

Preliminary communication

Dicycloheptatrienvanadin(0)

JÖRN MÜLLER und BERND MERTSCHENK

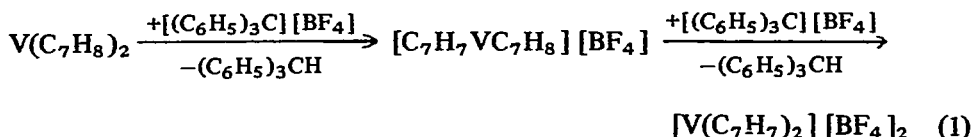
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Dezember 1971)

Unter Anwendung der von uns entwickelten "Isopropylgrignard-Methode"^{1,2} konnten wir über das System $VCl_4/i-C_3H_7MgBr/Cycloheptatrien/\ddot{A}ther$ braungrünes, in Nadeln kristallisierendes (Schmp. ab 132° , Zers.), luftempfindliches Di- π -cycloheptatrienvanadin(0), $V(C_7H_8)_2$, synthetisieren. Damit liegt erstmalig ein Komplex vor, der zwei π -gebundene Cycloheptatrien-Liganden enthält.

Die paramagnetische Verbindung ist isoelektronisch mit dem von uns nach dem gleichen Verfahren dargestellten Cycloheptatrienylchrom(-I)-1,3-cycloheptadien³ und besitzt ein ungepaartes Elektron ($\mu_{eff} = 1.76 \pm 0.1$ BM). Das ESR-Spektrum des Komplexes in n-Hexan-Lösung zeigt aufgrund der Wechselwirkung des Elektrons mit dem ⁵¹V-Kern acht Linien mit einer Aufspaltung von 80 G ($g = 1.992$). Die wichtigsten Absorptionen des IR-Spektrums (KBr) liegen bei 3003, 2890, 2786, 1502, 1468, 1449, 1427, 1357, 1353, 1300, 1177, 1062, 955, 949, 871, 851, 841, 803, 772, 699, 590, 540, 480, 427, 398 und 355 cm^{-1} . Im Massenspektrum (Atlas-CH4, 50 eV) treten u.a. folgende Ionen auf (I_T = korrigierte relative Intensität): $V(C_7H_8)_2^+$ (m/e 235; I_T 100), $C_7H_7VC_7H_8^+$ (m/e 234; I_T 38), $V(C_7H_7)_2^+$ (m/e 233; I_T 47), $C_7H_7VC_6H_6^+$ (m/e 220; I_T 12), $V(C_6H_6)_2^+$ (m/e 207; I_T 9.7), $VC_8H_{10}^+$ (m/e 157; I_T 4.3), $VC_8H_8^+$ (m/e 155; I_T 21), $VC_8H_6^+$ (m/e 153; I_T 6.2), $VC_7H_8^+$ (m/e 143; I_T 18), $VC_7H_7^+$ (m/e 142; I_T 78), $VC_7H_6^+$ (m/e 141; I_T 14), $VC_7H_5^+$ (m/e 140; I_T 16), $VC_6H_6^+$ (m/e 129; I_T 20), $VC_5H_5^+$ (m/e 116; I_T 45), $VC_3H_3^+$ (m/e 90; I_T 14), $VC_3H_2^+$ (m/e 89; I_T 8.1), V^+ (m/e 51; I_T 42). Das massenspektrometrisch gemessene Ionisierungspotential beträgt 6.79 ± 0.1 eV und liegt genau zwischen den Ionisierungsenergien von Dibenzolvanadin (6.26 eV^4) und Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-vanadin (7.24 eV^4).

Die relativ hohen Intensitäten der Ionen $C_7H_7VC_7H_8^+$ und $V(C_7H_7)_2^+$ im Massenspektrum von $V(C_7H_8)_2$ veranlassten uns, die Möglichkeit einer Hydridabspaltung auf präparativem Wege zu untersuchen. Bei der Einwirkung von Triphenylmethyltetrafluorborat in CH_2Cl_2 lässt sich gemäss Gleichung 1 das doppelt geladene



Di- π -cycloheptatrienylvanadin(0)-Kation als feinkristallines, ockerfarbenes Tetrafluoroborat erhalten. Dieses Salz zeigt im IR-Spektrum (KBr) neben der breiten B-F-Bande bei ca. 1090 cm^{-1} die für π -gebundene symmetrische Siebenringe charakteristischen Absorptionen bei 3030, 2940, 1438, 1302, 860 und 810 cm^{-1} . Das bereits bekannte π -Cycloheptatrienyl- π -cycloheptatrien-vanadin(0)-Kation entsteht in Form der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_7\text{H}_8] [\text{V}(\text{CO})_6]$ als Nebenprodukt bei der Synthese von Cycloheptatrienyl-tricarbonylvandadin ($-I$)^{5,6}.

Über die Darstellung weiterer Übergangsmetallkomplexe mit π -gebundenen Siebenringliganden nach der Isopropylgrignard-Methode wird demnächst berichtet.

Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

In einen 500ml-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, KPG-Rührer, Tropfrichter und Rückflusskühler mit angeschlossenem Hg-Rückschlagventil gibt man 6 g (31 mMol) VCl_4 , 100 ml Diäthyläther und 25 ml Cycloheptatrien. Nach Abkühlen auf -40° lässt man eine Grignard-Lösung, bereitet aus 9 g Mg und 32 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 100 ml Äther, unter starkem Rühren im Verlaufe von 10 Min. zutropfen. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird 6 Stdn. lang von aussen mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Q81 der Fa. Heraeus/Hanau). Die entstandene dunkelbraune Lösung wird anschliessend bei -50° in einem wie oben ausgestatteten 1l-Dreihalskolben mit 150 ml CH_3OH und 150 ml Äther methanolysiert. Das entstandene Gemisch wird über eine mit Glaswolle beschichtete G3-Fritte abgesaugt und die Lösung am Vakuum eingedampft. Man nimmt den öligen Rückstand in n-Hexan auf und filtriert über Al_2O_3 (Woelm, 5% H_2O). Die erhaltene Lösung wird nach Einengen an Al_2O_3 (5% H_2O) mit n-Hexan chromatographiert, der Komplex läuft als gelbgrüne Zone. Zweimalige Umkristallisation des eluierten Produktes aus n-Hexan unter Tiefkühlung liefert analysenreines $\text{V}(\text{C}_7\text{H}_8)_2$. Ausbeute 1.0 g (4.25 mMol) entspr. 13.7% bezogen auf VCl_4 . (Gef.: C, 71.22; H, 6.92; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 221; massenspektrometrisch, 235. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{V}$ ber.: C, 71.49; H, 6.85%; Mol.-Gew., 235.22.)

DANK

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

LITERATUR

- 1 J. Müller und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 275, dort weitere Zitate.
- 2 J. Müller und P. Göser, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 380.
- 3 E.O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) P13.
- 4 J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
- 5 R.P.M. Werner und S.A. Manastyrskij, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2023.
- 6 F. Calderazzo und P.L. Calvi, *Chim. Ind. (Milan)*, 44 (1962) 1217.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)