

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 257–262
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER DIE SYNTHESE VON π -SANDWICH-KOMPLEXEN DES VANADINS MITTELS DER ISOPROPYL-GRIGNARD-METHODE

J. MÜLLER und W. GOLL

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
 (Eingegangen den 27. November 1973)

Summary

By the interaction of $C_5H_5VCl_3$ with $i-C_3H_7MgBr$ in the presence of cyclic olefins, L, π -sandwich complexes of vanadium can be prepared. In the case of $L = 1,3$ -cyclohexadiene, results a non-separable mixture containing $V(C_5H_5)_2$, $V(C_6H_6)_2$, and the new compound $C_5H_5VC_6H_6$. The reaction with $L = 1,3,5$ -cyclooctatriene yields a mixture of $C_5H_5VC_8H_{10}$ and $C_5H_5VC_8H_9$ which can be converted by catalytic dehydrogenation into pure cyclopentadienylcyclooctatrienylvanadium (0). With $L =$ cycloheptatriene, $C_5H_5VC_7H_7$ is obtained.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $C_5H_5VCl_3$ mit $i-C_3H_7MgBr$ in Gegenwart cyclischer Olefine L lassen sich π -Sandwich-Komplexe des Vanadins darstellen. Im Falle $L = 1,3$ -Cyclohexadien entsteht ein nicht trennbares Gemisch von $V(C_5H_5)_2$, $V(C_6H_6)_2$ und bislang unbekanntes $C_5H_5VC_6H_6$. Die Reaktion mit $L = 1,3,5$ -Cyclooctatrien liefert ein Gemisch von $C_5H_5VC_8H_{10}$ und $C_5H_5VC_8H_9$, welches sich durch katalytische Dehydrierung in reines Cyclopentadienyl-vanadin(0)-cyclooctatrienyl überführen lässt. Mit $L =$ Cycloheptatrien wird $C_5H_5VC_7H_7$ gebildet.

Einleitung

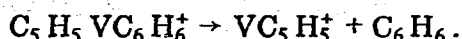
Vom Vanadin sind bislang folgende π -Sandwich-Komplexe bekannt: Dicyclopentadienylvanadin(II) [1], Dibenzolvanadin(0) [2], Dimesitylvanadin(0) und das entsprechende Kation [3, 4], Dicycloheptatrienvanadin(0) [5] einschliesslich der Kationen $[C_7H_8VC_7H_7]^+$ [6] und $[V(C_7H_7)_2]^{2+}$ [5], Cyclopentadienylvanadin(0)-cycloheptatrienyl [7] sowie am Siebenring substituierte Derivate desselben [8] und das $[C_5H_5VC_7H_7]^+$ -Kation [9]. Diese Zusammenstellung lässt gewisse Analogien zu den Verhältnissen beim Nachbarlement Chrom erkennen. Letzteres bildet jedoch zusätzlich Komplexe, in denen Kombinationen von π -gebundenen Fünf- und Sechs- bzw. Fünf- und Achtringen vorliegen, nämlich

Cyclopentadienyl-chrom(I)-benzol [10] und Cyclopentadienyl-chrom(I)-cyclooctatrien [11]. Versuche zur Synthese entsprechender π -Sandwich-Komplexe vom Vanadin sind Gegenstand dieser Arbeit. Dabei bedienten wir uns der von uns entwickelten und in zahlreichen Fällen erfolgreich angewandten "Isopropyl-Grignard-Methode" [12], indem wir Cyclopentadienylvanadin(IV)-chlorid [13], $C_5H_5VCl_3$, mit $i-C_3H_7MgBr$ in Gegenwart cyclischer Olefine in Äther umsetzten.

