

# Ringhalogenierte Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe

Wolfgang Priebsch, Martin Hoch und Dieter Rehder\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 16. Mai 1988

Hexacarbonylvanadium reagiert mit Hexachlor- und Hexabromocyclopentadien zu den Halbsandwichkomplexen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>X<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (X = Cl, **1**; X = Br, **2**). Komplex **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Mit 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentadien wird neben **1** auch ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HCl<sub>4</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (**3**) gebildet. 1,2,3,4-Tetrachlor-6-phenylpentafulven und V(CO)<sub>6</sub> reagieren zu ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Ph)V(CO)<sub>4</sub> (**4**). Die Umsetzung zwischen V(CO)<sub>6</sub> und 1,1,3-Trichlor- und -brominden führt zu den 3,3'-Dihalogenindenyl-1-indenylidenen und geringen Mengen an [ $\eta^5$ -(1,3-Dichlorindenyl)]V(CO)<sub>4</sub> (**5**). 1-Bromo-1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentadien wird zum C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub> debromiert.

## Ring-Halogenated Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium Complexes

Hexacarbonylvanadium reacts with hexachloro- and hexabromocyclopentadiene to form the half-sandwich complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>X<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (X = Cl, **1**; X = Br, **2**). Complex **2** was characterized by X-ray structure analysis. With 1,2,3,4,5-pentachlorocyclopentadiene, ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HCl<sub>4</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (**3**) is formed along with **1**. The reaction between 1,2,3,4-tetrachloro-6-phenylpentafulvene yields ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Ph)V(CO)<sub>4</sub> (**4**). Treatment of V(CO)<sub>6</sub> with 1,1,3-trichloro- and -bromoindene results in the formation of 3,3'-dihalogenindenyl-1-indenylidenes and small amounts of [ $\eta^5$ -(1,3-dichlorindenyl)]V(CO)<sub>4</sub> (**5**). 1-bromo-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadiene is debrominated to C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>.

Am Cyclopentadienyl-Ring chlorierte oder bromierte, sich vom ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> herleitende Halbsandwichkomplexe sind bisher nicht beschrieben worden. Derartige Komplexe sind aber u. a. im Hinblick auf die Frage von Interesse, inwieweit die  $\eta^5$ -Koordination wie z. B. im (C<sub>5</sub>X<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub><sup>1,2)</sup> erhalten bleibt oder, wie etwa beim (C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>)Rh(COD)<sup>2)</sup>, auf eine ( $\eta^4 + \eta^1$ )-Koordination ausweicht. Wir haben nun ein kürzlich von uns vorgestelltes, generell einsetzbares Verfahren zur Darstellung ringssubstituierter Komplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5-n</sub>R<sub>n</sub>)V(CO)<sub>4</sub> [R = Alkyl und funktionalisiertes Alkyl<sup>3a-c)</sup>, anelliertes Ringsystem<sup>3b,c)</sup>, E'R<sub>3</sub> (E' = Si, Ge, Sn)<sup>3d)</sup>] aus V(CO)<sub>6</sub> und dem Cyclopentadien erfolgreich auch auf die Darstellung einiger halogenerter Cyclopentadienyl-Derivate übertragen.

Hexachlor- bzw. Hexabromocyclopentadien reagieren in Hexan-Lösung unter CO-Entwicklung und Bildung von Vanadiumhalogeniden zu (C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (**1**) bzw. (C<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> (**2**). Die Halbsandwichkomplexe **1** bzw. **2** fallen nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze über Kieselgel in Form orangefarbener (**1**) bzw. roter (**2**) Feststoffe in Ausbeuten von 45% (**1**) bzw. (**2**) an. Sie sind mäßig luft-, jedoch lichtempfindlich und können bei 0.01 Torr unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden. Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen neben den für Komplexe dieses Typs charakteristischen zwei Banden der Rassen A<sub>1</sub> und E auch die IR-verbotene B<sub>1</sub>-Schwingung aus, die sonst nur bei Anellierung am Cp-Ring oder bei Substitution mit größeren Alkylresten beobachtet wird<sup>3c,4,5)</sup>. Weiterhin werden zwei CO-Schwingungen des <sup>13</sup>C-Isotopomeren beobachtet. Die Verschiebung der Wellenzahlen gegenüber (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> zu höheren Werten, die man auch aus der Reihe halogenerter Cymantrene kennt<sup>1)</sup>, ist eine Folge der elektronischen Entlastung des Vanadiums durch den -I-Effekt der Halogensubstituenten. Gestützt wird diese Interpretation durch die gegenüber (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub>

