

## Preliminary communication

### THERMISCHE DISPROPORTIONIERUNG VON $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ . TETRAKIS[CARBONYL $(\eta^5\text{-CYCLOPENTADIENYL})$ VANADIUM], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{V}_4(\text{CO})_4$

WOLFGANG A. HERRMANN\*, JOHANN PLANK und BARBARA REITER

*Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400  
 Regensburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Oktober 1978)

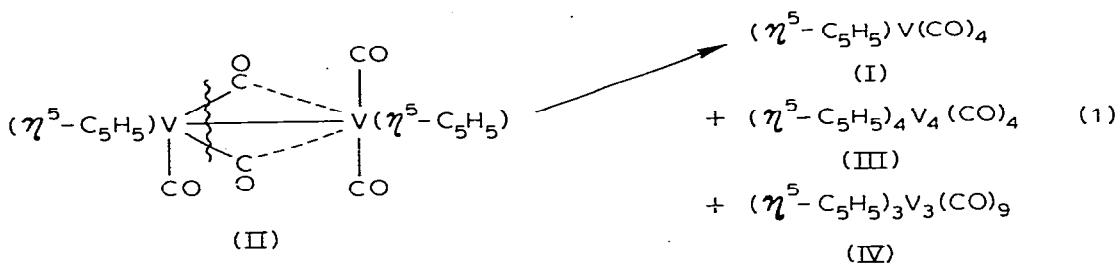
## Summary

The novel vanadium cluster tetrakis[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-vanadium] has been prepared in 32% yield by thermal disproportionation of  $\mu$ -dicarbonyltricarbonylbis( $\eta^5$ -cyclopentadienylvanadium) ( $V-V$ ) in boiling tetrahydrofuran.

Auf der Suche nach Modellkatalysatoren für die homogene Fischer-Tropsch-Synthese haben wir uns mit der zweikernigen Carbonylvanadium-Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$  (II) befasst, die aus Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-vanadium (I) sowohl über dessen Dianion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]^{2-}$  [1–3] als auch im photochemischen Direktverfahren [4] bequem zugänglich ist und aufgrund ihrer besonderen strukturellen Eigenarten als Komplex mit un-symmetrischen ("semibridging") Carbonylgruppen [5,6] bereits bei Raumtemperatur mit Phosphin- und Isonitril-Liganden quantitativ bevorzugt zu einkernigen Derivaten abgebaut werden kann [1,2]. Trotz der hohen Reaktivität von II ist die Arbeit von Fischer und Schneider [3] der einzige Bericht über die Chemie dieser Verbindung geblieben.

Wir fanden jetzt, dass  $\mu$ -Dicarbonyl(tricarbonyl)-bis[ $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)-vanadium] ( $V-V$ ) (II) in siedendem Tetrahydrofuran vorwiegend unter Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  (I) und der neuen Cluster-Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{V}_4(\text{CO})_4$  (III) disproportioniert (Gl. 1).

Daneben ist in sehr geringer Menge ein weiterer mehrkerniger Vanadium-Komplex IV isolierbar, der aufgrund der Elementaranalyse und des Massenspektrums eindeutig als  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{V}_3(\text{CO})_9$  charakterisiert ist und nach Ausweis der IR-Spektren nur endständige Carbonylgruppen enthält (Tab. 1). Das Produktgemisch ist durch Säulenchromatographie in seine Komponenten I, III und IV auftrennbar.