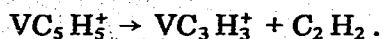
Präparative Ergebnisse

Frühere Versuche [14] hatten ergeben, dass zwar im System $VCl_4/1,3$ -Cyclohexadien/ $i-C_3H_7MgBr$ mit 10% Ausbeute Dibenzolvanadin entsteht, doch konnte über das System $C_5H_5VCl_3/1,3$ -Cyclohexadien/ $i-C_3H_7MgBr$ vorerst kein Cyclopentadienyl-vanadin-benzol synthetisiert werden. In beiden Fällen war nach erfolgter Umsetzung überschüssiger Grignard durch Methanolyse zerstört worden. In der Annahme, dass $C_5H_5VC_6H_6$ möglicherweise durch protonenaktive Reagenzien zersetzt werden könnte, führten wir die Umsetzung von $C_5H_5VCl_3$ mit 1,3-Cyclohexadien in Äther in Gegenwart eines nur geringen Grignard-Überschusses aus und verzichteten auf eine methanolytische Aufarbeitung. Stattdessen wurde das Reaktionsgemisch nach Abziehen des Solvens direkt mit n-Pentan eluiert. Aus der Lösung wurde eine schwarzbraune, kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz gewonnen.

Im Massenspektrum des Produktes erschienen bei niedriger Elektronenenergie Ionen bei m/e 181 ($VC_{10}H_{10}^+$), 194 ($VC_{11}H_{11}^+$) und 207 ($VC_{12}H_{12}^+$) im ungefähren Verhältnis 1/1/0.2. Bei 50 eV wurden zusätzlich Ionen bei m/e 51 (V^+), 90 ($VC_3H_3^+$), 116 ($VC_5H_5^+$) und 129 ($VC_6H_6^+$) beobachtet. Die Molekül-Ionen $VC_{10}H_{10}^+$, $VC_{11}H_{11}^+$ und $VC_{12}H_{12}^+$ müssen daher den Komplexen Dicyclopentadienylvanadin(II), dem gesuchten Cyclopentadienyl-vanadin(I)-benzol und Dibenzolvanadin(0) entsprechen. Dass das Ion $VC_{11}H_{11}^+$ die Zusammensetzung $C_5H_5VC_6H_6^+$ haben muss, folgt auch aus der Tatsache, dass die relative Intensität des $VC_5H_5^+$ -Fragments viel zu hoch ist, als dass das $V(C_5H_5)_2^+$ -Ion als alleiniger Vorläufer in Frage käme. Überdies ist bekannt, dass der erste Fragmentierungsschritt von Cyclopentadienyl-metall-benzol-Komplexen den Verlust des Benzol-Liganden beinhaltet [15]. Ein Teil der $VC_5H_5^+$ -Ionen entsteht also über den Prozess:

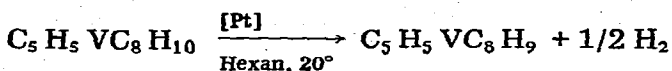


Die Identifizierung des zugehörigen metastabilen Peaks bei m/e 69.4 bereitet Schwierigkeiten, da dieser mit einem weiteren bei m/e 69.8 überlappt, der folgendem Zerfall entspricht:

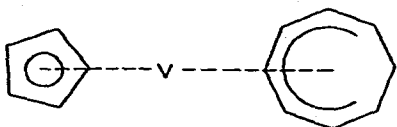


Wenn auch die Existenz von $C_5H_5VC_6H_6$ im Reaktionsgemisch als gesichert erscheint, musste doch auf eine nähere Charakterisierung des Komplexes verzichtet werden, da die Abtrennung der Verbindung von den beiden anderen Komponenten weder chromatographisch an verschiedenen Adsorbentien noch durch Sublimation mit Temperaturgradient gelang. Am Verlauf der Grignardreaktion von $C_5H_5VCl_3$ zeigt sich erneut die enge Verwandtschaft zum Chrom, denn im System $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF/1,3$ -Cyclohexadien/ $i-C_3H_7MgBr$ entsteht analog ein Gemisch von $Cr(C_5H_5)_2$, $C_5H_5CrC_6H_6$ und $Cr(C_6H_6)_2$ [11].