beträchtliche Entschirmung des Vanadiumkernes (zu den <sup>51</sup>V-NMR-Daten s. Tab. 1), die mit 524 (**1**) bzw. 505 ppm (**2**) noch stärker ausfällt als im ( $\eta^5$ -Fluorenyl)V(CO)<sub>4</sub> (416 ppm)<sup>3c)</sup>. Die für einen Quadrupolkern (der Kern <sup>51</sup>V hat ein Quadrupolmoment von  $-0.05 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ ) in nicht-kubischer Umgebung auffällig geringe Halbwertsbreite der Kernresonanzsignale von 20 Hz zeigt an, daß in beiden Komplexen eine symmetrische  $\eta^5$ -Koordination des perhalogenierten Cp-Rings vorliegen sollte und daß der halbe Kegelwinkel am Vanadium annähernd gleich dem magischen Winkel ist (54.7°; das ist eine Bedingung für verschwindende Quadrupolrelaxation in einem System vom Typ CpV(CO)<sub>4</sub><sup>6)</sup>.

Tab. 1. IR- [ $\nu(\text{CO})$ -Bereich<sup>a)</sup>] und <sup>51</sup>V-NMR<sup>b)</sup>-Daten

Komplex	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	E	$\nu(\text{CO})$ A <sup>-1</sup>	A <sup>-2</sup>	A <sup>*</sup>	$\delta(^{51}\text{V})$ [W <sub>1,2</sub> ]
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )V(CO) <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	2029.5	1954 <sup>d)</sup>	1933.2			1901.6	-1534 [15]
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )V(CO) <sub>4</sub>	2015.3		1916.9			1885.5	-1492 [22]
(Flu)V(CO) <sub>4</sub> <sup>e)</sup>	2024.0	1953.7	1931.8	(2016.2)	(1948.3)	1904.5 (1901.5)	-1118 [44]
(C <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> )V(CO) <sub>4</sub> ( <b>1</b> )	2046.3	1982 (1983.4)	1962.9	2039 (2038.7)	(1978.2)	1931.7	-1010 [20]
(C <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> )V(CO) <sub>4</sub> ( <b>2</b> )	2043.2	1978.5 (1978.0)	1963.0	2036.5 (2035.7)	(1973.8)	1931.3	-1029 [20]

<sup>a)</sup> In *n*-Heptan,  $\nu$ -Werte in cm<sup>-1</sup>, berechnete Bandenlagen in Klammern. Die mit A' bezeichneten Banden gehören zum Isotopomer CpV(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO), A'\* entspricht  $\nu(^{13}\text{CO})$ ; die relativen Intensitäten der im IR beobachteten Banden sind wie folgt: A<sub>1</sub> (m-s), B<sub>1</sub> (w, sh), E (vs), A<sup>-1</sup> (sh), A<sup>\* (w)</sup>. Kraftkonstanten entspricht  $\nu(^{13}\text{CO})$ ; die relativen Intensitäten der im IR beobachteten Banden  $k_{\text{trans}} = 38.3$ . - <sup>b)</sup>  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte relativ zu VOCl<sub>3</sub> in ppm; Halbwertsbreiten W<sub>1,2</sub> in Hz. - <sup>c)</sup> Aus Lit.<sup>4,17)</sup>. - <sup>d)</sup> Aus dem Ramanspektrum. - <sup>e)</sup> Aus Lit.<sup>3c)</sup>.

Zumindest die zweite Forderung ist, wie die Einkristall-röntgenstrukturanalyse des Brom-substituierten Komplexes **2** zeigt, erfüllt. **2** kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die Molekülstruktur zeigt Abb. 1: Atomkoordinaten, Tempe-

raturfaktoren und ausgewählte Abstände, Winkel und Ebenen sind in Tab. 2–4 enthalten<sup>7)</sup>. Eine Fehlordnung des Cyclopentadienyl-Ringes liegt, anders als bei  $(C_5H_5)V(CO)_4^{3c)}$ , nicht vor; der Abstand des Vanadiums zu der durch  $C_5Br_5$  aufgespannten Ebene entspricht mit 192.0(3) pm den V–Cp-Abständen vergleichbarer Komplexe<sup>3b,c)</sup>. Der Kegelwinkel (für den die Brom-Substituenten einschließenden Kegelmantel) beträgt  $110^\circ$ . Die Kolinearität der Gruppierungen  $C4'–Br4$  und  $C1–O1$  bewirkt eine geringe Asymmetrie im Molekül: Die Abstände  $C3'–C4'$  und  $C4'–C5'$  sind kürzer, die Bindungsabstände des Vanadiums zu den Kohlenstoff-Atomen  $C3'$  und  $C4'$  länger als die übrigen Abstände;  $C1$  ist gegenüber den drei anderen C-Atomen der vier CO-Gruppen um 13 pm aus der Ebene in Richtung auf den Cp-Ring herausgehoben.