Die in 32% Ausbeute anfallende Komplexverbindung III ist eine aus Methylenchlorid/Diethylether kristallisierbare, tiefschwarze, metallisch glänzende, sehr luftempfindliche Substanz. Sie zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität aus. So übersteht sie mehrstündiges Erhitzen auf 240°C im Hochvakuum nahezu unzersetzt und sublimiert unter diesen Bedingungen teilweise. Zusammensetzung und Konstitution der in Methylenchlorid sehr gut, in Diethylether wie Benzol mässig löslichen und in aliphatischen Solventien unlöslichen paramagnetischen Komplexverbindung III folgen aus den Elementaranalysen, der osmometrischen Molekülmassebestimmung, dem übersichtlichen Massenspektrum sowie den Infrarot-Daten. Letztere weisen für alle vier Carbonyl-Liganden den terminalen Koordinationstyp nach (Tab. 1). Ohne den Ergebnissen der bereits in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalysen vorgreifen zu wollen [7], nehmen wir an, dass Tetrakis[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium] (III) eine tetraedrische Cluster-Struktur (6 V—V) besitzt, deren hohe Symmetrie auch das bandenarme IR-Spektrum erklärt. Röntgenographisch gesichert ist dieser Strukturtyp für ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub> [8], der neben ihrem Ruthenium-Homologen einzigen bisher bekannten Cluster-Verbindung mit der Zusammensetzung von III. Den Regeln für die Koordinationsarten von Carbonylgruppen entsprechend, weisen der Eisen- sowie der Ruthenium-Komplex im Gegensatz zur analogen Vanadium-Verbindung III nur flächenverbrückende CO-Liganden auf. Wie für Dreikern-Cluster üblich [9], liegt der Struktur des Nebenprodukts IV wohl eine V<sub>3</sub>-Dreiecksfläche zugrunde (3 V—V).

Die Konstitution der dominierenden Reaktionsprodukte I und III zwingt zu dem unerwarteten Schluss, dass die hier nachgewiesene thermische Disproportionierung von II über den Bruch der kürzeren Metall—Kohlenstoff-Bindungen der brückengebundenen Carbonyl-Funktionen verläuft und damit

TABELLE 1

INFRAROT-DATEN (cm<sup>-1</sup>) DER NEUEN VANADIUM-CLUSTER III UND IV<sup>a</sup>

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen <sup>b</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Normalschwingungsfrequenzen [KBr]
III	2029st-sst, 2001 (Sch), 1999sst [KBr] 2038 st, 2018 sst [CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 2035 st, 2012 sst [CCl <sub>4</sub> ]	1431 s, 1009 m, 792 st-sst (br)
IV	2036 (Sch), 2000 sst [KBr] 2041 m, 2014 sst [CCl <sub>4</sub> ]	1431 w-m, 1008 w-m, 803 st (br)

<sup>a</sup>Beckman Spectrophotometer 4240 mit Datenkoppler 4060-A; Reproduzierbarkeit  $\pm 1$  cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Keine Absorptionen im Valenzschwingungsbereich von  $\mu$ -CO- sowie  $\mu_3$ -CO-Gruppen.

nicht dem durch die Strukturparameter vorgezeichneten Weg folgt. Der Abbau der zweikernigen Vanadium-Verbindung II ergibt also primär  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-V}(\text{CO})_4$  (I) sowie das Fragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})$ , das durch Tetramerisierung zu III abreagiert. Wie erwähnt, tritt das Folgeprodukt IV des "normalen" Spaltfragments  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3$  nur in äusserst geringer Menge auf. Parallelversuche zeigten, dass Benzol als Lösungsmittel zur thermischen Liganden-disproportionierung von II ungeeignet ist; unter gleichen Reaktionsbedingungen können nämlich keine carbonylhaltigen Produkte wie III oder IV isoliert werden. Hieraus schiessen wir, dass die Öffnung der Carbonyl-Brücken in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$  (II) durch Solvensstabilisierung der Primärfragmente begünstigt wird. Die hier vorgestellten Komplexe III und IV sind unseres Wissens (vgl. Lit. [9]) die ersten metallorganischen Carbonylcluster-Verbindungen des Vanadins.

### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten müssen wegen der starken Luftempfindlichkeit der Komplexe II, III und IV in Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) und unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel ausgeführt werden.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$  (II) wurde aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  (I) nach der photochemischen Variante synthetisiert [4].

#### *Tetrakis[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium] (III) und Tris[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium] (IV)*

