

Verknüpfung von Metallocenen in Serie: $\text{Cp}_2\text{V} - \text{CpFeCp} - \text{VCp}_2$

Frank H. Köhler*, Walter A. Geike, Peter Hofmann, Ulrich Schubert*
und Peter Stauffert

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

Eingegangen am 10. Mai 1983

Die Verbrückung von paramagnetischen $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$ -Teilen durch Ferrocen ergab die Titelverbindung **1** ($\text{R} = \text{H}$) sowie **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$). **2** wurde durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Eine detaillierte paramagnetische NMR-Untersuchung von **1** und **2** zeigte die Stereochemie in Lösung und die elektronischen Verhältnisse auf: Die Vanadocen- und Ferrocen-Teile stehen senkrecht zueinander; ein Austausch ungepaarter Elektronen über das Ferrocen kann bis hinunter zu 234 K nicht beobachtet werden. Eine niedrigere Symmetrie, jedoch dieselbe Verknüpfung der drei Metallocene, wurde in der Röntgenstrukturanalyse beobachtet. Die Ferrocenbrücke ist stark in Richtung einer ungewöhnlichen η^4 -Situation der Cp-Ringe verzerrt. Es wurden Extended-Hückel-MO-Rechnungen durchgeführt, die die NMR-Daten und die Röntgenstruktur, insbesondere die ziemlich lange (217.1 pm) V–C-Bindung erklären.

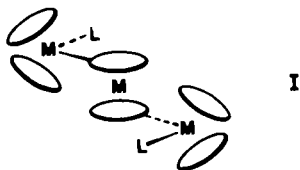
Linkage of Metallocenes in Series: $\text{Cp}_2\text{V} - \text{CpFeCp} - \text{VCp}_2$

Paramagnetic $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$ units have been bridged by ferrocene to yield the title compound **1** ($\text{R} = \text{H}$) and **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$). **2** was characterized by mass spectroscopy and elemental analysis. A detailed paramagnetic NMR study of **1** and **2** revealed the stereochemistry in solution and the electronic situation: the vanadocene and ferrocene units are arranged perpendicularly, and no exchange of the unpaired electrons across the ferrocene can be observed down to 234 K. A lower symmetry, yet the same linkage of the three metallocenes has been found by X-ray analysis of **2**. The ferrocene bridge is distorted severely towards an unusual η^4 -situation of the Cp rings. Extended Hückel MO calculations have been carried out which explain the NMR data and the X-ray results, especially the rather long (217.1 pm) V–C bond.

Die Chemie von Molekülen, die mehrere Metallatome enthalten, hat in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen. Im Vordergrund standen meist Cluster¹⁾, in denen größere π -Liganden keine ausgeprägte Rolle spielen. π -Systeme übernehmen jedoch eine wichtige Brückenfunktion, wenn mehrere Metalle im Molekül ohne Metall-Metall-Bindung angeordnet werden sollen. Eine Anordnungsvariante ist die parallele Verknüpfung von Ligand und Metall vermittelt ausschließlich π -Bindungen; sie ist gut bekannt durch die Mehrfachdecker-Verbindungen²⁾. Wir haben uns für die alternative serielle Verknüpfung interessiert, in der die Folge Ligand-Metall-Ligand-Metall... durch σ -Bindungen aufgelockert ist, und für die es bisher offenbar nur zwei diamagnetische Beispiele³⁾ gibt.

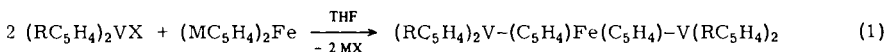
*) Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

In der Chemie der Aromatenkomplexe leichterer Übergangsmetalle bietet sich das Verknüpfungsschema **I** an. Wir haben als endständigen Baustein gewinkelte paramagnetische Vanadocene ohne weitere Liganden L und als Zentrum ein normales Metallocen gewählt. Damit bot sich die Möglichkeit, ungewöhnlich viele ungepaarte Elektronen im Molekül anzuhäufen oder zu einer teilweisen Elektronenabpaarung wie in Bichromocenylen⁴⁾ zu gelangen. Wir berichten hier über die Synthese, Stereochemie der Verknüpfung und Wirkung der ungepaarten Elektronen in Beispielen mit Ferrocen als zentralem Baustein.



Ergebnisse

Ausgangsverbindung für die gewinkelten Vanadocen-Teile der Zielverbindung war Vanadocenchlorid, das über Vanadocen gut zugänglich ist⁵⁾. Mit einem metallierten Ferrocen sollte gemäß der Gleichung (1) Reaktion eintreten. Als Metallrest M erschien die Trimethylstannylgruppe besonders geeignet, weil sie sich nicht nur in Ferrocen, son-