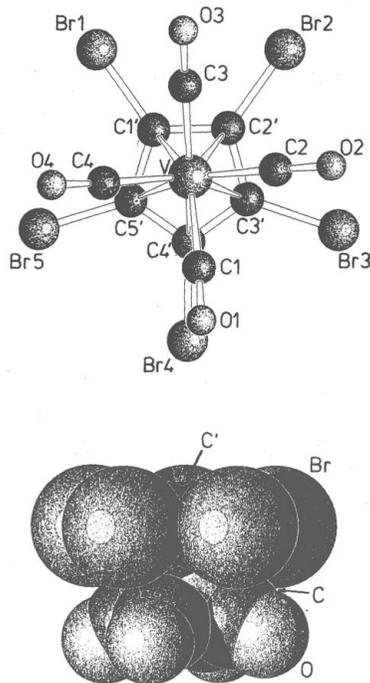


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall; oben: Numerierungsschema, unten: SCHAKAL-Zeichnung des Komplexes in Kantenansicht

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**

$C_9Br_5O_4V$ , Molmasse: 622.58 g/mol
Kristallabmessungen: 0.208, 0.015, 0.187 mm
$a = 785.6(2)$ , $b = 1380.1(6)$ , $c = 1455.4(4)$ pm; $\beta = 96.54(0)$
$V = 1567.7 \cdot 10^{-6}$ pm <sup>3</sup> , $D_c = 2.638$ g/cm <sup>3</sup> ; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ , $Z = 4$ ; $\mu = 131.05$ cm <sup>-1</sup>
Meßbereich: $4.5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ . Symmetrieunabhängige Reflexe: 2065, davon beobachtet: 1556 [ $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ]; verfeinerte Parameter: 172
R-Wert (Einheitswichtung): 0.077

Das Fragmentierungsverhalten der perhalogenierten Komplexe im Massenspektrometer unterscheidet sich in auffälliger Weise von dem des  $(C_5H_5V(CO)_4)^{8)}$  sowie seiner Alkyl-<sup>3b,c)</sup>, Silyl-, Germanyl- und Stannyl-Derivate<sup>3d)</sup>. Die Fragmentierungsschemata sind in Abb. 2 zusammengestellt.

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
V	0.4214(4)	0.2328(2)	0.1381(2)	0.0383(31)
Br1	0.0451(3)	0.3796(2)	0.1715(2)	0.0697(27)
Br2	0.0441(3)	0.1225(2)	0.2244(2)	0.0897(35)
Br3	0.2392(3)	-0.0022(2)	0.0479(3)	0.0958(38)
Br4	0.3562(4)	0.1738(3)	-0.1152(2)	0.1024(41)
Br5	0.2384(4)	0.4068(2)	-0.0391(2)	0.0894(34)
C1'	0.1515(22)	0.3843(13)	0.1097(13)	0.0405(193)
C2'	0.1509(25)	0.1823(16)	0.1279(14)	0.0541(229)
C3'	0.2257(24)	0.1327(13)	0.0573(15)	0.0469(209)
C4'	0.2688(25)	0.2011(18)	-0.0034(13)	0.0536(238)
C5'	0.2258(25)	0.2913(15)	0.0265(12)	0.0489(217)
C1	0.6309(26)	0.2283(16)	0.0743(13)	0.0521(227)
C2	0.5421(24)	0.1184(15)	0.1934(12)	0.0419(194)
C3	0.4197(25)	0.2550(15)	0.2694(15)	0.0520(230)
C4	0.5233(25)	0.3571(18)	0.1573(14)	0.0495(219)
O1	0.7493(17)	0.2220(11)	0.0389(10)	0.0646(171)
O2	0.6053(19)	0.0503(12)	0.2258(11)	0.0703(184)
O3	0.4137(21)	0.2695(13)	0.2473(10)	0.0767(200)
O4	0.5783(21)	0.4374(12)	0.1854(12)	0.0808(210)