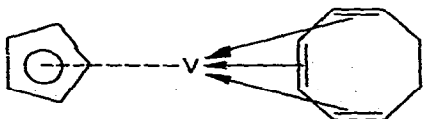
Zur Synthese eines π -Sandwich-Vanadin-Komplexes mit einer Fünfring-Achtring-Kombination wurde $C_5H_5VCl_3$ mit 1,3,5-Cyclooctatrien und $i-C_3H_7MgBr$ umgesetzt und in gleicher Weise wie zuvor aufgearbeitet. Die massenspektrometrische Untersuchung des entstandenen rotbraunen, kristallinen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Produktes zeigte, dass ein Gemisch der Verbindungen $C_5H_5VC_8H_{10}$ und $C_5H_5VC_8H_9$ vorlag. Eine Trennung der beiden Komponenten war auch hier nicht möglich, dafür gelang jedoch die katalytische Dehydrierung des $C_5H_5VC_8H_{10}$ -Anteils nach:



so dass schliesslich reines $C_5H_5VC_8H_9$ in Gestalt olivbrauner Kristalle, die sich unter N_2 ab 94° zersetzen, erhalten werden konnte. Bei letzterem Komplex handelt es sich um Cyclopentadienyl-vanadin(0)-cyclooctatrienyl:



Die Verbindung ist isoelektronisch mit $C_5H_5VC_7H_7$, enthält also wie dieses ein 17-Elektronensystem am Zentralmetall und weist ein ungepaartes Elektron auf. Nach der 1H -NMR-Verschiebungsmethode wurde ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.81 \pm 0.1$ B.M. gemessen. Für das $C_5H_5VC_8H_{10}/C_5H_5VC_8H_9$ -Gemisch erhielten wir dagegen ein magnetisches Moment von 2.3 B.M. Da beide Komplexe in vergleichbarer Menge vorhanden sind, muss die $C_5H_5VC_8H_{10}$ -Verbindung als 16-Elektronensystem mit zwei ungepaarten Elektronen vorliegen und folglich die Struktur eines Cyclopentadienyl-vanadin(I)-1,3,5-cyclooctatrien aufweisen:



Einen analogen Komplex des Chroms, $C_5H_5CrC_8H_{10}$, hatten wir bereits früher über die Isopropyl-Grignard-Methode synthetisiert [11], jedoch gelang in diesem Falle nicht die Dehydrierung zum $C_5H_5CrC_8H_9$, obwohl letzteres edelgaskonfiguriert sein sollte.

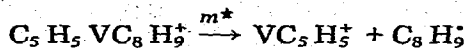
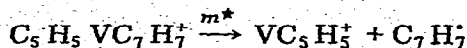
Das IR-Spektrum (Beckmann IR 10, KBr-Pressling) von $C_5H_5VC_8H_9$ zeigt die für den π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden typischen Banden sowie weitere Absorptionen, die dem C_8H_9 -Liganden zugeordnet werden müssen. Es erscheinen Banden bei 3110, 3020, 2920(sh), 2902, 2841, 1507, 1439(sh), 1428, 1111, 1012, 1005(sh), 945, 933, 912, 894, 842(sh), 830(sh), 805(sh), 793(sh), 781, 765(sh), 752, 438 und 403 cm^{-1} .

Tabelle 1 zeigt das Massenspektrum von $C_5H_5VC_8H_9$. Es treten gewisse Analogien zum Verhalten von $C_5H_5VC_7H_7$ [15] auf. In beiden Fällen bildet das Molekül-Ion den Basispeak. Gemeinsam ist den Komplexen ferner der primäre Verlust des π -gebundenen Trienyl-Liganden:

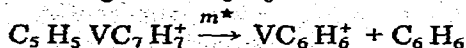
TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON CYCLOPENTADIENYL-VANADIN(0)-CYCLOOCTATRIENYL
Atlas-CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV, Ionenintensitäten im Hinblick auf Isotopenbeiträge von Nachbar-
Ionen korrigiert.