X = Cl oder Br

1: R = H

2: R = CH₃

dern auch in paramagnetische Metallocene einführen läßt⁶⁾. Nach längerem Erhitzen unter Rückfluß konnten NMR-spektroskopisch jedoch nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden. Erst die Einführung von M = Li (durch Metallierung von Ferrocen mit *n*-Butyllithium/TMEDA⁷⁾) brachte Erfolg. Aus dem tiefroten Reaktionsgemisch schieden sich **1** und **2** als schwarzer Feststoff ab. Durch Säulenchromatographie bzw. wiederholtes Umkristallisieren konnte nur **2** analysenrein erhalten werden. Proben von **1** enthielten laut ¹³C-NMR stets diamagnetische und paramagnetische Verunreinigungen. **1** und **2** sind in Lösung außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff; thermisch sind sie wesentlich beständiger als entsprechende *n*-Alkylderivate des Vanadocens⁸⁾, z. B. schmilzt **2** bei 115 °C ohne Anzeichen von Zersetzung. Im Massenspektrum von **2** tritt der Molekülpeak unter Elektronenstoßanregung und einer Temperatur der Ionenquelle zwischen 70 und 300 °C nur mit sehr geringer Häufigkeit und nicht reproduzierbar auf. Unter den Bruchstücken, die im experimentellen Teil angegeben sind, weisen jedoch die Ionen mit *m/e* = 288, 329 und 393 auf die Verknüpfung der drei Metalloceneinheiten in **2** hin.

Die Verbindungen **1** und **2** liefern paramagnetisch sehr unterschiedlich verschobene NMR-Signale (vgl. Abb. 1). Die ¹³C- und ¹H-NMR-Signale für Methylcyclopentadienyl liegen in Bereichen, die wir von anderen gewinkelten Vanadocenen kennen^{5,9)}. Die Zuordnung wird durch die Integrale gestützt; nur die Positionen 2/5 und 3/4 sind nicht

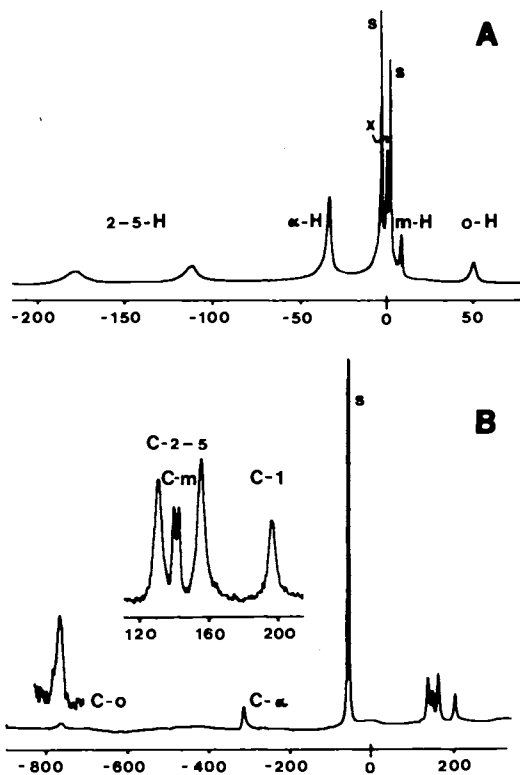


Abb. 1. NMR-Spektren von 2. A: 200-MHz- ^1H bei 233.7 K.

S = Solvens ($[\text{D}_8]$ Toluol), X = Standard (Ferrocen). B: 50.3-MHz- ^{13}C bei 305.1 K. S = Benzol. Die Maßstäbe (ppm) sind relativ zu Ferrocen angeordnet und geben daher nicht immer die δ^{para} von Tab. 2 wieder. Zur Zuordnung vgl. Tab. 2

sicher unterscheidbar. Die verbleibenden paramagnetischen Signale gehören zum zentralen Ferrocen. Ihre Zuordnung zu den Positionen *ortho*, *meta* und *ipso* (Bezeichnung wie in analogen Benzolderivaten – vgl. Tab. 2) wird in der Diskussion begründet. Das *m*-H-Signal ist erst bei tiefer Temperatur gut vom diamagnetischen Bereich getrennt. Selektive Einstrahlung auf *m*-H legt das Dublett bei $\delta(^{13}\text{C}) \approx 140$ als *C-m* fest, während alle anderen $^1\text{J}(\text{C}-\text{H})$ wegen zu schneller Relaxation gelöscht sind.

Um auf den Magnetismus der neuen Verbindungen zu schließen, haben wir das ^1H -NMR-Spektrum von 2 bei variiertem Temperatur aufgenommen. Tab. 3 im experimentellen Teil faßt die paramagnetischen Verschiebungen bei der jeweiligen Temperatur, δ_7^{para} , zusammen. Im Meßbereich liegt typischer Paramagnetismus vor, anomales Temperaturverhalten wie bei Bichromocenylen⁴⁾ tritt nicht auf. Eine geringe Abweichung vom Curie-Gesetz ist jedoch bei Umformung gemäß $\vartheta = \delta_7^{\text{para}} (T/298)$ zu erkennen: ϑ ist schwach temperaturabhängig. Internes Ferrocen (vgl. Abb. 1A) stellt sicher, daß mögliche Molekülassoziation¹⁰⁾ keinen Einfluß auf die Signallage hat, denn der Signalabstand Ferrocen/Solvens ist temperaturunabhängig.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält zwei unerwartete Ergebnisse: Erstens erhalten wir ein Signal für $\text{C}-o$, während bisher alle C -Atome eines Restes R , die in $\text{Cp}_2\text{V} - \text{R}$ weniger als drei Bindungen von Vanadium getrennt sind, keine Signale lieferten^{8,9}. Zweitens liegt das $\text{C}-m$ -Signal von **2** hochfeld, vom analogen $\text{Cp}_2\text{V} - \text{C}_6\text{H}_5$ tiefeld⁸. Dies ist ein Hinweis auf die Sterik der $\text{V} - \text{C}$ -Bindung. Abb. 2 zeigt zwei mögliche Konformationen von **1** und **2**.