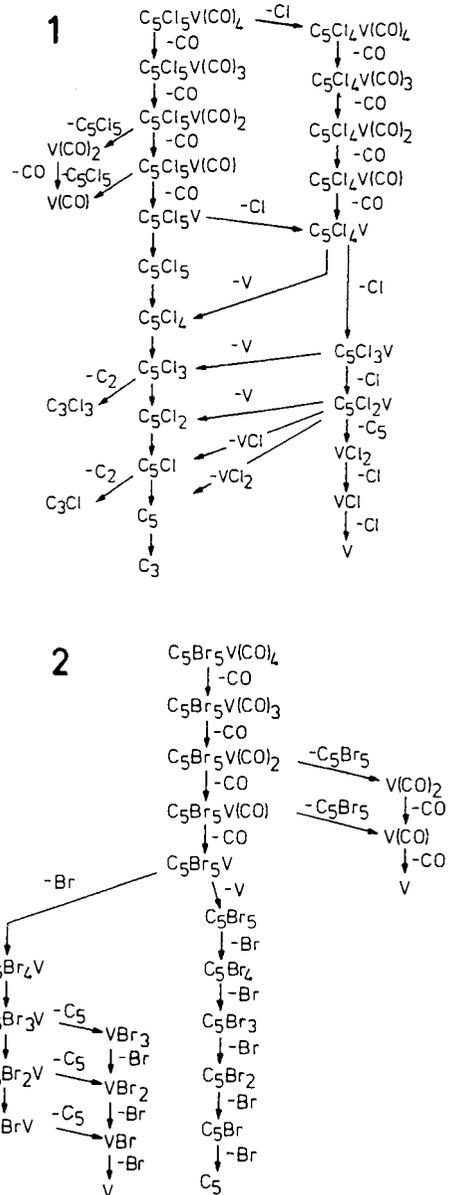


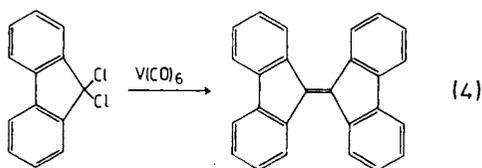
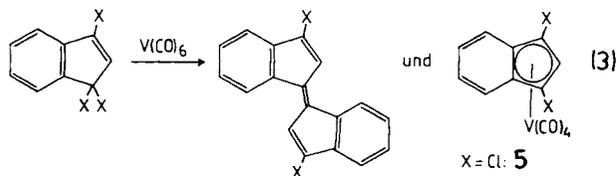
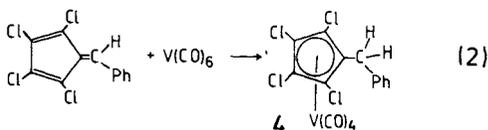
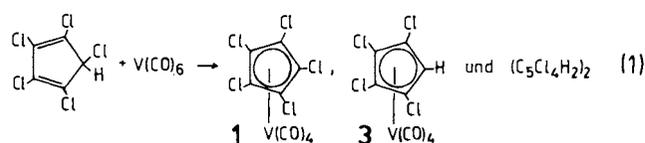
Abb. 2. Fragmentierungsmuster der Komplexe **1** und **2**

Tab. 4. Ausgewählte Abstände, Winkel und Ebenen des Komplexes 2

Abstände [pm]		Abstände [pm]	
V-C1	198.1(2)	C1'-C2'	143.3(3)
V-C2	196.5(2)	C2'-C3'	141.8(3)
V-C3	193.7(2)	C3'-C4'	136.1(3)
V-C4	190.1(2)	C4'-C5'	137.3(3)
C1-O1	113.3(3)	C1'-C5'	140.7(3)
C2-O2	113.9(3)	(Mittel) C'-Br	187.3
C3-O3	115.7(3)		
C4-O4	119.0(3)		
		Winkel [°]	
V-C1'	223.0(2)	C2-C1-C4	87.6(9)
V-C2'	222.5(2)	C1-C2-C3	90.1(9)
V-C3'	229.0(2)	C2-C3-C4	87.9(10)
V-C4'	230.3(2)	V-Cp-C'	31.4
V-C5'	225.4(2)	V-Cp-Br	55.0
V-(Cp-Ebene)	192.0(3)		
Ebene (Abweichung in [pm]) C1-C2-C3-C4 3.4 -2.8 3.4 -3.4			
χ Ebene (C1-C2-C3-C4)/(Cp-Ebene) [°] 3.2			

Gegenüber 1,2,3,4,5-Pentachlorcyclopentadien wirkt  $V(CO)_6$  sowohl dehydrierend als auch dechlorierend, wobei die Komplexe **1** und  $(C_5HCl_4)V(CO)_4$  (**3**) im Gemisch mit wenig dimerem Tetrachlorcyclopentadien anfallen [Gl. (1) in Schema 1]. **3** ist auch über 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien zugänglich. Ein Alkyl-Derivat von **3**,  $(\eta^5-C_5Cl_4CH_2-Ph)V(CO)_4$  (**4**) wird bei der Umsetzung von  $V(CO)_6$  mit 1,2,3,4-Tetrachlor-6-phenylpentafulven erhalten [Gl. (2) in Schema 1], ein Reaktionstyp, der von Weiss et al. schon erfolgreich bei der Darstellung von Alkyl- und Alkenyl-substituierten Derivaten der Stammverbindung  $(C_5H_5)V(CO)_4$

Schema 1



eingesetzt wurde<sup>5)</sup> und weiterhin an die Bildung von Alkenylcyclopentadienyl-Komplexen bei der Umsetzung von  $(R_3Sn)V(CO)_6$  mit 6,6'-Dialkylpentafulvenen erinnert<sup>9)</sup>.

