

Metallcarbonyl-Synthesen, XII<sup>1)</sup>**Tetracarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)vanadium**

Wolfgang A. Herrmann\* und Willibald Kalcher

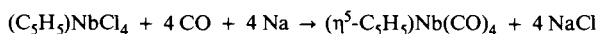
Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 13. Mai 1982

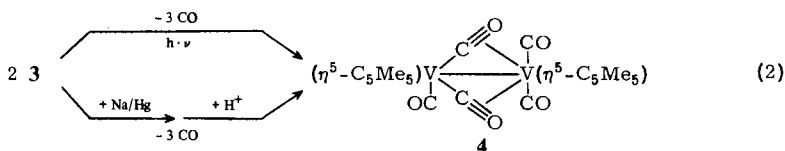
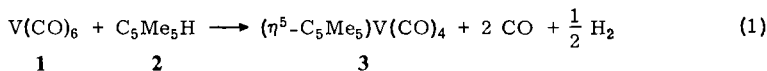
**Metalcarbonyl Syntheses, XII<sup>1)</sup>****Tetracarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)vanadium**

The hitherto unknown halfsandwich complex tetracarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)vanadium (**3**) is easily accessible in 45% yield upon reaction of hexacarbonylvanadium (**1**) with pentamethylcyclopentadiene (**2**). Photolysis of **3** as well as reduction and subsequent protonation yield the dinuclear derivative **4** of composition  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ .

Obwohl Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ , seit über zwanzig Jahren zu den besonders leicht und in großen Mengen zugänglichen Halbsandwich-Komplexen gehört<sup>2-4)</sup>, gelang erst kürzlich die Erarbeitung ergiebiger Syntheseverfahren für die homologe Niob-Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ <sup>5,6)</sup>. Letztere bildet sich in fast quantitativer Ausbeute bei der reduzierenden Hochdruckcarbonylierung der Niob(V)-Vorstufe  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$  gemäß der idealisierten Gleichung



Diese Darstellungsmethode ist auch auf die Synthese der Pentamethylcyclopentadienyl-Derivate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_4$  [Me = CH<sub>3</sub>; M = Nb, Ta] anwendbar<sup>7)</sup>, kommt aber für die Gewinnung des Vanadium-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  (**3**) nicht in Frage, da die hierfür notwendigen Ausgangsverbindungen vom Typ  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{VX}_4$  (X = Halogen) nicht verfügbar sind. Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallcarbonyl-Synthesen fanden wir nun ausgehend von Hexacarbonylvanadium (**1**) einen denkbar einfachen Weg zur Halbsandwich-Verbindung **3**.



Setzt man sublimiertes **1** mit überschüssigem Pentamethylcyclopentadien (**2**) in siedendem *n*-Hexan um, so erfolgt in einer Dunkelreaktion nach Gl. (1) rasche CO- und H<sub>2</sub>-Eliminierung, die mit einer Reinausbeute von 45% unmittelbar zum erwünschten Komplex **3** führt (Gl. 1).

Vorzüglich löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien kristallisiert **3** aus *n*-Pentan-Lösungen in orangefarbenen, sublimierbaren, luftbeständigen Nadeln, die in der abgeschmolzenen Kapillare bei 130–131 °C unzersetzt schmelzen. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalysen, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und EI- sowie FD-Massenspektren. Hinsichtlich der spektroskopischen Daten schließt sich **3** allen anderen Komplexen dieses Typs an, so daß auch hier erwartungsgemäß die Struktur einer tetragonalen Pyramide vorliegt (Tab. 1)<sup>7–9</sup>.

Ebenso wie die homologen Verbindungen dieser Serie (M = Nb, Ta)<sup>7,10b,10e</sup> ist **3** photolabil. Bestrahlung von Tetrahydrofuran-Lösungen ergibt unter CO-Eliminierung gemäß Gl. (2) den Zweikern-Komplex **4**, der nach Ausweis der Infrarot-Spektren die gleiche Struktur wie die unsubstituierte Stammverbindung ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub> (**5**) mit zwei quasi-verbrückten Carbonyl-Liganden aufweist (Tab. 1)<sup>10</sup>. **4** ist auch durch Reduktion der Vorstufe **3** mit nachfolgender Protonierung der Zwischenstufe zugänglich (vgl. Experimenteller Teil).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Carbonylvanadium-Verbindungen **3** und **4**

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$	Solvens
<b>3</b> <sup>b)</sup>	2018 m, 1925 sst	<i>n</i> -Hexan
	2001 st, 1902 sst	THF
	2001 st, 1990 sst	KBr
<b>4</b> <sup>c)</sup>	1974 m-st, 1927 sst, 1879 sst, 1849 m, 1807 st-sst	<i>n</i> -Hexan
	1968 m-st, 1923 sst, 1872 sst, 1847 m, 1804 sst	THF
	1968 m, 1915 st, 1867 st, 1841 m, 1799 st	KBr
	Zum Vergleich:	
	<b>5</b>	2005 m, 1950 st, 1900 m, 1869 m, 1828 st

<sup>a)</sup> Beckman-Infrarotgitterspektrophotometer Modell 4240; Reproduzierbarkeit  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . –  
<sup>b)</sup> <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF; 28 °C):  $\delta\text{CH}_3 = 1.93 \text{ (s)}$ . – <sup>c)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 30 °C):  $\delta\text{CH}_3 = 1.82 \text{ (s)}$ .