Abb. 2. Mögliche Konformationen von **1** und **2**

Bisher hatten wir für den Molekültyp $\text{Cp}_2\text{V} - \text{Aromat}$ eine Konformation analog **B** gefunden. Jetzt sprechen die ^{13}C -NMR-Daten von **1** und **2** für die Anordnung **A**.

In Lösung ist jedoch nicht von vornherein auszuschließen, daß neben **A** auch **B** vorliegt. Dieser Fall tritt bei einer kleinen Barriere für die Rotation um die $\text{V} - \text{C}$ -Bindung und ähnliche Energieinhalte für **A** und **B** ein. Weiterer Aufschluß war von einer Röntgenstrukturanalyse zu erwarten, die wir für **2** durchgeführt haben.

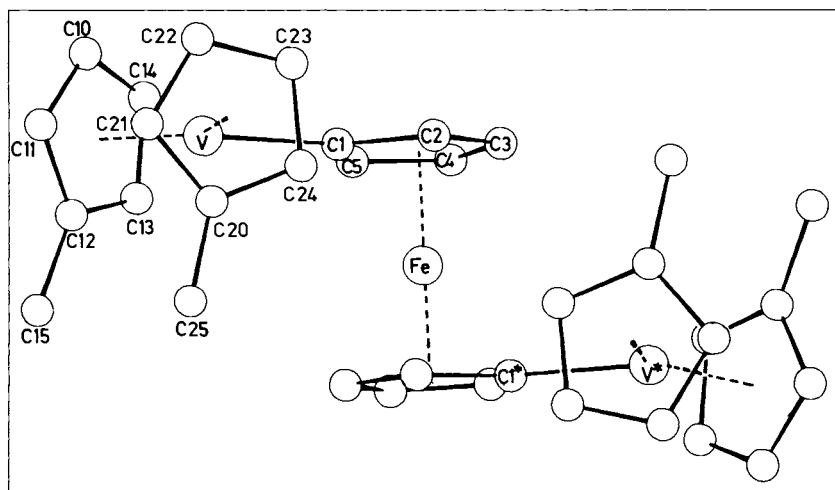


Abb. 3. Ansicht von **2**. Ungefähre Blickrichtung ist die zweizählige Drehachse durch das Eisenatom

Sie zeigt (vgl. Abb. 3), daß in kristallinem **2** die Ferrocenyl- C_5H_4 -Ringe entsprechend Konformation **A** senkrecht zur Spiegelebene des jeweiligen Cp_2V -Fragmentes stehen. Jedoch wird nicht die für diese Anordnung maximal mögliche, in **A** gezeichnete C_{2h} -Symmetrie des Komplexes beobachtet, sondern lediglich kristallographische C_2 -Symmetrie (mit dem Eisenatom auf der zweizähligen Drehachse). Die beiden $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{V} - \text{C}_5\text{H}_4$ -Einheiten sind also symmetrieäquivalent, aber nicht kollinear. Der Torsionswinkel $\text{V} - \text{M} - \text{M}^* - \text{V}^*$ ($\text{M} = \text{Ringmitte des Ferrocenyl-}\text{C}_5\text{H}_4\text{-Rings}$; $*$ = Symmetrie-

operation $-x, y, 0.5 - z$) beträgt 123.0° (statt 180° bei C_{2h} -Symmetrie). Weitere Winkel und Abstände werden in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in **2**

Fe-C1	211.9(6)	V-C10	229.0(8)	C20-C21	139(1)
Fe-C2	204.0(5)	V-C11	230.5(9)	C21-C22	142(1)
Fe-C3	203.4(6)	V-C12	231.6(8)	C22-C23	140(1)
Fe-C4	204.1(6)	V-C13	225.5(6)	C23-C24	138(1)
Fe-C5	203.1(7)	V-C14	228.1(6)	C24-C20	144(1)
V-C1	217.1(7)	V-C20	229.6(6)	C10-C11	139(1)
C1-C2	144(1)	V-C21	233.0(5)	C11-C12	143(1)
C2-C3	140(1)	V-C22	228.7(6)	C12-C13	138(1)
C3-C4	142(1)	V-C23	226.2(6)	C13-C14	143(1)
C4-C5	142(1)	V-C24	227.4(6)	C14-C10	140(1)
C5-C1	144(1)	V-M1	195.1		
		V-M2	195.4		
M1-V-M2	140.4	C1-C2-C3	111.4(6)		
V-C1-C2	129.4(4)	C2-C3-C4	108.3(6)		
V-C1-C5	128.2(4)	C3-C4-C5	106.1(6)		
C2-C1-C5	102.4(5)	C4-C5-C1	111.9(6)		

Diskussion

In Vanadocenderivaten Cp_2V-R , in denen R ein Aromat ist, bestimmen zwei Faktoren die relative Orientierung von R und Cp_2V -Rest⁸⁾: die Wechselwirkung des π -Systems von R mit einem Metall-d-Orbital und die sterische Hinderung zwischen R und den Cyclopentadienylen. Optimale π -Wechselwirkung liegt in der Anordnung **A**, Abb. 2, vor. Ist R = Phenyl, so erzwingt die sterische Hinderung eine Anordnung, die **B** in Abb. 2 entspricht. Hier werden die paramagnetischen NMR-Verschiebungen des Phenyls durch Elektronenspindichte verursacht, die nur durch das σ -Bindungssystem delokalisiert wird. Demzufolge liegen die 1H - und ^{13}C -NMR-Signale jeweils auf einer Feldseite.