Die dehalogenierende Wirkung von  $V(CO)_6$  gegenüber halogenierten Cyclopentadienen, die wir früher schon im Zusammenhang mit der Darstellung von  $(\eta^5$ -Indenyl)- und  $(\eta^5$ -Fluorenyl) $V(CO)_4$  beobachtet haben, zeigt sich auch bei der Umsetzung mit 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien, bei der das früher schon von Ziegler beschriebene Radikal  $C_5Ph_5^{10)}$  entsteht, das neben überschüssigem  $V(CO)_6$  existenzfähig ist. Ganz oder teilweise enthalogenierte Reaktionsprodukte entstehen schließlich auch bei der Umsetzung zwischen  $V(CO)_6$  und 1,1,3-Trichlor- bzw. 1,1,3-Tribrominden [Gl. (3) in Schema 1] sowie 9,9-Dichlorfluoren [Gl. (4) in Schema 1]. In allen Fällen ist die Kopplungsreaktion zum Pentafulvalen gegenüber der Bildung eines Halbsandwichkomplexes deutlich bevorzugt. Lediglich mit Trichlorinden kann in Ausbeuten um 1% das  $[\eta^5$ -(1,3-Dichlorindenyl)] $V(CO)_4$  (**5**) erhalten werden.

Die Arbeit wurde durch ein Stipendium (M. H.) des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Angaben:* Alle Operationen wurden unter Schutzgas und in hochgereinigten Lösungsmitteln vorgenommen. – Das für die Säulenchromatographie (Säulenabmessungen: 20 × 2.5 cm) verwendete Kieselgel (Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM; Merck) wurde durch 1stdg. Abpumpen i. Vak. und anschließendes Beschießen mit  $N_2$  vorbehandelt. –  $V(CO)_6$  wurde durch direkte Umsetzung zwischen  $[Na(diglyme)_2][V(CO)_6]$  und kristallisierter Phosphorsäure hergestellt und durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. – Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Pentachlorcyclopentadien (durch Reduktion von Hexachlorcyclopentadien mit  $SnCl_2$ )<sup>11)</sup>, Tetrachlorcyclopentadien (Reduktion von Hexachlorcyclopentadien mit  $Zn$ )<sup>12)</sup>, Hexabromcyclopentadien (Bromierung von Cyclopentadien mit Hypobromit)<sup>13)</sup>, Brompentaphenylcyclopentadien [durch Bromierung von Pentaphenylcyclopentadienol (aus Tetracyclon und LiPh) mit  $HBr$ ]<sup>14)</sup>, Trichlor- und Tribrominden (Chlorierung bzw. Bromierung von Inden mit Hypochlorit bzw. Hypobromit)<sup>15)</sup>, Dichlorfluoren (Chlorierung von Fluorenol mit  $PCl_5$ )<sup>16)</sup>. Tetrachlor-6-phenylpentafulven wurde durch Umsetzung von Tetrachlorcyclopentadien mit Benzaldehyd erhalten<sup>12)</sup>.

*IR-Spektren:* Perkin-Elmer-Spektrometer 375, 0.1-mm-KBr-Küvetten, 0.02 M in *n*-Heptan. Kraftkonstanten und berechnete Bandenlagen (Tab. 1) wurde mit den in Lit.<sup>3c,17)</sup> angegebenen Säkulargleichungen ermittelt. – <sup>51</sup>V-NMR: Bruker-AM-360-Spektrometer, 94.6 MHz bei 298(1) K, 10-mm-Probenröhrchen, 0.05 M in  $[D_6]$ Aceton; Standard:  $VOCl_3$  in  $CDCl_3$  (extern). – Massenspektren: Modifiziertes CH 7-Spektrometer der Fa. Finnigan, 75 eV.

