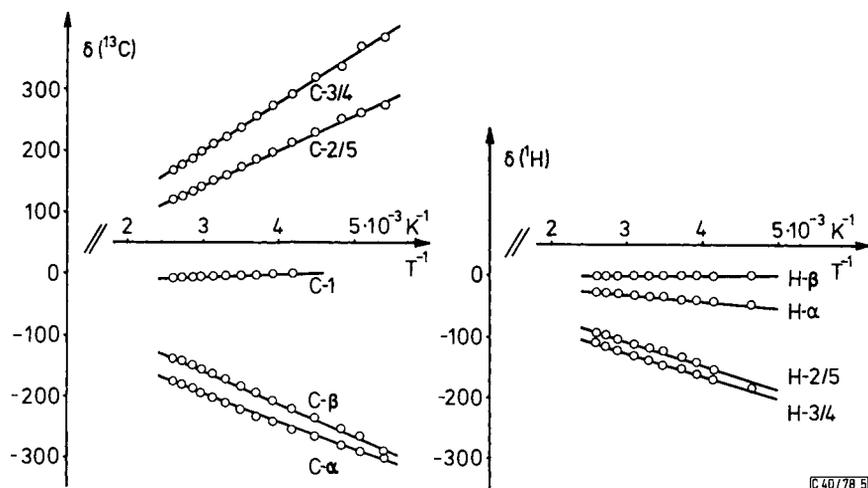


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VCl}$  (3)

Wir erwarten, daß gewinkelte Vanadocene mit anderen Liganden als Halogen ebenfalls durch paramagnetische NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden können. Diese Frage wird derzeit geprüft.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>18)</sup> B. F. Fieselmann und G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **137**, 43 (1977).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff sowie in luft- und wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt werden. Die Schmelzpunkte gelten für unter  $N_2$  abgeschmolzene Kapillaren.  $(C_5H_5)_2VCl$  (1) wird nach Lit.<sup>9)</sup> dargestellt.

*Chlorobis(methyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)vanadium* (2): 2.1 g (10 mmol) 1,1'-Dimethylvanadocen<sup>10)</sup> werden in 50 ml Pentan gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit einem Überschuß von 6.4 ml (100 mmol) Methylchlorid versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades erfolgt rasch Farbumschlag nach Blau. Man rührt noch 2 h und läßt das Produkt bei -78°C kristallisieren. Nach Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. wird das Rohprodukt bei 100–120°C Badtemp. und  $10^{-1}$  Pa sublimiert. Ausb. 65% blaue Nadeln, Schmp. 67–69°C.

$C_{12}H_{14}ClV$  (244.6) Ber. C 58.90 H 5.76 Gef. C 59.47 H 6.04

*Chlorobis(ethyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)vanadium* (3): Ausgehend von 1,1'-Diethylvanadocen<sup>10)</sup> wie bei 2 beschrieben. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Produkts wird zur Filtration eine auf -78°C gekühlte Fritte und zur Destillation eine Kurzwegapparatur<sup>10)</sup> verwendet. Ausb. 70% 3 als blaue Flüssigkeit.

$C_{14}H_{18}ClV$  (272.7) Ber. C 61.66 H 6.65 Gef. C 61.76 H 6.58

*Bromobis(methyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)vanadium* (4): 2.5 g (12 mmol) 1,1'-Dimethylvanadocen werden in 50 ml Pentan gelöst und unter Rühren analog Lit.<sup>8)</sup> mit 2.5 ml (33 mmol) Ethylbromid versetzt. Es entsteht eine braune Lösung, aus der sich bald blaue Nadeln abscheiden. Durch Kühlen auf -78°C wird die Kristallisation vervollständigt und das Rohprodukt wie bei 2 aufgearbeitet. Ausb. 43% blaue Nadeln, Schmp. 82–84°C.

$C_{12}H_{14}BrV$  (289.1) Ber. C 49.86 H 4.88 Gef. C 50.40 H 4.97

*Iodobis(methyl- $\eta$ -cyclopentadienyl)vanadium* (5): Eine Lösung von 1.57 g (6 mmol) Iod in 30 ml Ether wird analog zu Lit.<sup>8)</sup> zu einer gerührten Lösung von 2.3 g (11 mmol) 1,1'-Dimethylvanadocen in 30 ml Ether getropft. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und das rostbraune kristalline Rohprodukt zweimal sublimiert (Badtemp. 100–140°C, Druck  $10^{-1}$  Pa). Dabei wird ein anfangs am Kühlfinger auftretendes gelbes Öl entfernt. Ausb. 62% schwarz-glänzende Kristalle (gelöst grün), Schmp. 81–82°C.

$C_{12}H_{14}IV$  (336.1) Ber. C 42.89 H 4.20 Gef. C 43.00 H 4.19

[40/78]