Wie raumfüllende Molekülmodelle von **5** sowie die Existenz des isostrukturellen Phosphan-Derivats ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] zeigen<sup>10d,e</sup>, ist für das Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat **4** keine sterische Hinderung zu erwarten. Offenbar schlägt sich auch der stark elektronenschiebende Charakter von insgesamt zehn Methylsubstituenten nicht auf den Koordinationsmodus der Carbonyl-Liganden nieder. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert als in vergleichbaren Fällen der Ersatz von Cyclopentadienyl- gegen Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen zur Bildung der CO-ärmeren Spezies mit gleichzeitiger Stabilisierung der resultierenden Metall–Metall-Mehrfachbindungen führt (z. B. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>/ $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub><sup>1,11</sup>) und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>/ $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub><sup>12</sup>). Somit bleibt weiterhin unklar<sup>10d</sup>, ob die hier vorliegenden „semi-bridging“ CO-Liganden als Donor- oder als Akzeptor-Gruppen fungieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockener Inertgas-Atmosphäre ( $N_2$ ) unter Verwendung sorgfältig ab-solutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohr-Technik).

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien wurde nach *Bercaw* et al.<sup>13</sup> bzw. *Marks* et al.<sup>14</sup> in einer vierstufigen Synthese ausgehend von *trans*-2-Buten dargestellt. Di[bis(2-methoxyethyl)-ether]natrium-hexacarbonylvanadat(-I) wurde durch reduzierende Hochdruckcarbonylierung von  $VCl_3$  erhalten<sup>4,15</sup>. Wegen der Photolabilität von  $V(CO)_6$  sowie  $(\eta^5-C_5Me_5)V(CO)_4$  ist bei allen Arbeiten auf Lichtausschluß zu achten.

1. *Tetracarbonyl*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)*vanadium* (**3**): In einem 250-ml-Rundkolben legt man eine Mischung aus 50 ml konz. Orthophosphorsäure und 5 g Phosphoroxid vor, kühlt auf 0°C ab, gibt 8.60 g (17 mmol)  $[Na(diglyme)]_2[V(CO)_6]$  zu, setzt rasch einen auf -20°C gekühlten Liebigkühler (l = 30 cm) auf und schließt die Apparatur am oberen Kühlerende an ein Ölpumpenvakuum an. Unter kräftigem magnetischem Rühren erwärmt man das Gemisch langsam auf 45–50°C, wobei kontinuierlich entstehendes  $V(CO)_6$  in Form tiefblauer Kristalle in den Kühler sublimiert. An der oberen Kolbenwandung kristallisiertes  $V(CO)_6$  wird gelegentlich mittels eines Föns in die Kühlzone hochsublimiert. Die Reaktion ist beendet, wenn die  $H_3PO_4/P_4O_{10}$ -Mischung wieder nahezu farblos ist. Man setzt die Apparatur dann unter  $N_2$ -Atmosphäre, entfernt den Kühler und wäscht das kristalline Produkt mit möglichst wenig Ether in ein Schlenkrohr. Der Lösung setzt man anschließend ca. 50 ml  $N_2$ -gesättigtes Wasser zu. Nach Abtrennung der Etherphase wird die wäßrige Phase noch dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über Nacht über ca. 20 g wasserfreiem, stickstoffgesättigtem Magnesiumsulfat getrocknet wurden, filtriert man über eine mit Filterflocken belegte D3-Fritte vom Trockenmittel ab, wäscht solange mit Ether nach, bis das Filtrat nahezu farblos ist und engt im Wasserstrahlvak. ein. Man erhält 2.42 g (11 mmol) reines  $V(CO)_6$ , das in 250 ml *n*-Hexan gelöst wird. Nach Zusatz von 2.7 ml (17 mmol) Pentamethylcyclopentadien wird 3 h unter Rückfluß gekocht und anschließend im Wasserstrahlvak. eingeengt. Der braune Rückstand wird an Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt.-St. II–III; Säule 60 × 1.6 cm) chromatographiert, wobei der Halbsandwich-Komplex **3** mit Petroether/Toluol (10:1) als rotorange Zone eluiert wird. Umkristallisation aus *n*-Pentan und abschließendes Trocknen im Hochvak. liefert **3** als orangefarbene Nadeln. Ausb. 1.47 g (45%, bezogen auf  $V(CO)_6$ ).