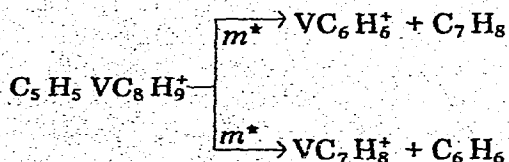
m/e	Ion	Relative Intensität
221	$C_5H_5VC_8H_9^+$	100
220	$C_5H_5VC_8H_8^+$	10.9
219	$C_5H_5VC_8H_7^+$	16
218	$C_5H_5VC_8H_6^+$	69
194	$C_5H_5VC_6H_6^+$	3.5
193	$C_5H_5VC_6H_5^+$	29
191	$VC_{11}H_8^+$	4.0
153	$VC_8H_6^+$	14
143	$VC_7H_8^+$	18
142	$VC_7H_7^+$	1.6
141	$VC_7H_6^+$	15
140	$VC_7H_5^+$	4.0
129	$VC_6H_6^+$	9.4
128	$VC_6H_5^+$	3.1
117	$VC_5H_6^+$	6.8
116	$VC_5H_5^+$	98
115	$VC_5H_4^+$	6.6
110.5	$C_5H_5VC_8H_9^{2+}$	5.4
105	$C_8H_9^+$	12
90	$VC_3H_3^+$	18
89	$VC_3H_2^+$	6.4
51	V^+	28



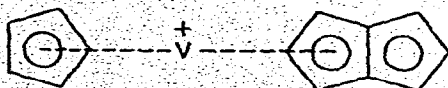
Ebenso beobachtet man bei beiden Verbindungen eine Umlagerung unter wechselseitiger Ringverengung-Ringerweiterung; letztere führt bei $C_5H_5VC_7H_7^+$ zur Bildung des $VC_6H_6^+$ -Ions:



Bei $C_5H_5VC_8H_9^+$ liefert dieser Prozess dagegen Benzol und Cycloheptatrien, die alternativ π -gebunden am Zentralmetall verbleiben können:



Spezifisch für die Fragmentierung von $C_5H_5VC_8H_9^+$ ist das in relativ hoher Intensität auftretende Ion $C_5H_5VC_8H_6^+$ bei m/e 218, das einen Pentalen-Liganden enthalten dürfte:



Umsetzungen von $C_5H_5VCl_3$ mit 1,3- und 1,5-Cyclooctadien sowie mit Cycloocten in Gegenwart von $i-C_3H_7MgBr$ lieferten nach Aufarbeitung äusserst empfindliche kristalline Produkte, in denen massenspektroskopisch die Komplexe $C_5H_5VC_8H_9$ und $C_5H_5VC_8H_{11}$ in je nach eingesetztem Olefin wechselnden Mengenverhältnissen nachgewiesen wurden. Auf eine Trennung musste auch hier verzichtet werden, so dass über die Verbindung $C_5H_5VC_8H_{11}$ keine näheren Angaben gemacht werden können. Wir vermuten jedoch, dass Cyclopentadienylvanadin(II)-cyclooctadienyl vorliegt, welches isoelektronisch mit Dicyclopentadienylvanadin(II) sein sollte.

In Ergänzung zu den durchgeführten Synthesen mit Sechs- und Achtringolefinen wurde auch Cycloheptatrien zusammen mit $C_5H_5VCl_3$ in die Grignardreaktion eingesetzt. In sehr guter Ausbeute entstand dabei das bekannte Cyclopentadienylvanadin(0)-cycloheptatrienyl. Dagegen konnte kein $C_5H_5VC_7H_8$ im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, während im System $C_5H_5CrCl_2 \cdot THF/Cycloheptatrien/i-C_3H_7MgBr$ zunächst $C_5H_5CrC_7H_8$ gebildet wird, das erst bei der katalytischen Dehydrierung in $C_5H_5CrC_7H_7$ übergeht [11].

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten müssen unter N_2 -Schutzgas und unter Verwendung absoluter und O_2 -freier Lösungsmittel durchgeführt werden.

(1). Grignardreaktion von $C_5H_5VCl_3$ mit 1,3-Cyclohexadien.

