

Photochemische Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$

Wolfgang A. Herrmann* und Johann Plank

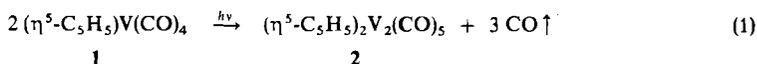
Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 28. Juli 1978

Photochemical Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$

μ -Dicarbonyl-tricarbonylbis[$(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$](V–V) (2) has been synthesized in 89% yield by photolysis of tetracarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$ (1) in tetrahydrofuran using a falling-film photoreactor.

Durch Überführung von Tetracarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$ (1) in das entsprechende Carbonylvanadat-Anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$ und dessen nachfolgende Behandlung mit Mineralsäuren fanden Fischer und Schneider einen ersten Zugang zum zweikernigen Derivat μ -Dicarbonyl-tricarbonylbis[$(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$](V–V) (2)^{1–3}. Diese Verbindung bietet sich nicht nur als hochreaktives Startmaterial zur einfachen Synthese substituierter Carbonylvanadium-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}$ sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2\text{L}_2$ an^{1–3}, sondern beansprucht auch wegen seiner strukturellen Eigenarten als Übergangsmetall-Carbonyl-Komplex mit unsymmetrischen („semibridging“) Carbonylbrücken besonderes Interesse^{4–5}. Wir synthetisierten 2 jetzt nach einem einfachen Alternativ-Verfahren in 89proz. Ausbeute durch Photolyse von 1 in Tetrahydrofuran-Lösung im Photoreaktor mit fallendem Flüssigkeitsfilm (Gl. 1):



Bei Verwendung herkömmlicher Tauchlampenapparaturen mit zylindrischen Langkolben-Bestrahlungsgefäßen verläuft die Umwandlung nach Gl. (1) unter gleichen Bedingungen nur mehr zu maximal 18%; längere Bestrahlungszeiten führen zu höheren Anteilen an Sekundärprodukten.

Wir danken der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, für die Überlassung eines falling film-Photoreaktors Typ A 9356 und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schutzgas-Atmosphäre (N_2) und unter Verwendung über Na/K-Legierung absolut wasserfrei gemachter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel ausgeführt. Tetracarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$ (1) wurde nach Fischer und Mitarbb.^{6,7} durch Hochdruckcarbonylierung von frisch sublimiertem Bis($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$ ⁸) im 60-g-Maßstab synthetisiert (54.4 g [0.30 mol] $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$; 250-ml-Rollautoklav; Anfangsdruck 100 bar

H_2 + 310 bar CO; max. Betriebsdruck 470 bar; Betriebstemp. 140°C; Reaktionszeit 15–20 h; Ausb. nach Hochvak.-Sublimation bei 65–110°C: 85–91%.

Die Photolysen wurden in einem wassergekühlten NORMAG®-Photoreaktor Typ A 9356 nach *de Meijere* (Fa. Otto Fritz GmbH, Feldstraße 1, 6238 Hofheim/Taunus) mit Flüssigkeitszwangsumwälzung vorgenommen. Die Temperatur der Lösungen betrug vor Beginn der Bestrahlungen 16,0°C, während der Reaktionen 24,5°C. Als Lichtquelle diente ein 0,7-kW-Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 718⁹⁾ mit Duran-Filter (Versorgungsspannung 380 V über Streufeld-Trafo). Zur rascheren Abführung der Strahlungswärme während der Photolysen und zur Vermeidung der durch die hohen Strahlungsdichten bedingten Ozon-Bildung im Lampenschacht wurde die Lichtquelle ständig mit Reinstargon gespült.

μ -Dicarbonyl-tricarbonylbis[$(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{vanadium}$](V–V) (2): Im genannten Photoreaktor mit fallendem Flüssigkeitsfilm wird eine Lösung von 7,07 g (31,0 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ (1) in 1,2l Tetrahydrofuran 120 min mit einer 0,7-kW-Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Die ursprünglich orangefarbene Lösung färbt sich bereits nach wenigen Minuten unter Gasentwicklung grün. Während der Bestrahlung wird die Apparatur gelegentlich mit Stickstoff gespült. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bei max. 35°C Badtemp. eingengt und das zurückbleibende tiefgrüne, mikrokristalline Rohprodukt durch Säulenchromatographie an 30 × 3,2 cm Kieselgel (Akt. II-III, Merck 7734) aufgearbeitet. Mit n-Pentan/Benzol (10:1) eluiert man 60–500 mg 1 als orangegelbe Zone; 2 wandert mit Benzol rasch als sehr konzentrierte dunkelgrüne Zone. Nach Umkristallisation der in der Benzolzone enthaltenen Substanz aus Petrolether/Ether (10:1) erhält man 5,13 g (89%, optimiert) tiefgrüne, metallisch glänzende Nadeln oder Spieße von analysenreinem 2, die i. Hochvak. getrocknet werden und unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss bei –35°C unbegrenzt und ohne Zersetzung aufbewahrt werden können. Schmp. 98–99,5°C (Zers.) [Lit.^{1–3)}; Schmp. 99°C (Zers.)].

IR- und ¹H-NMR-Daten stimmten mit Lit.-Angaben^{1–3)} überein. – MS [Varian Mat CH 5; P = 12 eV, Em = 300 μA, T₀ 120°C, T_E 95°C]: M⁺ (*m/e* 372 bzgl. ⁵¹V, rel. Int. 45%); [M – CO]⁺ (344,74); [M – 2 CO]⁺ (316, 100); [M – 3 CO]⁺ (288, 42); [M – 4 CO]⁺ (260, 3,2); [M – 5 CO]⁺ (232, 9,7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{V}_2$ (372,2) Ber. C 48,41 H 2,71 N 0,00 O 21,50 V 27,38
Gef. C 48,02 H 2,66 N 0,00 O 21,66 V 27,16
Molmasse 368 (dampfdruckosmetr. in CHCl_3)

Literatur

- 1) E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **79**, 537 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 569 (1967).
- 2) E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, *Chem. Ber.* **103**, 3684 (1970).
- 3) R. J. J. Schneider, Dissertation S. 2ff. und S. 39, Techn. Hochschule München 1968.
- 4) F. A. Cotton, B. A. Frenz und L. Kruczynski, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 951 (1973).
- 5) F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.* **21**, 1 (1976).
- 6) E. O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B* **9**, 503 (1954).
- 7) E. O. Fischer und S. Vigoureux, *Chem. Ber.* **91**, 2205 (1958).
- 8) G. Wilkinson, F. A. Cotton und J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 95 (1956); vgl. R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 64–66, Academic Press, New York, London 1965.
- 9) Fabrikat der Firma Original Hanau Quarzlampengesellschaft mbH, 645 Hanau/Main.