Röntgenbeugungsmuster wurden an einem Syntex-P2,-Vierkreisdiffraktometer mit  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung bei Raumtemp. aufgenommen ( $\Theta/2\Theta$ -Scan). Die Lösung der Struktur erfolgte durch Direktmethoden mittels des Programms SHELXS-86<sup>18)</sup>. Die numerische Absorptionskorrektur und abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde mit dem Programm SHELX-76<sup>19)</sup> vorgenommen, die Zeichnungen (Abb. 1) mit dem Programm SCHAKAL<sup>20)</sup>. Geeignete Kristalle wurden aus einer heiß gesättigten Lösung von **2** in *n*-Hexan durch langsames Ab-

kühlen (1 d) auf  $-30^{\circ}\text{C}$  und anschließendes Trockenblasen mit  $\text{N}_2$  erhalten. Der für die Strukturanalyse verwendete Kristall hatte die Abmessungen 0,208, 0,015, 0,187 mm.

**Tetracarbonyl( $\eta^5$ -pentachlorcyclopentadienyl)vanadium (1):** 250 mg (1.14 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  wurden in 30 ml *n*-Hexan gelöst und tropfenweise mit 310 mg (1.14 mmol)  $\text{C}_5\text{Cl}_6$  versetzt. Innerhalb weniger Minuten bildete sich unter CO-Entwicklung neben einer rot-orange gefärbten, den Komplex 1 enthaltenden Lösung ein dunkelbrauner Niederschlag (Vanadiumchlorid). Nach 15 min. Rühren wurde filtriert, das Filtrat auf 5 ml eingengt und mit Hexan chromatographiert. Aus der orangefarbenen Fraktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand 4 h i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 205 mg (45%), orangefarbene Kriställchen, Schmp.  $71^{\circ}\text{C}$ . 1 ist gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln und kann bei  $80^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr unter teilweiser Zers. sublimiert werden.

**Tetracarbonyl( $\eta^5$ -pentabromcyclopentadienyl)vanadium (2):** 200 mg (0.91 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$ , gelöst in 40 ml *n*-Hexan, wurden portionsweise mit 480 mg (0.90 mmol)  $\text{C}_5\text{Br}_6$  versetzt, wobei unter stürmischer Gasentwicklung Vanadiumbromid neben dem Komplex 2 entstand. Nach 30 min. Rühren wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet; Ausb. 460 mg (74%), rotes grobkristallines Pulver, Schmp.  $108^{\circ}\text{C}$  (Zers.). 2 kann bei ca.  $145^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr unter teilweiser Zers. sublimiert werden.

**Umsetzung von  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit Penta- und Tetrachlorcyclopentadien:** Eine Lösung von 320 mg (1.46 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  in 20 ml *n*-Hexan wurde mit 350 mg (1.48 mmol)  $\text{C}_5\text{HCl}_5$  versetzt und 2 d gerührt. Bei nur mäßiger Gasentwicklung bildete sich neben einer orangefarbenen Lösung ein graubrauner Niederschlag. Nach Filtration, Einengen der Lösung und Chromatographie mit Hexan wurde eine einheitliche Fraktion mit den IR-spektroskopischen Charakteristika von 1 (Tab. 1) erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein viskoses Öl (Erstarrungsbereich  $5-10^{\circ}\text{C}$ ), bestehend aus einem Gemisch aus 1, Tetracarbonyl[ $\eta^5$ -(1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadienyl)]vanadium [3;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.15$  (s)] und wenig dimerem Tetrachlorcyclopentadien (gemäß MS); Gesamtausb. 330 mg.

Die entsprechende Umsetzung mit  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_4$  führt zu einem Gemisch aus 3 und nicht vollständig abtrennbarem Tetrachlorcyclopentadien. 3 zersetzt sich auch bei Lagerung bei  $-25^{\circ}\text{C}$  und unter Schutzgas und Lichtausschluss innerhalb weniger Tage.

**Tetracarbonyl[ $\eta^5$ -(5-benzyl-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadienyl)]vanadium (4):** 150 mg (0.68 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$ , gelöst in 15 ml *n*-Hexan, wurden mit 215 mg (0.74 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-6-phenylpentafulven versetzt und bei  $30^{\circ}\text{C}$  24 h gerührt. Dann wurde 1 h auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt, von wenig feinem Vanadium-Pulver abfiltriert und chromatographiert. Mit Hexan wurde zunächst tiefrotes, unumgesetztes Fulven eluiert, mit Hexan/THF (5:1) sodann eine hell-orangefarbene Fraktion, aus der nach Abziehen der Lösungsmittel der Komplex 4 erhalten wurde; Ausb. 30 mg (10%), orangefarbene Kriställchen. — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2043$  s  $\text{cm}^{-1}$ , 1951 vs, 1927 vw. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.91$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.3–7.8 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Umsetzung von  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit Trihalogeninden und Dichlorfluoren:** 220 mg (1.0 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  wurden in 15 ml *n*-Hexan gelöst und nach Versetzen mit 310 mg (1.4 mmol) 1,1,3-Trichlorinden 10 h bei Raumtemp. gerührt. Unter mäßiger Gasentwicklung bildeten sich eine orangefarbene Lösung und ein graubrauner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml heißem Hexan und einmal mit 7 ml Hexan/THF (2:1) gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockne eingedampft, der intensiv orangefarbene Rückstand mit 3 ml THF wieder aufgenommen und an Kieselgel chro-