Dem Phenyl vergleichbar sind die Cyclopentadienyle des Ferrocen-Teils von **1** und **2**. Hier jedoch liegen die Signale von *C-o* und *C-m* auf verschiedenen Feldseiten. In Tab. 2 werden die NMR-Daten von **1** und **2** früheren Ergebnissen gegenübergestellt. In Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse sind die unterschiedlichen NMR-Daten des Restes R darauf zurückzuführen, daß **1** und **2** hauptsächlich in Konformation **A**, **3** bis **5** analog Konformation **B** (Abb. 2) vorliegen.

Wie die NMR-Daten von **1** und **2** mit der neuen Konformation zusammenhängen, das läßt sich mit einer Extended-Hückel-MO-Rechnung verfolgen. Wir beschränken uns auf das Ion $Cp_2V-(C_5H_4)^-$; denn die temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren zeigen, daß Spinaustausch über das Eisen zu vernachlässigen ist. Abb. 4 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der Rechnung. Wir gehen von den Frontorbitalen für ein gewinkeltes

Tab. 2. Paramagnetische NMR-Verschiebungen^{a)}

	Kern	Position						
		1	2/5 ^{b)}	3/4 ^{b)}	α	o	m	p
1	¹ H		-121.6			33.5	3.5	
	¹³ C		171.7			-64.7	150.4	
2	¹ H		-138.7	-94.0	-38.0	33.8	3.6	
	¹³ C	225.5	143.2	168.3	-379.9	-77.5	157.9	
3	¹ H		-128			38.7	11.5	5.7
	¹³ C		196.5			c)	-40.8	-101.5
4	¹ H		-125.1				52.0	
	¹³ C		167.4				c)	
5	¹ H		-143.2	-124.3	-41.7		50.8	
	¹³ C	163.1	213.3	213.0	-268.9		c)	

^{a)} In ppm bei 298 K, negatives Vorzeichen entspricht niederem Feld. Die Daten für 3 bis 5 sind von Lit.^{8,9)} übernommen (in Lit.⁹⁾ sind die Daten von 5 versehentlich vertauscht). – ^{b)} Zuordnungsvorschlag (vgl. Text). – ^{c)} Nicht beobachtet; desgleichen sämtliche C-*i*.

Metallocen Cp₂M¹¹⁾ aus. Im Fall von 1 ist M = V⁺, und die quasi-entarteten 1a₁ und b₂ tragen je ein ungepaartes Elektron. Cp₂V⁺ tritt mit einem deprotonierten Cyclopentadienyl-Anion in Wechselwirkung, für das fünf π -Orbitale sowie das n-Orbital des freien Elektronenpaares wichtig sind. Der Hauptbeitrag zur V – C-Bindung, die Wechselwirkung von n und 2a₁, hat mit den NMR-Daten nichts zu tun. Entscheidend ist vielmehr die Wechselwirkung von b₂ mit dem π -System des η^1 -Cp. Sie überträgt Spin direkt in Orbitale geeignete Symmetrie: π , π_x und π_x^* . Mit welchem Vorzeichen diese Orbitale beteiligt sind, zeigt Abb. 5. Am resultierenden MO fällt auf, daß es wesentlich stärker an C-o als an C-m lokalisiert ist. Testrechnungen zeigen, daß sich daran bei mäßiger Variation der Mischungskoeffizienten nichts ändert.

Im obersten einfach besetzten MO beträgt der η^1 -Cp-Anteil 20.2%. Es herrscht also die direkte Elektronendelokalisierung vor (vorausgesetzt, daß die dipolare Elektronen-Kern-Kopplung klein ist), und das mit der Spindichte verbundene magnetische Moment an den C-Atomen des η^1 -Cp sowie am Vanadium steht parallel zum äußeren Feld. Im π -System sind die Kohlenstoff-2p_z-Koeffizienten c_i als Maß für die Spindichten wie folgt mit den NMR-Daten verknüpft¹²⁾: $c_i^2 \sim -\delta^{para}(^1H_i)$. Angewandt auf Abb. 5 muß also o-H wesentlich weiter nach hohem Feld verschoben sein als m-H. Das ist die Grundlage der Zuordnung in Abb. 1A und Tab. 2. Das Modell ist mit den ¹³C-NMR-Daten überprüfbar. Die $\delta^{para}(^{13}C_i)$ werden zusätzlich zu c_i^2 auch vom Spin an Nachbar-C-Atomen bestimmt¹³⁾. Danach läßt die hohe Spindichte an C-o ein Tieffeldsignal erwarten. An C-m dominiert dagegen die hohe Spindichte an den Nachbar-C-Atomen, was ein Hochfeldsignal ergeben sollte. Abb. 1B bestätigt das, die quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und NMR-Daten ist jedoch nicht gut.