Eine Lösung von 4.30 g (11.5 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$  (II) in 200 ml Tetrahydrofuran z. Synth. wird unter Lichtausschluss 20 h unter schwachen Rückfluss gekocht. Begleitet von schwacher Gasentwicklung tritt hierbei eine allmähliche Farbvertiefung von grün nach schwarzbraun ein. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum auf ca. 1/5 des ursprünglichen Volumens eingengt und dann über  $30 \times 3.2$  cm Kieselgel (Merck 7734, Akt. II-III;  $+15^\circ\text{C}$ ) filtriert, wobei man so lange mit Benzol nachwäscht, bis das eine Mischung aus I und IV enthaltende Filtrat nur mehr hellbraun ist. Mit Diethylether/Benzol (1/1) erhält man die schwarze Zone der Verbindung III. Letztere wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (s. o.,  $60 \times 1.4$  cm) nachgereinigt, indem man wenig IV mit Benzol/Diethylether (10/1) als vollständig abgetrennte schwarze Zone entwickelt und III mit Benzol/Diethylether (2/1) als konzentrierte, langgezogene, ebenfalls schwarze Zone eluiert, die anschliessend im Wasserstrahlvakuum eingengt wird. III ist nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (2/1;  $-35/-80^\circ\text{C}$ ) und Trocknen der tiefschwarzen, metallisch glänzenden Kristallnadeln analysenrein. Ausb. 530 mg (32% bzgl. II). Analysendaten: Gef. C, 49.77; H, 3.65; V, 35.57.  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{V}_4$  (576.2); ber. C, 50.03; H, 3.50; V, 35.36%. Molmasse 580 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform), 576 (massenspektroskopisch;  $P = 70$  eV,  $T_Q 160^\circ\text{C}$ ,  $T_E 200^\circ\text{C}$ ;  $M^+$  (80% bzgl.  $[M-2\text{CO}]^+$ , 100%))\*.

Das Benzol-Filtrat wird eingengt und der Rückstand an Kieselgel (s. o.,

\*Das Intensitätsverhältnis  $I([M+1]^+)/I(M^+) = 0.26 \pm 0.01$  (12, 16, 70 eV) bestätigt für III und IV den elementaranalytisch ermittelten Kohlenstoffgehalt  $\text{C}_{24}$ .

60X 1.4 cm) säulenchromatographiert. Nachdem dabei 2.23 g (85% bzgl. II)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_4$  (I) mit n-Pentan/Benzol (10/1) in einer leuchtend orangen Zone abgetrennt worden sind\*, eluiert man IV mit Benzol/Diethylether (10/1) als kurze, tiefschwarze Zone, die wie III weiterbehandelt wird. Ausb. ca. 40 mg (1.7% bzgl. II). Tiefschwarze, sehr luftempfindliche Kristalle, kein Schmp. bis 265°C; sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gut löslich in Benzol und Diethylether, unlöslich in Petrolether. Analysendaten: Gef. C, 48.51; H, 2.35; V, 25.10.  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{V}_3$  (600.2), ber. C, 48.03; H, 2.52; V, 25.46%. Molmasse 600 (massenspektroskopisch;  $P = 70$  eV,  $T_Q$  150°C,  $T_E$  200°C;  $M^+$  ( $m/e$  600; rel. Int. 100%),  $[M - \text{CO}]^+$  (572;47),  $[M - 2\text{CO}]^+$  (544;45),  $[M - 3\text{CO}]^+$  (516;52),  $[M - 3\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2]^+$  (490;14);  $m^*$  545.3 (600→572), 517.4 (572→544), 489.4 (544→516), 465.3 (516→490)).

## Dank

Wir danken Herrn Dr. H. Brunner (Universität Regensburg), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.* 79 (1967) 537; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 6 (1967) 569.
- 2 R.J.J. Schneider, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968.
- 3 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3684.
- 4 W.A. Herrmann und J. Plank, *Chem. Ber.*, 111 (1978) im Druck.
- 5 F.A. Cotton, B.A. Frenz und L. Kruczynski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 951.
- 6 F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.
- 7 I. Bernal und Mitarb., in Vorbereitung (Komplexe III und IV).
- 8 M.A. Neumann, Trin-Toan und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3383; s. a.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_4(\text{CO})_4]^+$ : Trin-Toan, W.P. Fehlhammer und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3389.
- 9 Neue Zusammenfassungen über Übergangsmetall-Cluster-Verbindungen: R.B. King, *Progr. Inorg. Chem.*, 15 (1972) 287; P. Chini, G. Longoni und V.G. Albano, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 285; P. Chini und D.T. Heaton, *Top. Curr. Chem.*, 71 (1977) 1; H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 403; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 379.

---

\*Charakterisierung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_4$ : IR, MS, Fp., Farbe, Sublimationsprobe.