matographiert. Mit Hexan/THF (5:1) konnte zunächst eine orangefarbene Fraktion von 3,3'-Dichlorindenyl-1-indenyliden gewonnen werden; Ausb. 80 mg [27% bezogen auf  $\text{V}(\text{CO})_6$ ]. — MS (75 eV):  $m/z$  (%) = 296 (41) [ $\text{M}^+$ ], 162 (6) [ $\text{M} - \text{Cl}$ ], 226 (9) [ $\text{M} - 2\text{Cl}$ ], 113 (100) [( $\text{M} - 2\text{Cl}$ ) $^{2+}$ ]. — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 400.6 nm (3.732), 380.5 (3.702), 356 sh (3.447), 295 (3.724), 276.8 (3.813). — Schmp. (geschlossenes Röhrchen)  $220^{\circ}\text{C}$ ; die Verbindung beginnt sich ab  $160^{\circ}\text{C}$  zu verfärben, ab  $200^{\circ}\text{C}$  erfolgt Sublimation. Eine zweite orangefarbene, mit Hexan/THF (2:1) eluierte Fraktion bestand zum größten Teil ebenfalls aus dem Dichlorfulvalen, enthielt aber ca. 4% des Komplexes Tetracarbonyl[ $\eta^5$ -(1,3-dichlorindenyl)]vanadium [5; IR (Hexan/THF):  $\nu(\text{CO}) = 2028$  m  $\text{cm}^{-1}$ , 1912 vs].

In analoger Weise wurden 180 mg (0.82 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit 375 mg (1.07 mmol) 1,1,3-Tribrominden umgesetzt, wobei die Reaktion bei sofort einsetzender Gasentwicklung aber bereits nach 10 min abgeschlossen war. Die mit Hexan/THF (5:1) eluierte einheitliche Fraktion wurde bis kurz vor Ausscheidung von Kristallen konzentriert (i. Vak.) und dann bei  $-25^{\circ}\text{C}$  der Kristallisation überlassen, wobei 3,3'-Dibromindenyl-1-indenyliden als roter Feststoff anfiel; Ausb. 40 mg [25% bezogen auf  $\text{V}(\text{CO})_6$ ]. — MS (75 eV):  $m/z$  (%) = 386 (46) [ $\text{M}^+$ ], 306 (5) [ $\text{M} - \text{Br}$ ], 226 (100) [ $\text{M} - 2\text{Br}$ ], 200 (4) [ $\text{M} - 2\text{Br} - \text{C}_2\text{H}_2$ ], 174 (2) [ $\text{M} - 2\text{Br} - 2\text{C}_2\text{H}_2$ ], 113 (42) [( $\text{M} - 2\text{Br}$ ) $^+$ ]. — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 403.9 nm (3.839), 381.8 (3.801), 298.8 (3.672), 273.6 (3.658). — Schmp.  $260^{\circ}\text{C}$  (Dunkelfärbung ab  $180^{\circ}\text{C}$ , Sublimation ab  $210^{\circ}\text{C}$ ).

Um Vergleichsmaterial für die spektroskopische Charakterisierung der neuen Dihalogenpentafulvalene zur Verfügung zu haben, wurden 500 mg des 1,1,3-Trihalogenindens (entspr. 2.28 mmol Trichlorinden bzw. 1.42 mmol Tribrominden) 3 h mit 2 g Kupferpulver in 15 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Die tiefroten Lösungen wurden nach Abfiltrieren von Kupfer und Kupferhalogenid eingengt und mit Ether/Petrolether (1:1) chromatographiert. Die als orangefarbene Lösungen erhaltenen Fraktionen ergaben nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. rote, kristalline Produkte; Ausb. 225 mg (66%) 3,3'-Dichlorindenyl-1-indenyliden bzw. 220 mg (80%) 3,3'-Dibromindenyl-1-indenyliden.

Die Umsetzung von 235 mg (1.0 mmol) 9,9-Dichlorfluoren und 200 mg (0.9 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  in 15 ml *n*-Hexan verläuft auch nach mehrtägiger Reaktionszeit bei  $35^{\circ}\text{C}$  nur unvollständig, wird aber durch Zusatz von wenig THF (das eine Disproportionierung des  $\text{V}(\text{CO})_6$  zu  $[\text{V}(\text{THF})_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$  einleitet<sup>21)</sup>) beschleunigt. Die Aufarbeitung der eingengten Lösung an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:1) führt zur Isolierung des bekannten Fluorenyl-9-fluorenylidens<sup>16</sup>; Ausb. 50 mg (15%).