Ein wichtiger Grund dafür ist das zweite ungepaarte Elektron. Auf direktem Wege wird es kaum auf das η^1 -Cp übertragen, denn sein MO hat einen Cp₂V-Fragmentanteil

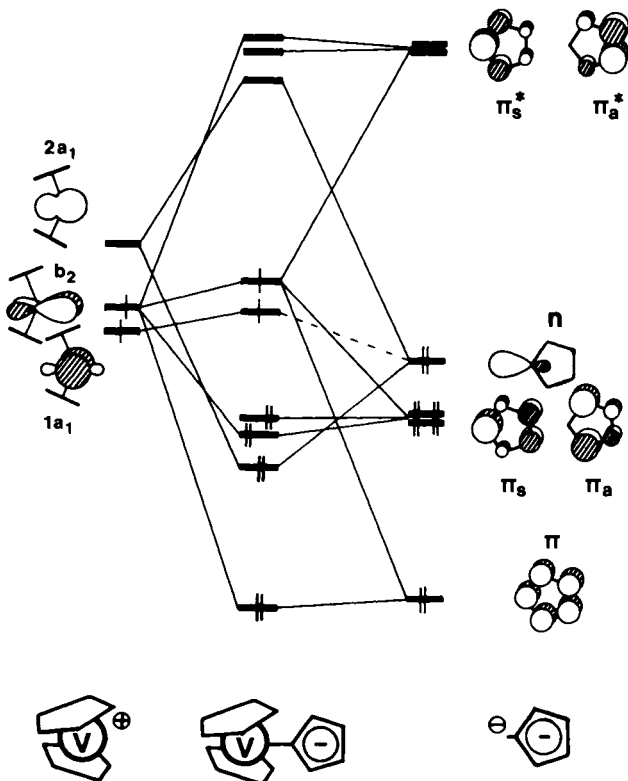


Abb. 4. Diagramm für die Wechselwirkung der wichtigen MOs in $\text{Cp}_2\text{V}-(\text{C}_5\text{H}_4)^-$ als Modell für 1

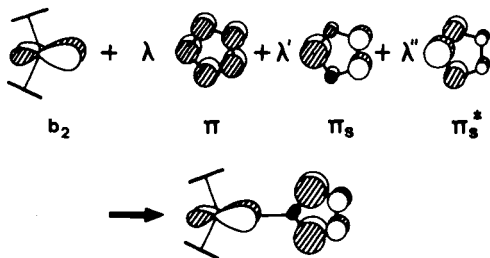


Abb. 5. Zusammensetzung des obersten besetzten MOs von $\text{Cp}_2\text{V}-(\text{C}_5\text{H}_4)^-$. Der b_2 -Anteil ist der Übersicht halber zu klein angegeben

von 98.5%. In einem Effekt zweiter Ordnung kann es aber Elektronen in niedrigeren MOs (mit größerem η^1 -Anteil und anderer Symmetrie) polarisieren, was unsere Rechnung nicht berücksichtigt. Insgesamt sind die beiden ungepaarten Elektronen zu 73% am Vanadium lokalisiert; ihre Nähe zu C-*i* sorgt über die dipolare Relaxation¹⁴⁾ (neben dem Kontaktanteil) dafür, daß dessen Signal unbeobachtbar breit wird.

Ob die einsamen Elektronen der beiden Vanadocenteile von **1** und **2** über das Ferrocen abpaaren, das ist den NMR-Signalen der η^5 -Cps zu entnehmen. In **4** und **5** liegt keine Abpaarung vor⁹⁾. Dasselbe leiten wir für **1** ab, denn die Signallage von C-1 bis -5 und 2- bis 5-H ist für **4** und **1** sehr ähnlich. **2** und **5** zeigen aber, daß ein solcher Vergleich problematisch ist. Die Lage der fraglichen Signale variiert nämlich mit dem Winkel zwischen den η^5 -Cps sowie mit deren Substitution. Unabhängig davon legt jedoch die Temperaturabhängigkeit der $\delta^{para}(^1\text{H})$ von **2** im überprüften Bereich ebenfalls vier ungepaarte Elektronen im Molekül fest.

Laut NMR ist die Symmetrie von **2** in Lösung (C_{2h} oder C_{2v}) größer als im Festkörper (C_2). Demnach besteht bei den untersuchten Temperaturen (Tab. 3) in Lösung schnelle Rotation um die Fe – η^5 -Cp-Bindung. Wie Molekülmodelle zeigen, spricht dieser Befund (neben obiger NMR-, Struktur- und MO-Analyse) gegen Konformation **B**. Auch im Festkörper rotieren die η^5 -Cps normalerweise schnell, was ein genaues Studium der Fe – Cp-Bindung erschwert. Hier zeigt die Strukturanalyse jedoch, daß nur vier der fünf Cp-C-Atome äquidistant ans Eisen gebunden sind; der Fe – C1-Abstand ist ca. 8 pm länger. Das Eisen ist also im Sinne einer selten zu beobachtenden η^4 -Cp-Koordination verschoben. In Übereinstimmung damit sind einerseits die Abstände C1 – C2 und C1 – C5 etwas länger als die übrigen im Fünfring; andererseits sind die Winkel systematisch verzerrt (Winkel verkleinert an C1, aufgeweitet an C2 und C5). Dergleichen scheint typisch für übergangsmetallsubstituierte Ferrocene^{3b,15)} zu sein. Wir glauben, daß sterische Ursachen die Rotation der Ferrocen-Ringe im Kristall unterbinden, wodurch die Verzerrung beobachtbar wird. Laut MO-Schema in Abb. 4 ist die Verzerrung elektronisch bedingt; denn die Substitution der Cps mit einem Cp₂V-Rest hebt die Entartung von π_1 und π_2 auf. Ohne Berechnung des Gesamtkomplexes **1** ist die Richtung der Verzerrung jedoch schwer voraussagbar.