Orangefarbene Nadeln, die an Luft kurzzeitig ohne Zersetzung handhabbar sind. Schmp. 130–131°C. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$C_{14}H_{15}O_4V$  (298.2) Ber. C 56.39 H 5.07 V 17.08

Gef. C 56.60 H 5.00 V 16.45 Molmasse 298 (FD-Massenspektrum)

### 2. Di- $\mu$ -carbonyl-tricarbonylbis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)*vanadium*(*V*-*V*) (**4**)

*Methode A*: Man löst 560 mg (1.9 mmol)  $(\eta^5-C_5Me_5)V(CO)_4$  (**3**) in 230 ml Tetrahydrofuran und bestrahlt die Lösung in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur<sup>4</sup>) unter kräftigem magnetischem Rühren mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150/Z 1; Original Hanau Quarzlampe GmbH, Hanau). Die Farbe der Lösung schlägt unter Gasentwicklung rasch von Orange nach Grün um. Nach 2 h wird das Solvens im Wasserstrahlvak. abgezogen und der grüne Rückstand an Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt.-St. II–III; Säule 60 × 1.6 cm) chromatographiert. Zunächst eluiert man mit Petroether/Toluol (20:1) 400 mg unumgesetztes Edukt **3**. Dieser Zone folgt mit Petroether/Toluol (10:1) die kurze, schwarzgrüne Zone des dimeren Carbonyls  $(\eta^5-C_5Me_5)_2V_2(CO)_5$  (**4**). Umkristallisation aus *n*-Hexan/Ether (10:1) ergibt bei nachfolgendem Trocknen im Hochvak. 50 mg **4** (37%, bezogen auf umgesetztes **3**).

*Methode B:* In einem 100-ml-Rundkolben bereitet man eine Legierung aus 0.54 g (24 mmol) Natrium und 75 g Quecksilber. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. überschichtet man das Amalgam mit der Lösung von 740 mg (2.5 mmol) **3** in 50 ml Tetrahydrofuran. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Sodann wird die überstehende rotbraune Suspension vom Amalgam dekantiert und im Wasserstrahlvak. eingengt. Der Rückstand wird mit 30 ml 2 N HCl versetzt und anschließend mehrmals mit insgesamt ca. 200 ml Petrolether extrahiert. Der auf ca. 5 ml eingengte Extrakt wird wie unter Methode A beschrieben chromatographiert und weiterverarbeitet. Ausbeuten: 370 mg **3** und 180 mg **4** (57%, bezogen auf umgesetztes **3**).

Schwarzgrüne Nadeln, die an Luft kurzzeitig handhabbar sind. Langsame Zersetzung ab 95°C. Gut löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sehr gut löslich in allen polaren organischen Solventien. Die Lösungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$C_{25}H_{30}O_5V_2$  (512.4) Ber. C 58.60 H 5.90

Gef. C 58.59 H 5.80 Molmasse 512 (FD-Massenspektrum)

- 1) XI. Mittel.: *W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 85 (1982).
- 2) *E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch., Teil B* **9**, 503 (1954).
- 3) *E. O. Fischer und S. Vigoureux, Chem. Ber.* **91**, 2205 (1958); vgl. *S. Vigoureux, Dissertation, Techn. Hochschule München* 1958.
- 4) *W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799 ff., Enke Verlag, Stuttgart* 1981.
- 5) *W. A. Herrmann und H. Biersack, Chem. Ber.* **112**, 3942 (1979).
- 6) *W. A. Herrmann und H. Biersack, J. Organomet. Chem.* **191**, 397 (1980); **195**, C 24 (1980).
- 7) *W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, Chem. Ber.* **114**, 3558 (1981).
- 8) *J. B. Wilford, A. Whittle und H. M. Powell, J. Organomet. Chem.* **8**, 495 (1967).
- 9) *P. Kubáček, R. Hoffman und Z. Havias, Organometallics* **1**, 180 (1982), und dort zitierte Literatur.
- 10) <sup>10a</sup> *E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, Angew. Chem.* **79**, 537 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 569 (1967). – <sup>10b</sup> *W. A. Herrmann und J. Plank, Chem. Ber.* **112**, 392 (1979). – <sup>10c</sup> *F. A. Cotton, L. Kruczynski und B. A. Frenz, J. Organomet. Chem.* **160**, 93 (1978). – <sup>10d</sup> *J. C. Huffman, L. N. Lewis und K. G. Caulton, Inorg. Chem.* **19**, 2755 (1980); *L. N. Lewis und K. G. Caulton, ebenda* **19**, 1840 (1980). – <sup>10e</sup> Photochemie von  $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_4$ : *W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1692 (1981).
- 11) *A. Nutton und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem.* **166**, C 21 (1979).
- 12) *J. K. Hoyano und W. A. G. Graham, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 27.
- 13) *R. S. Threlkel und J. E. Bercaw, J. Organomet. Chem.* **136**, 1 (1977).
- 14) *J. M. Manriquez, P. J. Fagan und T. J. Marks, Inorg. Synth.*, im Druck.
- 15) *R. P. M. Werner und H. E. Podall, Chem. Ind. (London)* **1961**, 144. – Das Präparat ist auch kommerziell verfügbar, z. B. Strem Chemicals, P. O. Box 212, Danvers/Massachusetts 01923 (USA).

[157/82]