**Umsetzung von  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit Brompentaphenylcyclopentadien:** 100 mg (0.46 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  wurden mit 240 mg (0.46 mmol) 1-Brom-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien in 20 ml *n*-Hexan 24 h bei  $30^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die rotviolette Lösung, die noch unumgesetztes  $\text{V}(\text{CO})_6$  enthielt, wurde filtriert (Vanadiumbromid), das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Die auf diese Weise erhaltene violette Lösung von Pentaphenylcyclopentadienyl war frei von Carbonyl-Verbindungen.  $\text{C}_5\text{Ph}_5$  wurde durch Schütteln mit Wasser in 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentadienol übergeführt und nach Extraktion mit Pentan und Abziehen des Lösungsmittels als solches charakterisiert; Ausb. 45 mg (22%). Nachfolgende Extraktion der Toluol-Phase mit Diethylether ergab 55 mg (28%) 1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentadien.

CAS-Registry-Nummern

1: 115420-99-0 / 2: 115421-00-6 / 3: 115421-01-7 / 4: 115421-02-8 / 5: 115421-03-9 / ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{V}(\text{CO})_6$ : 84270-55-3 /  $\text{V}(\text{CO})_6$ : 14024-00-1 /

- $C_5Cl_6$ : 77-47-4 /  $C_5Br_6$ : 14310-17-9 /  $C_5HCl_5$ : 25329-35-5 / ( $C_5Cl_4H$ )<sub>2</sub>: 24807-11-2 /  $C_5Ph_5Br$ : 56849-84-4 /  $C_5Ph_5OH$ : 2137-74-8 /  $C_5Ph_5H$ : 2519-10-0 /  $C_5Ph_5$ : 6418-49-1 / V: 7440-62-2 / 1,2,3,4-Tetrachlor-6-phenylfulven: 16471-10-6 / 1,1,3-Trichlorinden: 68307-83-5 / 1,1,3-Tribrominden: 19660-79-8 / 3,3'-Dichlorindenyl-1-indenyliden: 115420-97-8 / 3,3'-Dibromindenyl-1-indenyliden: 115420-98-9 / 9,9-Dichlorfluoren: 25023-01-2 / Fluorenyl-9-fluorenyliden: 746-47-4
- Hinterlegungsnummer CSD 53123, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>8)</sup> R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1417.
  - <sup>9)</sup> D. Wenke, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
  - <sup>10)</sup> K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **445** (1925) 266.
  - <sup>11)</sup> E. T. McBee, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 389.
  - <sup>12)</sup> E. T. McBee, R. K. Meyers, C. F. Baranauckas, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 86.
  - <sup>13)</sup> R. Riemschneider, *Chim. Ind. (Milan)* **34** (1952) 166.
  - <sup>14)</sup> H. Kurek, W. Boser, *Chem. Ber.* **98** (1964) 11.
  - <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> E. Strauss, L. Kollek, W. Heyn, *Chem. Ber.* **63** (1930) 1868. — <sup>15b)</sup> R. J. Chorvat, B. N. Desai, *J. Heterocycl. Chem.* **17** (1980) 1313.
  - <sup>16)</sup> J. Schmidt, H. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910) 1796.
  - <sup>17)</sup> J. R. Durig, A. L. Marston, R. B. King, L. W. Houk, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 425.
  - <sup>18)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Programs for Crystal Structure Solutions*, Universität Göttingen, 1986.
  - <sup>19)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, 1976.
  - <sup>20)</sup> E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **14** (1980) 58.
  - <sup>21)</sup> M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **21** (1976) 365.
- <sup>1)</sup> W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 55.
  - <sup>2)</sup> K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2707.
  - <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. Hoch, A. Duch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2907. — <sup>3b)</sup> D. Rehder, M. Hoch, M. Link, *Organometallics* **7** (1988) 233. — <sup>3c)</sup> M. Hoch, D. Rehder, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1541. — <sup>3d)</sup> A. Duch, M. Hoch, D. Rehder, *Chimia*, im Druck.
  - <sup>4)</sup> G. Palyi, R. B. King, *Inorg. Chim. Acta* **15** (1975) L23.
  - <sup>5)</sup> K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 273.
  - <sup>6)</sup> J. W. Akitt, W. S. McDonald, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 401.
  - <sup>7)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der

[128/88]