Die HOMO's von **2** (Abb. 4) bzw. **5**⁸⁾ (in Konformation **A** bzw. **B**) sind bezüglich V – C-*i* antibindend bzw. bindend. Das dürfte ein Grund sein, warum der V – C1-Abstand in **2** mit 217.1(7) pm ca. 3 pm größer als in **5** ist. Eine zweite Ursache ist die größere sterische Hinderung in **2**.

Herrn Doz. Dr. F. R. Kreißl danken wir für die Mitarbeit an den Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und mit Argon gesättigt.

*μ -1,1'-Ferrocenyldi-bis[bis(methyl- η -cyclopentadienyl)vanadium] (**2**): Zur Metallierung wurden 7.64 g (41.1 mmol) Ferrocen in einem Schlenkrohr auf -78°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise zuerst mit der doppelt molaren Menge *n*-Butyllithium in Hexan, danach mit 6.2 ml (41.1 mmol) Tetramethyldiamin (TMEDA) versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades wurde 12 h gerührt, wobei eine hellorange Suspension entstand. Nach Filtrieren, Waschen mit 150 ml Pentan und Trocknen i. Vak. wurden 9.19 g rohes 1,1'-Dilithioferrocen · TMEDA⁷⁾ erhalten. Von diesem Produkt wurden 3.14 g (ca. 10 mmol) bei -78°C in 50 ml THF suspendiert und unter Rühren eine tiefblaue Lösung von 4.89 g (20 mmol) Chlorobis(methyl- η -cyclopentadienyl)-*

vanadium⁵⁺ in 50 ml THF zugetropft. Im Verlaufe von 12 h Rühren nach Entfernung des Kühlbades färbte sich die Lösung tiefrot. Nach weiteren 6 h Rühren wurde das THF i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 150 ml Toluol digeriert. Das Ungelöste wurde abfiltriert und zweimal mit 20 ml Toluol gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Toluol i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei -78°C viermal aus THF/Pentan (1/2) umkristallisiert und bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Pa getrocknet. Ausb. 1.75 g (29%, bezogen auf Methylvanadocenchlorid) schwarze Kristalle, Schmp. $110 - 115^{\circ}\text{C}$ (in geschlossener Kapillare unter Argon). – MS (70 eV/150 °C): $m/e = 393$ (0.2%, M – L₂V), 329 (0.2%, M – [L₂V + C₅H₄]), 288 (4%, M + 2 – 4L), 250 (10%, M – [L₂V + L + C₅H₄]), 210 (21%, L₂V + 1), 186 (100%, Cp₂Fe), 172 (7%, VFeC₅H₄), 142 (12%, VC₇H₇), 130 (23%, LV), 91 (12%, C₇H₇), 79 (100%, L), 65 (14%, C₅H₅), 56 (77%, Fe), 51 (19%, V) mit L = Methylcyclopentadienyl (C₆H₇).

C₃₄H₃₆FeV₂ (602.4) Ber. C 67.79 H 6.02 Fe 9.27 Gef. C 67.14 H 6.13 Fe 9.66

μ -1,1'-Ferrocenyldi-bis[bis(η -cyclopentadienyl)vanadium] (1): Aus Vanadocen und Ethylbromid wurde analog Lit.^{5,17)} Bromobis(η -cyclopentadienyl)vanadium hergestellt. Nach Sublimation bei $90 - 111^{\circ}\text{C}$ Badtemp. und 10^{-1} Pa wurden blaue Kristalle erhalten, die spektroskopisch rein waren [$\delta_{298}^{para}(^{13}\text{C}) = 149.3$]. 1.66 g (6.36 mmol) des Produkts, gelöst in 40 ml THF, wurden unter Rühren zu einer auf -78°C gekühlten Aufschlämmung von 1.00 g (ca. 3.2 mmol) rohem 1,1'-Dilithioferrocen · TMEDA in 25 ml THF getropft. Nach Auftauen und Rühren über Nacht entstand ein dunkelbraunes Gemisch. Die Aufarbeitung zum Rohprodukt erfolgte wie bei 2. Die Reinigung mittels Säulenchromatographie war erfolglos. Wiederholte Versuche, aus THF/Pentan (wechselnde Verhältnisse) umzukristallisieren, lieferten schwarz-braune Pulver. Darin wurde 1 mit NMR (vgl. Tab. 2) neben nicht identifizierten diamagnetischen Verunreinigungen eindeutig nachgewiesen.