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit N_2 -Hahn, KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil löst man 3 g (13.5 mMol) $C_5H_5VCl_3$ [13] in 75 ml Äther, fügt 15 ml 1,3-Cyclohexadien hinzu und kühlt auf -50° ab. Unter kräftigem Rühren wird langsam eine Grignard-Lösung aus 1.31 g (53.9 mMol) Magnesium und 5.62 ml $i-C_3H_7Br$ in 50 ml Äther zugetropft. Anschliessend lässt man die entstandene braunschwarze Lösung unter Rühren langsam auf 20° aufwärmen und rührt noch weitere 6 Stdn. Sodann wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand mit n-Hexan eluiert und die Lösung nach mehrstündigem Stehen mehrmals über Glaswatte filtriert. Nach Einengen und Abkühlen auf -78° scheiden sich schwarzbraune Kristalle ab, in denen ein Gemisch von $V(C_5H_5)_2$, $C_5H_5VC_6H_6$ und $V(C_6H_6)_2$ vorliegt. Rohausbeute 1.4 g ($\sim 50\%$).

(2). Grignardreaktion von $C_5H_5VCl_3$ mit 1,3,5-Cyclooctatrien

Ansatz: 4 g (18 mMol) $C_5H_5VCl_3$ und 20 ml 1,3,5-Cyclooctatrien in 100 ml Äther; Grignard-Lösung aus 1.36 g (56 mMol) Magnesium und 5.9 ml $i-C_3H_7Br$ in 50 ml Äther. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie unter 1. Kristallisation aus n-Hexan unter Tiefkühlung ergibt 1.36 g (34%) eines Gemisches aus $C_5H_5VC_8H_{10}$ und $C_5H_5VC_8H_9$ in Gestalt rotbrauner Kristalle.

Zur Überführung in reines $C_5H_5VC_8H_9$ löst man 200 mg des Produktgemisches in n-Hexan, fügt etwas Platinmohr hinzu und rührt 3 Stdn. bei 20° . Die anfänglich rotbraune Lösung verfärbt sich olivbraun, am Hg-Rückschlagventil ist Gasentwicklung zu beobachten. Man filtriert mehrmals über Filterwatte und kristallisiert unter Tiefkühlung aus. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. (Gef.: C, 70.57; H, 6.43; Mol.-Gew. massenspektrometr., 221. $C_{13}H_{14}V$ ber.: C, 70.59; H, 6.38%; Mol.-Gew., 221.21.)

(3). Grignardreaktion von $C_5H_5VCl_3$ mit Cycloheptatrien

Ansatz: 4 g (18 mMol) $C_5H_5VCl_3$ und 20 ml Cycloheptatrien in 100 ml Äther. Grignard-Lösung wie unter 2., Reaktionsführung und Aufarbeitung wie unter 1. Die erhaltene dunkelviolette n-Hexan-Lösung wird über Al_2O_3 (Woelm, 4% H_2O) filtriert und auf -78° abgekühlt. Man erhält 3.3 g (88%) des bekannten $C_5H_5VC_7H_7$. Rekristallisation aus n-Hexan unter Tiefkühlung liefert 3.2 g analysenreines Produkt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch. B, 9 (1954) 503.
- 2 E.O. Fischer und H.P. Kögler, Chem. Ber., 90 (1957) 250.
- 3 F. Calderazzo, Inorg. Chem., 3 (1964) 810.
- 4 E.O. Fischer, G. Joos und W. Meer, Z. Naturforsch. B, 13 (1958) 456.
- 5 J. Müller und B. Mertschenk, J. Organometal. Chem., 34 (1972) C41.
- 6 F. Calderazzo und P.L. Calvi, Chim. Ind. (Milan), 44 (1962) 1217.
- 7 R.B. King und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5263.
- 8 J. Müller und B. Mertschenk, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 165.
- 9 J. Müller, P. Göser und P. Laubereau, J. Organometal. Chem., 14 (1968) P7.
- 10 E.O. Fischer und H.P. Kögler, Z. Naturforsch. B, 13 (1958) 197.
- 11 E.O. Fischer und J. Müller, Z. Naturforsch. B, 18 (1963) 1137.
- 12 J. Müller und B. Mertschenk, Chem. Ber., 105 (1972) 3346; dort weitere Zitate.
- 13 E.O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, Chem. Ber., 93 (1960) 701.
- 14 B.-J. Weimann, Dissertation TH München, 1966.
- 15 J. Müller und P. Göser, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 163.