Spektroskopische Messungen: Die massenspektroskopischen Daten wurden mit einem Varian MAT 311 A erhalten. Ein Bruker CXP 200 Spektrometer mit Temperaturregler B-VT 1000 diente zur Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Detaillierte Bedingungen haben wir früher mitgeteilt^{8,16)}. Die Signalverschiebungen wurden rel. zu Solvenssignalen bestimmt und auf diamagnetische Standardmoleküle umgerechnet. 2 wurde zusätzlich mit internem Ferrocen überprüft. Für den Ferrocen-Teil von 1 und 2 haben wir den Standard (Me₂SiC₅H₄)₂Fe als möglichst ähnliches metallsubstituiertes Ferrocen gewählt. Die Fünfringprotonen ergaben $\delta = 4.3$ und $\delta = 4.1$, die nichtsubstituierten Kohlenstoffe $\delta = 73.07$ und 71.33 ¹⁸⁾. Da in 1 und 2 die Positionen *ortho* und *meta* nicht unterscheidbar sind, wurde als Standardverschiebung der Mittelwert $\delta = 4.2$ bzw. $\delta = 72.2$ verwendet. Ferrocen mit $\delta(1\text{- bis }5\text{-H}) = 4.1$ und $\delta(\text{C-1 bis }-5) = 67.8$ sowie 1,1'-Dimethylferrocen mit $\delta(2\text{- bis }5\text{-H}) = 4.0$, $\delta(\text{C-}\alpha) = 13.0$ und dem Mittelwert $\delta(\text{C-2 bis }-5) = 68.3$ ¹⁹⁾ dienten als Standard für die Vanadocen-Teile von 1 und 2. Auf die Näherung, gewinkelte

Tab. 3. Temperaturabhängige $\delta_{T}^{para}(^1\text{H})$ für 2

Temp. in K	2/5 ^{b)}	3/4 ^{b)}	Position ^{a)}		
			α	<i>o</i>	<i>m</i>
318.2	-129.2	-89.4	-38.6	2.6	30.1
309.7	-132.7	-90.9	-38.3	2.9	31.7
301.2	-137.0	-93.0	-38.3	3.4	33.2
301.2	-136.8	-92.9	-38.2	3.4	33.5
252.8	-166.3	-108.8	-36.6	6.3	43.4
241.5	-174.8	-112.3	-35.4	7.5	47.1
233.7	-181.3	-115.0	-34.7	8.2	49.4

a) Zuordnung vgl. Tab. 2. – b) Signalvertauschung nicht ausgeschlossen.

Vanadocene auf Ferrocen zu beziehen, haben wir hingewiesen^{5,8}). Soweit paramagnetisch verschobene Signale betroffen sind, tragen Verschiebungen zu hohem Feld wie üblich ein positives Vorzeichen. Zur Überprüfung des magnetischen Verhaltens wurden ¹H-NMR-Spektren bei variiertem Temperatur aufgenommen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.

Eine lineare Regressionsanalyse dieser Daten lieferte die ¹H-NMR-Daten bei 298 K in Tab. 2. Die ¹³C-NMR-Spektren von **1** bzw. **2** wurden bei 303 bzw. 305 K aufgenommen und für Tab. 2 gemäß dem Curie-Gesetz umgerechnet; mögliche Abweichungen vom Curie-Verhalten führen zu sehr kleinen Fehlern.

Röntgenstrukturanalyse von 2: Die Zellkonstanten von **2** wurden durch Präzessionsaufnahmen bestimmt: Monoklin, $a = 2575(1)$, $b = 773.8(3)$, $c = 1763.4(8)$ pm, $\beta = 129.89(2)^\circ$, $V = 2696 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe C2/c ($Z = 4$), $d = 1.48$ g/cm³. Messung der Reflexintensitäten im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ (2084 unabhängige Reflexe) erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2, mit Hilfe von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der ω -scan-Methode ($\Delta\omega = 0.9^\circ$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (keine Absorptionskorrektur, $\mu = 12.9$ cm⁻¹) erfolgte die Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode. Die Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix, mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome verfeinert (Atomformfaktoren lt. International Tables). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Für 1662 Strukturformfaktoren ($F_o \geq 3.9 \sigma(F_o)$) konvergierte R gegen 0.053 und R_w gegen 0.051 ($1/w = \sigma^2 + 0.000025 F_o^2$). Tab. 4 enthält die abschließenden Atomparameter*).

Tab. 4. Atomparameter von **2**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:
 $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$;
 B_{ij} in 10⁴ pm²

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe	0.5	0	0.1622(1)	2.38(5)	2.73(5)	2.38(5)	0	1.52(4)	0
V	0.16101(4)	0.3709(1)	0.31575(6)	2.17(4)	2.09(3)	2.49(4)	0.05(3)	1.51(3)	-0.15(3)
C10	0.2619(3)	0.2415(8)	0.3808(4)	2.2(3)	5.0(3)	3.9(3)	0.4(2)	1.6(3)	-0.4(3)
C11	0.2385(3)	0.3202(8)	0.2931(5)	4.2(3)	4.1(3)	4.7(3)	1.3(3)	3.7(3)	0.0(3)
C12	0.1767(3)	0.2365(8)	0.2144(4)	3.6(3)	4.6(3)	2.9(3)	1.2(3)	2.4(3)	-0.2(2)
C13	0.1623(3)	0.1152(7)	0.2557(4)	2.2(2)	3.2(3)	3.0(3)	0.7(2)	1.2(2)	-0.7(2)
C14	0.2162(3)	0.1126(7)	0.3598(4)	3.5(3)	3.4(3)	4.1(3)	1.6(2)	2.5(3)	0.9(2)
C15	0.1355(4)	0.2645(11)	0.1062(5)	7.2(5)	9.8(6)	4.1(3)	2.7(4)	3.0(4)	-0.1(4)
C20	0.0944(3)	0.5990(6)	0.2905(4)	3.1(3)	1.9(2)	4.0(3)	0.2(2)	2.5(2)	-0.2(2)
C21	0.1113(3)	0.6299(7)	0.2311(4)	4.4(3)	2.3(2)	3.3(3)	1.0(2)	2.4(3)	0.6(2)
C22	0.1825(3)	0.6453(7)	0.2942(5)	4.6(3)	2.7(3)	5.0(3)	-0.9(2)	3.8(3)	0.0(2)
C23	0.2091(3)	0.6284(7)	0.3920(5)	3.2(3)	3.0(3)	4.5(3)	-0.7(2)	2.2(3)	-0.8(2)
C24	0.1562(3)	0.5981(6)	0.3918(4)	3.6(3)	2.2(2)	3.4(3)	-0.4(2)	2.3(2)	-0.7(2)
C25	0.0623(4)	0.6528(8)	0.1219(5)	7.2(5)	5.3(6)	4.6(4)	2.2(3)	3.0(4)	1.1(3)
C1	0.1031(3)	0.2374(6)	0.3482(4)	2.3(2)	2.5(3)	2.0(3)	0.0(2)	1.2(2)	0.2(2)
C2	0.0647(3)	0.3075(7)	0.3744(4)	2.6(3)	3.8(3)	2.6(2)	-0.4(2)	1.5(2)	-0.3(2)
C3	0.0359(3)	0.1764(9)	0.3915(4)	2.9(3)	6.9(4)	2.4(2)	-0.7(3)	1.7(2)	0.4(3)
C4	0.0533(3)	0.0152(8)	0.3753(4)	3.5(3)	4.5(3)	3.9(3)	-0.2(3)	2.1(3)	1.4(3)
C5	0.0931(3)	0.0537(7)	0.3479(4)	2.9(3)	3.1(3)	3.8(3)	0.5(2)	2.0(2)	0.8(2)

*] Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50471, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

MO-Rechnungen: Die Rechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode²⁰⁾ mit modifizierter *Wolfsberg-Helmholz-Formel*²¹⁾ durchgeführt. Die Atomparameter wurden von einer früheren Arbeit⁸⁾ übernommen, die Molekülparameter gehen auf die Röntgenstrukturanalyse von **2** zurück. Verwendet wurden idealisierte C₅H₅-Ringe mit C–C = 142 pm und C–H = 108 pm, V–C1 = 217 pm, V–Cp(Mitte) = 197.5 pm sowie \angle Cp(Mitte)–V–Cp(Mitte) = 140°.

- 1) B. F. G. Johnson und J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **24**, 225 (1981); M. Tachikawa und E. L. Muetterthies, *Prog. Inorg. Chem.* **28**, 203 (1981); P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **200**, 37 (1980); H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- 2) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 301 (1980).
- 3) 3a) M. Tsutsui, N. Ely und A. Gebala, *Inorg. Chem.* **14**, 78 (1975). – 3b) R. J. Dasoda, G. Wilkinson, M. B. Moorehouse, K. M. A. Malik und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2315.
- 4) F. H. Köhler, K. H. Doll, W. Pröbldorf und J. Müller, *Angew. Chem.* **94**, 154 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 151 (1982).
- 5) F. H. Köhler und W. Pröbldorf, *Chem. Ber.* **111**, 3464 (1978).
- 6) W. A. Geike, Dissertation, Techn. Univ. München 1982.
- 7) L. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merril und J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **27**, 241 (1971).
- 8) F. H. Köhler, P. Hofmann und W. Pröbldorf, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6359 (1981).
- 9) F. H. Köhler, W. Pröbldorf und U. Schubert, *Inorg. Chem.* **20**, 4096 (1981).
- 10) F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 187 (1980).
- 11) J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).
- 12) G. N. LaMar in *NMR of Paramagnetic Molecules (LaMar-Horrocks-Holm)*, Kap. 3, Academic Press, New York und London 1973.
- 13) M. Karplus und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- 14) F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 708 (1974).
- 15) 15a) A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakeeva und V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **153**, 115 (1978). – 15b) U. Thewald und D. Schomburg, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 636 (1975).
- 16) F. H. Köhler, K. H. Doll und W. Pröbldorf, *J. Organomet. Chem.* **224**, 311 (1982).
- 17) H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen und G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80**, 831 (1961).
- 18) F. H. Köhler und W. Geike, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 19) F. H. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.* **96**, 391 (1975).
- 20) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, ebenda **36**, 2189 und 2872 (1962).
- 21) J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686 (1978).

[170/83]